UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Tese

Efeitos da temperatura e do tempo de armazenamento de arroz integral de pericarpo pardo, preto e vermelho sobre parâmetros de avaliação de qualidade dos grãos e propriedades do amido

Valmor Ziegler

Pelotas, 2016

Valmor Ziegler

Efeitos da temperatura e do tempo de armazenamento de arroz integral de pericarpo pardo, preto e vermelho sobre parâmetros de avaliação de qualidade dos grãos e propriedades do amido

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

Comitê de Orientação:
Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias
Prof. Dr. Maurício de Oliveira
Prof. Dr. Nathan Levien Vanier

Pelotas, 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Z66e Ziegler , Valmor.

Efeitos da temperatura e do tempo de armazenamento de arroz integral de pericarpo pardo, preto e vermelho sobre parâmetros de avaliação de qualidade dos grãos e propriedades do amido. / Valmor Ziegler. – Pelotas, 2016.
138f. il. color. ; 30 cm.

Orientador: Dr. Moacir Cardoso Elias.
Coorientadores: Dr. Maurício de Oliveira e Dr. Nathan Levien Vanier.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2016.

1. Agronomia. 2. Arroz. 3. Armazenamento. 4. Temperatura. 5. Qualidade I. Elias, Moacir Cardoso. II. Oliveira, Maurício de. III. Vanier, Nathan Levien. VI. Título.

CDD 633.18

Bibliotecária Responsável:
Francine Couto de Oliveira Weymar CRB10/2183

Valmor Ziegler

Efeitos da temperatura e do tempo de armazenamento de arroz integral de pericarpo pardo, preto e vermelho sobre parâmetros de avaliação de qualidade dos grãos e propriedades do amido

Tese apresentada, como requisito, para abtenção do grau de Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas.

Data de defesa: 02/12/2016

Banca examinadora:

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

Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias. Doutor em Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas.

Pesq. Dr. Elbio Treicha Cardoso. Doutor em Fitotecnia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Fabrizio da Fonseca Barbosa. Doutor em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Viçosa.

Pesq. Dr. Ricardo Scherer Pohndorf. Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande.

Dedico esse trabalho a

Edemar e Marlene, meus pais

Valdair, meu irmão

Carla, minha namorada

Agradecimentos

A Deus, por me guiar, proteger pelos caminhos percorridos durante a vida e me ajudar na tomada de decisões, pelas oportunidades colocadas em minha trajetória ao longo desse período e pela força para encará-las.

Aos meus pais, Edemar e Marlene, pessoas admiráveis, compreensivas, carinhosas e dedicadas, por todo o amor, carinho e apoio que me deram ao longo de toda a minha vida, incentivando e orientando, sempre nos momentos certos. São os pilares da minha vida.

Ao meu irmão Valdair, pelos exemplos. Apesar de longe há alguns anos, somos amigos eternos.

A minha namorada Carla, pelo amor, carinho e compreesão.

Ao professor e orientador Dr. Moacir Cardoso Elias, pelo apoio e orientação, desde os primeiros dias em que estive nessa Faculdade, oportunizando crescimento pessoal e profissional ao longo desse tempo no Laboratório de Grãos. Será sempre lembrado pelos ensinamentos pessoais e profissionais proporcionados.

Aos coorientadores Professor Dr. Maurício de Oliveira e Professor Dr. Nathan Levien Vanier pelos ensinamentos proporcionados.

Aos colegas de pós-graduação e amigos, doutorandos Eng. Agrônomo Cristiano Dietrich Ferreira e Engº Agrícola Jorge Tiago Goebel, pela oportunidade de trabalharmos juntos, e por me ajudarem sempre que precisei, esclarecendo dúvidas, construindo o conhecimento de forma conjunta, meu eterno agradecimento.

Aos professores do PPGCTA, Alvaro Renato Guerra Dias, Angela Maria Fiorentini, Cesar Valmor Rombaldi, Elessandra da Rosa Zavareze, Fábio Clasen Chaves, Giniani Dors, Márcia Arocha Goularte e Leonardo Nora, pelas contribuições ao longo do período de Mestrado e Doutorado no programa.

Aos colegas do LABGRÃOS, doutorandos, mestrandos e da graduação, pela excelente acolhida e pela convivência desde quando cheguei nesse meio.

À Universidade Federal de Pelotas, à Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, ao Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, ao PPGCTA, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e ao Polo de Inovação Tecnológica em Alimentos da Região Sul, muito obrigado.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram com seu incentivo ou apoio para essa formação e conquista pessoal.

Resumo

ZIEGLER, Valmor. **Efeitos da temperatura e do tempo de armazenamento de arroz integral de pericarpo pardo, preto e vermelho sobre parâmetros de avaliação de qualidade dos grãos e propriedades do amido.** 2016. 138f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

O arroz é um cereal produzido em diversas regiões do mundo e consumido por aproximadamente 95% da população, sendo que nos ultimos anos a inserção de grãos de arroz pigmentado na alimentação vem ganhando importância, devido aos benefícios à saúde que se consumo apresenta. A colheita do arroz ocorre sazonalmente e, por isso, a etapa de armazenamento é de primordial importância para manter a demanda do grão durante todo o ano. Objetivou-se, com o estudo, avaliar efeitos da temperatura e do tempo de armazenamento de arroz integral de pericarpo pardo, de pericarpo preto e de pericarpo vermelho sobre parâmetros de avaliação de qualidade dos grãos e propriedades do amido. Os grãos, logo após a colheita, foram secados até aproximadamente 13% e em seguida armazenados nas temperaturas de 16, 24, 32 e 40°C, durante 6 meses. Os resultados mostram que com o aumento da temperatura e do tempo de armazenamento ocorreram reduções na solubilidade proteica, na intensidade de coloração característica dos grãos pigmentados, do pH e do peso de mil grãos, havendo escurecimento dos grãos com pericarpo pardo e aumentos da incidência de grãos amarelos, da condutividade elétrica e da dureza dos grãos. O tempo de cocção reduziu para os grãos com pericarpo preto, e aumentou para os grãos com pericarpo pardo. As propriedades de pasta também apresentaram as maiores variações no armazenamento a 40°C. A qualidade do óleo obtido dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho reduziu com o aumento do tempo e da temperatura de armazenamento, com aumento da acidez, dos produtos primários e secundários de oxidação lipídica, consequentemente, provocando a redução de compostos bioativos presentes no óleo, como os carotenoides, os γ-orizanois e os tocoferóis. Os compostos bioativos polares apresentaram comportamentos diferentes entre os grãos com diferentes colorações de pericarpo, havendo aumento de fenólicos solúveis para os grãos com pericarpo pardo, sendo menos intensas as alterações nos grãos com pericarpo preto e vermelho. As principais alterações nas propriedades do amido são observadas com o aumento da temperatura de armazenamento, sendo ocasionadas principalmente pela interação de aminoácidos residuais com as moléculas de amido, rompimento de cadeias longas de amilopectina e ação enzimática. Temperaturas de armazenamento na faixa de 16°C preservam o comportamento de cocção e parâmetros de avaliação de interesse nutricional e industrial dos grãos, do óleo e do amido de arroz.

Palavras-chave: Arroz, Armazenamento, Temperatura, Qualidade

Abstract

ZIEGLER, Valmor. **Effects of temperature and time of storage time of whole rice with brown, black and red pericarp on quality evaluation parameters of grains and starch properties.** 2016. 138f. Thesis (Doutorate in Food Science and Techology) Graduate Program in Science and Food Technology. Federal University of Pelotas, Pelotas, 2016.

Rice is a cereal produced in various regions of the world and consumed for approximately 95% of the population, and in recent years, the inclusion of pigmented rice grains in food is gaining importance due to the numerous health benefits, the consumption of these grains presents. The rice harvest seasonally occurs, and therefore, the storage step is of paramount importance to maintain the grain demand throughout the year. The aim of this study was to evaluate the effects of temperature and storage time of whole rice with brown, black and red pericarp on evaluation parameters of quality of grain and starch properties. Rice grains with brown, black and red pericarp were stored in 13% of moisture at temperatures of 16, 24, 32 and 40 °C for 6 months. It was observed that the technological properties most affected with increasing temperature and storage time were reduced protein solubility, reduction of the characteristic color of the pigmented grains, the pH, the thousand kernel weight, darkening of the grain brown pericarp, increased yellow grains, and increased electrical conductivity and hardness. The cooking time reduces to the grains with black pericarp, and increased to the grains with brown pericarp. The paste properties also show greater variations in storage at 40 °C. The quality of the oil obtained from rice grain with brown, black and red pericarp decreased with increasing time and storage temperature, with increased acidity, the primary and secondary products of lipid oxidation, thus causing a reduction of bioactive compounds present in the oil, such as carotenoids, the γ-orizanois and γ-tocopherols. The polar bioactive compounds showed different behavior between the different colorations of the pericarp, an increase of soluble phenolics for grains with brown pericarp, and the grains with black and red pericarp, minimal changes are observed. The main changes in the starch properties are observed with increasing storage temperature is mainly caused by the interaction of residual amino acids with the starch molecules, breaking the long chains of amylopectin, and enzymatic activity. Storage temperatures in the strip 16 °C preserving the cooking behavior and evaluation parameters of industrial and nutritional interest of grains, oil and rice starch.

Keywords: Rice, Storage, Temperature, Quality

Lista de figura

Figura 1 Produção de arroz no Brasil..... 21

Figura 2 Principais países importadores de arroz do Brasil..... 22

Figura 3 Estrutura anatômica do grão de arroz..... 24

Figura 4 Estrutura do β-caroteno..... 26

Figura 5 Estrutura do tocoferol..... 27

Figura 6 Principais componentes do γ-orizanol..... 27

Figura 7 Estrutura dos ácidos fenólicos com seu esqueleto principal (anel benzênico) e suas cadeias laterais (Xa = derivados do ácido hidroxicinâmico; Xb = derivados do ácido hidroxibenzóico; aldeídos)..... 30

Figura 8 Estrutura básica de um flavonoide. Radicais (R1, R2, R3 e R4) que podem ser modificados..... 31

Figura 9 Estrutura química geral da antocianidina..... 32

Figura 10 Representação da estrutura da parede celular primária de material vegetal e entre os componentes estruturais e compostos fenólicos..... 33

Figura 11 Estrutura da amilose e da amilopectina..... 35

Figura 12 Difratogramas de raio-X de diferentes amidos. (A) refere-se ao padrão tipo A de amidos de cereais, (B) tipo B de amidos de tubérculos, (C) tipo C de amidos de leguminosas, e (V) de amilose complexada..... 37

Figura 13 Secador estacionário protótipo do Laboratório de Grãos..... 43

Figura 14 Proantocianidinas de grãos de arroz integral com pericarpo vermelho armazenados em quatro temperaturas por 6 meses..... 111

Figura 15 Difração de raio-X do amido extraído de grãos de arroz de pericarpo pardo e pigmentado, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses..... 121

Figura 16 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do amido extraído de grãos de arroz de pericarpo pardo e pigmentado, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses..... 122

Lista de tabelas

Tabela 1 Composição do grão de arroz integral, branco polido e parboilizado polido expresso em base seca 24

Tabela 2 Delineamento experimental 44

Tabela 3 Umidade dos grãos de arroz com pericarpo pardo e pigmentado, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses. 59

Tabela 4 Conteúdo de proteína bruta dos grãos de arroz de pericarpo pardo e pigmentado, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 61

Tabela 5 Conteúdo de lipídios dos grãos de arroz com pericarpo pardo e pigmentado, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses 62

Tabela 6 Conteúdo de cinzas dos grãos de arroz com pericarpo pardo e pigmentado, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 63

Tabela 7 Teor de grãos manchados, ardidos e amarelos em grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho armazenados em quatro temperaturas, inicial e após 6 meses..... 64

Tabela 8 Solubilidade proteica dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 66

Tabela 9 Valor L* dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 67

Tabela 10 Valor a* dos grãos de arroz de pericarpo com pericarpo pardo preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 68

Tabela 11 Valor b* dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 69

Tabela 12 Peso de mil grãos dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 70
Tabela 13 pH dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 71
Tabela 14 Condutividade elétrica dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 72
Tabela 15 Tempo de cocção dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 74
Tabela 16 Dureza dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 75
Tabela 17 Elasticidade dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 76
Tabela 18 Gomosidade dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 77
Tabela 19 Mastigabilidade dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 78
Tabela 20 Rendimentos gravimétrico e volumétrico de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses..... 79
Tabela 21 Propriedades viscoamilográficas dos grãos de arroz com pericarpo pardo, pardo e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses 82
Tabela 22 Análise sensorial de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 85

Tabela 23 Acidez lipídica dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 86
Tabela 24 Produtos primários (K_{232}) e secundários (K_{270}) de oxidação lipídica e carotenoides (mg de β-caroteno.100g^{-1} de óleo), do óleo obtido de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses..... 87
Tabela 25 Tocoferóis presentes no óleo obtido de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses..... 90
Tabela 26 γ-Orizanois presentes no óleo obtido de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses..... 91
Tabela 27 Perfil de ácidos graxos do óleo obtido de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses..... 93
Tabela 28 Fenólicos solúveis totais dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 94
Tabela 29 Atividade antioxidante pelo radical ABTS*, da fração solúvel, dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 96
Tabela 30 Atividade antioxidante pelo radical DPPH*, da fração solúvel, dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 97
Tabela 31 Fenólicos insolúveis totais dos grãos de arroz de pericarpo pardo e pigmentado, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 99

Tabela 32 Atividade antioxidante pelo radical ABTS*, da fração insolúvel, dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 100
Tabela 33 Atividade antioxidante pelo radical DPPH*, da fração insolúvel, dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 101
Tabela 34 Ácidos fenólicos e flavonoides individuais quantificados na fração solúvel dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses..... 103
Tabela 35 Ácidos fenólicos e flavonoides individuais quantificados na fração insolúvel dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses..... 104
Tabela 36 Compostos fenólicos identificados nas frações solúvel e insolúvel dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses..... 107
Tabela 37 Flavonoides totais dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 108
Tabela 38 Antocianinas totais dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses..... 110
Tabela 39 Rendimento de extração, perfil colorimétrico e teor residual de proteínas do amido extraído de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses 114

Tabela 40 Poder de inchamento e solubilidade do amido extraído de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses..... 115
Tabela 41 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) do amido extraído de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses..... 117
Tabela 42 Propriedades viscoamilográficas do amido extraído de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses..... 120

Sumário

1 Introdução..... 18
2 Revisão bibliográfica..... 20
2.1 Aspectos de importânica e de consumo de arroz..... 20
2.2 Estrutura e composição dos grãos..... 23
2.2.1 Óleo de arroz e seus fitoquímicos..... 25
2.2.2 Metabólitos polares em grãos de arroz..... 29
2.2.3 Amido..... 33
2.3 Arroz pigmentado (preto e vermelho)..... 39
2.4 Armazenamento dos grãos..... 40
3 Material métodos..... 43
3.1 Material..... 43
3.2 Delineamento experimental..... 44
3.3 Avaliações..... 45
3.3.1 Propriedades tecnológicas e parâmetros de avaliação nutricional dos grãos..... 45
3.3.1.1 Umidade..... 45
3.3.1.2 Composição química básica..... 45
3.3.1.3 Grãos manchados, ardidos e amarelos..... 45
3.3.1.4 Solubilidade proteica..... 46
3.3.1.5 Perfil colorimétrico..... 46
3.3.1.6 Peso de mil grãos..... 46
3.3.1.7 pH dos grãos..... 46
3.3.1.8 Condutividade elétrica..... 47
3.3.1.9 Perfil texturométrico..... 47
3.3.1.10 Propriedades de pasta..... 48
3.3.1.11 Tempo de cocção..... 48
3.3.1.12 Remdimentos gravimétrico e volumétrico de cocção..... 48
3.3.1.13 Análise sensorial..... 49
3.3.2 Parâmetros de avaliação da qualidade do óleo..... 49
3.3.2.1 Extração de óleo..... 49
3.3.2.2 Índice de acidez..... 49

3.3.2.3 Produtos primários (K_{232}) e se secundários (K_{270}) de oxidação lipídica..... 50
3.3.2.4 Carotenoides totais..... 50
3.3.2.5 Tocoferóis..... 50
3.3.2.6 γ-Orizanol..... 50
3.3.2.7 Perfil de ácidos graxos..... 51
3.3.3 Perfil qualitativo e quantitativo de metabólitos..... 52
3.3.3.1 Fenólicos solúveis totais..... 52
3.3.3.1.1 Extração dos compostos..... 52
3.3.3.2 Fenólicos insolúveis totais..... 52
3.3.3.2.1 Extração dos compostos..... 52
3.3.3.3 Quantificação de fenólicos solúveis e insolúveis totais..... 52
3.3.3.4 Ácidos fenólicos e flavonoides individuais..... 52
3.3.3.5 Flavonoides totais..... 54
3.3.3.6 Antocianinas..... 54
3.3.3.7 Proantocianidinas..... 55
3.3.3.8 Atividade antioxidante..... 55
3.3.4 Propriedades do amido..... 55
3.3.4.1 Extração do amido..... 55
3.3.4.2 Rendimento de extração..... 56
3.3.4.3 Grau de pureza..... 56
3.3.4.4 Perfil colorimétrico..... 56
3.3.4.5 Poder inchamento e solubilidade..... 56
3.3.4.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)..... 56
3.3.4.7 Propriedades de pasta..... 57
3.3.4.8 Difração de raio X..... 57
3.3.4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 57
3.4 Análise estatística..... 58
4 Resultados e discussão..... 59
4.1 Propriedades tecnológicas e parâmetros de avaliação nutricional dos grãos..... 59
4.1.1 Umidade..... 59
4.1.2 Proteínas..... 60
4.1.3 Conteúdo de lipídios..... 61

4.1.4 Conteúdo de cinzas..... 62
4.1.5 Grãos manchados, ardidos e amarelos..... 63
4.1.6 Solubilidade proteica..... 65
4.1.7 Perfil colorimétrico..... 66
4.1.7.1 Valor L*..... 66
4.1.7.2 Valor a*..... 68
4.1.7.3 Valor b*..... 68
4.1.8 Peso de mil grãos..... 70
4.1.9 pH dos grãos..... 71
4.1.10 Condutividade elétrica..... 72
4.1.11 Tempo de cocção..... 73
4.1.12 Perfil texturométrico..... 74
4.1.12.1 Dureza..... 74
4.1.12.2 Elasticidade..... 75
4.1.12.3 Gomosidade..... 76
4.1.12.4 Mastigabilidade..... 77
4.1.13 Rendimentos gravimétrico e volumétrico..... 79
4.1.14 Propriedades de pasta dos grãos..... 80
4.1.15 Análise sensorial..... 83
4.2 Parâmetros de avaliação da qualidade do óleo..... 86
4.2.1 Índice de acidez..... 86
4.2.2 Produtos primários e secundários de oxidação lipídica e carotenoides..... 87
4.2.3 Tocoferóis..... 89
4.2.4 γ-Orizanois..... 91
4.2.5. Perfil de ácidos graxos..... 92
4.3 Perfil qualitativo e quantitativo de metabólitos..... 94
4.3.1 Fenólicos solúveis totais..... 94
4.3.2 Atividade antioxidante dos fenólicos solúveis (ABTS*)..... 96
4.3.3 Atividade antioxidante dos fenólicos solúveis (DPPH*)..... 97
4.3.4 Fenólicos insolúveis totais..... 98
4.3.5 Atividade antioxidante dos fenólicos insolúveis (ABTS*)..... 99
4.3.6 Atividade antioxidante dos fenólicos insolúveis (DPPH*)..... 100

4.3.7 Ácidos fenólicos e flavonoides individuais..... 101
4.3.8 Flavonoides..... 108
4.3.9 Antocianinas..... 109
4.3.10 Proantocianidinas..... 110
4.4 Propriedades do amido..... 111
4.4.1 Rendimento de extração, perfil colorimétrico e teor residual de proteínas..... 111
4.4.2 Poder de inchamento e solubilidade..... 115
4.4.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)..... 116
4.4.4 Propriedades de pasta..... 117
4.4.5 Difração de raio-X..... 120
4.4.6 Morfologia dos grânulos..... 122
5 Considerações gerais..... 123
6 Conclusões..... 124
7 Referências bibliográficas..... 125

1 Introdução

O arroz é um cereal produzido em diversas regiões do mundo e consumido por aproximadamente 95% da população. O consumo do arroz se divide em vários grupos, seja arroz branco, integral, parboilizado integral, parboilizado polido e pigmentado (preto e vermelho), sendo o arroz branco o mais consumido mundialmente. Os grãos de arroz possuem pigmentos na camada de aleurona que conferem a coloração característica de arroz pardo, preto ou vermelho, dependendo do balanço e da variabilidade de compostos que se diferenciam nesses grãos.

Os grãos de arroz de pericarpo vermelho e de pericarpo preto apresentam sabor e odor intensos, que os diferenciam sensorialmente dos demais. Atualmente, o consumo de grãos de arroz pigmentado vem crescendo, devido a diversos fatores atribuídos à presença de compostos antioxidantes, como ácidos fenólicos, flavonoides e antocianinas, os quais são amplamente relatados pelos efeitos preventivos a danos celulares, doenças cardiovasculares, envelhecimento acelerado, diabetes e câncer.

Além desses compostos polares citados, o arroz possui vários compostos bioativos apolares, presentes predominantemente na fração lipídica, como carotenoides, tocoferóis, tocotrienois e γ-orizanois, os quais, são conhecidos por seus efeitos benéficos a saúde dos consumidores.

Normalmente os grãos de arroz são colhidos com aproximadamente 23% de umidade, tornando a etapa de secagem imprescindível para a manutenção da qualidade dos grãos durante o armazenamento. No armazenamento, fatores como a umidade dos grãos, a qualidade inicial dos grãos, a temperatura no ambiente de armazenamento e a umidade relativa do ar podem interferir na qualidade dos grãos. Etudos que avaliam os efeitos da temperatura de armazenamento se tornam importantes, pois os grãos de arroz são produzidos em todas as regiões do Brasil, as quais apresentam entre si amplas variações de temperatura média ao longo do ano.

Em relação aos grãos de arroz pigmentado, poucos trabalhos relacionados ao armazenamento e à vida de prateleira têm sido desenvolvidos, sendo necessários estudos sobre efeitos da temperatura e do tempo de armazenamento sobre as propriedades físico-químicas, tecnológicas e nutricionais desses grãos. Nesse contexto, o objetivo nesse estudo foi avaliar efeitos da temperatura e do tempo de armazenamento de arroz integral de pericarpo pardo, preto e vermelho sobre parâmetros de avaliação de qualidade dos grãos e propriedades do amido.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Aspectos de importância e de consumo de arroz

O arroz (*Oryza sativa* L.) é um dos cereais mais produzidos e uma das principais fontes de energia consumidas no mundo em desenvolvimento devido à alta concentração de amido, proteínas, minerais e vitaminas do complexo B (BAO et al., 2004; HEINEMANN et al., 2005). É considerado um alimento básico de metade da população mundial e cada vez mais popular pelas propriedades nutricionais benéficas para a saúde (WEI et al., 2007; GUNARATNE et al., 2013).

O Brasil é o nono maior produtor mundial com 12,43 milhões de toneladas produzidas na safra de 2014/2015 e o maior produtor ocidental, sendo que os oito maiores produtores mundiais são China, Índia, Indonésia, Vietnã, Tailândia, Bangladesh, Myanmar e Filipinas. No Brasil, o Rio Grande do Sul e Santa Catarina são os principais estados produtores, os quais, produzem cerca de 76% do total produzido no Brasil (CONAB, 2016). Na figura 1 é apresentado um mapa da produção de arroz no Brasil.

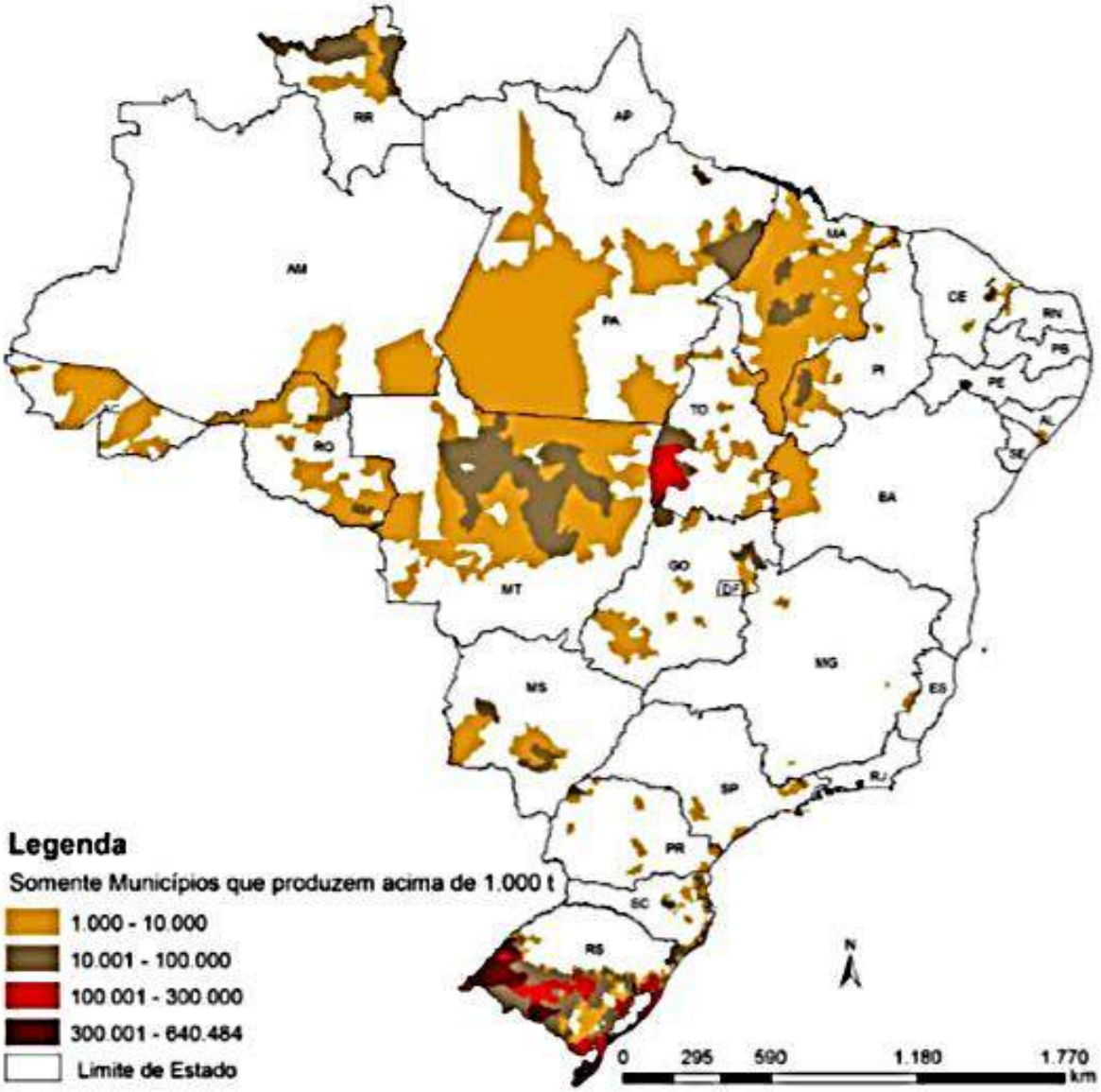


Figura 1. Produção de arroz no Brasil.
Fonte: CONAB (2016).

O Brasil também é exportador de grãos de arroz, sendo que os principais destinos são os países com baixo poder econômico, os quais utilizam o arroz como base na sua alimentação. Os principais países importadores do arroz produzido no Brasil são: Cuba, Serra Leoa, Iraque e Senegal, conforme pode ser observado na figura 2.

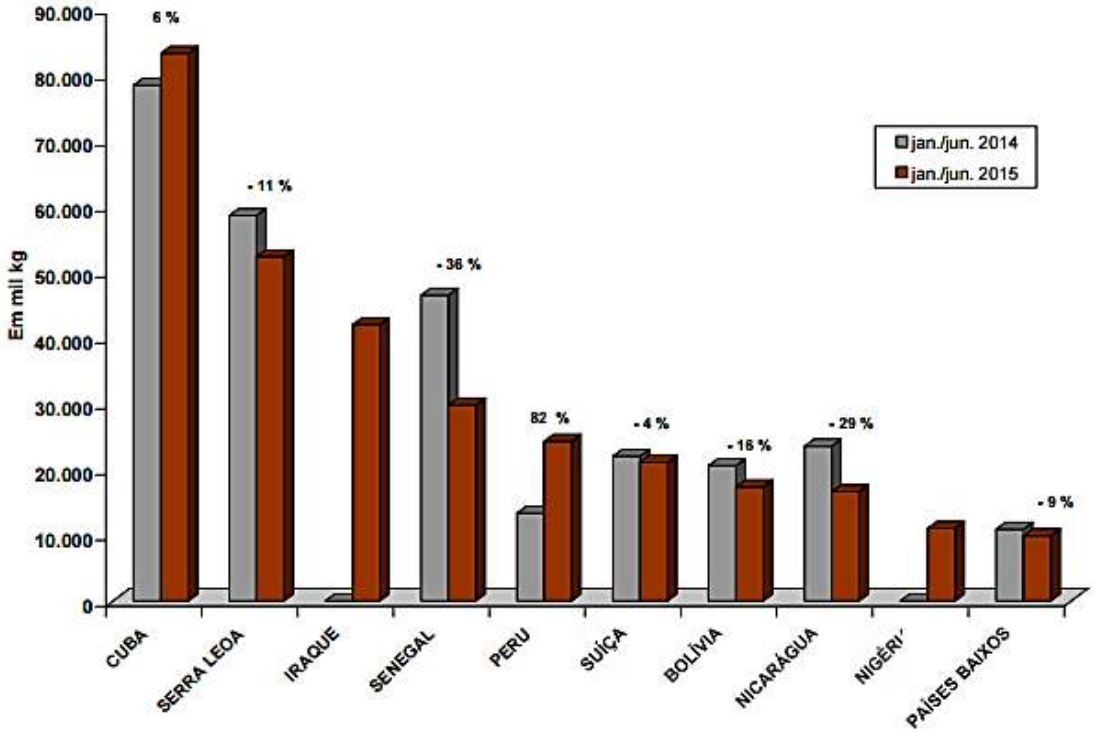


Figura 2. Principais países importadores de arroz.
Fonte: CONAB (2016).

No panorama de consumo de arroz, a média mundial é de 84,8 kg.hab.ano^{-1} (base casca). Nos países desenvolvidos o consumo é de 16,7 kg.hab.ano^{-1}, enquanto que no Brasil o consumo é de 50 kg.hab.ano^{-1}, constituindo assim, alimento básico para cerca de 2,4 bilhões de pessoas no mundo (FAO, 2016).

Atualmente o consumo de arroz se divide em vários grupos, seja arroz branco, integral, parboilizado integral, parboilizado polido e pigmentado (preto e vermelho). Cada um desses grupos apresenta suas peculiaridades em relação a suas propriedades nutricionais e sensoriais.

O arroz branco polido representa cerca de 70% do total consumido no Brasil, devido as suas características suaves e agradáveis ao consumo, no entanto, do ponto de vista nutricional, o arroz branco polido é constituído predominantemente de amido, com baixa concentração de proteínas, minerais e vitaminas, os quais estão presentes na camada de aleurona, que é removida na etapa de polimento (LAMBERTS et al., 2007; ELIAS et al., 2012).

O arroz integral apresenta uma melhor composição nutricional quando comparado ao arroz branco polido, pois a camada de aleurona é mantida no grão, no entanto, do ponto de vista sensorial esses grãos apresentam certa resistência

perante aos consumidores, devido ao sabor e odor marcantes e, por isso, apresentam baixo percentual de consumo (menor que 3%).

O arroz parboilizado representa cerca de 25% do total consumido no Brasil. Apresenta características destacadas e que o diferenciam dos outros grupos, como por exemplo, boa soltabilidade e textura características, além de apresentar as melhores propriedades nutricionais, quando integral, se comparado aos demais grupos de arroz consumido. Por outro lado, a parboilização proporciona o incremento de coloração amarela aos grãos, o que causa certa resistência ao consumo desses grãos perante os consumidores (HEINEMANN et al., 2005).

Nos últimos anos vem crescendo o consumo de grãos de arroz pigmentado (preto e vermelho), principalmente pelo avanço da ciência, quanto aos inúmeros benefícios advindos do consumo desses grãos, que apresentam importantes compostos bioativos em sua composição (DENG et al., 2013). No entanto, seu percentual de consumo é ainda reduzido por apresentarem propriedades de odor e sabor marcantes.

2.2 Estrutura e composição dos grãos

A estrutura anatômica do grão de arroz é apresentada na figura 3. O grão constitui-se da casca e da cariopse. O termo cariopse refere-se ao fruto do arroz, quando maduro, o qual apresenta uma estrutura externa, fina e seca, denominada de pericarpo, e internamente possui uma camada volumosa denominada de endosperma, que possui uma camada externa de células de aleurona e um embrião (GUTKOSKI e ELIAS, 1994).

A casca dos grãos de arroz, que é constituída pela pálea e a lema, é responsável por proteger os grãos contra fungos e insetos e também pela regulação do equilíbrio hídrico durante o desenvolvimento do grão, além de limitar o tamanho da cariopse (KRISHNAN e DAYANANDAN, 2003). A casca compreende de 16 a 28% da massa do grão de arroz (base seca) e seus principais constituintes são a celulose, hemicelulose e lignina, com alto teor de cinzas, formada principalmente por sílica (CHAVES et al., 2009), além de alta concentração de compostos fenólicos, responsáveis pela alta capacidade antioxidante (BUTSAT e SIRIAMORNPUN, 2010).

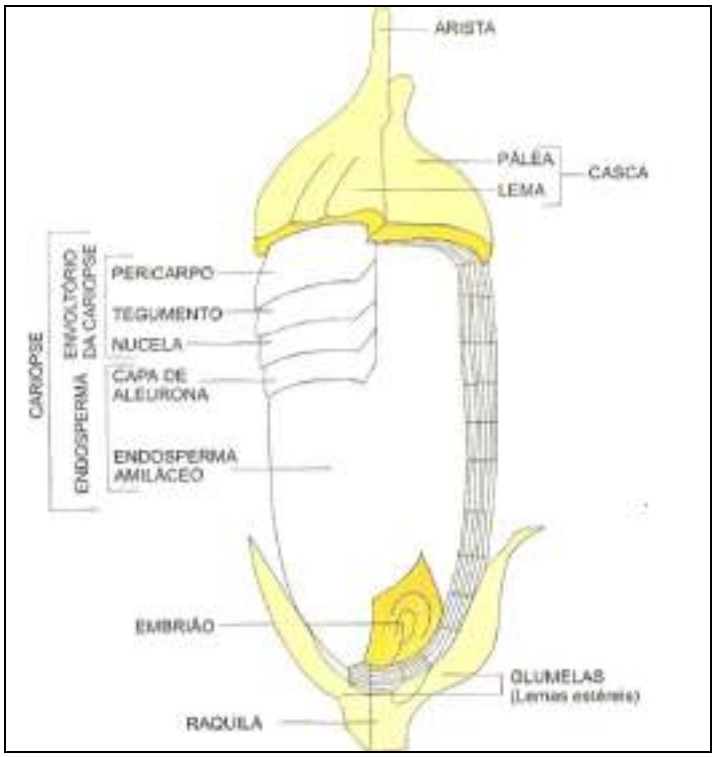


Figura 3. Estrutura anatômica do grão de arroz.

Fonte: Vieira, Carvalho (1999).

A camada de aleurona, que representa de 5 a 8% do peso do arroz integral, é constituída de proteínas, lipídios, fibras, minerais e vitaminas. O endosperma, que representa cerca de 90% da cariopse do grão, é constituído principalmente por carboidratos, na forma de amido e por proteínas (ZHOU et al., 2002). Outra fração importante dos grãos de arroz é o gérmen, onde se encontra a maior concentração de lipídios (MOONGNGARMA, DAOMUKDA e KHUMPIKA, 2012). A composição química do grão de arroz pode apresentar algumas diferenças em função do processo de industrialização (Tabela 1)..

Tabela 1. Composição do grão de arroz integral, branco polido e parboilizado polido expresso em base seca.

Constituinte (%)	Arroz integral	Arroz branco polido	Arroz parboilizado polido
Amido	74,12	87,58	85,08
Proteínas	10,46	8,94	9,44
Lipídios	2,52	0,36	0,69
Cinzas	1,15	0,3	0,67
Fibra total	11,76	2,87	4,15
Fibra insolúvel	8,93	1,05	1,63
Fibra solúvel	2,82	1,82	2,52

Fonte: Adaptado de DENARDIN et al. (2004).

A diversidade de produtos obtidos nas diferentes formas de industrialização tem por objetivo abranger um maior número de consumidores, bem como atender a demanda das diferentes modalidades de consumidores e também preferências regionais.

2.2.1 Óleo de arroz e seus fitoquímicos

O grão de arroz descascado (integral) apresenta de 1,15 a 4,0% de lipídios em sua composição, os quais estão presentes predominantemente no embrião (gérmen), que possui aproximadamente 21% de óleo (MOONGNGARMA, DAOMUKDA e KHUMPIKA, 2012). O gérmen, o pericarpo e a camada de aleurona são removidos na operação de polimento dos grãos esbramados para obtenção dos grãos polidos, constituindo o farelo. O farelo de arroz contém alta atividade enzimática, principalmente de enzimas lipolíticas e, por isso, é aconselhável a extração imediata do óleo, um produto com alto valor agregado e utilizado nos mais variados ramos da alimentação humana (POURALI et al., 2012; GOPINGER et al., 2015).

No grão, os lipídeos estão localizados dentro de células, nos chamados “corpos lipídicos” ou oleossomos, sendo que a utilização de técnicas adequadas de extração por solvente permite a obtenção do óleo bruto a partir do farelo. O óleo de arroz bruto é composto principalmente por matérias saponificáveis como os triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos graxos e ceras que compõem de 90 a 96% dos lipídeos do arroz (PAUCAR-MENACHO et al., 2007).

O genótipo do arroz interfere no teor de óleo de arroz e no seu perfil de ácidos graxos. Sompong et al. (2011) verificaram uma variação no teor de lipídios de grãos de arroz pigmentado integral de 1,15 a 3,72%, no estudo de 6 cultivares, sendo que os maiores teores foram encontrados nas variedades de arroz de pericarpo preto.

Estudando o perfil de ácidos graxos de óleo de arroz obtido de grãos de pericarpo pardo, Monks et al. (2013) encontraram 38,5% de ácido oleico (C18:1), 35,3% de ácido linoleico (C18:2), 21,8% de ácido palmítico (C12:0), 2,4% de ácido esteárico (C18:0), sendo identificado em concentrações menores que 1%, os ácidos: araquidônico (C20:4), erúcico (C22:1) e mirístico (C14:0).

No óleo de arroz também são encontrados componentes insaponificáveis, como carotenoides, tocotrienois e álcoois triterpênicos, que são amplamente conhecidos por suas propriedades nutracêuticas (PAUCAR-MENACHO et al., 2007).

Os carotenoides presentes em boa parte dos óleos vegetais, inclusive no óleo de arroz, são compostos com características apolares, hidrofóbicos e, por isso, encontrados quase que na totalidade na fração lipídica (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001). A ingestão de carotenoides há anos já é indicada por possuir atividade antioxidante, pró-vitamínica A, capacidade de eliminar radicais livres, além de auxiliar na prevenção de doenças coronárias e carcinogênicas (PEÑA et al., 2011). O β-caroteno é o principal carotenoide encontrado em óleos vegetais e a sua estrutura química é apresentada na figura 4.

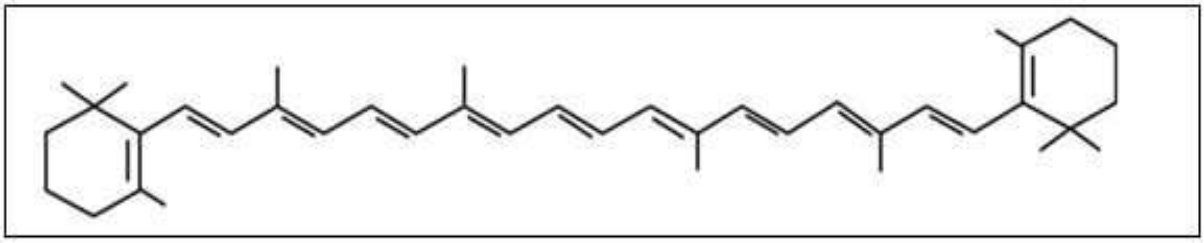


Figura 4. Estrutura do β-caroteno.
Fonte: Rodriguez-amaya (2001).

Os tocoferóis são moléculas bioativas com excelente valor nutracêutico e são encontrados em concentrações elevadas na maioria dos óleos vegetais. Os tocoferóis são investigados pela sua capacidade de capturar radicais livres, o que auxilia na conservação de alimentos ricos em gorduras, além de diminuírem o risco de cancro e doenças cardiovasculares e neurodegenerativas, como Alzheimer e Parkinson, e ainda ajudarem a melhorar o sistema imunológico (KAMAL-ELDIN e APPLEQVIT, 1996; BRANLEY et al., 2000; KUMAR et al., 2009).

Os tocoferóis de ocorrência natural podem ser encontrados em quatro formas químicas diferentes, denominadas α, β, Y e δ, as quais diferem entre si pela capacidade de eliminar radicais livres, devido a à variações no número e na posição dos substituintes metila do anel cromanol, conforme figura 5. O α-tocoferol possui atividade antioxidante máxima, enquanto o β, Y e δ apresentam 50, 10 e 30% da atividade antioxidante do α-tocoferol, respectivamente (SCHNEIDER, 2005).

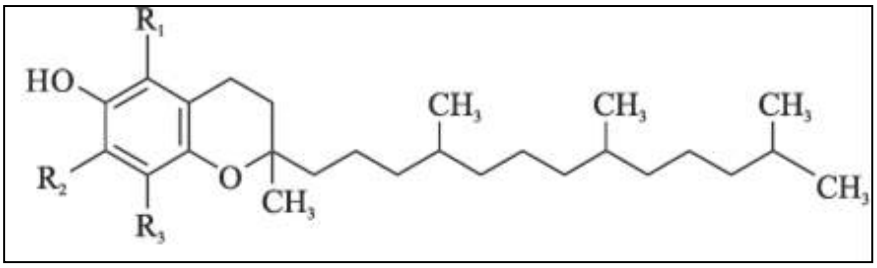


Figura 5. Estrutura do tocoferol

Fonte: Nishio et al. (2013).

Outro fitoquímico encontrado em grandes concentrações no óleo de arroz é o γ-orizanol. Esse composto é formado pela mistura de ésteres do ácido ferúlico com álcoois triterpeno e esteróis. Os três principais componentes do γ-orizanol estão apresentados na figura 6. Esses compostos apresentam excelentes propriedades antioxidantes, auxilia na redução do colesterol, reduzindo a agregação de plaquetas do sangue, usado no tratamento de hiperlipidemia, na redução dos sintomas da menopausa e no aumento de massa muscular (XU, HUA e GOLDBER, 2001; YU et al., 2007).

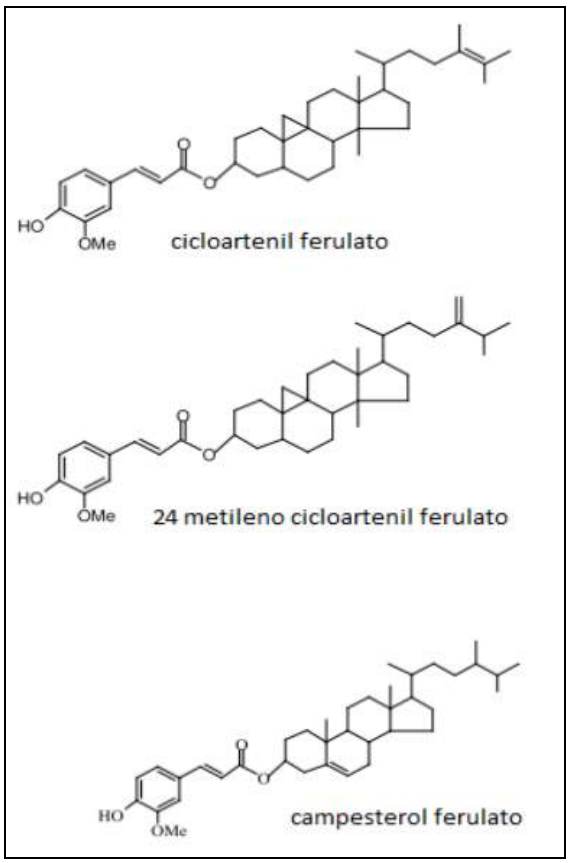


Figura 6. Principais componentes do γ-orizanol.

Fonte: Liu (2007).

No óleo de arroz, os tocoferóis e γ-orizanol podem ser encontrados em diferentes concentrações, dependendo do genótipo de arroz, das características do solo e das condições climáticas e de stress em que a planta for submetida durante o cultivo (AGUILAR-GARCIA et al., 2007).

Estudando o perfil de tocoferóis em grãos de arroz pigmentado (preto e vermelho) originários do Japão, Yoshida, Tomiyama e Mizushima (2010) encontram maiores teores de γ-tocotrienol e α-tocoferóis para as duas cultivares, sendo que os demais homólogos foram encontrados em menores concentrações, não sendo identificado o composto β-tocotrienol em ambas.

Em estudo realizado com o objetivo de verificar a concentração de γ-orizanol em 8 variedades de arroz vermelho, Gunaretne et al. (2013) encontraram um valor médio de 3,83 $mg.100g^{-1}$ de farelo. Já Pereira-Caro et al. (2013), estudando o perfil de fitoquimicos em uma cultivar de arroz preto integral, produzido no Japão, encontraram teores de 2,79 $mg.100g^{-1}$ de farelo.

Óleos e gorduras são substâncias altamente energéticas e ao mesmo tempo reativas e, por isso, podem ser degradadas enquanto ainda estiverem no grão. Por isso, técnicas adequadas de armazenamento e conservação dos grãos devem ser empregadas. A degradação dos lipídios pode ocorrer através de dois mecanismos, ocasionando a ranço hidrolítico ou o ranco oxidativo (NAZ et al., 2004; ZANG et al., 2007).

O ranço hidrolítico ocorre por ação de lipases e fosfolipases que estão presentes nos próprios grãos ou produzidas pela microbiota associada. A ação dessas enzimas contribui para o rompimento das ligações éster dos triglicerídeos e da oxidação de cadeias carbônicas insaturadas nos ácidos graxos, aumentando o índice de ácidos graxos livres e consequentemente a acidez (NAZ et al., 2004).

O ranço oxidativo ocorre por ação do oxigênio, formando produtos primários de oxidação, como peróxidos e hidroperóxidos, os quais são altamente instáveis e, por isso, se degradam para formar os produtos secundários (cetonas, álcoois e aldeídos) de oxidação, que são compostos de baixo peso molecular e contribuem para o aparecimento de sabor e odor desagradáveis aos óleos e gorduras vegetais (CLODOVEO et al., 2007; RODRIGUES et al., 2012).

A preocupação relacionada com os produtos de oxidação lipídica é uma das classes de reações de degradação de compostos mais importantes da química de

alimentos. Os produtos de oxidação lipídica apresentam preocupações biológicas, pois participam na lesão de tecidos, facilitando o início e a propagação de algumas doenças (FRANKEL, 1991).

Outros efeitos patológicos oriundos dos produtos de oxidação lipídica vêm sendo estudo em três áreas distintas de investigação: peróxidos lipídicos (geralmente de ácidos graxos), malonaldeídos, e produtos de oxidação do colesterol (ADDIS, 1986). Além disso, os produtos de oxidação lipídica têm sido relacionados com o desenvolvimento de câncer e o rompimento de membranas celulares (NIKI, 2009), inativação de enzimas e danos de proteínas (GUTTERIDGE, 1995). Além disso, os produtos primários de oxidação lipídica, como os peróxidos, podem atuar como moduladores de enzimas e intermediários em processos biossintéticos (PRATT, TALLMAN e PORTER, 2011).

É sabido que, enquanto no grão, os compostos interagem entre si. Dessa forma, os radicais formados durante a degradação de lipídios, pela dissociação dos hidroperóxidos, podem conduzir a formação de radicais de proteínas, que reagem com o oxigênio e produzem radicais peróxidos de proteína e, posteriormente hidroperóxidos de proteína pelo hidrogênio abstraído de outras moléculas. Por sua vez, hidroperóxidos de proteína podem, então, na presença de metais de transição, serem decompostos e por clivagem, formar grupos carbonilos proteicos (BERLETT e STADTMAN, 1997; STADTMAN e LEVINE, 2003; CHOE e MIN, 2006), dessa forma, diminuindo o rendimento e qualidade dos produtos oriundos da fração lipídica e proteica dessa matéria prima.

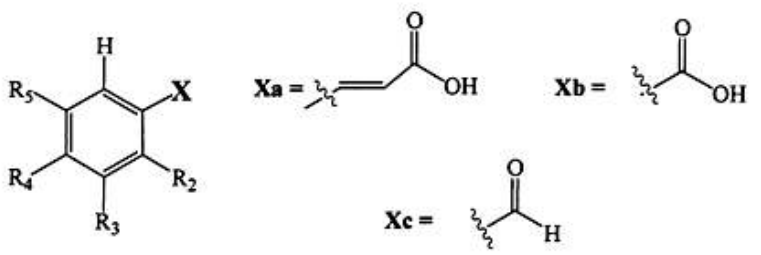
2.2.2 Metabólitos polares em grãos de arroz

Os grãos de arroz apresentam uma vasta gama de compostos polares oriundos do metabolismo secundário das plantas e que apresentam diversas funções na parede celular, atuando como barreiras físico-químicas, protegendo contra a invasão de patógenos e adstringência que impede o ataque de insetos e animais, possuem atividades antibacteriana, antifúngica e antioxidante (SANCHO et al., 2001; LIU, 2007). A concentração desses compostos nos grãos varia de acordo com a cultivar, a coloração do pericarpo e as condições de cultivo (FINOCCHIARO et al., 2010; OOMAH, CORBÉ e BALASUBRAMANIAN, 2010).

A ingestão de compostos fenólicos na dieta humana pode trazer vários benefícios à saúde, sendo associados com a redução do risco de doenças crônicas,

além de suas propriedades antioxidantes (DENG et al., 2013; ACOSTA-ESTRADA, GUTIÉRREZ-URIBE e SERNA-SALDIVAR, 2014). Os compostos fenólicos podem ser divididos em dois grandes grupos, sejam eles os ácidos fenólicos e os flavonoides, podendo ainda ser encontrados na forma solúvel ou insolúvel (ACOSTA-ESTRADA, GUTIÉRREZ-URIBE e SERNA-SALDIVAR, 2014).

Os ácidos fenólicos caracterizam-se estruturalmente pela presença de um anel benzênico, sendo que a diversidade de grupamentos que podem estar agrupados ao anel benzênico é que diferencia a grande variedade de ácidos fenólicos que são encontrados na natureza (ROBBIS, 2003). A estrutura básica dos ácidos fenólicos e as suas cadeias laterais é observado na figura 7.



R_2	R_3	R_4	R_5	X	code	common name
H	H	H	H	a	1	cinnamic acid
–OH	H	H	H	a	2	*o*–coumaric acid
H	H	–OH	H	a	3	*p*–coumaric acid
H	–OH	H	H	a	4	*m*–coumaric acid
H	$–OCH_3$	–OH	H	a	5	ferulic acid
H	$–OCH_3$	–OH	$–OCH_3$	a	6	sinapic acid
H	–OH	–OH	H	a	7	caffeic acid
H	H	H	H	b	8	benzoic acid
–OH	H	H	H	b	9	salicylic acid
H	H	–OH	H	b	10	*p*–hydroxybenzoic acid
H	$–OCH_3$	–OH	H	b	11	vanillic acid
H	$–OCH_3$	–OH	$–OCH_3$	b	12	syringic acid
H	–OH	–OH	H	b	13	protocatechuic acid
–OH	H	H	–OH	b	14	gentisic acid
–OH	–OH	–OH	–OH	b	15	gallic acid
H	$–OCH_3$	$–OCH_3$	H	b	16	veratric acid
H	$–OCH_3$	–OH	$–OCH_3$	c	17	syringealdehyde
H	$–OCH_3$	–OH	H	c	18	vanillin

Figura 7. Estrutura dos ácidos fenólicos com seu esqueleto principal (anel benzênico) e suas cadeias laterais (Xa = derivados do ácido hidroxicinâmico; Xb = derivados do ácido hidroxibenzóico; aldeídos).

Fonte: Robbis (2003).

Em grãos de arroz os ácidos fenólicos mais abundantes são o ácido p-cumárico e o ferúlico, independente da coloração do tegumento, sendo que outros

ácidos fenólicos como o sinápico, o cafeico, o vanílico e o benzoico também são encontrados, porém em menores concentrações (QUI, LIU e BETA, 2010; VICHAPONG et al., 2010; SOMPONG et al., 2011; GUNARATNE et al., 2013).

Outro grupo de compostos fenólicos importantes presentes nos grãos de arroz são os flavonoides que, assim como os ácidos fenólicos, desempenham importantes funções fisiológicas e no desenvolvimento da planta. São os flavonoides os compostos responsáveis pelas diferentes colorações de pericarpo verificadas em grãos de arroz. São compostos polifenólicos que tem três anéis básicos em sua estrutura, com estrutura química básica constituída de C6, C3, C6. Diferentes tipos de flavonoides podem ser formados por meio de reações de hidroxilação, metilação, acilação, glicosilação e etc., nas posições R1, R2, R3 e R4 (HAN et al., 2009), conforme demonstrado na figura 8.

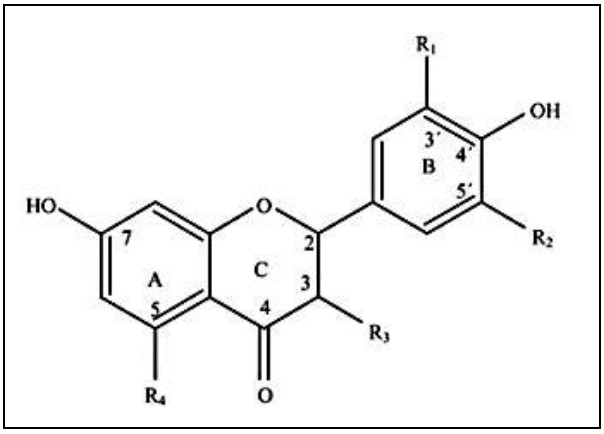


Figura 8. Estrutura básica de um flavonoide. Radicais (R1, R2, R3 e R4) que podem ser modificados. Fonte: Han et al. (2009).

As antocianinas são compostos fenólicos pertencentes ao grupo dos flavonoides e que são encontrados em altas concentrações nos grãos de arroz pigmentado. São responsáveis pelas cores, vermelha, azul e roxo, dos vegetais, podendo apresentar até mesmo coloração preta. São compostos hidrossolúveis que apresentam açúcares em sua molécula, sendo que a perda desse açúcar da estrutura causa a diminuição da estabilidade das antocianinas formando o composto chamado de antocianidina (Figura 9), sendo que as mais encontradas em vegetais são: cianidina, pelargonidina, peonidina, delfinidina, petunidina e malvidina (TORSKANGERPOLL e ANDERSEN, 2005; NAYAK et al., 2011; HOU et al., 2011).

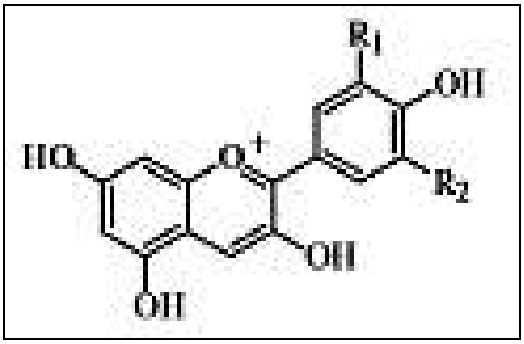


Figura 9. Estrutura química geral da antocianidina.
Fonte: Hou et al. (2011).

As antocianinas, assim como a grande maioria dos compostos fenólicos, são susceptíveis a degradação através de alterações do pH do meio, temperatura, sua estrutura química, tempo de armazenamento dos produtos, presença de luz, oxigênio, presença de enzimas e íons metálicos (TORSKANGERPOLL e ANDERSEN, 2005; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009).

Os compostos bioativos relatados anteriormente podem ser encontrados nos grãos na forma solúvel, sendo facilmente extraído por solventes polares, ou na forma complexada, os quais necessitam de uma hidrólise química ou enzimática para que ocorra a sua liberação (ACOSTA-ESTRADA, GUTIÉRREZ-URIBE e SERNA-SALDIVAR, 2014). A fração insolúvel dos compostos fenólicos em grãos representa mais de 50% do total de compostos fenólicos, chegando a 85% dos fenólicos em milho, 75% em trigo e 62% em arroz polido (ADOM e LIU, 2002).

Enquanto no grão, os compostos fenólicos insolúveis, estão unidos por ligações covalentes a estruturas de parede, tais como celulose, hemicelulose, lignina e proteínas estruturais (WONG, 2006), conforme representado na figura 10.

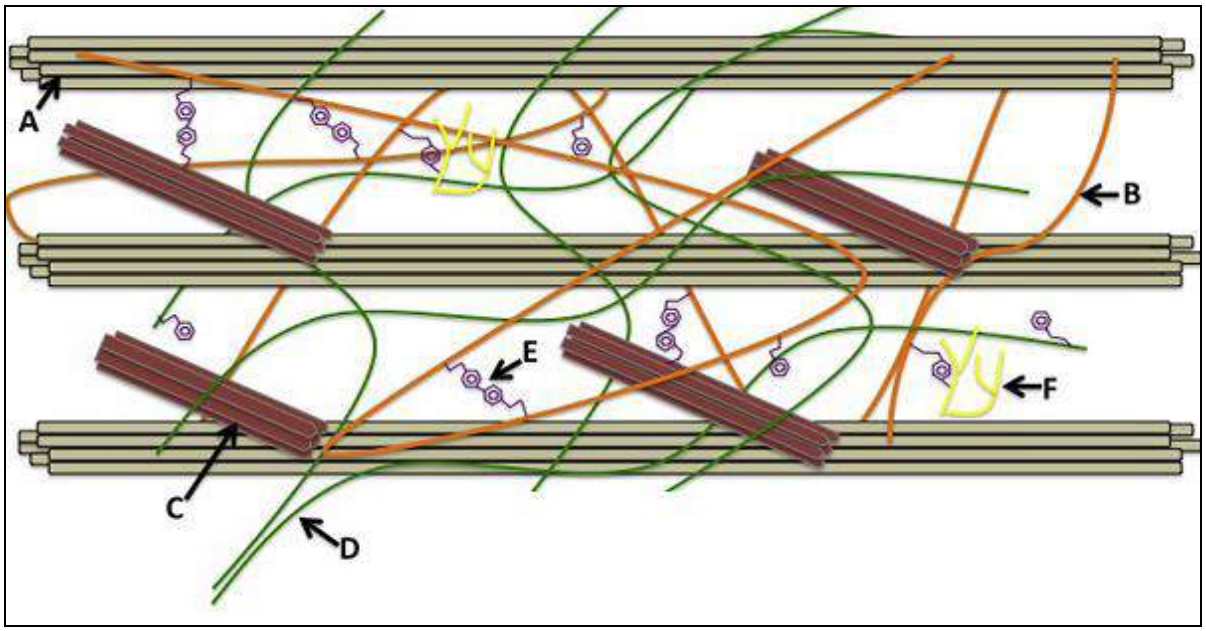


Figura 10. Representação da estrutura da parede celular primária de material vegetal e entre os componentes estruturais e compostos fenólicos. (A) Celulose. (B) hemicelulose, (C) proteínas estruturais, (D) pectina, (E) ácidos fenólicos (F) lignina.

Fonte: ACOSTA-ESTRADA, GUTIÉRREZ-URIBE e SERNA-SALDIVAR (2014).

Os compostos fenólicos solúveis, por serem mais instáveis que os insolúveis, são absorvidos mais facilmente no estômago e no intestino delgado, sendo posteriormente distribuídos por todo o corpo, desempenhando suas funções benéficas à saúde dos consumidores (CHANDRASEKARA e SHAHIDI, 2011).

Para o consumo humano, os compostos fenólicos complexados apresentam grande importância, pois sua liberação ocorre de forma parcial no trato gastrointestinal, através da ação de enzimas esterases e xilanases, oriundas da microflora existente no meio. Após liberados, esses compostos desempenham suas funções benéficas à saúde (ACOSTA-ESTRADA, GUTIÉRREZ-URIBE e SERNA-SALDIVAR, 2014).

2.2.3 Amido

O amido é o principal carboidrato de reserva dos vegetais, e depois de extraído constitui-se como o principal componente responsável pelas propriedades tecnológicas dos alimentos industrializados, contribuindo para diversas propriedades de textura, podendo ser aplicado como espessante, estabilizador de coloides, agentes geleificante e de volume, na adesividade e na retenção de água (DENARDIN e SILVA, 2009). Além disso, o amido possui outras aplicações, servindo

como uma das matérias primas utilizadas para a produção de filmes biodegradáveis, produção de embalagens, podendo ser utilizado também na indústria de cosméticos, têxtil, plásticos colas, adesivos, papel e produtos farmacêuticos (NGUYEN e JENSEN, KRISTENSEN, 1998).

O amido pode ser extraído de diferentes fontes, sendo que as propriedades desse amido variam de acordo com o material vegetal. Essas características são resultado dos diferentes teores de amilose, grau de cristalinidade, morfologia e estrutura granular do amido (SINGH et al., 2003).

O amido é encontrado em forma de grânulos, composto por dois homopolímeros de glicose, a amilose e amilopectina (Figura 11). Na sua forma nativa, o amido é considerado um polímero semicristalino com níveis variados de cristalinidade, que é resultado dos diferentes conteúdos de amilopectina, que variam de acordo com o material vegetal (SINGH et al., 2003). No Brasil, as principais fontes de amido comercial são o milho e a mandioca, sendo que cerca de 70% do amido de milho produzido é convertido em xarope de milho, produto esse com alto teor de glicose (BILIADERIS, 1991).

A amilose é um polímero essencialmente linear de unidades de D-glicose unidas por ligações α-(1-4), com pequena taxa (<0,1%) de ligações α-(1-6). Ela apresenta um grau de polimerização médio (DP_n), comprimento de cadeia médio (CL) e peso molecular de $1x10^5$ a $1x10^6$ Da. Embora seja ilustrada tipicamente por uma estrutura linear de cadeia, a amilose é frequentemente helicoidal. O interior da hélice contém átomos de hidrogênio (característica de hidrofobicidade), permitindo que a amilose forme complexos com ácidos graxos livres. Enquanto que a amilopectina é um polímero altamente ramificado formado por unidades de D-glicose unidas por ligações α-(1-4), com 5 a 6% de ligações α-(1-6) apresentado um alto grau de polimerização (DP_n) 4700–12800, menor comprimento de cadeia (CL) 17–24 e peso molecular $1x10^7$ a $1x10^9$ Da (HOOVER et al., 2010; HUGHES et al., 2009; OVANDO-MARTÍNEZ et al., 2011; VANDEPUTTE e DELCOUR, 2004).

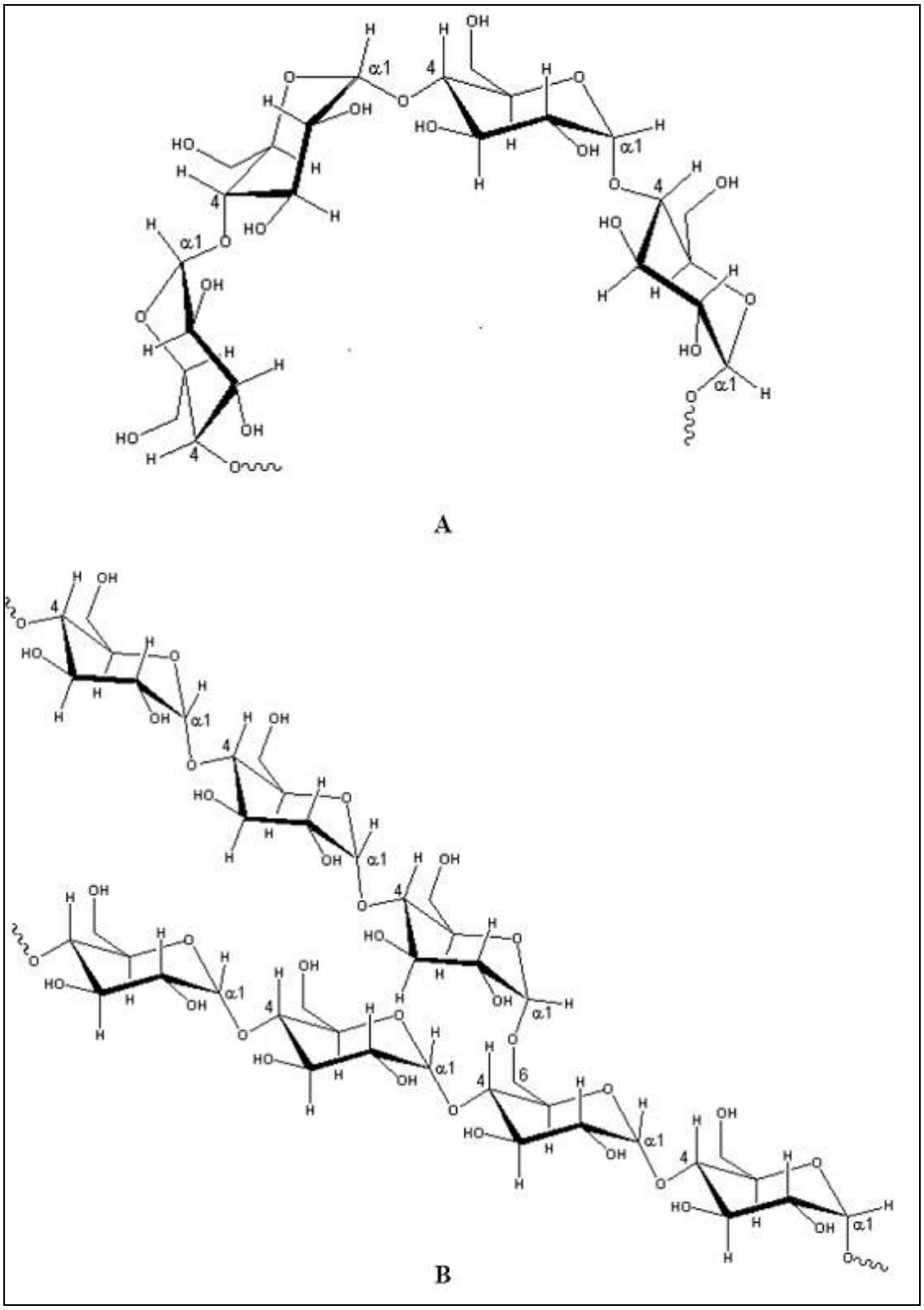


Figura 11. A) Estrutura da amilose [polímero linear composto por D-glicoses unidas em - (1-4)]. B) Estrutura da amilopectina [polímero ramificado composto por D-glicoses unidas em - (1-4) e - (1-6)].

Fonte: Parker e Ring (2001).

O amido de arroz possui grânulos menores quando comparados com os demais cereais. Em média, o tamanho do grânulo de amido varia de 2 a 10µm e possui forma poligonal irregular (ZHOU et al., 2002). A presença de corpos proteicos, que estão em meio a matriz amilácea dificulta a extração de amido. Para isso é necessário a utilização de soluções de NaOH a 0,18% durante os procedimentos de extração para facilitar a separação da proteína e obter um amido com maior grau de pureza. Além disso, o tamanho pequeno dos grânulos de amido de arroz dificulta a separação por sedimentação, sendo necessária a utilização de força centrifuga (LUMDUBWONG e SEIB, 2000; NABESHIMA e EL-DASH, 2004).

Ao avaliar as características dos amidos, alguns parâmetros são importantes, dentre eles: a cristalinidade, o poder de inchamento, a solubilidade e as propriedades térmicas e de pasta.

O material cristalino representa de 15 a 45% dos grânulos dos amidos nativos, podendo se apresentar sob duas poliformas (A ou B) ou em uma forma intermediária (C), as quais tem sua classificação baseada em variações no conteúdo de água e na configuração de empacotamento de duplas hélices (IMBERTY et al., 1991). Os padrões de cristalinidade (Figura 12) são definidos com base nos espaços interplanares e intensidade relativa das linhas de difração de raio-X (CEREDA, 2001).

Os padrões de cristalinidade, bem como a cristalinidade relativa, são parâmetros verificados pela técnica de difração de raio-X, que detecta as repetições ordenadas regulares das hélices, refletindo a ordem tridimensional dos cristais de amido. Esta técnica é o melhor método para estimar a cristalinidade, entretanto é um procedimento lento porque todas as amostras precisam conter a mesma quantidade de água para efeito de comparação. A hidratação interfere na análise uma vez que, aumenta a ordem estrutural e a resolução dos resultados (LELOUP et al., 1992).

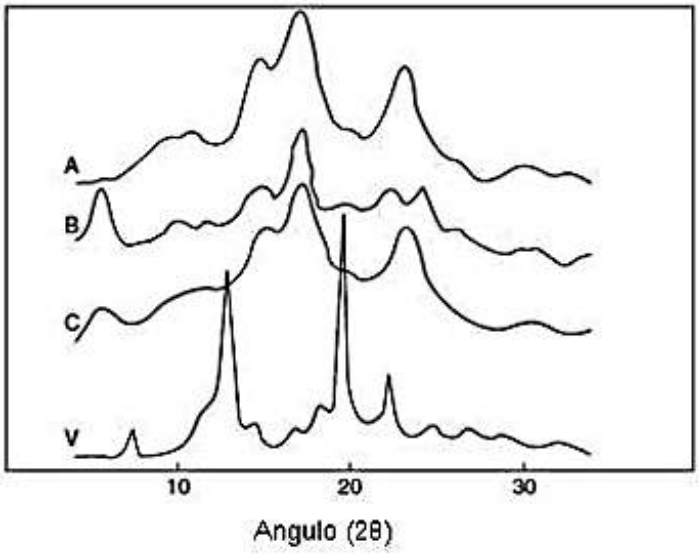


Figura 12. Difratogramas de raio-X de diferentes amidos. (A) refere-se ao padrão tipo A de amidos de cereais, (B) tipo B de amidos de tubérculos, (C) tipo C de amidos de leguminosas, e (V) de amilose complexada.

Fonte: Liu (2005).

O poder de inchamento e a solubilidade são parâmetros rotineiramente avaliados ao se verificar as propriedades dos amidos, sendo diretamente influenciados pela fonte botânica do amido e o conteúdo de amilose. O poder de inchamento dos grânulos, que pode ser determinado pelo aquecimento da amostra de amido em excesso de água, é definido como o peso do sedimento inchado (gramas) por grama de amido, ou seja, a quantidade de água que é retida na estrutura do amido nas condições analíticas. A solubilidade do amido também pode ser determinada na mesma suspensão; sendo expressa como a porcentagem (em peso) da amostra de amido que é dissolvida após aquecimento, sendo essa, resultado da lixiviação da amilose e de cadeias curtas de amilopectina durante o processo de gelatinização (LEACH et al., 1959).

A gelatinização de suspensões de amido em excesso de água ocorre pelo aquecimento em temperaturas que causam uma transição irreversível da sua estrutura. A gelatinização é o colapso do arranjo molecular, em que o grânulo sofre mudanças irreversíveis em suas propriedades, ocorre perda da cristalinidade, absorção de água, intumescimento do grânulo e lixiviação de alguns componentes, principalmente amilose (ZHONG et al., 2009).

A retrogradação é um processo que ocorre quando as moléculas de amido gelatinizado começam a se reassociar em uma estrutura ordenada. Fatores como

temperatura, tamanho e concentração dos grânulos e a presença de lipídeos podem influenciar o comportamento geral do amido (JANE et al., 1999).

A mensuração dos parâmetros abordados anteriormente é imprescindível para caracterizar diferentes amidos, bem como avaliar as modificações que ocorrem no amido durante a secagem, o armazenamento e a industrialização dos grãos, e as modificações químicas, físicas e enzimáticas realizadas em amidos com o objetivo de obter propriedades diferenciadas dos amidos de acordo com a aplicação desejada.

Alguns estudos têm avaliado o efeito da temperatura e do tempo de armazenamento dos grãos sobre as propriedades do amido isolado. Paraginski et al. (2014a), estudando o efeito da temperatura de armazenamento de grãos de milho, com 14% de umidade, durante 360 dias, verificaram reduções no pico de viscosidade, viscosidade de quebra, viscosidade final e retrogradação, bem como reduções no rendimento de extração do amido de grãos armazenados a 35°C, quando comparados as amostras iniciais.

Bandeira et al. (2015) estudaram o efeito da secagem de grãos de sorgo em temperaturas do ar de 45, 65 e 85°C, seguido de armazenamento por 6 meses. Foi verificado que a cristalinidade relativa do amido dos grãos secos a 45 e 60°C é maior do que nos amidos secos a 85°C, durante 6 meses de armazenamento. O aumento da temperatura de secagem aumentou o conteúdo de proteínas do amido. A retrogradação do amido de sorgo aumentou com o aumento da temperatura de secagem. O pico de viscosidade dos amidos foi reduzido com o aumento do tempo de armazenamento.

Em estudo com armazenamento de feijão carioca, Rupollo et al. (2011) relatam o aumento na solubilidade e redução na intensidade dos picos em difratometria de raio-X do amido obtido de grãos armazenados durante 360 dias a 25°C (condição ambiente), quando comparado ao armazenamento hermético (5°C) e nitrogênio (15°C).

Patindol et al. (2005) estudaram o armazenamento de grãos de arroz em casca, com 12,5% de umidade, nas temperaturas de 4, 21 e 38°C durante 9 meses e verificaram redução no tamanho das cadeias de amilose e amilopectina, redução do rendimento de extração de amido, com alterações nas propriedades de pasta do amido de acordo com o aumento da temperatura e do tempo de armazenamento dos grãos.

2.3 Arroz pigmentado (preto e vermelho)

Ao se tratar de arroz com pericarpo vermelho ou com pericarpo preto, logo se pensa em uma planta daninha que prejudica a produção de arroz de pericarpo pardo (convencional), no entanto, já há algumas cultivares de arroz com pericarpo vermelho ou preto, desenvolvidas pelos órgãos de pesquisa, que são produzidas em regiões restritas do globo para atender um nicho de mercado específico (FINOCCHIARO et al., 2010).

A produção e o consumo de arroz vermelho e arroz preto, representam menos que 3% da produção e do consumo total de arroz no Brasil. No entanto, nos últimos anos vem crescendo a demanda dos consumidores por cultivares de arroz pigmentado (vermelho e preto), devido ao seu alto conteúdo de compostos bioativos e nutracêuticos (FINOCCHIARO et al., 2007; FINOCCHIARO et al., 2010).

Estudos experimentais já vêm, há alguns anos, relatando que o arroz de pericarpo colorido diminui o estresse oxidativo *in vivo* e *in vitro*. Essas propriedades benéficas à saúde dos consumidores têm sido relacionadas a três classes de compostos antioxidantes presentes no arroz: γ-orizanol, tocoferóis e polifenóis (LING et al., 2001; XIA et al., 2003).

Em estudo realizado por Finocchiaro et al. (2010) caracterizando cultivares de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, foi verificado que o arroz preto possui uma concentração de polifenóis 5,7 vezes maior que o arroz pardo, enquanto que o arroz vermelho possui uma concentração de polifenóis 2,7 vezes maior que o arroz pardo.

Nos países do continente asiático, grãos de arroz pigmentado (preto e vermelho) são amplamente conhecidos, onde muitas vezes são misturados com o arroz branco antes de cozinhar, com o objetivo de realçar o sabor, cor e valor nutricional (YOSHIDA, TOMIYAMA e MIZUSHINA, 2010).

Sabe-se que várias alterações podem ocorrer nas propriedades físico-químicas, tecnológicas e sensoriais de grãos de arroz de pericarpo pardo em função do armazenamento (PARK et al., 2012). No entanto, em grãos de arroz pigmentado, poucos estudos têm sido realizados durante o armazenamento. Zhou et al. (2014) avaliaram os efeitos da temperatura de armazenamento de grãos de arroz de pericarpo preto e verificaram uma redução significativa na concentração de compostos fenólicos, flavonoides, proantocianidinas e atividade antioxidante, tanto

nas frações solúveis e insolúveis de compostos, após o armazenamento por 6 meses a 37°C.

Muito já se sabe sobre os efeitos benéficos do consumo de arroz pigmentado, no entanto, o comportamento desses grãos durante o armazenamento ainda necessita de estudos. Dessa forma, um estudo aprofundado sobre as propriedades físico-químicas, tecnológicas, estabilidade lipídica, perfil metabólico e as propriedades do amido de grãos de arroz pigmentado se tornam inovadores para consolidar alguns conhecimentos já existentes e abranger novos.

2.4 Armazenamento dos grãos

A colheita dos grãos de arroz acontece sazonalmente durante o ano, o que torna as etapas de pós-colheita importantes e determinantes para a manutenção da qualidade dos grãos e também para suprir a demanda das indústrias de processamento desses grãos. Normalmente os grãos são colhidos com umidade acima dos parâmetros ideais para o armazenamento, necessitando-se de uma etapa de secagem dos grãos para redução da umidade a níveis próximos de 13%, na qual os grãos são armazenados em silos, permanecendo por longos períodos até o momento da industrialização e comercialização.

O principal objetivo do armazenamento é manter as características que os grãos possuem imediatamente após o pré-processamento, tais como a viabilidade dos grãos, a qualidade industrial e as propriedades nutritivas (BROOKER et al., 1992). Entretanto, independentemente da espécie, do depositante ou das características do local, perdas poderão ocorrer durante a permanência do produto no armazém se o manejo tecnológico de armazenamento não for adequado (FARONI et al., 2005).

Os grãos armazenados, tanto em silos quanto em bolsas dentro dos armazéns, apresentam uma massa porosa, onde os espaços intergranulares são preenchidos pelo oxigênio. O oxigênio presente nesses espaços é utilizado no processo respiratório dos grãos, acompanhado da degradação das substâncias nutritivas. Os grãos armazenados tendem a se deteriorar, sendo que essas reações podem ocorrem lentamente ou de forma mais acelerada, dependendo de vários fatores intrínsecos e extrínsecos a massa de grãos.

Durante o armazenamento dos grãos, os principais fatores que interferem na qualidade de armazenamento dos grãos são a temperatura, a umidade dos grãos e

a umidade relativa do ambiente de armazenamento, que desencadeiam uma série de reações bioquímicas e metabólicas dos grãos, pelas quais reservas armazenadas no tecido de sustentação são desdobradas, transportadas e ressintetizadas no eixo embrionário (SANTOS et al., 2004; PEREZ-GARCIA e GONZALEZ-BENITO, 2006; AGUIAR et al., 2012).

Para o armazenamento dos grãos, três técnicas podem ser utilizadas, podendo ser hermética, semi-hermética e convencional. No sistema convencional e no sistema semi-hermético, ocorrem trocas de ar entre a massa de grãos e o ambiente externo de armazenamento, dessa forma, os grãos tendem ao equilíbrio higroscópico, com o ambiente de armazenamento, através de fenômenos de sorção e dessorção (SUN e WOODS, 1997; Elias et al., 2012).

No armazenamento hermético, o princípio de conservação é baseado na redução do oxigênio disponível no ecossistema de armazenamento a níveis letais ou limitantes para os microrganismos associados, podendo essa redução ser obtida espontaneamente através do processo respiratório dos grãos e organismos existentes, ou de forma artificial, entretanto, nos silos verticais tradicionalmente utilizados no Brasil, essa condição não é totalmente encontrada, caracterizando sistemas semi-herméticos (ELIAS, 2007).

O mesmo grão armazenado em diferentes condições de armazenamento pode ser infectado por diferentes organismos (LACEY, HAMER e MAGAN, 1994; PRONIK et al., 2004). Isso explica diferentes taxas respiratórias entre diferentes condições de armazenamento, cultivares, quantidade de grãos e tempo de armazenamento (CANTONE et al., 1983).

As condições encontradas no ambiente de armazenamento são ideais para o estabelecimento de muitas espécies de insetos e microrganismos. Os microrganismos e insetos possuem alto poder de proliferação e, embora presentes em baixa porcentagem, podem se multiplicar rapidamente, desde que tenham condições ambientais favoráveis (MOLINIÉ et al., 2005).

Os fungos que atacam grãos armazenados são xerofílicos, podendo crescer em umidade relativa (UR) de 70%. Estes fungos são comuns na natureza e podem crescer em qualquer matéria orgânica que possua teor de umidade em equilíbrio com umidade relativa do ambiente de 68 a 90%. Os fungos de primeira importância neste contexto são as espécies de Aspergillus das quais as mais comuns são *A. halophilicus, A. restrictus*, espécies do grupo *A. glaucus* (*A. amstelodami, A. rubers,*

A. repens e A. glaucus); *A. ochraceus, A. candidus, A. flavus, A. parasiticus* e *Penicillium spp.* (DHINGRA, 1985; ELIAS, 2007).

Estudo realizado por Park et al. (2012), investigaram as mudanças nas características físico-químicas do arroz de pericarpo pardo armazenado nas temperaturas de 4, 20, 30 e 40ºC, e encontrou aumento na acidez da gordura, do valor b*, com redução no teor de água, na brancura, além de alterações nas propriedades de pasta, texturométricas e sensoriais de arroz cozido, principalmente no armazenamento a 40°C, entretanto este não avaliou a estabilidade e disponibilidade de metabólitos durante o armazenamento.

No armazenamento de grãos de milho, por 12 meses, na umidade de 14%, nas temperaturas de 5, 15, 25 e 35°C, Paraginski et al. (2014b) verificaram uma redução do pH dos grãos, da solubilidade proteica, com aumento da acidez lipídica, do percentual de grãos mofados, da temperatura de pasta e da viscosidade final de acordo com o aumento da temperatura de armazenamento. Da mesma forma, Rehman, Habib e Zafar (2002), relataram aumento da acidez no armazenamento de milho de acordo com o aumento da temperatura de armazenamento.

Zhou et al. (2007) avaliaram a qualidade de cocção de grãos de arroz pardo armazenados a 4 e a 37°C, durante 16 meses, e verificaram que na temperatura de 37°C houve uma maior absorção de água, com redução do pH, da turbidez e de sólidos lixiviados do liquido de cocção, quando comparado aos grãos armazenados na temperatura de 4°C. Além disso, houve aumento da dureza e redução da adesividade após o armazenamento a 37°C, em relação a 4°C.

Em estudo realizado por Zhou et al. (2014), foi encontrado redução mais acentuada no conteúdo de compostos fenólicos, flavonoides, proantocianidinas e atividade antioxidante, nas frações solúvel e insolúvel após o armazenamento a 37°C, quando comparado ao armazenamento a 4°C. No entanto, novos estudos precisam ser realizados para o entendimento do comportamento de outros compostos presentes nos grãos de diferentes colorações de pericarpo, em diferentes condições de armazenamento.

3 Material e métodos

3.1 Material

Foram utilizados grãos de arroz, colhidos em lavouras comerciais de produção de grãos, com três características: (a) de pericarpo pardo da classe grão longo-fino; (b) de pericarpo preto da classe grão médio; (c) de pericarpo vermelho da classe misturado, produzidos na região sul do estado do Rio Grande do Sul-Brasil, em sistema irrigado por inundação. A colheita foi realizada mecanicamente quando a umidade estava ao redor de 20%. Transportados para o Laboratório de Pós Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos, no Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - DCTA, da Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel” - FAEM, da Universidade Federal de Pelotas – UFPEL, foram submetidos às operações de limpeza, secagem e armazenamento. Os grãos foram secos em secador estacionário, protótipo do Laboratório de Grãos (Figura 13) até 13% de umidade, havendo monitoramento da temperatura da massa de grãos, para que não ultrapassasse 35°C. As análises foram realizadas no Laboratório de Grãos e em outros laboratórios da Universidade Federal de Pelotas.

Figura 13. Secador estacionário protótipo do Laboratório de Grãos

3.2 Delineamento experimental

O delineamento experimental é exposto na tabela 2.

Tabela 2. Delineamento experimental

Tratamentos	Variáveis independentes			Variáveis dependentes
	Pericarpo	T. °C	Tempo	
				Parâmetros tecnológicos e de avaliação
1				***nutricional dos grãos***
2				Composição química básica
3		16	Inicial	Grãos manchados, ardidos e amarelos*
4				Solubilidade proteica
5				Perfil colorimétrico
6	Pardo			Peso de mil grãos
...				pH dos grãos
...				Condutividade elétrica
...				Tempo de cocção
...				Perfil texturométrico
...				Rendimentos gravimétrico e volumétrico*
...				Propriedades de pasta (RVA)*
...				Análise sensorial*
...				***Parâmetros de avaliação da qualidade do óleo***
...		24	60 dias	Índice de acidez
...				C. E. E. (K_{232})*
...	Preto			C. E. E. (K_{270})*
...				Carotenoides*
...				Tocoferóis individuais*
...				γ-Orizanol*
...				Perfil de ácidos graxos*
...				***Perfil qualitativo e quantitativo de metabólitos***
...			120 dias	Compostos fenólicos totais solúveis e insolúveis
...				Compostos fenólicos individuais
...		32		Flavonoides totais e individuais
...				Antocianinas
...				Proantocianidinas
...				Atividade antioxidante (ABTS* e DPPH*)
...	Vermelho			***Avaliações no amido***
...				Grau de pureza*
...				Perfil colorimétrico*
...				Poder de inchamento e solubilidade*
...			180 dias	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)*
...		40		Propriedades de pasta (RVA)*
...				Difração de Raio X*
39				Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

*Parâmetros avaliados no início e após 6 meses de armazenamento

Amostras de 1kg de arroz descascado (integral) em equipamento Zaccaria (Type PAZ-1-DTA, Zaccaria, Brazil), foram armazenadas em sacos de polietileno de baixa densidade com 15μ (micras) de espessura de filme plástico, dimensões de

18x30cm, vedados com máquina Webomatic® e ao abrigo da luz. O armazenamento foi realizado em triplicata, ou seja, 3 pacotes de 1kg para cada tratamento.

Os grãos, com umidades de 13%, foram armazenados em sistema semi-hermético, em câmaras com controle de temperatura, sendo armazenados com 16, 24, 32 e 40°C, com variações de ± 1°C. As avaliações foram realizadas em triplicata no início do armazenamento (inicial), aos 60, 120 e aos 180 dias. Para cada tratamento foi coletada uma amostra de cada pacote, que posteriormente foi homogeneizada e analisada em triplicata para cada variável dependente. O preparo das amostras, para as análises que necessitavam de moagem dos grãos, estes foram moídos em moinho laboratorial (Perten 3100, Perten Instruments, Huddinge, Sweden) para redução das partículas para 35 mesh.

3.3 Avaliações

3.3.1 Propriedades tecnológicas e parâmetros de avaliação nutricional dos grãos

3.3.1.1 Umidade

A umidade foi determinada segundo normas da ASAE (2000), em estufa com circulação natural de ar durante 24 horas a 105ºC, com 10g de grãos por cápsulas de alumínio.

3.3.1.2 Composição química básica

Os teores de cinzas, proteína bruta e lipídeos foram determinados de acordo com metodologia descrita pela AOAC (2006).

3.3.1.3 Grãos manchados, ardidos e amarelos

A quantificação dos grãos manchados, ardidos e amarelos foi realizada de acordo com os parâmetros estabelecidos na Instrução Normativa MAPA N° 06, de fevereiro de 2009 (BRASIL, 2009). Os grãos de arroz integrais foram polidos em engenho de provas (Modelo PAZ-1-DTA, Zaccaria, Brasil), com retirada de 7 a 11 % de farelo. Os grãos *manchados* são definidos como “o grão descascado e polido, inteiro ou quebrado, que apresentar mancha escura ou esbranquiçada, perfurações ou avarias, provocadas por pragas ou outros agentes, desde que visíveis a olho nu, bem como as manchas escuras provenientes de processo de fermentação em menos de ¼ (um quarto) da área de grão”. Os grãos *ardidos* são definidos como “o

grão descascado e polido, inteiro ou quebrado, que apresentar, no todo ou em parte, coloração escura proveniente do processo de fermentação em mais de ¼ (um quarto) da sua área". Os grãos *amarelos* são definidos como "o grão descascado e polido, inteiro ou quebrado, que apresentar coloração amarela no todo ou em parte variando de amarelo claro ao amarelo escuro e que contrasta com a amostra de trabalho". Os resultados foram expressos em percentual (%) para cada parâmetro.

3.3.1.4 Solubilidade proteica

A solubilidade proteica foi determinada segundo método descrito por Liu, Mcwatters e Phillips (1992), com modificações. Em cada amostra de 2g foram adicionados 50ml de água destilada, sendo as amostras e a água misturadas com o auxílio de agitador magnético durante 1 hora, após foram centrifugadas a 5300rpm durante 20min em 24°C de temperatura, em centrifuga *Eppendorf Centrifuge 5430R*. Uma alíquota de 1mL do sobrenadante foi coletada e a determinação do teor de proteína solúvel foi realizada pelo método descrito pela AOAC (2006), o mesmo utilizado para avaliação do teor de proteína bruta.

3.3.1.5 Perfil colorimétrico

O perfil colorimétrico foi avaliado em colorímetro (Minolta, modelo CR-310, Osaka, Japão), que faz a leitura de cores num sistema tridimensional, avaliando a cor em três eixos, onde o eixo L* avalia a amostra do preto ao branco, o eixo a* da cor verde ao vermelho e o eixo b* da cor azul ao amarelo.

3.3.1.6 Peso de mil grãos

O peso de mil grãos foi realizado segundo Regras para Análise de Sementes (BRASIL, 2009), com contagem de oito repetições de 100 grãos íntegros para cada e pesagem em balança de precisão.

3.3.1.7 pH dos grãos

O pH dos grãos foi determinado segundo método proposto por Rehman, Zabib e Zafar (2002). Um filtrado de 2g de amostra moída (35 mesh) foi homogeneizado em 20mL de água destilada e em seguida realizou-se a leitura do pH utilizando um eletrodo de vidro pH metro (Pye Unicam, Inglaterra).

3.3.1.8 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica da água de hidratação foi determinada segundo metodologia do International Seed Testing Association - ISTA (2008). Foram pesadas três repetições de 10g, e imersas em 75mL de água deionizada (em Becker de 250mL), colocadas em germinador regulado para a temperatura constante de 20ºC, posteriormente, incubados durante 24h. As soluções foram agitadas suavemente e a condutividade elétrica foi determinada com condutivímetro sem filtragem da solução. Os resultados foram expressos em $\mu S.cm^{-1}$.

3.3.1.9 Perfil texturométrico

O cozimento das amostras foi realizado conforme descrito por Juliano e Bechtel (1985). As amostras de arroz para cozimento foram preparadas em Becker de 250mL com 200mL de água destilada à temperatura de 98±1°C, onde foi colocado 10g de amostra e deixado no tempo previamente determinado para cocção com constante agitação, removendo-se no final toda a água da cocção, e mantendo os grãos no interior do Becker para o teste, enquanto ainda estavam quentes. O perfil texturométrico dos grãos cozidos foi determinado utilizando-se equipamento marca *Stable Micro Systems Texture Analysers*, modelo TA.XTplus, com uma célula de carga de 5kg com uma compressão de dois ciclos (PARK et al., 2001). Uma força de compressão de dois ciclos de tempo *versus* programa foi utilizada para comprimir as amostras até 90% da espessura original de grão cozido, retornar à sua posição original e novamente comprimir. Os parâmetros determinados conforme descrito por Bourne (1978) foram: dureza (definida como a força máxima requerida para comprimir a amostra numa dada percentagem pré-estabelecida, em Newton), mastigabilidade (definida como o número de mastigações necessárias para tornar o alimento com consistência adequada para ser engolido, em N^{s-1}), gomosidade (definida como a energia requerida para desintegrar um alimento semissólido para um estado pronto de ser engolido, sem mastigar, em Newton), elasticidade (definida como o grau como o alimento retoma a sua forma após uma compressão parcial da língua contra os dentes ou céu da boca, em milímetros), e adesividade (definida como a força necessária para remover o alimento que adere na língua, dentes e mucosas, em N^{s-1}). Quinze determinações foram realizadas por tratamento e o resultado foi expresso pela média das determinações.

3.3.1.10 Propriedades de pasta

As características viscoamilográficas dos grãos moídos foram avaliadas com o analisador rápido de viscosidade (RVA- Rapid Visco Analyser), usando programa Thermocline for Windows versão 1.10. O perfil utilizado foi o *Standard Analysis 1*. A quantidade de amostra utilizada para os testes foi de 5g corrigidas para 14% de umidade, conforme descrito por Singh et al. (2004).

3.3.1.11 Tempo de cocção

A avaliação do tempo de cocção foi realizada de acordo com o teste Ranghino (JULIANO e BECHTEL, 1985). O tempo de cocção foi determinado colocando-se um Becker de volume 250mL contendo 150mL de água destilada em chapa de ferro aquecida por energia elétrica, ao atingir 98±2°C, uma colher de sopa rasa de arroz foi adicionada e o Becker tampado, iniciando-se a contagem do tempo de cocção. Após 10min de cocção, a cada minuto foi verificado 10 grãos amassando-os em placas de vidro, quando 90% dos grãos não apresentaram mais o hilo branco no centro do grão a amostra foi considerada cozida.

3.3.1.12 Rendimentos gravimétrico e volumétrico de cocção

Os rendimentos gravimétrico e volumétrico foram realizados de acordo metodologia descrita por Arns et al. (2014), realizados com os grãos integrais e “após a cocção”. Os grãos de arroz foram cozidos em panelas de alumínio adaptadas, nas quais foram pesados 35g de grãos, sendo seu volume determinado em proveta. Foram adicionados 106mL de água na temperatura de 98±1°C, o que representa uma proporção de 2,4 (volume de água:arroz), sendo as amostras cozidas em tempo pré-determinado (pardo – 23min, vermelho – 29min e preto – 32min). Após cozidas, as amostras foram deixadas em repouso durante 30min na temperatura de 25±1°C, para determinação do peso (utilizando uma balança analítica) e volume (utilizando um paquímetro) dos grãos após a cocção. O rendimento gravimétrico foi calculado pelo quociente entre o peso final do arroz cozido e o peso inicial do arroz cru, enquanto o rendimento volumétrico é obtido pelo quociente entre o volume final do arroz cozido e o volume inicial do arroz cru. Os rendimentos gravimétrico e volumétrico foram expressos em percentagem (%).

3.3.1.13 Análise sensorial

A avaliação sensorial dos grãos de arroz após a cocção foi realizada de acordo com metodologia proposta por Dutcosky (1996). Foram selecionados 50 provadores não treinados, de ambos os sexos, com idade entre 15 e 45 anos, ao acaso, entre funcionários, alunos e visitantes da Universidade Federal de Pelotas, com base no interesse e na disponibilidade de participar dos testes sensoriais. As amostras foram cozidas de acordo com o tempo previamente estabelecido, com proporção de água:arroz de 2,4 (volume) e, imediatamente após a cocção foram fornecidas aos provadores. Para a avaliação, empregou-se um painel contendo uma escala não estruturada de nove pontos, onde o ponto 1 corresponde a “desgostei muitíssimo” e o ponto 9 corresponde a “gostei muitíssimo”, com termos descritivos, caracterizando os atributos de cor, odor, soltabilidade, firmeza e sabor. Os avaliadores recebiam as amostras em painéis individuais, com codificação alfanumérica de três números para cada tratamento, com o objetivo de comparação entre os tratamentos avaliados. Após a análise, os resultados foram expressos pela média dos 50 julgadores.

3.3.2 Parâmetros de avaliação da qualidade do óleo

3.3.2.1 Extração do óleo

As amostras de arroz integral moídas (35 mesh) foram submetidas a extração do óleo, em triplicata, com auxílio de um aparato de soxhlet, utilizando éter de petróleo como solvente de extração. A extração foi realizada por um período de 8h ininterruptas. Após a extração, o solvente foi recuperado em rotaevaporador (Heidolph, Laborota Model 4000, Kelheim, Bavaria, Germany) com vácuo a 35°C. O óleo foi coletado, acondicionado em frascos adequados e armazenado a -18°C até o momento da realização das análises.

3.3.2.2 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado seguindo o procedimento de titulação descrito em AACC 02-01A (AACC, 2000). A acidez titulável foi expressa em mg de NaOH necessária para neutralizar os ácidos em 1g de amostra, usando solução de fenolftaleína como indicador**. ∴**

3.3.2.3 Produtos primários (K_{232}) e secundários (K_{270}) de oxidação lipídica

Os produtos primários e secundários de oxidação lipídica foram determinados de acordo com a metodologia proposta pela AOCS - American Oil Chemists' Society (2009).

3.3.2.4 Carotenoides totais

Os teores de carotenoides foram determinados de acordo com a metodologia descrita por Rodrigues-Amaya (2001). Os resultados foram expressos em mg de β–Caroteno.100g^{-1} de óleo.

3.3.2.5 Tocoferóis

A determinação dos teores de alfa (α), gama (γ) e delta (δ) tocoferóis foi realizada segundo metodologia adaptada de Chen e Bergman (2005) e Pestana et al. (2008). Foram pesadas 150mg de óleo a ser analisado em balão volumétrico de 5mL, o qual será avolumado com isopropanol HPLC. Após centrifugação, uma alíquota de 10µL do sobrenadante foi injetada em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiênica Shimadzu (HPLC-Shimadzu SLC-10Avp) com injetor automático, bomba quaternária e detector de fluorescência operando a 290nm de excitação e 330nm de emissão, provido de coluna de fase reversa ShimPack CLC-ODS (5µm, 4,6mm x 150mm) com fase estacionária octadecil, temperatura de 25ºC com fluxo de 1,0mL.min^{-1}. A separação foi efetuada utilizando um sistema de eluição por gradiente, com fase móvel constituída de metanol, acetonitrila e isopropanol, sendo a fase inicial de 40:50:10, respectivamente, alterando-se a proporção aos 10min de corrida, para 65:30:5. Aos 12min, retornara à proporção inicial de solventes, obtendo-se um tempo total de análise de 15min. A identificação dos compostos foi realizada através de padrões cromatográficos, comparando-se os tempos de retenção, enquanto que quantificação foi realizada por integração das áreas obtidas (software ClassVp) e interpolação com as respectivas curvas de calibração desenvolvidas para cada composto identificado individualmente (alfa, gama e delta). Os resultados serão expressos em mg de tocoferol.100g^{-1} de óleo.

3.3.2.6 γ-Orizanol

O conteúdo de γ-orizanol foi determinado de acordo com o método descrito por Chem e Bergman (2005), com adaptações. Foram diluídas 750mg de óleo em

5mL de isopropanol HPLC e centrifugado a 9000rpm por 6min. Do sobrenadante, 1,5mL foi transferido para um viel e uma alíquota de 15µL foi injetada em cromatógrafo liquido (Schimadzu-Bruker®). As separações foram realizadas a 25°C a uma velocidade de fluxo de 1mL.min^{-1}. Uma coluna Shim-Pak CLC-ODS (150mm x 3.9mm, 4µm particle size, Shimadzu) foi utilizada. A detecção foi realizada utilizando um espectrofotómetro UV-VIS a 325nm. As fases móveis foram 50:40:10 (A) e 30:65:5 (B), respectivamente de acetonitrila/ metano/isopropanol (v/v/v). Para a separação dos γ-orizanois, a amostra foi submetida inicialmente à eluição isocrática por 5min de fase A, seguido por um gradiente linear de 100% de A para 100% de B em 10min, e, em seguida, utilizou-se uma eluição isocrática com a fase B por 5min. O software class-VP (Shimadzu) foi utilizado para adquirir e processar os dados. Para construir a curva, foi utilizada uma solução padrão de γ-orizanol. Os resultados foram expressos em mg.g^{-1} de óleo.

3.3.2.7 Perfil de ácidos graxos

A derivatização dos ácidos graxos foi realizada de acordo com método proposto por Zambiazi et al. (2007) com modificações. As amostras de óleo (100mg) foram pesadas em tubos de ensaio com tampa, onde foram adicionados 0,5mL de KOH 0,1N (em metanol), em seguida as amostras foram deixadas em banho-maria por 1,5h. Após esfriar, foram adicionados 1,5mL de H_2SO_4 1M e as amostras levadas novamente ao banho-maria por 1,5h. Após esfriar, foram adicionados 2mL de hexano P.A e as amostras agitadas em vórtex por 30 segundos.

A fase de hexano foi acondicionada em viel e uma alíquota de 1,5µL foi injetada em cromatógrafo gasoso (GC-14B, Shimadzu, Kyoto, Japan) com detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar de sílica (30m x 0,25mm x 0,25µm DB-225). O injetor e o detector foram mantidos a 250°C. O gás de arraste foi o nitrogênio na vazão de 1,0 mL.min^{-1}. A temperatura inicial da coluna foi mantida em 100°C por 0,5min, sendo aumentada para 150°C a uma taxa de 8°C.min^{-1}. Após 0,5min a 150°C a temperatura foi aumentada para 180°C a uma taxa de 1,5°C.min^{-1}. A coluna foi mantida a 180°C durante 5 min, e posteriormente aumentada para 220°C a uma taxa de 2°C.min^{-1} e mantida nessa temperatura durante 6min, totalizando um tempo de análise de 58min.

A identificação dos ácidos graxos foi realizada de acordo com os tempos de retenção dos padrões conhecidos (ácido mirístico - C14:0, palmítico – C16:0, oleico -

C18:1, linoleico – C18:2, linolênico – C18:3, ambos obtidos pela Sigma-Aldrich Co., USA). O Sofware Class-CG10 foi utilizado para adquirir e processar os dados. Os resultados foram obtidos pela integralização das áreas dos picos e expressos em percentual (%) para cada ácido graxo.

3.3.3 Perfil qualitativo e quantitativo de metabólitos

3.3.3.1 Fenólicos solúveis totais

3.3.3.1.1 Extração dos compostos

A extração dos compostos fenólicos solúveis foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Qiu, Jin e Dong (2010) com modificações. Foram pesados 2g de amostra tubos de falcon de 50mL, com abrigo de luz, e adicionados 20mL de metanol 80%, em seguida os tubos foram agitados em mesa de agitação a 160rpm durante 1h, seguido de centrifugação a 4000rpm por 5min em centrifuga *Eppendorf Centrifuge 5430R*, o sobrenadante foi coletado. Foram realizadas duas extrações na mesma amostra e, ao final das extrações, os sobrenadantes foram juntados e concentrados em rotaevaporador a 35°C. O extrato de metanol seco foi redissolvido em 25mL de metanol P.A e utilizado para a quantificação de fenólicos solúveis totais.

3.3.3.2 Fenólicos insolúveis totais

3.3.3.2.1 Extração dos compostos

A hidrolise alcalina para extração dos fenólicos insolúveis foi realizada de acordo com metodologia proposta por Qui, Jin e Dong (2010), com modificações. O resíduo da extração dos fenólicos livres foi hidrolisado com 40mL de NaOH 4M por 4h, sob agitação, em mesa de agitação a 160rpm. Após a hidrólise, o pH da solução foi ajustado para 1,5 – 2,0 com HCl 6M e a extração dos fenólicos insolúveis realizado com três lavagens com 70mL de acetato de etila a cada lavagem. A combinação das frações de acetato de etila foram rotaevaporadas e reconstituídas com 10mL de metanol P.A. que constituiu o extrato dos fenólicos insolúveis.

3.3.3.3 Quantificação de fenólicos solúveis e insolúveis totais

Os teores de fenólicos solúveis e insolúveis foram determinados pelo método de Folin-Ciocalteau, conforme citado por Zielinski e Kozlowska (2000). Foram adicionados 100µL de extrato em tubo de falcon de 15mL e completado o volume

para 500µL com água destilada. Em seguida, foram adicionados 250µL de reagente Folin-Ciocalteau 1N e aguardado 8min para redução dos compostos fenólicos com o reagente Folin-Ciocalteau. Após foi adicionado 1,25mL da solução de carbonato de sódio (7%) ao tubo de falcon, agitado e colocado em ambiente ao abrigo da luz. A leitura foi realizada em espectrofotômetro (Jenway 6705 UV/Vis) a 725nm após 2h. Os teores de compostos fenólicos solúveis foram expressos em mg de equivalentes de ácido gálico.g^{-1} de amostra, através de curva realizada com padrão de ácido gálico.

3.3.3.4 Ácidos fenólicos e flavonoides individuais

Para a quantificação de ácidos fenólicos e flavonoides individuais foi utilizado o mesmo extrato de fenólicos totais (solúveis e insolúveis) em LC-ESI-MS-QTOF. As amostras foram filtradas através de um filtro de membrana de nylon de 0,45µm (Merck Millipore Corporation, Darmstadt, Hesse, Germany). A análise por LC-ESI-qToF-MS foi realizada em um sistema de proeminência UFLC (Shimadzu, Japan) acoplado a um espectrômetro de massa com fragmentação por quadrupolo e por tempo de voo (Impact HD, Bruker Daltonics, Bremen, Germany). Os compostos fenólicos foram separados no modo negativo, utilizando uma coluna Luna C18 (2,0 x 150mm, 100 Å, tamanho de partícula de 3µm, Phenomonex, Torrance, CA, USA). As fases móveis foram: ácido fórmico, pH 2,8 (fase A) e acetonitrila (fase B). O gradiente de eluição foi: 0-2min, 10% de B; 2-10min, 10-75% de B; 10-15min, 75% de B; 15-18min, 75-90% de B; 18-21min, 90% de B; 21-23min, 90-10% de B; 23-30min, 10% de B; com um fluxo de 0,2mL.min^{-1}. O volume de injeção foi de 10µL.

Os parâmetros para a análise de MS foram criados usando o modo negativo com espectros na faixa de massa (*m/z*) de 50 a 1200. Os parâmetros foram: tensão capilar, 4,0 kV; temperatura do gás de secagem, 180°C; fluxo de gás de secagem, 8L.min^{-1}; pressão do gás de nebulização, 2 bar; colisão, RF, 150 vpp; tempo de transferência de 70µs, e armazenamento pré-pulso de 5µs. Além disso, os ensaios automáticos de MS/MS foram realizados ajustando os valores de energia de colisão da seguinte maneira: *m/z* 100, 15 eV; m/z 500, 35 eV; m/z 1000, 50 eV, utilizando gás nitrogênio como gás de colisão. Os dados de MS foram processados através do software de análise de dados 4.0 (Bruker Daltonics, Bremen, Germany), que forneceu uma lista de possíveis fórmulas elementares usando o editor de fórmula Inteligente.

Para a quantificação de ácidos fenólicos e flavonoides foram preparadas as curvas de calibração com padrões externos na faixa de (78-5000ng.mL^{-1}). O limite de detecção e quantificação foram estimados pela relação sinal/ruído de 3 e 10, respectivamente. Os íons monitorados foram: ácido hidroxibenzóico (*m/z* 137,0244), ácido cafeico (*m/z* 179,0345), ácido vanílico (*m/z* 167,0347), ácido siríngico (*m/z* 197,0451), ácido p-cumárico (*m/z* 163,0395), ácido ferúlico (*m/z* 193,0508), kaempferol (*m/z* 285,0390), rutina (*m/z* 609,1465), catequina (*m/z* 289,0715) e quercetina (*m/z* 301,0363). Os resultados foram expressos em µg.g^{-1} para cada composto avaliado.

3.3.3.5 Flavonoides totais

Na quantificação dos flavonoides foi utilizado o mesmo extrato obtido para quantificação dos fenólicos solúveis conforme método descrito por Qui, Jin e Dong (2010). A reação colorimétrica foi realizada conforme método proposto por Zhishean, Mengeheng, Jianming (1999). Foram adicionados 0,5mL do extrato em tubo de falcon de 15mL juntamente com 2mL de água e 0,15mL de $NaNo_2$ (5%), deixando reagir durante 5min, em seguida foram adicionados 0,15mL de $AlCl_3$ (10%), deixando reagir por mais 6min, após foi adicionado 1mL de NaOH 1 mol.L^{-1} e 1,2mL de água destilada, após foi realizado a leitura em espectrofotômetro (Jenway 6705 UV/Vis) a 510nm. Os resultados foram expressos em mg de equivalente de catequina.g^{-1} de amostra, através de curva realizada com padrão de catequina.

3.3.3.6 Antocianinas

O conteúdo de antocianinas foi determinado segundo método proposto por Abdel-Aal e Hucl (2003). Foram pesados 500mg de amostra em tubos de falcon de 15mL e a extração foi realizada adicionando 10mL de metanol acidificado (85% metanol: 15% HCl 1N). As amostras foram homogeneizadas inicialmente em vórtex, seguido de agitação por 30min a 200rpm em mesa de agitação, após as amostras foram centrifugadas a 7600rpm por 15min. A leitura foi realizada em espectrofotômetro (Jenway 6705 UV/Vis) em comprimento de onda de 535nm. Os conteúdos de antocianinas foram expressos em mg de equivalente de cianidina 3-glicosideo (CGE).Kg^{-1}.

3.3.3.7 Proantocianidinas

As proantocianidinas foram quantificadas de acordo com o método proposto por Porter et al. (1986). A absorbância foi medida a 550nm. A quantificação foi realizada com base na curva padrão com catequina. Os resultados foram expressos em mg de catequina equivalente $100.g^{-1}$.

3.3.3.8 Atividade antioxidante

A determinação da atividade antioxidante dos extratos obtidos para a determinação dos compostos fenólicos solúveis e insolúveis foi realizada com reação colorimétrica com o radical DPPH – 1,1- difenil -2-picrilhidrazil (BRAND-WILLIANS et al., 1995) e o radical ABTS – 2,2-azino-bis (3 etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) sal diamônio (RE et al., 1999).

3.3.4 Propriedades do amido

3.3.4.1 Extração do amido

Para a extração de amido foram utilizadas amostras de arroz integral, moídas (35 mesh) em moinho Perten. e desengorduradas, conforme método descrito por Wang e Wang (2004), com modificações. Cada amostra, após a adição de solução de NaOH 0,18% na proporção de 1:2 (m/v), permaneceu em repouso durante 18h na geladeira (4°C ± 2), sendo submetida à agitação durante 2min. O material resultante foi passado por peneira de 250 mesh e centrifugado a 1200rpm durante 5min à temperatura ambiente (25°C ± 2). O sobrenadante foi descartado e o precipitado ressuspenso em solução de NaOH 0,1%, sendo centrifugados novamente, em operação realizada duas vezes. O amido extraído foi disperso com água destilada e neutralizado com HCl 1 $mol.L^{-1}$ até pH 6,5 e centrifugado. O material sedimentado foi ressuspenso em água destilada e centrifugado, em operação repetida duas vezes. O amido resultante foi seco em estufa com circulação de ar a 40°C até 10% ± 0,5 de umidade.

3.3.4.2 Rendimento de extração

O rendimento de extração de amido foi calculado pelo percentual de amido seco obtido após a extração, em relação à quantidade de amostra de grãos de arroz integral, moídos e desengordurados.

3.3.4.3. Grau de pureza

Os teores de proteína bruta foram determinados de acordo com o método descrito pela AOAC (2006).

3.3.4.4 Perfil colorimétrico

O perfil colorimétrico foi avaliado em colorímetro (Minolta, modelo CR-310, Osaka, Japão), que faz a leitura de cores num sistema tridimensional, avaliando a cor em três eixos, onde o eixo L* avalia a amostra do preto ao branco, o eixo a* da cor verde ao vermelho e o eixo b* da cor azul ao amarelo.

3.3.4.5 Poder inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados conforme método descrito por Leach, McCowen e Schoch (1959). Amostras de 1g de amido foram misturadas com 50mL de água destilada em tubos falcon. As suspensões foram aquecidas a 90°C, após 30min as amostras foram retiradas e resfriadas à temperatura ambiente. Os tubos contendo a amostra foram centrifugados a 1000rpm por 20 min. O sobrenadante foi colocado em capsulas de alumínio e levados a estufa a 105°C até peso constante, quantificando assim a fração solúvel. Assim sendo, a solubilidade foi expressa em percentagem de sólidos presentes na fração solúvel com base no peso seco da amostra. O poder de inchamento foi representado como a razão entre o peso do sedimento úmido com o peso da amostra inicial seca (dedução do montante de amido solúvel).

3.3.4.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As características de gelatinização do amido foram determinadas através de Calorimetria Diferencial de Varredura (TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão), com apenas uma repetição. Amostras de amido (cerca de 2,5mg, em base seca) foram pesadas diretamente em cadinhos de alumínio (Mettler, ME-27.331) e água destilada foi adicionada para obter uma suspensão com 75% de água. Os cadinhos

de alumínio foram hermeticamente selados e deixados estabilizar durante 24h antes da análise. Um cadinho vazio foi utilizado como referência. Os cadinhos de alumínio contendo a amostra foram aquecidos 30-120ºC, à taxa de 10ºC por min. A temperatura inicial de gelatinização (T_o), a temperatura de pico (T_p), a temperatura final ou de conclusão (T_f) e a entalpia de gelatinização (ΔH) foram determinadas.

3.3.4.7 Propriedades de pasta

As características viscoamilográficas dos amidos foram avaliadas com o analisador rápido de viscosidade (RVA- Rapid Visco Analyser), usando programa Thermocline for Windows versão 1.10. O perfil utilizado foi o Standard Analysis 1. A quantidade de amostra utilizada para os testes foi de 3g corrigidas para 14% de teor de água, conforme descrito Singh et al. (2003).

3.3.4.8 Difração de raio-X

Os padrões de difração de raio-X foram obtidos com um difratômetro de raios-X (XRD-6000, Shimadzu, Brasil). A região de varredura da difração apresentará uma variação de 5 a 30°, com uma tensão de 30kV, uma corrente de 30mA e uma velocidade de digitalização de 1° por minuto. O índice de cristalinidade relativa (IC) dos grânulos de amido foi quantitativamente estimado de acordo com método proposto por Rabek (1980). O IC é definido como a razão entre a área da região cristalina (Ac) e a área total coberta pela curva (Ac + Aa), composta pela área da região cristalina (Ac) e a área da região amorfa (Aa), a partir da Equação: IC (%) = Ac x 100/Ac + Aa.

3.3.4.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos grânulos de amido foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (Desk V, New Jersey, USA). Uma pequena quantidade de cada amostra foi espalhada diretamente sobre a superfície do topo do stub. Subsequentemente, todas as amostras foram revestidas com ouro e examinadas em microscopia eletrônica de varredura sob uma voltagem de aceleração de 15kV e uma ampliação de 4000x.

3.4. Análise estatística

Para comparação dos resultados foi aplicado o teste de variância ANOVA, seguida pela comparação de médias pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. O software utilizado foi o programa estatístico SAS.

4 Resultados e discussão

4.1 Parâmetros tecnológicos e de avaliação nutricional dos grãos

4.1.1 Umidade

Os resultados obtidos para a umidade dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Umidade (%) dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	C13,31±0,02b*	A13,86±0,29ab	A14,29±0,09a	A14,44±0,43a
24	C13,31±0,02c	A13,89±0,12b	A14,30±0,08a	A14,51±0,14a
32	C13,31±0,02bc	BCD13,19±0,06c	C13,63±0,03a	BC13,46±0,11ab
40	C13,31±0,02a	FG12,14±0,03c	E12,94±0,10b	D12,27±0,23c
Preto				
16	A13,70±0,01ab	CDE13,05±0,07c	BC13,83±0,12a	B13,60±0,09b
24	A13,70±0,01ab	CD13,09±0,18c	BC13,88±0,11a	BC13,41±0,19bc
32	A13,70±0,02a	DE12,81±0,06c	D13,34±0,09b	D12,21±0,07d
40	A13,70±0,02a	G12,10±0,01c	E12,70±0,03b	E11,07±0,24d
Vermelho				
16	B13,64±0,01ab	BC13,39±0,04b	BC13,76±0,10a	AB13,90±0,18a
24	B13,64±0,01b	AB13,53±0,06b	B13,91±0,06a	AB13,96±0,11a
32	B13,64±0,01a	AB13,52±0,05ab	D13,35±0,08b	C12,92±0,12c
40	B13,64±0,01a	EF12,64±0,30b	F12,41±0,11b	D11,71±0,31c

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Observa-se que nos grãos armazenados nas temperaturas de 16 e 24°C, houve mínimas variações no conteúdo de umidade, independente da coloração do pericarpo e do tempo de armazenamento. Já nos grãos armazenados na temperatura de 40°C, observa-se uma redução ($p \leq 0,05$) no conteúdo de umidade, sendo que nos grãos com pericarpo pardo, a umidade passou de 13,31 (inicial) para 12,17% aos 6 meses. Para os grãos de pericarpo preto a umidade reduziu de 13,70

(inicial) para 11,07% aos 6 meses e nos grãos de pericarpo vermelho observa-se uma redução de 13,64 (inicial) para 11,71% aos 6 meses.

Reduções no conteúdo de umidade de grãos de arroz polido também foram observado por Park et al. (2012) no armazenamento durante 4 meses, nas temperaturas de 30 e 40°C. As variações de umidade dos grãos se devem ao sistema de armazenamento utilizado, que é o semi-hermético. Esse sistema permite trocas de ar com o ambiente externo de armazenamento. Dessa forma, quando a pressão de vapor de água dos grãos é maior do que a do ar circundante, ocorre o fenômeno de dessorção e quando a pressão de vapor de água dos grãos é menor que a do ar circundante ocorre o fenômeno de sorção (SUN e WOODS, 1997), o que explica as alterações que ocorreram nos grãos armazenados, pois os mesmos buscam o equilíbrio higroscópico com o ar circundante. Além das trocas, o metabolismo dos grãos e dos microrganismos associados aos grãos produzem calor e água, o que pode provocar alterações na umidade tanto em sistemas herméticos como em semi-herméticos.

4.1.2 Proteínas

Os resultados obtidos para o conteúdo de proteína bruta dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 4. No início do armazenamento os grãos apresentaram 9,28, 9,79 e 9,44% de proteínas, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Esses resultados estão de acordo com o encontrado por Sompong et al. (2011), que relataram valores de proteínas entre 7,16 e 10,85% para cultivares de arroz de pericarpo preto e vermelho produzidas na Tailândia, China e Sri Lanka. Durante o armazenamento não foram observadas alterações significativas ($p \geq 0,05$) no conteúdo de proteínas, independente da temperatura, do tempo e da coloração de pericarpo estudada.

Tabela 4. Conteúdo de proteína bruta (% em base seca) dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	A9,28±0,18a*	A9,38±0,21a	BC9,17±0,22a	BCD9,07±0,12a
24	A9,28±0,18a	A9,34±0,29a	BC9,23±0,52a	CD9,03±0,23a
32	A9,28±0,18a	A9,32±0,10a	C9,06±0,07a	CD9,01±0,22a
40	A9,28±0,18a	A9,30±0,07a	BC9,15±0,23a	D8,96±0,10a
Preto				
16	A9,79±0,35a	A9,80±0,00a	AB9,81±0,05a	A9,71±0,06a
24	A9,79±0,35a	A9,85±0,22a	AB9,79±0,29a	A9,69±0,06a
32	A9,79±0,35a	A9,91±0,48a	AB9,76±0,33a	AB9,60±0,20a
40	A9,79±0,35a	A9,84±0,18a	A9,94±0,14a	ABC9,53±0,27a
Vermelho				
16	A9,44±0,77a	A9,41±0,31a	ABC9,33±0,13a	ABCD9,28±0,10a
24	A9,44±0,77a	A9,41±0,20a	ABC9,33±0,02a	ABCD9,24±0,21a
32	A9,44±0,77a	A9,43±0,25a	ABC9,34±0,02a	ABCD9,29±0,18a
40	A9,44±0,77a	A9,32±0,24a	ABC9,27±0,13a	ABCD9,24±0,31a

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

4.1.3 Conteúdo de lipídios

Os resultados obtidos para o conteúdo de lipídios dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 5. No início do armazenamento os grãos de arroz de pericarpo pardo apresentaram 3,39% de lipídios, sendo que esses foram inferiores ($p \leq 0,05$) ao conteúdo de lipídios dos grãos de pericarpo preto e vermelho, que foram respectivamente de 4,38 e 4,37%.

O conteúdo de lipídios encontrado nesse estudo apresentou concentrações levemente maiores ao encontrado por Yoshida et al. (2010), que encontraram 2,20% para o arroz vermelho e 3,70% em arroz preto. Da mesma forma, Monks et al. (2013) encontraram uma concentração de 2,41% de lipídios em arroz de pericarpo pardo.

Durante o período de armazenamento dos grãos, não houve alteração significativa ($p \geq 0,05$) no conteúdo de lipídios, independente da temperatura e da cor do pericarpo. Resultados semelhantes, sem alterações no conteúdo de lipídios, foram observados durante o armazenamento de grãos de milho, por 12 meses, com 14% de umidade, nas temperaturas de 5, 15, 25 e 35°C (PARAGINSKI et al., 2014b).

Tabela 5. Conteúdo de lipídios (% em base seca) dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	B3,39±0,25a*	BC3,40±0,31a	B3,40±0,20a	B3,40±0,18a
24	B3,39±0,25a	BC3,41±0,09a	B3,47±0,24a	B3,28±0,10a
32	B3,39±0,25a	C3,36±0,14a	B3,43±0,15a	B3,44±0,08a
40	B3,39±0,25a	BC3,42±0,22a	B3,45±0,09a	B3,37±0,04a
Preto				
16	A4,38±0,40a	A4,36±0,25a	A4,37±0,13a	A4,34±0,17a
24	A4,38±0,40a	A4,32±0,43a	A4,37±0,10a	A4,36±0,31a
32	A4,38±0,40a	ABC4,23±0,35a	A4,32±0,23a	A4,36±0,12a
40	A4,38±0,40a	A4,43±0,42a	A4,21±0,17a	A4,26±0,28a
Vermelho				
16	A4,37±0,16a	A4,44±0,16a	A4,40±0,37a	A4,37±0,15a
24	A4,37±0,16a	A4,44±0,47a	A4,40±0,22a	A4,34±0,05a
32	A4,37±0,16a	A4,36±0,09a	A4,21±0,08a	A4,28±0,47a
40	A4,37±0,16a	AB4,26±0,28a	A4,41±0,39a	A4,28±0,38a

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

4.1.4 Conteúdo de cinzas

Os resultados obtidos para o conteúdo de cinzas dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 6. No início do armazenamento os grãos apresentaram 1,57, 1,66 e 1,50% de cinzas, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho, sendo que durante o armazenamento não foram observadas alterações significativas ($p \geq 0,05$). O conteúdo de cinzas para os grãos com pericarpo pardo está de acordo com o encontrado por Monks et al. (2013) que encontraram 1,16% de cinzas. Já em estudo realizado por Paiva et al. (2014), foram encontrados teores de 1,53 e 3,64% de cinzas, respectivamente para o arroz preto e vermelho.

Tabela 6. Conteúdo de cinzas (% em base seca) dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	A1,57±0,14a*	A1,57±0,06a	A1,57±0,02a	ABC1,58±0,03a
24	A1,57±0,14a	A1,58±0,00a	A1,59± 0,05a	ABC1,58± 0,07a
32	A1,57±0,14a	A1,56±0,23a	A1,58± 0,03a	ABC1,60±0,03a
40	A1,57±0,14a	A1,57±0,06a	A1,54± 0,04a	ABC1,61±0,05a
Preto				
16	A1,66±0,04a	A1,65±0,04a	A1,68±0,23a	AB1,68±0,03a
24	A1,66±0,04a	A1,67±0,06a	A1,68±0,08a	AB1,70±0,03a
32	A1,66±0,04a	A1,65±0,05a	A1,66±0,08a	AB1,67±0,05a
40	A1,66±0,04a	A1,65±0,00a	A1,65±0,05a	A1,70±0,04a
Vermelho				
16	A1,50±0,06a	A1,51±0,06a	A1,53±0,02a	C1,52±0,00a
24	A1,50±0,06a	A1,50±0,02a	A1,54±0,05a	BC1,55±0,04a
32	A1,50±0,06a	A1,53±0,05a	A1,53±0,05a	ABC1,57±0,09a
40	A1,50±0,06a	A1,53±0,02a	A1,54±0,02a	ABC1,57±0,01a

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

4.1.5 Grãos manchados, ardidos e amarelos

O teor de grãos manchados, ardidos e amarelos em grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses, é apresentado na tabela 7. O teor de grãos manchados, no início do armazenamento, foi de 0,17, 0,04 e 0,03%, respectivamente nos grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho, sendo que para os grãos com pericarpo pardo não houve alterações ($p \geq 0,05$) com o tempo e a temperatura de armazenamento. Para os grãos com pericarpo preto houve aumento ($p \leq 0,05$) de grãos manchados após 6 meses de armazenamento apenas na temperatura de 32°C e para os grãos com pericarpo vermelho houve aumento ($p \leq 0,05$) de grãos manchados apenas no armazenamento a 40°C. Aumento de grãos manchados também foi observado por Silva et al. (2014), no armazenamento de grãos de arroz pardo em casca, com 12% de umidade, na temperatura de 25°C, durante 9 meses. O aumento de grãos manchados, nas temperaturas de 32 e 40°C é resultado da ação de microrganismos que se desenvolvem ao longo do armazenamento e do metabolismo do grão, dessa forma, observa-se que a utilização de temperaturas de refrigeração (16°C), reduz a proliferação da maioria dos microrganismos responsáveis pelo aumento de grãos manchados e reduz a velocidade das reações metabólicas dos grãos.

O teor de grãos ardidos, no início do armazenamento, foi de 0,02, 0,01 e 0,01%, respectivamente para grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho, sendo que para os grãos com pericarpo preto e vermelho não foram observadas alterações ($p \geq 0,05$) em função do tempo e da temperatura de armazenamento. Para os grãos com pericarpo pardo houve aumento ($p \leq 0,05$) após os 6 meses de armazenamento para as quatro temperaturas testadas, sem diferenças ($p \leq 0,05$) entre elas. Morás et al. (2014) verificaram aumento dos defeitos metabólicos (manchados, picados, amarelos e ardidos) em grãos de arroz pardo, armazenados em casca com 13% de umidade, na temperatura de 25°C, após 6 meses.

Tabela 7. Teor de grãos manchados, ardidos e amarelos em grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho armazenados em quatro temperaturas, inicial e após 6 meses.

Temperatura (°C)	Manchados (%)	Ardidos (%)	Amarelos (%)
Pardo			
Inicial	0,17±0,05a*	0,02±0,00b	0,00±0,00d
16	0,27±0,06a	0,05±0,01a	0,04±0,00cd
24	0,28±0,03a	0,05±0,00a	0,08±0,03c
32	0,22±0,04a	0,06±0,00a	0,38±0,03b
40	0,23±0,05a	0,07±0,02a	0,58±0,02a
Preto			
Inicial	0,04±0,00b	0,01±0,00a	0,19±0,05c
16	0,05±0,01ab	0,02±0,01a	0,20±0,02c
24	0,03±0,01b	0,03±0,01a	0,43±0,01c
32	0,08±0,00a	0,03±0,02a	0,77±0,18b
40	0,05±0,02ab	0,03±0,01a	1,15±0,09a
Vermelho			
Inicial	0,03±0,02b	0,01±0,00a	0,00±0,00c
16	0,02±0,00b	0,01±0,00a	0,00±0,00c
24	0,04±0,02b	0,01±0,00a	0,05±0,00c
32	0,05±0,00b	0,01±0,00a	0,11±0,01b
40	0,10±0,01a	0,01±0,00a	0,35±0,03a

*Para grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras minúsculas na mesma coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Os grãos com pericarpo pardo e vermelho não apresentaram grãos amarelos no início do armazenamento, enquanto que os grãos com pericarpo preto apresentaram 0,19%, o que consequentemente proporcionou o maior aumento desse defeito durante o período de armazenamento. Após 6 meses de armazenamento houve aumento ($p \leq 0,05$) de grãos amarelos, principalmente no armazenamento a 40°C, independente da coloração do pericarpo. Aumento de grãos

amarelos também foi verificado por Silva et al. (2013) no armazenamento de grãos de arroz pardo em casca com 12% de umidade, durante 6 meses. O aumento de grãos amarelos, principalmente no armazenamento a 32 e 40°C, é resultado de reações enzimáticas e oxidativas, além da ocorrência de reação não enzimática do tipo Maillard, a qual da origem a compostos escuros denominados de melanoidinas (KIM e CHO, 1993; CHEN et al., 2015).

De acordo com a IN MAPA N°6 de 2009, para o arroz ser considerado de Tipo 1, o percentual de grãos amarelos deve ser de até 0,50%, para o Tipo 2 até 1,00% e para o tipo 3 até 2,00%. Dessa forma, observa-se que os grãos de arroz com pericarpo pardo armazenados a 40°C e com pericarpo preto armazenados a 32°C, se enquadram no Tipo 2 e os grãos de arroz com pericarpo preto armazenados a 40°C se enquadram como Tipo 3. A redução da qualidade dos grãos, verificado pela mudança de tipo, representa redução no valor econômico, demostrando assim, a importância da utilização de temperaturas de refrigeração (16°C) para que ocorram as mínimas alterações no percentual de defeitos dos grãos.

4.1.6 Solubilidade proteica

Os resultados obtidos para a solubilidade proteica dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 8. Sabe-se que a proteína predominante no arroz é a orizenina, pertencente à classe das glutelinas, que são solúveis em soluções ácidas e básicas e que representam cerca de 80% das proteínas do arroz (MARTIN e FITZGERALD, 2002). No entanto, um estudo da solubilidade das albuminas, que são solúveis em água, é importante para se estimar a qualidade e as interações que ocorrem com essas proteínas durante o armazenamento dos grãos.

Nesse estudo observa-se, no início do armazenamento, uma solubilidade em água de 8,94, 8,95 e 5,92%, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Após 6 meses de armazenamento dos grãos, observa-se uma redução ($p \leq 0,05$) da solubilidade proteica, em todas as condições testadas, independente da coloração do pericarpo, sendo que as principais reduções são observadas na temperatura de 40°C. Nos grãos com pericarpo pardo, a solubilidade proteica reduziu 85,49%, nos grãos com pericarpo preto a redução foi de 91,84% e nos grãos com pericarpo vermelho a redução foi de 80,91%. Resultados semelhantes com redução da solubilidade proteica foram observados por Paraginski

et al. (2014b), durante o armazenamento de grãos de milho com 14% de umidade, na temperatura de 35°C, após um período de 12 meses.

A elevada redução da solubilidade proteica em água, durante o armazenamento, é resultado do aumento de ácidos graxos livres (Tabela 23) que pode complexar-se com as proteínas impedindo a solubilização, além da complexação de proteínas com o amido, o fortalecimento das ligações dissulfídicas, a participação de alguns aminoácidos nas reações de Maillard, e uma possível desnaturação decorrente da exposição dos grãos há temperatura de 40°C, durante um período de 6 meses (MARTIN e FITZGERALD, 2002).

Tabela 8. Solubilidade proteica (%) dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	A8,94±0,50a*	A6,63±0,37b	AB5,35±0,03c	AB4,96±0,13c
24	A8,94±0,50a	A6,63±0,46b	A6,09±0,27bc	A5,09±0,27c
32	A8,94±0,50a	A6,63±0,44b	C4,40±0,21c	D2,54±0,25d
40	A8,94±0,50a	C3,81±0,01b	D2,58±0,16c	E1,30±0,24d
Preto				
16	A8,95±0,46a	AB5,78±0,27b	C4,48±0,39c	BC4,24±0,37c
24	A8,95±0,46a	B5,33±0,23b	BC5,03±0,13b	C4,09±0,35c
32	A8,95±0,46a	C4,32±0,18b	D3,12±0,30c	E1,44±0,02d
40	A8,95±0,46a	DE2,88±0,05b	E0,94±0,42c	E0,73±0,03c
Vermelho				
16	B5,92±0,43a	B5,46±0,38a	AB5,38±0,42a	C4,01±0,33b
24	B5,92±0,43a	AB5,85±0,13a	C4,46±0,42b	C3,88±0,23b
32	B5,92±0,43a	CD3,70±0,13b	D2,50±0,07c	E1,14±0,03d
40	B5,92±0,43a	E2,41±0,30a	D2,63±0,14a	E1,13±0,46c

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey (p≤0,05).

4.1.7 Perfil colorimétrico

4.1.7.1 Valor L*

Os resultados obtidos para o Valor L* dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 9. O Valor L* obtido pela análise em colorímetro, expressa a luminosidade da amostra, que varia de 0 (preto) a 100 (branco). Inicialmente os grãos com pericarpo pardo apresentaram Valor L* de 64,10, que foi superior (p≤0,05) ao encontrado nos grãos de pericarpo vermelho que apresentaram Valor L* de 43,81, o que por sua vez foi superior (p≤0,05) ao

encontrado nos grãos de pericarpo preto que apresentaram Valor L* de 18,33. Essa diferença de luminosidade encontrada entre as diferentes amostras já era esperado, devido às características de cor de seus pericarpos.

Após 6 meses de armazenamento dos grãos, observa-se uma redução (p≤0,05) do Valor L* em todas as condições de armazenamento testadas, com exceção dos grãos com pericarpo pardo armazenado a 24°C e dos grãos com pericarpo vermelho armazenados a 16°C, que não apresentaram alterações. Para os grãos com pericarpo pardo e preto não houve influência da temperatura de armazenamento após 6 meses. Já para os grãos com pericarpo vermelho as maiores reduções foram observadas na temperatura de 40°C, em que o valor L* reduziu de 43,81(inicial) para 37,70 após 6 meses.

Tabela 9. Valor L* dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	A64,10±1,55a*	A63,73±1,37a	A60,79±1,26b	A59,20±2,08b
24	A64,10±1,55a	A63,63±2,06a	A62,43±1,85a	A62,17±0,79a
32	A64,10±1,55a	A62,25±1,46ab	A61,49±1,72b	A60,88±2,17b
40	A64,10±1,55a	A62,88±2,10ab	A61,63±1,93ab	A60,56±3,63b
Preto				
16	C18,33±1,36a	C18,23±1,60a	C17,70±2,40a	D14,02±2,62b
24	C18,33±1,36a	C18,73±1,59a	C18,22±0,90a	D14,62±2,66b
32	C18,33±1,36a	C17,70±1,36a	C18,22±1,75a	D12,68±1,76b
40	C18,33±1,36a	C18,23±0,96a	C18,46±1,20a	D12,69±2,41b
Vermelho				
16	B43,81±1,62a	B43,23±2,16a	B42,68±2,40a	B42,16±1,79a
24	B43,81±1,62a	B43,58±1,90a	B41,55±3,12a	C38,48±2,98b
32	B43,81±1,62a	B42,79±1,97ab	B41,36±2,19b	BC38,92±2,06c
40	B43,81±1,62a	B40,84±2,78b	B40,29±1,69bc	C37,70±3,23c

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey (p≤0,05).

Alterações na coloração de grãos de arroz armazenado também foram relatadas na literatura. Silva et al. (2014) relataram uma redução do Valor L*, ao avaliar grãos de arroz de pericarpo pardo armazenado em escala industrial, com umidade de 12,00%, durante 9 meses. Da mesma forma Chen et al. (2015), verificaram redução do Valor L* em grãos de arroz Japônico armazenado por 18 meses, com umidade de 12,30%, na temperatura de 15°C. A redução do Valor L* é

resultado de uma série de reações químicas que causam o amarelecimento dos grãos, conforme observado na tabela 11, pelo aumento do Valor b*.

4.1.7.2 Valor a*

Os resultados obtidos para o Valor a* dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 10. O Valor a* expressa a variação de cor do verde (-) ao vermelho (+). No início do armazenamento os grãos apresentaram Valor a* de 2,48, 5,08, 13,60, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Nos grãos com pericarpo pardo e preto, houve aumento ($p \leq 0,05$) do Valor a*, aos 6 meses de armazenamento, independente da temperatura, enquanto que para os grãos de arroz com pericarpo vermelho houve redução ($p \leq 0,05$) desse parâmetro.

Tabela 10. Valor a* dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	C2,48±0,24b*	C2,58±0,17b	D2,77±0,29ab	C3,01±0,38a
24	C2,48±0,24b	C2,55±0,31b	D2,82±0,39ab	C3,02±0,49a
32	C2,48±0,24b	C2,69±0,35b	D2,71±0,31b	C3,17±0,49a
40	C2,48±0,24b	C2,93±0,37b	D2,93±0,23b	C3,50±0,58a
Preto				
16	B5,08±0,46b	B5,25±0,66b	C5,26±0,68b	B8,09±1,28a
24	B5,08±0,46b	B5,37±1,78b	BC6,90±1,88ab	B8,39±2,72a
32	B5,08±0,46c	B5,83±1,26bc	B7,28±1,59b	B9,08±1,76a
40	B5,08±0,46c	B5,80±0,57c	B7,13±1,71b	B9,04±1,10a
Vermelho				
16	A13,60±1,02a	A12,52±1,01ab	A12,24±0,98b	A11,91±0,89b
24	A13,60±1,02a	A12,75±1,03a	A12,47±0,96ab	A11,53±0,73b
32	A13,60±1,02a	A12,16±0,84ab	A11,98±1,30ab	A11,33±1,99b
40	A13,60±1,02a	A11,99±1,02b	A11,81±1,32b	A11,30±1,15b

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

4.1.7.3 Valor b*

Os resultados obtidos para o Valor b* dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 11. O valor b* expressa a intensidade da coloração amarela. No início do armazenamento o Valor b* dos grãos foi de 20,81, 1,54 e 25,50, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo,

preto e vermelho, sendo que essa variação já era esperada pela coloração característica do pericarpo. Aos 6 meses de armazenamento dos grãos, houve aumento (p≤0,05) do Valor b* para os grãos de pericarpo pardo e preto, independente da temperatura utilizada. Já para os grãos com pericarpo vermelho, houve redução (p≤0,05) do Valor b*, principalmente na temperatura de 40°C, os quais reduziram para 19,75.

Incrementos no Valor b* de grãos de arroz de pericarpo pardo também foram observados por Park et al. (2012), em grãos de arroz polido armazenados com umidade inicial de 16,50%, na temperatura de 40°C, após quatro meses. Da mesma forma, Chen et al. (2015), verificaram aumento do Valor b*, em grãos de arroz Japônico com 12,3% de umidade, submetidos à radiação gama de 2kGy e posteriormente armazenado por 18 meses, na temperatura de 15°C.

Tabela 11. Valor b* dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	B20,81±0,42b*	C20,93±0,81b	C20,30±0,93b	BCD22,23±1,18a
24	B20,81±0,42b	C20,99±1,07b	BC20,88±1,09b	BC22,74±1,34a
32	B20,81±0,42b	C21,07±0,72b	BC21,17±0,76b	AB23,38±1,18a
40	B20,81±0,42a	B23,00±2,53b	AB22,22±0,58bc	A25,08±1,74a
Preto				
16	C1,54±0,54a	D1,82±0,43a	D2,26±0,45a	F2,27±1,07a
24	C1,54±0,54b	D1,78±0,53ab	D2,28±0,47a	F2,33±0,48a
32	C1,54±0,54b	D2,10±1,26ab	D2,61±0,82a	F2,74±0,68a
40	C1,54±0,54b	D2,34±0,30ab	D2,69±0,69a	F2,85±0,47a
Vermelho				
16	A25,50±0,97a	A25,03±1,42ab	A23,38±2,35b	AB23,65±0,89b
24	A25,50±0,97a	ABC23,99±1,38b	BC21,37±0,95c	CDE20,84±1,57c
32	A25,50±0,97a	ABC24,14±1,66a	BC21,56±1,18b	DE20,53±2,78b
40	A25,50±0,97a	AB23,22±1,30b	BC21,65±1,47b	E19,75±1,96c

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey (p≤0,05).

As alterações no perfil colorimétrico verificados nesse experimento são explicadas por reações entre açúcares redutores e alguns aminoácidos, conhecida como reação de Maillard, a qual da origem a compostos escuros denominados de melanoidinas (CHEN et al., 2015). Outros autores relatam a oxidação da fração

lipídica como uma possível causa das alterações da coloração de grãos de arroz durante o armazenamento (KIM e CHO, 1993).

4.1.8 Peso de mil grãos

Os resultados obtidos para o peso de mil grãos dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 12. No início do armazenamento, o peso de mil grãos foi de 20,13, 21,21 e 18,49g, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho.

Tabela 12. Peso de mil grãos (g) dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	A20,13±0,14a*	ABC20,22±0,20a	ABC20,23±0,09a	BCD20,10±0,06a
24	A20,13±0,14a	C19,77±1,01a	ABC20,28±0,10a	BCD20,11±0,47a
32	A20,13±0,14ab	ABC20,19±0,04a	C19,90±0,05b	CD19,90±0,17b
40	A20,13±0,14a	BC20,04±0,19ab	BC20,05±0,26ab	D19,67±0,08b
Preto				
16	A21,21±0,30a	AB21,12±0,21a	AB20,92±0,41a	A21,07±0,63a
24	A21,21±0,30a	A21,22±0,09a	A21,03±0,26a	AB20,79±0,16a
32	A21,21±0,30a	AB21,12±0,34a	A21,04±0,16a	A20,93±0,34a
40	A21,21±0,30a	AB20,96±0,24ab	A21,13±0,26a	ABC20,48±0,29b
Vermelho				
16	B18,49±0,76a	D18,24±0,16a	D18,20±0,32a	E18,30±0,05a
24	B18,49±0,76a	D18,04±0,24a	D18,34±0,85a	E18,17±0,20a
32	B18,49±0,76a	D18,28±0,89a	D17,84±0,46a	E17,95±0,28a
40	B18,49±0,76a	D18,06±0,59a	D18,52±0,24a	E17,80±0,20a

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Após 6 meses de armazenamento, houve redução ($p \leq 0,05$) do peso de mil grãos apenas para os grãos de pericarpo pardo armazenados na temperatura de 40°C e para os grãos com pericarpo preto armazenados a 40°C. Comportamento similar foi observado por Paraginski et al. (2015), no armazenamento de grãos de milho, com umidade de 14%, na temperatura de 35°C, após um período de doze meses. A redução do peso de mil grãos é resultado do consumo das reservas energéticas ocasionado pelo aumento da atividade respiratória dos grãos quando armazenados na temperatura de 40°C.

4.1.9 pH dos grãos

Os resultados obtidos para o pH dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 13. No início do armazenamento os grãos de arroz apresentaram pH próximo da neutralidade, sendo de 6,67, 6,73 e 6,79, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Após 6 meses de armazenamento, houve redução ($p \leq 0,05$) do pH dos grãos em todas as condições de armazenamento testadas, sendo que as principais reduções são observadas no armazenamento a 40°C, chegando a valores de 5,91, 5,84 e 5,93, respectivamente para os grãos de pericarpo pardo, preto e vermelho.

Tabela 13. pH dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	A6,67±0,10a*	A6,48±0,01b	AB6,48±0,01b	ABC6,40±0,01b
24	A6,67±0,10a	A6,49±0,08b	BC6,43±0,02b	BC6,38±0,01b
32	A6,67±0,10a	BC6,33±0,01b	D6,29±0,01b	D6,21±0,03b
40	A6,67±0,10a	D6,14±0,04b	F5,98±0,02c	F5,91±0,02c
Preto				
16	A6,73±0,05a	A6,52±0,04b	BC6,44±0,02bc	BC6,39±0,01c
24	A6,73±0,05a	A6,53±0,00b	BC6,40±0,01c	CD6,31±0,02d
32	A6,73±0,05a	A6,47±0,04b	CD6,35±0,01bc	D6,24±0,06c
40	A6,73±0,05a	D6,13±0,07b	F5,99±0,01c	F5,84±0,02d
Vermelho				
16	A6,79±0,02a	A6,57±0,06b	A6,54±0,02b	A6,50±0,02b
24	A6,79±0,02a	A6,58±0,01b	A6,53±0,03b	AB6,46±0,03c
32	A6,79±0,02a	AB6,46±0,03b	E6,15±0,03c	E6,08±0,07c
40	A6,79±0,02a	C6,32±0,04b	E6,11±0,07c	F5,93±0,01d

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Reduções do pH dos grãos também foram verificado por Paraginski et al. (2014b) no armazenamento de grãos de milho com 14% de umidade, na temperatura de 35°C, após 12 meses. Resultados similares também foram observados por Rehman, Habib e Zafar (2002). Para esses autores, a redução do pH dos grãos é atribuída à lixiviação de íons de hidrogênio do interior das células para a solução, o que representa uma maior desestruturação celular dos grãos nessas condições de armazenamento, e indicam que esses grãos estão mais propensos a reações enzimáticas e químicas.

4.1.10 Condutividade elétrica

Os resultados obtidos para a condutividade elétrica dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 14. No início do armazenamento, os grãos de arroz apresentaram uma condutividade elétrica de 22,43, 13,63 e 18,56µS.cm^{-1}.g^{-1}, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Essa variação de condutividade elétrica no início do armazenamento se deve as características do cultivar, das condições de cultivo e de colheita.

Após 6 meses de armazenamento houve incremento ($p \leq 0,05$) da condutividade elétrica em todas as condições de armazenamento testadas, independente da coloração do pericarpo, sendo que os principais aumentos são observados nos grãos armazenados a 40°C, chegando a valores de 44,84, 35,88 e 35,64, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Por outro lado, os menores incrementos são observados nos grãos armazenados na temperatura de 16°C.

Tabela 14. Condutividade elétrica (µS.cm^{-1}.g^{-1}) dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	A22,43±0,30d*	C29,44±0,49c	C35,23±0,62b	CD38,31±1,98a
24	A22,43±0,31c	B34,51±0,72b	B39,98±0,20a	BC39,35±0,76a
32	A22,43±0,32d	B33,30±0,19c	B39,51±0,65b	B41,53±0,85a
40	A22,43±0,33c	A39,48±0,47b	A42,96±2,34ab	A44,84±2,21a
Preto				
16	C13,63±0,35c	H15,46±0,81bc	G16,46±0,92b	I20,41±1,14a
24	C13,63±0,36d	H15,59±0,30c	G19,16±1,00b	HI22,52±0,25a
32	C13,63±0,37c	G17,39±0,51b	EF25,41±0,16a	G26,52±0,57a
40	C13,63±0,38c	F21,44±0,46b	C34,88±0,49a	DE35,88±0,49a
Vermelho				
16	B18,56±0,51c	EF21,80±0,28b	F23,65±0,79a	GH24,87±0,16a
24	B18,56±0,51d	D24,92±1,05c	DE27,42±0,50b	F31,99±1,01a
32	B18,56±0,51d	EF22,31±0,57c	D28,48±1,40b	EF33,08±0,15a
40	B18,56±0,51d	E23,10±0,13c	DE27,95±0,86b	DE35,64±0,95a

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Incrementos na condutividade elétrica durante o armazenamento de outros grãos foram relatados na literatura. Nasar-Abas et al. (2008) verificaram aumentos na condutividade elétrica de grãos de Fava armazenados a 50°C durante 12 meses. Da mesma forma, Paraginski et al. (2015) verificaram aumentos na condutividade elétrica de grãos de milho, armazenados com 14% de umidade, na temperatura de 35°C, após 12 meses.

A determinação de condutividade elétrica é uma medida indireta da integridade celular dos grãos, e o aumento da condutividade elétrica é resultado da lixiviação de sólidos do interior do grão para a água de hidratação. Com o aumento do tempo e da temperatura de armazenamento dos grãos, a velocidade das reações químicas e enzimáticas é aumentada, proporcionando uma maior desestruturação celular, o que aumenta a lixiviação de sólidos e consequentemente a condutividade elétrica. Dessa forma, a utilização de temperaturas de refrigeração (16°C) é indicada para proporcionar uma melhor conservação da qualidade dos grãos, devido à redução da atividade metabólica.

4.1.11 Tempo de cocção

Os resultados obtidos para o tempo de cocção dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 15. No início do armazenamento, os grãos apresentaram um tempo de cocção de 23,00, 29,33 e 32,66min, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho.

Após 6 meses de armazenamento não houve alteração ($p \geq 0,05$) no tempo de cocção para os grãos de pericarpo vermelho, independente da temperatura. Para os grãos com pericarpo pardo observa-se um aumento ($p \leq 0,05$) do tempo de cocção nas temperaturas de 24, 32 e 40°C, sendo de 25,66min. Já para os grãos com pericarpo preto, observa-se comportamento contrário, com redução ($p \leq 0,05$) do tempo de cocção nas temperaturas de 24, 32 e 40°C, sendo respectivamente de 26,00, 26,00 e 27,00min.

Estudos realizados por Silva et al. (2014) no armazenamento em escala industrial de grãos de arroz de pericarpo pardo, com umidade de 12%, verificaram um leve aumento do tempo de cocção, aos nove meses. Esse comportamento é resultado das interações entre as partículas de amido e dessas com os outros constituintes do grão durante o armazenamento, reforçando as ligações químicas e dificultando a absorção de água.

Tabela 15. Tempo de cocção (min) dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	C23,00±1,00a*	E22,66±1,15a	DE23,33±0,57a	D24,33±0,57a
24	C23,00±1,00b	E24,00±1,00ab	E22,66±0,57b	CD25,66±0,57a
32	C23,00±1,00b	E23,33±0,57b	E22,33±0,57b	CD25,66±0,57a
40	C23,00±1,00b	E22,66±1,52b	E22,33±0,57b	CD25,66±1,15a
Preto				
16	B29,33±0,57a	CD28,66±1,15ab	C26,33±1,15b	C27,33±0,57ab
24	B29,33±0,57a	CD28,00±1,00ab	C26,33±1,52b	CD26,00±1,00b
32	B29,33±0,57a	CD28,33±0,57a	CD25,33±0,57b	CD26,00±1,00b
40	B29,33±0,57a	D27,66±0,57ab	C26,33±1,15b	CD27,00±1,00b
Vermelho				
16	A32,66±1,52a	ABC31,00±1,00a	A33,00±1,00a	A34,33±1,52a
24	A32,66±1,52a	A34,00±1,00a	AB32,33±0,57a	A34,00±1,00a
32	A32,66±1,52a	AB32,66±1,52a	AB31,33±0,57a	A33,33±1,15a
40	A32,66±1,52a	BCD30,66±0,57a	B30,33±0,57a	B30,33±0,57a

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

No caso dos grãos com pericarpo preto, os mecanismos que levam a redução do tempo de cocção com o aumento do tempo e da temperatura de armazenamento, ainda não são bem elucidados. Uma hipótese para esse comportamento é enfraquecimento das interações na camada de aleurona, por via enzimática e/ou química, que facilita a absorção de água, reduzindo tempo de cocção.

4.1.12 Parâmetros do perfil texturométrico

4.1.12.1 Dureza

Os resultados obtidos para a dureza dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 16. No início do armazenamento os grãos apresentaram 75,04, 68,59 e 59,90N de dureza, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. As diferenças iniciais observadas na dureza dos grãos são devidas as diferenças anatômicas entre os grãos.

Aos 6 meses de armazenamento, observa-se aumento da dureza dos grãos de pericarpo pardo nas temperaturas de 32 e 40°C, os quais apresentaram aumentos de 15,78 e 17,25N, em relação ao período inicial. Para os grãos de pericarpo preto, houve aumentos nas temperaturas de 24, 32 e 40°C, os quais

aumentaram, respectivamente, 8,20, 8,24 e 11,81N nas temperaturas de 24, 32 e 40°C. Já para os grãos de pericarpo vermelho, observa-se aumento significativo de 12,01N, apenas nos grãos armazenados na temperatura de 40°C.

Tabela 16. Dureza (N) dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	A75,04±9,40a*	AB79,92±7,45a	ABC81,33±8,84a	AB84,98±8,76a
24	A75,04±9,40a	AB80,61±6,12a	AB84,97±11,98a	AB85,18±5,56a
32	A75,04±9,40b	ABC77,56±6,78b	A89,56±6,52a	A90,82±6,58a
40	A75,04±9,40b	A83,69±6,23ab	A92,10±7,01a	A92,29±7,16a
Preto				
16	AB68,59±8,87a	ABC73,36±10,29a	BCD72,33±10,10a	BCD76,02±8,45a
24	AB68,59±8,87b	BC71,22±6,62ab	CDE71,57±5,96ab	BCD76,79±4,81a
32	AB68,59±8,87b	CDE66,80±5,46b	BCD73,08±6,20ab	BCD76,83±5,69a
40	AB68,59±8,87b	CDE70,15±9,99ab	BCD72,87±5,50ab	ABC80,40±9,29a
Vermelho				
16	B59,90±9,03a	DE59,26±10,37a	DE66,60±9,53a	E63,17±9,24a
24	B59,90±9,03a	E58,55±5,56a	DE66,53±13,37a	DE66,09±8,50a
32	B59,90±9,03a	E57,70±7,30a	DE64,22±4,92a	DE68,07±12,83a
40	B59,90±9,03b	E56,23±5,97b	E58,98±7,92b	CDE71,91±8,45a

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey (p≤0,05).

Estudos realizados por Silva et al. (2014) com armazenamento de grãos de arroz de pericarpo pardo em escala industrial, com umidade dos grãos de 12%, verificaram aumento de 3,97N, após nove meses. Da mesma forma, Park et al. (2012) verificaram aumento na dureza dos grãos de arroz de pericarpo pardo integral armazenados com 16,5% de umidade, na temperatura de 40°C, após 4 meses.

O aumento da dureza dos grãos de arroz, nas temperaturas mais elevadas (32 e 40°C), é resultado de uma redução da capacidade de hidratação dos grânulos de amido de grãos envelhecidos durante o armazenamento (ZHOU et al., 2007).

4.1.12.2 Elasticidade

Os resultados obtidos para elasticidade dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 17. No início do armazenamento os grãos apresentaram 0,52, 0,42 e 0,53mm de elasticidade, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Após 6

meses de armazenamento, houve aumento significativo (p≥0,05) apenas nos grãos de pericarpo preto, nas temperaturas de 24, 32 e 40°C, que aumentaram 0,14, 0,15 e 0,17mm, respectivamente.

Tabela 17. Elasticidade (mm) dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	A0,52±0,18a*	AB0,54±0,07a	ABC0,57±0,08a	A0,58±0,14a
24	A0,52±0,18a	AB0,59±0,10a	A0,59±0,09a	A0,57±0,04a
32	A0,52±0,18a	AB0,58±0,08a	ABC0,55±0,07a	A0,60±0,13a
40	A0,52±0,18a	A0,61±0,16a	A0,61±0,09a	A0,62±0,09a
Preto				
16	A0,42±0,06a	AB0,47±0,05a	ABC0,49±0,12a	A0,51±0,08a
24	A0,42±0,06b	B0,41±0,05b	C0,43±0,07b	A0,56±0,14a
32	A0,42±0,06b	B0,41±0,05b	BC0,43±0,10b	A0,57±5,69a
40	A0,42±0,06b	AB0,52±0,16ab	ABC0,46±0,07ab	A0,59±0,14a
Vermelho				
16	A0,53±0,12a	AB0,49±0,13a	ABC0,57±0,14a	A0,58±0,13a
24	A0,53±0,12a	AB0,53±0,17a	AB0,58±0,09a	A0,59±0,11a
32	A0,53±0,12a	AB0,55±0,09a	AB0,59±0,08a	A0,63±0,13a
40	A0,53±0,12a	AB0,56±0,13a	A0,59±0,13a	A0,61±0,15a

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey (p≤0,05).

Provavelmente o aumento da elasticidade dos grãos de arroz de pericarpo preto, esteja associado com o enfraquecimento das interações na camada de aleurona, relatados como uma possível causa para a redução do tempo de cocção (Tabela 15) desses grãos durante o armazenamento. O enfraquecimento das interações aumenta a flexibilidade após a cocção, o que aumenta a elasticidade.

4.1.12.3 Gomosidade

Os resultados obtidos para gomosidade dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 18. Inicialmente os grãos de arroz apresentaram uma gomosidade de 26,43, 21,61 e 20,47N, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho.

Após 6 meses de armazenamento, para os grãos com pericarpo pardo e preto, observa-se aumento (p≤0,05) da gomosidade em todas as temperaturas, enquanto que para os grãos com pericarpo vermelho, houve aumento (p≤0,05) apenas na temperatura de 40°C.

Tabela 18. Gomosidade (N) dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	A26,43±4,62b*	ABC29,00±5,14ab	A31,86±5,35ab	ABC34,19±5,30a
24	A26,43±4,62b	A32,76±4,06ab	A35,53±7,45a	AB37,21±8,42a
32	A26,43±4,62b	AB29,88±4,08b	A37,77±4,23a	A40,53±4,38a
40	A26,43±4,62c	A33,78±3,61b	A36,03±5,93ab	A40,38±5,00a
Preto				
16	AB21,61±2,04b	BCD24,37±5,04ab	B23,13±4,56ab	CDE27,69±5,98a
24	AB21,61±2,04b	CD23,06±3,06b	B22,92±2,91b	CDE29,21±6,86a
32	AB21,61±2,04b	D20,92±1,98b	B23,53±3,58b	BCDE29,83±5,53a
40	AB21,61±2,04b	CD23,02±4,52b	B23,35±2,00b	BCD31,04±5,88a
Vermelho				
16	B20,47±3,60a	D19,98±4,56a	B22,96±4,71a	E22,22±5,20a
24	B20,47±3,60a	D19,08±3,16a	B22,40±4,70a	DE23,46±4,05a
32	B20,47±3,60a	D20,29±4,70a	B21,70±2,16a	DE24,06±4,42a
40	B20,47±3,60b	D20,35±3,30b	B20,58±3,42b	CDE26,06±2,28a

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Sabendo que a gomosidade é definida como a energia requerida para desintegrar um alimento semissólido para um estado pronto de ser engolido, sem mastigar, os resultados obtidos podem ser relacionados com o aumento da dureza (Tabela 16), pois, grãos mais duros apresentam maior resistência à deformação e consequentemente maior é a energia necessária para serem desintegrados e engolidos.

4.1.12.4 Mastigabilidade

Os resultados obtidos para a mastigabilidade dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 19. Inicialmente os grãos apresentaram 16,46, 8,99 e 11,71 $N.mm^{-1}$, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Após 6 meses de armazenamento dos grãos com pericarpo pardo, observou-se aumento da mastigabilidade de 5,95 e 7,60 $N.mm^{-1}$, respectivamente nas temperaturas de 32 e 40°C. Nos grãos com pericarpo preto, observou-se aumento de 3,18, 4,20 e 5,57 $N.mm^{-1}$, respectivamente nas temperaturas de 24, 32 e 40°C, em relação ao início do armazenamento. Já para os

grãos com pericarpo vermelho, houve aumento de 3,83 N.mm^{-1}, na temperatura de 40°C, em relação ao início do armazenamento.

Tabela 19. Mastigabilidade (N.mm^{-1}) dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	A16,46±3,35a*	BCD16,15±4,45a	AB18,30±4,25a	AB19,87±3,69a
24	A16,46±3,35a	AB19,57±5,47a	A21,30±5,60a	A20,45±2,95a
32	A16,46±3,35b	ABC17,53±3,69ab	A20,93±4,56ab	A22,41±4,85a
40	A16,46±3,35b	A22,67±4,25a	A22,07±3,80a	A24,06±3,16a
Preto				
16	B8,99±0,97b	DE11,91±2,63a	C10,01±3,19ab	C11,44±1,60ab
24	B8,99±0,97b	E9,54±0,97b	C9,96±2,47ab	C12,17±3,16a
32	B8,99±0,97b	E10,88±2,71ab	C10,53±3,92ab	C13,19±3,39a
40	B8,99±0,97b	CDE12,34±2,79a	C12,52±2,12a	C14,56±2,65a
Vermelho				
16	B11,71±1,71a	CDE12,54±2,84a	BC13,10±3,95a	C12,92±3,37a
24	B11,71±1,71a	CDE12,89±3,58a	C11,99±2,58a	C13,96±3,01a
32	B11,71±1,71a	DE11,66±3,73a	C12,00±2,71a	C13,43±2,30a
40	B11,71±1,71b	CDE13,15±3,08ab	BC14,08±3,21ab	BC15,54±2,25a

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

O aumento da mastigabilidade, definida como o número de mastigações necessárias para tornar o alimento com consistência adequada para ser engolido, apresenta comportamento similar com os aumentos da dureza (Tabela 16) e da gomosidade (Tabela 18), demostrando que o conjunto de alterações que ocorrem nos grãos, são responsáveis pela alteração de mais de um parâmetro texturométrico.

Outros parâmetros verificados pelo perfil texturométrico, como a adesividade, coesividade e resiliência foram avaliados, no entanto, não apresentaram diferença estatística ($p \geq 0,05$) (dados não apresentados).

Durante o armazenamento dos grãos ocorre um aumento do grau de retrogradação do amido (PERDON et al. 1999), conforme pode ser verificado pelas propriedades de pasta (Tabela 21), o que proporciona um aumento da dureza (Tabela 16) do grão e redução da viscosidade (Tabela 21), consequentemente aumentando a gomosidade (Tabela 18) e a mastigabilidade (Tabela 19).

4.1.13 Rendimentos gravimétrico e volumétrico na cocção

Os resultados obtidos para os rendimentos gravimétrico e volumétrico dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 20. O rendimento gravimétrico, no início do armazenamento, foi de 214, 227 e 207%, respectivamente para grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Para os grãos com pericarpo pardo, após 6 meses de armazenamento, houve aumento de 23% no rendimento gravimétrico, nos grãos armazenados a 40°C, sendo que para os grãos com pericarpo preto e vermelho, não são observadas alterações (p≥0,05) em função do tempo e da temperatura de armazenamento.

Tabela 20. Rendimentos gravimétrico e volumétrico de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses.

Temperatura (°C)	Rendimento gravimétrico (%)	Rendimento volumétrico (%)
Pardo		
Inicial	213,65±9,95b*	230,89±15,06b
16	235,90±16,47ab	282,45±11,99a
24	234,10±9,71ab	294,91±19,54a
32	246,29±16,74ab	295,15±13,07a
40	262,71±2,71a	310,54±7,72a
Preto		
Inicial	226,86±9,44a	251,63±5,67a
16	229,33±19,14a	248,64±3,38a
24	232,19±8,32a	254,35±4,65a
32	236,26±9,67a	252,44±8,32a
40	240,73±4,67a	253,22±10,41a
Vermelho		
Inicial	207,14±13,71a	252,91±9,55b
16	210,64±11,15a	262,45±7,02ab
24	219,11±7,94a	258,73±4,79b
32	220,80±10,75a	262,96±3,30ab
40	224,22±17,74a	277,90±3,97a

*Para grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras minúsculas na mesma coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey (p≤0,05).

O rendimento volumétrico, no início do armazenamento, foi de 230,89, 251,63 e 252,91%, respectivamente para grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Após 6 meses de armazenamento, houve aumento (p≤0,05) no rendimento volumétrico para os grãos com pericarpo pardo, independente da temperatura de armazenamento. Para os grãos com pericarpo preto não houve alteração (p≥0,05) em função do tempo e da temperatura de armazenamento, sendo que para os grãos

com pericarpo vermelho houve aumento ($p \leq 0,05$), após 6 meses, na temperatura de 40°C.

Em estudo realizado por Schiavon et al. (2013) foi observado redução ($p \leq 0,05$) nos rendimentos gravimétrico e volumétrico de grãos de arroz armazenado em casca, durante 12 meses, com 12% de umidade, na temperatura de 24°C e posteriormente beneficiado (polido). Provavelmente os aumentos verificados nos rendimentos gravimétrico e volumétrico em nosso estudo, após 6 meses de armazenamento de grãos de arroz integral, na temperatura de 40 °C, pode ser resultado de uma desestruturação das camadas de aleurona, através da hidrólise de estruturas poliméricas, como proteínas e polissacarídeos, causada por ação enzimática, fazendo com que o grão absorva água com maior facilidade, aumentando seus rendimentos em peso e volume.

4.1.14 Propriedades de pasta dos grãos

Os resultados obtidos para as propriedades viscoamilográficas dos grãos de arroz integral de pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 21. No início do armazenamento a temperatura de pasta foi de 71,75, 67,90 e 75,92°C, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Após 6 meses de armazenamento, houve um aumento ($p \leq 0,05$) da temperatura de pasta, principalmente na temperatura de 40°C. Os aumentos foram de 15,05, 9,60 e 9,20°C, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho, em relação ao início do armazenamento.

Os resultados encontrados estão de acordo com Silva et al. (2014) que verificaram aumento significativo ($p \leq 0,05$) na temperatura de pasta em grãos de arroz armazenados em escala industrial, com 12% de umidade, após nove meses, em temperatura ambiente. Da mesma forma, Paraginski et al. (2014b) verificaram aumento da temperatura de pasta de 8,85°C, no armazenamento de grãos de milho, com umidade de 14%, na temperatura de 35°C, após doze meses de armazenamento.

O pico de viscosidade (Tabela 21) dos grãos com pericarpo pardo armazenados nas temperaturas de 32 e 40°C apresentaram, respectivamente 49,80 e 138,17 RVU de redução, em relação ao início do armazenamento. Para os grãos com pericarpo vermelho armazenados na temperatura de 40°C, houve redução de 81,46 RVU, em relação ao início do armazenamento. Já para os grãos com

pericarpo preto, não são observadas alterações ($p \geq 0,05$) com o tempo e a temperatura de armazenamento.

Redução significativa ($p \leq 0,05$) no pico de viscosidade também foi relatada por Sirisoontaralak e Noomhorm (2007) no armazenamento de grãos de arroz com pericarpo pardo, na temperatura de 25°C, após doze meses. Da mesma forma, Silva et al. (2014) verificaram redução significativa no pico de viscosidade, de grãos de arroz de pericarpo pardo, armazenados com 12% de umidade, em temperatura ambiente, após 9 meses.

A viscosidade de quebra (Tabela 21) apresentou redução de 113,30 RVU, nos grãos com pericarpo pardo, armazenados na temperatura de 40°C, em relação ao início do armazenamento. Para os grãos com pericarpo vermelho, observa-se uma redução da viscosidade de quebra de 63,67 RVU, nos grãos armazenados a 40°C, em relação ao início do armazenamento. Já para os grãos com pericarpo preto, não são verificadas alterações ($p \geq 0,05$) na viscosidade de quebra em função do tempo e da temperatura de armazenamento.

Redução na viscosidade de quebra também foi observada por Park et al. (2012), no armazenamento de grãos de arroz, com umidade de 16,5%, na temperatura de 40°C, após quatro meses de armazenamento. Comportamento similar também foi observado por Sirisoontaralak e Noomhorm (2007) e Silva et al. (2014).

A viscosidade final dos grãos com pericarpo pardo e preto, armazenados na temperatura de 40°C, aumentou significativamente ($p \leq 0,05$) em relação ao início do armazenamento, sendo que para os grãos com pericarpo pardo o aumento foi de 85,88 RVU, e para os grãos com pericarpo preto o aumento foi de 59,46 RVU. Já para os grãos com pericarpo vermelho, armazenados por 6 meses, na temperatura de 40°C, observa-se o comportamento contrário, com redução de 98,34 RVU, em relação ao início do armazenamento.

As pesquisas disponíveis na literatura apresentam algumas divergências de resultados em relação à viscosidade final de pasta, no armazenamento de grãos de arroz. Sirisoontaralak e Noomhorm (2007) verificaram aumento ($p \leq 0,05$) da viscosidade final, em grãos de arroz armazenados por 12 meses, na temperatura de 25°C. Comportamento similar também foi observado por Chen et al. (2015) investigando o armazenamento de arroz Japônico com 12,30% de umidade, na temperatura de 18°C, por 15 meses. Esse aumento é atribuído a forte interação

entre o amido e a proteína, bem como o aumento das pontes dissulfeto, com o aumento do tempo e da temperatura de armazenamento, o que provoca também um aumento da retrogradação, como pode ser observado na tabela 19.

Por outro lado, Silva et al. (2014) verificaram redução significativa (p≤0,05) da viscosidade final, após nove meses de armazenamento de grãos de arroz de pericarpo pardo. Essas reduções podem ser explicadas por um maior grau de fragmentação dos polímeros de amido dificultando a agregação de água em meio a sua estrutura, o que dificulta a viscosidade final.

Tabela 21. Propriedades viscoamilográficas (RVA) dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses.

Temperatura (°C)	Temperatura de pasta (°C)	Pico de viscosidade (RVU)	Viscosidade de quebra (RVU)	Viscosidade final (RVU)	Retrogradação (RVU)
Pardo					
Inicial	71,75±0,07d*	546,17±1,53a	141,46±4,83a	727,62±20,92b	315,42±0,47b
16	71,80±0,07d	546,29±3,23a	145,87±4,17a	809,41±0,94a	404,00±8,95a
24	77,10±0,49c	546,96±3,00a	141,25±6,45a	808,62±1,12a	408,79±2,53a
32	82,40±0,07b	496,37±3,00b	96,00±2,82b	813,87±0,53a	413,38±5,38a
40	86,80±0,63a	408,00±2,82c	28,16±3,65c	813,50±0,35a	433,38±13,37a
Preto					
Inicial	67,90±0,07b	358,08±0,35a	149,63±4,66a	433,41±10,37b	224,96±6,06c
16	68,12±0,46b	357,33±1,06a	146,50±2,12a	447,50±1,88b	238,17±1,29bc
24	68,55±0,07b	369,92±11,79a	141,54±7,48a	455,41±4,00b	238,54±1,82bc
32	70,92±1,09b	385,13±14,08a	154,21±6,26a	450,46±3,23b	249,54±0,41b
40	77,50±1,09a	373,25±3,53a	146,13±1,35a	492,87±8,30a	265,75±6,12a
Vermelho					
Inicial	75,92±0,10d	338,96±16,21a	98,67±3,53a	708,62±5,24a	468,34±17,91a
16	76,77±0,03cd	310,88±20,33a	95,37±4,06a	632,62±22,56bc	421,17±0,70b
24	77,47±0,03c	309,00±4,35a	80,50±7,31b	652,41±11,08b	423,92±4,59b
32	79,00±0,07b	311,17±4,12a	75,08±3,88b	632,46±10,31bc	419,50±2,12b
40	85,12±0,53a	257,50±5,77b	35,00±0,59c	592,50±2,71c	370,00±3,64c

*Para grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras minúsculas na mesma coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey (p≤0,05).

A retrogradação dos grãos com pericarpo pardo e preto, armazenados na temperatura de 40°C, aumentou significativamente (p≤0,05) em relação ao início do armazenamento, sendo que para os grãos com pericarpo pardo esse aumento foi de 117,96 RVU e para os grãos com pericarpo preto o aumento foi de 40,79 RVU. No entanto, para os grãos com pericarpo vermelho, observa-se comportamento contrário com redução de 98,34 RVU, nos grãos armazenados na temperatura de 40°C, em relação ao início do armazenamento.

Os dados de retrogradação também apresentam algumas divergências, em estudos realizados com armazenamento de arroz. Park et al. (2012) verificaram aumento significativo ($p \leq 0,05$) da retrogradação em grãos de arroz de pericarpo pardo, armazenado polido com 16,50% de umidade na temperatura de 40°C, após quatro meses. Por outro lado, Chen et al. (2015) verificaram redução significativa ($p \leq 0,05$) da retrogradação em grãos de arroz Japônico, armazenado por 18 meses, com 12,3% de umidade, na temperatura de 15°C. Resultado similar também foi observado por Silva et al. (2014) em estudo com arroz de pericarpo pardo. A redução da retrogradação está associada com a redução da viscosidade final, observada nos grãos com pericarpo vermelho, pela desorganização das estruturas de amido, o que dificulta o seu rearranjo.

As alterações nas propriedades de pasta observadas nos grãos moídos são explicadas de forma geral da seguinte maneira: o aumento da temperatura de pasta ocorre pelo fortalecimento das ligações dissulfídicas entre as moléculas de proteína, após o período de armazenamento, proporcionando uma matriz proteica mais rígida (TANANUWONG e MALILA, 2011) e fortemente aderida a matriz amilácea, além da complexação de ácidos graxos livres com as cadeias de amilose, o que retarda a capacidade do amido absorver água durante a hidratação, provocando uma redução do pico de viscosidade dos grãos e dificultando o colapso (Breakdown) das estruturas do amido após a formação da pasta.

4.1.15 Análise sensorial

Os resultados obtidos para a análise sensorial dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 22. Observa-se que os parâmetros de cor, odor e soltabilidade não diferiram ($p \geq 0,05$) em função do tempo e da temperatura de armazenamento dos grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Para o parâmetro de firmeza, os grãos com pericarpo pardo e preto armazenados por 6 meses, nas temperaturas de 24 e 32°C, apresentaram as melhores avaliações. Para os grãos com pericarpo vermelho, as melhores avaliações foram observadas nos grãos armazenados, por 6 meses, nas temperaturas de 24, 32 e 40°C. O parâmetro de sabor, para os grãos com pericarpo pardo, apresentou as melhores avaliações nos grãos armazenados, por 6 meses, nas temperaturas de 24 e 32°C, sendo que para os grãos com pericarpo preto e

vermelho, não foram observadas alterações ($p \leq 0,05$) em função do tempo e da temperatura de armazenamento.

Em estudo realizado por Park et al. (2012) no armazenamento de grãos de arroz polido, com 16,5% de umidade, durante 4 meses, na temperatura de 40°C foi verificado redução nas avaliações de flavor, aparência, sabor, textura e qualidade global em relação ao início do armazenamento. Os resultados diferentes aos encontrados em nosso estudo são resultado do armazenamento de grãos integrais. Conforme a avaliação dos julgadores, grãos armazenados a 24°C apresentaram melhores avaliações para a firmeza. As melhores avaliações no parâmetro de firmeza podem ser resultado de uma maior desestruturação da camada de aleurona, nos grãos armazenados integrais, o que proporcionou uma maior facilidade de absorção de água e consequentemente menor firmeza após cozidos, o que proporcionou aumento nos rendimentos gravimétrico e volumétrico (Tabela 20).

Tabela 22. Atributos sensoriais de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho armazenados em quatro temperaturas, inicial e após 6 meses.

Temperatura (°C)	Cor**	Odor**	Soltabilidade**	Firmeza**	Sabor**
Pardo					
Inicial	6,06±1,16a*	5,40±1,68a	5,66±1,54a	3,60±1,18b	4,06±1,48b
16	6,00±1,55a	6,13±1,50a	6,13±1,18a	3,93±1,43b	5,00±1,25ab
24	5,93±1,57a	6,06±1,27a	6,26±1,09a	5,40±1,40a	5,86±1,64a
32	5,93±1,27a	5,86±1,35a	6,66±0,81a	5,73±1,53a	6,00±1,13a
40	5,73±1,48a	5,53±1,06a	6,06±1,03a	3,93±1,57b	4,20±1,42b
Preto					
Inicial	6,20±0,67a	5,53±1,12a	5,40±1,50a	5,06±1,38ab	5,06±1,57a
16	6,20±0,77a	5,40±1,12a	5,20±1,42a	4,00±1,19b	5,06±1,16a
24	6,26±0,70a	5,86±0,99a	5,53±1,24a	5,26±1,09a	5,13±1,24a
32	6,13±0,91a	5,20±1,32a	5,33±1,58a	5,40±1,24a	5,46±1,12a
40	5,86±1,18a	5,06±1,38a	5,33±1,79a	4,86±1,24ab	4,46±1,95a
Vermelho					
Inicial	5,93±1,57a	5,00±1,36a	6,60±1,24a	3,20±1,61c	4,80±1,56a
16	5,60±1,59a	5,33±1,04a	6,33±1,29a	3,93±1,53bc	5,33±1,34a
24	5,33±1,63a	5,73±1,16a	5,60±1,50a	5,60±1,54a	5,80±1,20a
32	5,60±1,05a	5,53±1,30a	6,06±1,22a	5,20±1,69ab	5,20±1,14a
40	4,93±1,66a	5,26±1,27a	6,20±0,94a	5,73±1,22a	5,53±0,99a

*Para grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras minúsculas na mesma coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

**1 corresponde a “desgostei muitíssimo” e 9 corresponde a “gostei muitíssimo”.

4.2 Parâmetros de avaliação da qualidade do óleo

4.2.1 Índice de acidez

Os resultados obtidos para o índice de acidez lipídica dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 23. No início do armazenamento os grãos apresentaram uma acidez lipídica de 12,54, 5,99 e 8,76mg de NaOH.g^{-1} de óleo, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Essas diferenças iniciais, no teor de ácidos graxos livres, podem ser característica do cultivar, ou influenciadas pelas condições de pré-colheita e colheita dos grãos.

Tabela 23. Acidez lipídica (mg de NaOH.g^{-1} de óleo) dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	A12,54±0,76d*	CD16,55±0,37c	D20,67±1,13b	E24,57±1,05a
24	A12,54±0,76d	BC18,21±0,88c	C23,20±0,62b	CD27,81±0,43a
32	A12,54±0,76c	A25,65±1,04b	B27,35±0,90b	B31,42±0,91a
40	A12,54±0,76d	A24,27±0,48c	A34,23±0,77b	A38,31±1,66a
Preto				
16	C5,99±0,20b	I7,31±0,43b	H10,29±0,67a	I11,50±0,69a
24	C5,99±0,20d	HI8,59±1,16c	FG12,38±0,75b	H14,69±0,84a
32	C5,99±0,20d	GHI8,73±0,86c	E17,77±0,50b	F22,01±0,89a
40	C5,99±0,20d	GH9,62±0,89c	E18,39±0,28b	EF23,92±0,61a
Vermelho				
16	B8,76±0,17c	FG10,92±0,41b	GH11,17±0,33b	H14,57±0,38a
24	B8,76±0,17c	EF13,08±0,35b	F13,98±0,51b	G17,85±0,36a
32	B8,76±0,17d	DE14,87±0,40c	DE19,58±0,32b	DE25,92±0,46a
40	B8,76±0,17d	B18,78±1,01c	C22,88±0,65b	BC29,93±0,97a

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey (p≤0,05).

Após 6 meses de armazenamento, observa-se aumento (p≤0,05) da acidez lipídica em todas as condições de armazenamento estudadas, independentes da coloração do pericarpo, sendo os maiores aumentos verificados na temperatura de 40°C. Para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho, esse aumento foi respectivamente de 25,77, 17,93 e 21,17mg de NaOH.g^{-1}.

Resultados semelhantes foram encontrados por Park et al. (2012) no armazenamento de grãos de arroz de pericarpo pardo, com 16,50% de umidade, na temperatura de 40°C, após 4 meses. Da mesma forma, Chen et al. (2015),

verificaram aumento de ácidos graxos livres em grãos de arroz Japônico, armazenados durante 18 meses.

O aumento da acidez lipídica é atribuído à hidrólise dos triacilgliceróis, pela ação de lipases (NAZ et al., 2004) presentes nos próprios grãos ou produzidas pela microflora associada (RAJARAMMANNA et al., 2010). A liberação de ácidos graxos livres, torna esses mais susceptíveis à oxidação pela ação do oxigênio endógeno e exógeno aos grãos, proporcionando um aumento de produtos primários e secundários de oxidação, como pode ser observado na tabela 24.

4.2.2 Produtos primários e secundários de oxidação lipídica e carotenoides

Na tabela 24 estão apresentados os resultados obtidos para o K_{232} do óleo obtido de grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho.

Tabela 24. Produtos primários (K_{232}) e secundários (K_{270}) de oxidação lipídica e carotenoides (mg de β-caroteno.100g^{-1} de óleo), do óleo obtido de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses.

Temperatura (°C)	K_{232}	K_{270}	Carotenoides totais
Pardo			
Inicial	4,89±0,07c*	2,29±0,07b	61,07±1,33a
16	5,48±0,32b	2,59±0,06ab	61,21±0,73a
24	5,72±0,04b	2,64±0,13ab	59,08±1,21ab
32	5,79±0,34ab	2,81±0,22a	57,57±0,97b
40	6,35±0,06a	2,92±0,17a	53,55±0,11c
Preto			
Inicial	5,63±0,21e	2,88±0,02c	68,29±1,56a
16	6,10±0,05d	2,86±0,00c	61,35±0,77bc
24	6,66±0,01c	3,00±0,01bc	63,15±1,31b
32	8,39±0,16b	3,28±0,06ab	60,18±0,41c
40	8,85±0,05a	3,42±0,27a	55,19±0,94d
Vermelho			
Inicial	3,96±0,04c	1,66±0,00b	43,35±0,63a
16	4,11±0,16bc	1,71±0,08ab	34,76±0,81b
24	4,32±0,08b	1,79±0,20ab	33,30±1,06b
32	5,15±0,05a	1,84±0,02ab	33,74±1,24b
40	5,36±0,15a	2,02±1,15a	26,26±0,43c

*Para grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras minúsculas na mesma coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

O K_{232} é um parâmetro importante no controle de qualidade de óleos e gorduras, pois determina a concentração de produtos primários de oxidação, como peróxidos e hidroperóxidos, enquanto que o K_{270} determina a concentração de

produtos secundários de oxidação (cetonas, álcoois e aldeídos), que surgem pela degradação dos produtos primários (CLODOVEO et al., 2007; RODRIGUES et al., 2012).

Observa-se que durante o armazenamento dos grãos de arroz, houve aumento dos produtos primários de oxidação, de acordo com o aumento da temperatura de armazenamento, sendo que para os grãos com pericarpo pardo, o K_{232} passou de 4,89 (inicial), para 6,35 aos 6 meses, na temperatura de 40°C. Para os grãos com pericarpo preto, o K_{232} passou de 5,63 (inicial), para 8,85 aos 6 meses na temperatura de 40°C e para os grãos com pericarpo vermelho, o K_{232} passou de 3,96 (inicial), para 5,36 aos 6 meses na temperatura de 40°C.

De acordo com o aumento dos produtos primários de oxidação (K_{232}), esses foram sendo degradados para formar os produtos secundários de oxidação (K_{270}), conforme pode se observar na tabela 24, onde as mesmas condições de armazenamento que acarretaram em uma maior formação de K_{232}, também foram as que geraram uma maior concentração de K_{270}.

Durante o armazenamento de grãos de arroz, na temperatura de 25°C, Sirisoontaralak e Noomhorm (2007) verificaram aumento ($p \leq 0,05$) do índice de TBA com 4 meses de armazenamento. O aumento do índice de TBA, ocorre pelo aumento da concentração de malonaldeído que é resultante da decomposição de hidroperóxidos gerados a partir da degradação dos ácidos graxos insaturados.

A degradação da fração lipídica ocorre primeiramente com a liberação de ácidos graxos, aumentando a acidez, esses ácidos graxos livres, sofrem ação do oxigênio e produzem os produtos primários e secundários de oxidação, causando alterações de sabor e odor aos óleos vegetais (RODRIGUES et al., 2012).

O teor de carotenoides do óleo de arroz, no início do armazenamento, foi de 61,07, 68,29 e 43,35mg de β-caroteno.$100g^{-1}$ de óleo, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho (Tabela 24). As diferentes concentrações de carotenoides encontradas entre as diferentes colorações de pericarpo se devem as características do cultivar, condições climáticas e de cultivo (OOMAH et al., 2010).

Após 6 meses de armazenamento, houve redução significativa ($p \leq 0,05$) do teor de carotenoides, com redução de 12,31, 19,18 e 39,42%, respectivamente nos grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho armazenamento na temperatura de 40°C.

Os principais fatores que levam a degradação de carotenoides, são os mesmos que levam a degradação do óleo, pois à medida que ocorre a oxidação lipídica, os carotenoides começam a se degradar para impedir a degradação do óleo, consequentemente reduzindo seu conteúdo (JIA et al., 2007).

4.2.3 Tocoferóis

Os resultados obtidos para o teor de tocoferóis, total e individuais, do óleo obtido de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 25. No início do armazenamento os grãos apresentaram um conteúdo de Y-tocoferol de 0,25, 0,26 e 0,30mg.100g^{-1} de óleo, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. O teor de δ-tocoferol foi de 7,22, 4,15 e 10,06mg.100g^{-1} de óleo, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho e o teor de α-tocoferol foi de 18,25, 37,48 e 8,89mg.100g^{-1} de óleo, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho.

Em estudo realizado por Yoshida, Tomiyama e Mizushina (2010) foram encontrados valores de 10,50 e 2,28mg.100g^{-1} de óleo, de Y-tocoferol na caracterização de uma cultivar de arroz preto e outra de arroz vermelho, respectivamente. Para o δ-tocoferol foram encontrados 5,50 e 1,85mg.100g^{-1} de óleo respectivamente nos grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho, e para o α-tocoferol foram encontrados 19,6 e 46,4mg.100g^{-1} de óleo, respectivamente nos grãos com pericarpo preto e vermelho. As diferenças entre as concentrações de cada tocoferol observadas nesse estudo e os citados na literatura se devem principalmente a cultivar e as condições de cultivo (AGUILAR-GARCIA et al., 2007).

Após 6 meses de armazenamento, houve redução do Y-tocoferol de 16,00 e 15,38%, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo e preto, armazenados na temperatura de 40°C, sendo que para os grãos com pericarpo vermelho, não são observadas alterações ($p \leq 0,05$) com o tempo e a temperatura de armazenamento. Para o δ-tocoferol, houve redução de 10,60 e 20,17%, respectivamente para os grãos com pericarpo preto e vermelho, armazenados na temperatura de 40°C, sendo que para os grãos com pericarpo pardo não são observadas alterações ($p \leq 0,05$) com o tempo e a temperatura de armazenamento. Já para o α-tocoferol, houve redução de 16,65, 17,82 e 47,13%, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho armazenados a 40°C. Reduções no conteúdo de γ- e δ-

tocoferol em óleo foi relatado por Ziegler et al. (2016) no armazenamento de grãos de soja com 12, 15 e 18% de umidade, na temperatura da 32°C.

Tabela 25. Tocoferóis (mg.100g^{-1} de óleo) presentes no óleo obtido de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses.

Temperatura (°C)	Y (gama)	δ (delta)	α (alfa)	Totais
Pardo				
Inicial	0,25±0,00a	7,22±0,24a	18,25±0,36a	25,72±0,62a
16	0,22±0,00ab	7,17±0,17a	17,98±0,64a	25,38±0,47a
24	0,22±0,00b	6,97±0,05a	16,20±0,21b	23,40±0,27b
32	0,21±0,00b	6,97±0,00a	16,18±0,11b	23,37±0,10b
40	0,21±0,00b	6,80±0,00a	15,21±0,01b	22,22±0,04b
Preto				
Inicial	0,26±0,01a	4,15±0,07a	37,48±0,27a	41,89±0,19a
16	0,25±0,00a	4,05±0,05a	36,90±0,07a	41,21±0,12ab
24	0,25±0,00ab	4,05±0,12a	35,07±0,74b	39,37±0,87bc
32	0,23±0,00bc	3,96±0,00ab	34,21±0,14b	38,40±0,15c
40	0,22±0,00c	3,71±0,01b	30,80±0,49c	34,74±0,51d
Vermelho				
Inicial	0,30±0,00a	10,06±0,09a	8,89±0,64a	19,26±0,75a
16	0,30±0,00a	9,75±0,62a	8,36±0,45a	18,42±1,07a
24	0,30±0,02a	8,71±0,17ab	6,60±0,29b	15,61±0,11b
32	0,28±0,02a	8,67±0,34ab	6,41±0,17b	15,37±0,17bc
40	0,27±0,00a	8,03±0,49b	4,70±0,09c	13,01±0,41c

*Para grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras minúsculas na mesma coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Após 6 meses de armazenamento a 40°C houve redução ($p \leq 0,05$) no teor de γ-, δ- e α-tocoferol, independendemente da coloração do pericarpo dos grãos. As únicas exceções foram o γ-tocoferol do óleo extraído de grãos com pericarpo vermelho e o δ-tocoferol do óleo extraído de grãos com pericarpo pardo que não apresentaram alterações ($p \leq 0,05$) em função do tempo e da temperatura de armazenamento. As reduções referidas acima representaram 13,60, 17,06 e 32,45% de redução no conteúdo de tocoferóis totais, respectivamente, no óleo obtido de grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho armazenados a 40°C.

A redução no conteúdo de tocoferóis se deve a capacidade desses compostos de eliminar radicais livres formados pelas reações de oxidação dos lipídios, dessa forma, quanto maior o grau de oxidação dos lipídios, maior é a utilização de tocoferóis na tentativa de inibir a oxidação, ocorrendo a redução na sua concentração (ROSSI et al., 2007).

4.2.4 γ-Orizanois

Os resultados obtidos para o teor de γ-orizanois presentes no óleo obtido de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, estão apresentados na tabela 26. No início do armazenamento, o teor de γ-orizanol foi de 11,17, 18,48 e 7,92mg.g^{-1} de óleo, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Esses resultados estão de acordo com o encontrado por Pestana-Bauer et al. (2012), que encontraram 12,40mg.g^{-1} de γ-orizanol no óleo obtido de farelo de arroz pardo. Variações no conteúdo de γ-orizanol em função da coloração do pericarpo foram relatadas por Laokuldilok et al. (2011), que encontraram uma concentração mais elevada de γ-orizanol no farelo de arroz preto (4057µg.g^{-1} de farelo), comparado com o farelo de arroz pardo (3681µg.g^{-1} de farelo), que por sua vez foi maior que o conteúdo encontrado no farelo de arroz vermelho (1859µg.g^{-1} de farelo), de acordo com nosso estudo.

Tabela 26. γ-Orizanois presentes no óleo obtido de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses.

Temperatura (°C)	γ-Orizanol (mg/g de óleo)
Pardo	
Inicial	11,27±0,27a*
16	11,32±0,15a
24	11,43±0,14a
32	10,37±0,01b
40	8,79±0,32c
Preto	
Inicial	18,48±0,13a
16	18,33±0,03a
24	18,27±0,58a
32	18,48±0,13a
40	18,24±0,49a
Vermelho	
Inicial	7,92±0,09a
16	7,47±0,65ab
24	7,31±0,07ab
32	6,96±0,00ab
40	6,31±0,29b

*Para grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras minúsculas na mesma coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Após 6 meses de armazenamento a 40°C o conteúdo de γ-orizanol apresentou redução de 22,00 e 20,32%, respectivamente para os óleos obtidos de

grãos com pericarpo pardo e vermelho, no entanto, o conteúdo de γ-orizanol não apresentou alterações ($p \leq 0,05$) no óleo obtido de grãos com pericarpo preto, em função do tempo e da temperatura de armazenamento.

A redução do conteúdo de γ-orizanol no óleo obtido de grãos com pericarpo pardo e vermelho é resultado da capacidade antioxidante desse composto (Pereira-Caro et al., 2013) de inibir a degradação lipídica, transcorrendo assim, a degradação de γ-orizanol.

4.2.5 Perfil de ácidos graxos

Os resultados obtidos para o perfil de ácidos graxos, com maior representação no óleo obtido de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, estão apresentados na tabela 27. O perfil de ácidos graxos apresentado nesse estudo apresenta similaridade com os estudos de Thammapat et al. (2016) e Monks et al. (2013).

Após 6 meses de armazenamento o óleo obtido de grãos com pericarpo pardo, armazenados a 40°C, mostraram uma redução ($p \leq 0,05$) no C18:3 (ácido linolênico) e um aumento ($p \leq 0,05$) de C16:0 (ácido palmítico), sem alterações significativas ($p \leq 0,05$) nos demais ácidos graxos. Para os óleos obtidos de grãos com pericarpo preto e vermelho não foram observadas alterações ($p \leq 0,05$) em função do tempo e da temperatura de armazenamento.

Reduções no percentual de C18:3 também foram relatadas por Lee e Choo (2012) em óleo obtido de grãos de soja preta armazenados por 24 meses á temperatura ambiente. Morelló et al. (2004) relatam que o longo tempo de armazenamento associado à temperatura elevada de armazenamento (40°C) favorece a degradação dos ácidos graxos poli-insaturados, resultando no aumento de ácidos graxos monossaturados ou saturados. Esse comportamento foi comprovado em estudos realizados por Ziegler et al. (2016) no armazenamento de grãos de soja em diferentes condições.

Tabela 27. Perfil de ácidos graxos do óleo obtido de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses.

Temperatura (°C)	Perfil de ácidos graxos (%)				
	C14:0	C16:0	C18:1	C18:2	C18:3
Pardo					
Inicial	0,27±0,01a*	17,27±0,33b	41,48±0,67a	39,02±0,71a	2,89±0,02a
16	0,27±0,02a	17,32±0,32b	40,83±0,12a	39,74±0,29a	2,34±0,01b
24	0,30±0,02a	17,55±0,34b	40,45±0,67a	39,91±0,28a	2,29±0,05b
32	0,31±0,01a	18,16±0,25ab	40,73±0,59a	39,45±0,64a	2,19±0,07bc
40	0,32±0,02a	19,17±0,16a	40,30±0,04a	39,93±0,04a	2,10±0,03c
Preto					
Inicial	0,26±0,00a	16,46±0,35a	40,30±0,37a	41,39±0,01a	1,58±0,02a
16	0,25±0,01a	16,52±0,39a	40,58±0,37a	41,32±0,06a	1,55±0,04a
24	0,25±0,01a	16,39±0,59a	40,06±0,11a	41,70±0,62a	1,58±0,08a
32	0,26±0,01a	16,86±0,83a	39,90±0,20a	41,39±0,55a	1,57±0,05a
40	0,27±0,01a	16,77±0,59a	40,17±0,13a	40,98±0,25a	1,50±0,05a
Vermelho					
Inicial	0,33±0,01a	19,83±0,87a	40,49±0,52a	37,40±0,25a	2,07±0,07a
16	0,32±0,01a	19,88±0,37a	40,44±0,21a	37,44±0,45a	2,08±0,04a
24	0,33±0,01a	20,24±0,01a	39,73±0,71a	37,59±0,83a	2,07±0,01a
32	0,33±0,01a	20,05±0,66a	40,46±0,46a	37,09±0,21a	2,06±0,00a
40	0,33±0,01a	20,33±0,18a	40,07±0,11a	37,22±0,07a	2,03±0,00a

*Para grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras minúsculas na mesma coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

4.3 Perfis qualitativo e quantitativo de metabolitos

4.3.1 Fenólicos solúveis totais

Os resultados obtidos para o conteúdo de fenólicos solúveis totais de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 28. No início do armazenamento os grãos apresentaram 0,77, 23,13 e 13,75mg de ácido gálico.g^{-1} de compostos fenólicos, respectivamente nos grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho.

Tabela 28. Fenólicos solúveis totais (mg de ácido gálico.g^{-1}) dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	C0,77±0,07c*	F0,78±0,06c	C5,46±0,40a	D4,36±0,27b
24	C0,77±0,07c	F1,16±0,14c	C5,34±0,17a	D4,78±0,56b
32	C0,77±0,07c	E3,45± 0,69b	C4,73±0,15a	D4,40±0,21a
40	C0,77±0,07c	D4,94± 0,56a	C4,52±0,35a	D3,94±0,20b
Preto				
16	A23,13±0,93a	A22,32±0,93a	A22,40±1,27a	A22,85±0,69a
24	A23,13±0,93a	A22,29±0,88a	A22,06±1,31a	A22,13±1,65a
32	A23,13±0,93a	A22,94±0,65a	A22,13±1,40a	A23,03±1,03a
40	A23,13±0,93a	A22,33±0,75a	A22,27±0,86a	A22,78±0,49a
Vermelho				
16	B13,75±0,58b	B14,83±0,99a	B14,55±0,41ab	B14,64±0,40ab
24	B13,75±0,58a	BC14,39±0,28a	B14,14±0,72a	B13,96±0,95a
32	B13,75±0,58a	CB13,88±0,61a	B14,58±0,88a	B14,51±1,02a
40	B13,75±0,58a	C13,51±0,46a	B13,89±1,05a	C11,30±0,65b

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Sabendo que os compostos do metabolismo secundário das plantas apresentam variações em função do cultivar, das condições climáticas e de cultivo, a literatura apresenta estudos com diferentes concentrações de compostos fenólicos em arroz. Yu et al. (2015) encontraram concentrações de 0,40 a 0,58mg de ácido gálico.g^{-1} de fenóis solúveis, na caracterização de 15 cultivares de arroz com pericarpo pardo e também valores de 3,44 a 5,33mg de ácido gálico.g^{-1} de fenóis solúveis na caracterização de 5 cultivares de arroz com pericarpo vermelho. Paiva et al. (2014) encontraram concentrações de 13,68 e 12,85mg de ácido gálico.g^{-1} de fenóis solúveis, respectivamente em arroz com pericarpo preto e vermelho.

Durante o armazenamento dos grãos com pericarpo pardo, observa-se um incremento ($p \leq 0,05$) de fenólicos solúveis principalmente aos 4 meses de

armazenamento, em relação ao início, independente da temperatura de armazenamento, com uma leve redução aos 6 meses, quando comparado aos quatro meses. Os grãos com pericarpo preto não apresentaram alterações ($p \leq 0,05$) ao longo do tempo de armazenamento, independente da temperatura. Nos grãos com pericarpo vermelho, observa-se redução ($p \leq 0,05$), apenas na temperatura de 40°C, em relação ao início do armazenamento.

Em estudo realizado por Zhou et al. (2014) foi verificado redução no conteúdo de compostos fenólicos no armazenamento de grãos de arroz de pericarpo preto, após 6 meses na temperatura de 37°C, sendo essa redução atribuída à degradação térmica e a participação destes compostos em reações oxidativas.

Por outro lado, o aumento de fenólicos solúveis, observado nos grãos com pericarpo pardo, pode ser atribuído à hidrólise de compostos fenólicos insolúveis, conforme apresentado na tabela 31, no entanto, a redução de fenólicos insolúveis não é proporcional ao aumento verificado nos compostos fenólicos solúveis. Outra hipótese para o aumento de fenólicos solúveis é uma possível contaminação fúngica nesses grãos, que proporcionam a síntese de fenólicos como compostos de defesa, ou ainda, a produção de fenólicos pode ser pela síntese dos próprios fungos aderidos (QIN, JIN e DONG, 2010).

Nos grãos com pericarpo preto e vermelho, não se observa esse aumento de fenólicos solúveis. Esses grãos apresentam elevado número de compostos bioativos e, dentre essa grande variedade de compostos, provavelmente alguns apresentem atividade antifúngica (LIU, 2007), o que proporcionou que os fenólicos solúveis apresentassem mínimas alterações.

Analisando o total de compostos fenólicos (solúveis + insolúveis), no início do armazenamento, os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho apresentam, respectivamente 4,85, 27,46 e 18,87 mg de ácido gálico.g^{-1}. Para os grãos com pericarpo pardo, 15,88% dos compostos fenólicos estão na fração solúvel, enquanto que 84,12% estão na fração insolúvel. Para os grãos com pericarpo preto, 84,23% estão na fração solúvel e 15,77% estão na fração insolúvel e para os grãos com pericarpo vermelho, 72,87% estão na fração solúvel e 27,13% estão na fração insolúvel.

Alguns estudos com frações de compostos solúveis e insolúveis em arroz foram realizados. Zhou et al. (2014) encontraram 43,38% de fenólicos solúveis e 56,62% de fenólicos insolúveis em arroz com pericarpo pardo, sendo que em arroz

com pericarpo preto foi encontrado 65,81% de fenólicos solúveis e 34,19% de fenólicos insolúveis. Paiva et al. (2014) encontraram 86,30% de fenólicos solúveis e 13,70% de fenólicos insolúveis em grãos de arroz com pericarpo preto, sendo que para grãos com pericarpo vermelho foram encontrados 87,23% de fenólicos solúveis e 12,77% de fenólicos insolúveis. Dessa forma, verifica-se que os resultados disponíveis na literatura apresentam similaridade com os encontrados nesse estudo.

4.3.2 Atividade antioxidante dos fenólicos solúveis (ABTS*)

Os resultados obtidos para a atividade antioxidante (ABTS*) dos fenólicos solúveis de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 29.

Tabela 29. Atividade antioxidante pelo radical ABTS* (mg de trolox.g^{-1}), da fração solúvel, dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	C0,35±0,02c*	D0,42±0,03b	C0,46±0,02b	D0,56±0,06a
24	C0,35±0,02c	D0,44±0,03b	C0,49±0,05b	D0,63±0,04a
32	C0,35±0,02c	D0,44±0,04b	C0,58±0,05a	D0,57±0,02a
40	C0,35±0,02c	D0,42±0,05b	C0,59±0,03a	D0,47±0,03b
Preto				
16	A3,97±0,14a	ABC3,59±0,41a	A3,78±0,22a	AB3,88±0,20a
24	A3,97±0,14a	AB3,82±0,25a	A3,88±0,44a	A3,95±0,20a
32	A3,97±0,14a	A3,92±0,37a	A3,81±0,40a	A3,96±0,28a
40	A3,97±0,14a	AB3,88±0,33a	A3,91±0,45a	AB3,95±0,30a
Vermelho				
16	B3,60±0,26a	ABC3,62±0,20a	A3,60±0,42a	B3,48±0,51a
24	B3,60±0,26a	ABC3,65±0,30a	B2,14±0,20b	C1,75±0,15b
32	B3,60±0,26a	BC3,36±0,41a	B1,98±0,20b	C1,49±0,19c
40	B3,60±0,26a	C3,24±0,38ª	B1,92±0,42b	D0,79±0,31c

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

No início do armazenamento os grãos apresentaram 0,35, 3,97 e 3,60mg de trolox.g^{-1} de atividade antioxidante (ABTS*), respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Durante o armazenamento dos grãos com pericarpo pardo, observa-se que as maiores atividades antioxidantes (ABTS*) estão presentes nos grãos armazenados por 4 e 6 meses, independente da temperatura. Para os grãos com pericarpo preto não se observa alterações ($p \leq 0,05$) em função do tempo e da temperatura de armazenamento. Já para os grãos com pericarpo

vermelho, houve uma redução (p≤0,05) da atividade antioxidante (ABTS*) nos grãos armazenados por 6 meses nas temperaturas de 24, 32 e 40°C.

Observa-se que, no geral, o comportamento da atividade antioxidante (ABTS*) é similar ao comportamento dos fenólicos solúveis totais, em função das condições de armazenamento. Esse comportamento era esperado, pois a atividade antioxidante responde diretamente ao conteúdo de compostos fenólicos (TYUG et al., 2010; ZHANG et al., 2012; DAJANTA et al., 2013).

4.3.3 Atividade antioxidante dos fenólicos solúveis (DPPH*)

Os resultados obtidos para a atividade antioxidante (DPPH*) dos fenólicos solúveis de grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 30.

Tabela 30. Atividade antioxidante pelo radical DPPH* (mg de trolox.g^{-1}), da fração solúvel, dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	C11,34±0,36c	C16,54±0,70a	C15,23±0,66b	D14,69±0,11bc
24	C11,34±0,36a	D14,46±0,31a	C15,06±1,02a	D15,14±0,22a
32	C11,34±0,36b	CD14,80±0,72ab	C15,21±0,61a	D15,02±0,33b
40	C11,34±0,36a	CD14,95±0,83a	C15,26±1,97a	D14,61±0,52a
Preto				
16	A60,62±1,02a	A60,98±0,44a	A61,45±1,34a	A61,64±2,22a
24	A60,62±1,02a	A60,38±0,73a	A61,89±0,68a	A60,40±0,62a
32	A60,62±1,02a	A62,05±1,27a	A62,56±1,80a	A61,60±2,52a
40	A60,62±1,02a	A61,75±1,14a	A61,01±1,24a	A61,06±0,91a
Vermelho				
16	B47,79±1,51a	B47,85±1,40a	B49,77±1,58a	B49,93±1,20a
24	B47,79±1,51a	B47,57±1,36a	B48,38±1,36a	C46,68±1,02a
32	B47,79±1,51a	B48,00±1,69a	B48,87±1,44a	BC48,92±1,33a
40	B47,79±1,51a	B48,59±1,41a	B48,59±1,41a	BC47,64±2,36a

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey (p≤0,05).

No início do armazenamento os grãos apresentaram 11,34, 60,62 e 47,49mg de trolox.g^{-1} de atividade antioxidantes (DPPH*), respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. As diferenças observadas para a atividade

antioxidante (DPPH*) é resultado das diferentes concentrações de fenólicos solúveis totais (Tabela 28), assim como observado por Yu et al. (2015) e Paiva et al. (2014).

Durante o armazenamento dos grãos com pericarpo pardo observa-se que as maiores atividades antioxidantes (DPPH*) ocorrem nos grãos armazenados com 4 e 6 meses, o que representa comportamento similar com as maiores concentrações de fenólicos solúveis totais observados na tabela 28. Nos grãos com pericarpo preto e vermelho não são observadas alterações ($p \leq 0,05$) em função do tempo e da temperatura de armazenamento.

4.3.4 Fenólicos insolúveis totais

Os resultados obtidos para o conteúdo de fenólicos insolúveis totais de grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 31. No início do armazenamento os grãos apresentaram 4,08, 4,33 e 5,21mg de ácido gálico.g^{-1} de fenólicos insolúveis, respectivamente para os grãos com pericarpo, pardo preto e vermelho. Yu et al. (2015) encontraram concentrações de fenólicos insolúveis que variaram de 0,50 a 0,74mg de ácido gálico.g^{-1}, na caracterização de 15 cultivares de arroz de pericarpo pardo e também encontraram concentrações de que variaram de 0,61 a 0,81mg de ácido gálico.g^{-1}, na caracterização de 5 cultivares de arroz com pericarpo vermelho. Paiva et al. (2014) encontraram 2,17 e 1,88mg de ácido gálico.g^{-1} de fenólicos insolúveis, em grãos de arroz com pericarpo preto e vermelho, respectivamente.

Aos 6 meses de armazenamento dos grãos com pericarpo pardo, houve redução ($p \leq 0,05$) no conteúdo de fenólicos insolúveis, independente da temperatura de armazenamento. A redução dos fenólicos insolúveis totais, pode ter contribuído para o aumento de fenólicos solúveis, conforme observado na tabela 28. Nos grãos com pericarpo preto e vermelho, não são observadas alterações ($p \leq 0,05$) no conteúdo de fenólicos insolúveis em função do tempo e da temperatura de armazenamento.

Zhou et al. (2014) verificaram redução de fenólicos insolúveis durante o armazenamento de grãos de arroz de pericarpo claro e de pericarpo escuro, durante o armazenamento por 6 meses, na temperatura de 37°C. A redução de fenólicos insolúveis durante o armazenamento é atribuído à liberação desses compostos por via enzimática.

Tabela 31. Fenólicos insolúveis totais (mg de ácido gálico.g^{-1}) dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	B4,08±0,28a	C3,31±0,18b	C3,35±0,15b	F3,43±0,26b
24	B4,08±0,28a	C3,23±0,22b	C3,21±0,31b	F3,37±0,22b
32	B4,08±0,28a	C3,48±0,16b	C3,31±0,26b	F3,49±0,17b
40	B4,08±0,28a	C3,18±0,21b	C3,04±0,21b	F2,91±0,27b
Preto				
16	B4,33±0,36a	B4,33±0,25a	B4,53±0,26a	CDE4,54±0,30a
24	B4,33±0,36a	B4,33±0,19a	B4,44±0,19a	E4,49±0,23a
32	B4,33±0,36a	B4,36±0,12a	B4,46±0,22a	BCDE4,56±0,34a
40	B4,33±0,36a	B4,29±0,26a	B4,37±0,48a	DE4,51±0,43a
Vermelho				
16	A5,21±0,14a	A5,20±0,30a	A5,20±0,41a	AB5,22±0,29a
24	A5,21±0,14a	A5,28±0,23a	A5,29±0,29a	A5,26±0,62a
32	A5,21±0,14a	A5,26±0,31a	A5,26±0,25a	ABC5,20±0,28a
40	A5,21±0,14a	A5,25±0,14a	A5,29±0,36a	ABCD5,16±0,36a

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

4.3.5 Atividade antioxidante dos fenólicos insolúveis (ABTS*)

Os resultados obtidos para a atividade antioxidante (ABTS*) dos fenólicos insolúveis de grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 32. No início do armazenamento os grãos apresentaram 0,63, 0,69 e 0,86mg de trolox.g^{-1} de atividade antioxidante ABTS*, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho.

Pode se observar que as maiores atividades antioxidantes, são verificadas nos mesmos tratamentos onde se encontra as maiores concentrações de fenólicos insolúveis, tanto no início, como ao longo do período de armazenamento, conforme já era esperado.

Tabela 32. Atividade antioxidante pelo radical ABTS* (mg de trolox.g^{-1}), da fração insolúvel, dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	B0,63±0,01a	BCDE0,64±0,06a	BC0,65±0,03a	CD0,65±0,02a
24	B0,63±0,01a	CDE0,61±0,09a	BC0,64±0,04a	D0,64±0,05a
32	B0,63±0,01a	DE0,60±0,02ab	D0,56±0,02bc	E0,53±0,03c
40	B0,63±0,01a	E0,57±0,03b	CD0,58±0,01b	E0,51±0,04c
Preto				
16	B0,69±0,04a	BCD0,67±0,03a	B0,71±0,01a	C0,71±0,01a
24	B0,69±0,04a	BC0,68±0,02a	B0,66±0,02a	CD0,70±0,02a
32	B0,69±0,04a	B0,70±0,01a	B0,71±0,04a	CD0,68±0,01a
40	B0,69±0,04a	BCD0,66±0,01a	B0,68±0,01a	CD0,67±0,01a
Vermelho				
16	A0,86±0,06a	A0,84±0,06a	A0,88±0,02a	A0,88±0,01a
24	A0,86±0,06a	A0,87±0,03a	A0,87±0,10a	A0,88±0,02a
32	A0,86±0,06a	A0,88±0,01a	A0,87±0,02a	B0,78±0,05b
40	A0,86±0,06a	A0,84±0,03a	A0,87±0,03a	B0,79±0,04b

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey (p≤0,05).

4.3.6 Atividade antioxidante dos fenólicos insolúveis (DPPH*)

Os resultados obtidos para a atividade antioxidante (DPPH*) dos fenólicos insolúveis de grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 33. No início do armazenamento os grãos apresentaram 8,52, 10,94 e 12,05 mg de trolox.g^{-1} de atividade antioxidante (DPPH*), respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho.

Após 6 meses de armazenamento, apenas os grãos com pericarpo pardo, armazenados na temperatura de 40°C, apresentaram redução (p≤0,05), sendo que para os todas as outras condições de armazenamento, a atividade antioxidante (DPPH*) não apresentou alterações (p≤0,05) em função da cor do pericarpo, do tempo e da temperatura de armazenamento.

Em estudo com armazenamento de arroz Zhou et al. (2014) verificaram redução da atividade antioxidante após 6 meses de armazenamento de arroz com pericarpo claro e com pericarpo escuro armazenados na temperatura de 37°C. Essa redução foi verificada tanto na fração solúvel quanto insolúvel, e esse comportamento atribuído à redução dos compostos fenólicos ao longo do tempo de armazenamento.

Tabela 33. Atividade antioxidante pelo radical DPPH* (mg de trolox.g^{-1}), da fração insolúvel, dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	C8,52±0,21a	C8,41±0,09a	C8,68±0,13a	FG8,42±0,22a
24	C8,52±0,21a	C8,48±0,14a	C8,69±0,22a	F8,64±0,20a
32	C8,52±0,21a	C8,30±0,29a	C8,37±0,11a	FG8,47±0,25a
40	C8,52±0,21a	C8,28±0,33a	C8,19±0,35a	G7,51±0,23b
Preto				
16	B10,94±0,55a	B10,70±0,48a	B10,95±0,50a	BCDE10,92±0,25a
24	B10,94±0,55a	B10,63±0,54a	B11,03±0,34a	CDE10,91±0,53a
32	B10,94±0,55a	B10,73±0,19a	B11,04±0,17a	DE10,80±0,94a
40	B10,94±0,55a	B10,85±0,43a	B10,97±0,49a	E10,32±0,76a
Vermelho				
16	A12,05±0,16a	A11,99±0,31a	A12,05±0,57a	A11,96±0,10a
24	A12,05±0,16a	A11,97±0,51a	A11,93±0,26a	AB11,89±0,46a
32	A12,05±0,16a	A11,98±0,74a	A11,92±0,72a	ABCD11,72±0,53a
40	A12,05±0,16a	A12,08±0,79a	A11,91±0,30a	ABC11,82±0,58a

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey (p≤0,05).

4.3.7 Ácidos fenólicos e flavonoides individuais

Os fenólicos individuais quantificados na fração solúvel, no início e após seis meses de armazenamento, estão apresentados na tabela 34. No início do armazenamento, observou-se uma concentração de 0,10µg.g^{-1} de ácido p-cumárico nos grãos com pericarpo pardo, não sendo quantificados nos grãos com pericarpo vermelho e preto. Após seis meses de armazenamento, houve aumento (p≤0,05) de ácido p-cumárico, principalmente na temperatura de 40°C para os grãos com pericarpo pardo e também para os grãos com pericarpo preto e vermelho, que passaram a apresentar esse composto.

No início do armazenamento, o ácido ferúlico apresentou 9,56, 1,67 e 3,82µg.g^{-1}, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho, com aumento (p≤0,05) após seis meses de armazenamento, principalmente na temperatura de 40°C, independente da coloração do pericarpo.

O ácido cafeico foi quantificado apenas nos grãos com pericarpo pardo, apresentando 0,22µg.g^{-1}, no início do armazenamento, com aumento significativo (p≤0,05) após seis meses nas temperaturas de 32 e 40°C.

A quercetina foi quantificada apenas no arroz preto, apresentando 4,62µg.g^{-1}, no início do armazenamento, com redução ($p \leq 0,05$) após seis meses de armazenamento nas temperaturas de 16, 24 e 32°C, mantendo se inalterado ($p \leq 0,05$) na temperatura de 40°C.

A catequina foi quantificada apenas no arroz vermelho, apresentando 3,03µg.g^{-1}, no início do armazenamento, com aumento ($p \leq 0,05$) nas temperaturas de 16 e 32°C e com redução ($p \leq 0,05$) após seis meses de armazenamento na temperatura de 40°C.

O aumento de alguns ácidos fenólicos durante o armazenamento, verificados em nosso estudo, provavelmente se explica pelos mesmos motivos que levaram ao aumento de fenólicos solúveis, verificado na tabela 28.

Tabela 34. Ácidos fenólicos e flavonoides individuais (µg.g^{-1}) quantificados na fração solúvel dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses.

Temperatura (°C)	p-Cumárico	Ferúlico	Cafeico	Quercetina	Catequina
Pardo					
Inicial	0,10±0,02f*	9,56±0,86b	0,22±0,00c	nd	nd
16	0,27±0,01de	8,09±0,54bc	0,20±0,00d	nd	nd
24	0,67±0,04c	9,07±0,66b	0,21±0,00d	nd	nd
32	0,77±0,05bc	17,44±0,20a	0,39±0,00b	nd	nd
40	1,07±0,05a	18,12±0,81a	0,42±0,00a	nd	nd
Preto					
Inicial	nd	1,67±0,18fg	nd	4,62±0,07a	nd
16	nd	1,58±0,09g	nd	3,26±0,07b	nd
24	0,06±0,02f	3,32±0,27ef	nd	2,59±0,13c	nd
32	0,36±0,00d	3,83±0,26e	nd	3,21±0,11b	nd
40	1,03±0,03a	6,27±0,30d	nd	4,51±0,01a	nd
Vermelho					
Inicial	nd	3,82±0,29e	nd	nd	3,03±0,06c
16	nd	3,48±0,03e	nd	nd	4,64±0,00a
24	0,17±0,01ef	3,49±0,11e	nd	nd	2,82±0,06c
32	0,34±0,05d	4,57±0,15e	nd	nd	3,54±0,19b
40	0,87±0,07b	6,97±0,10cd	nd	nd	2,30±0,23d

*Para grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras minúsculas na mesma coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).
nd – não detectado

Os compostos fenólicos individuais quantificados na fração insolúvel estão apresentados na tabela 35. No início do armazenamento observou-se uma concentração de 51,50, 35,16 e 65,39µg.g^{-1} de ácido p-cumárico, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho, com redução ($p \leq 0,05$) após seis meses, principalmente na temperatura de 40°C para os grãos com pericarpo pardo e vermelho.

Tabela 35. Ácidos fenólicos e flavonoides individuais (µg.g^{-1}) quantificados na fração insolúvel dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses.

Temperatura (°C)	p-Coumárico	Ferúlico	Quercetina
Pardo			
Inicial	51,50±0,35e*	225,15±0,46b	nd
16	53,08±0,00de	237,79±0,04a	nd
24	52,72±0,19e	220,55±0,33bc	nd
32	54,42±0,90d	226,23±2,08b	nd
40	46,15±0,26f	212,30±1,10cd	nd
Preto			
Inicial	35,16±0,46h	179,74±4,32f	1,62±0,02a
16	39,03±0,21g	207,24±4,65d	1,17±0,02b
24	35,56±0,08h	181,74±3,87ef	0,89±0,02c
32	35,52±0,19h	182,89±0,91ef	1,12±0,03b
40	34,64±0,41h	179,56±0,07f	1,65±0,00a
Vermelho			
Inicial	65,39±0,37a	217,54±2,51bc	nd
16	63,25±0,19b	206,91±0,32d	nd
24	66,20±0,35a	204,89±1,77d	nd
32	61,80±0,42b	207,77±1,18d	nd
40	56,31±0,66c	188,65±0,28e	nd

*Para grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras minúsculas na mesma coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).
nd – não detectado

No início do armazenamento, o ácido ferúlico apresentou uma concentração de 225,15, 179,74 e 217,54µg.g^{-1}, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho, com redução ($p \leq 0,05$) após seis meses, principalmente na temperatura de 40°C, para os grãos com pericarpo pardo e vermelho. A quercetina foi quantificada apenas no arroz preto, apresentando 1,62µg.g^{-1}, no início do armazenamento, com redução ($p \leq 0,05$) após seis meses nas temperaturas de 16, 24 e 32°C, mantendo se inalterada ($p \leq 0,05$) na temperatura de 40°C. A redução desses compostos provavelmente se deva a ação enzimática, nas camadas de aleurona, durante o armazenamento que proporcionaram a liberação desses compostos,

contribuindo para o aumento dos compostos fenólicos solúveis, conforme verificado na tabela 28.

A maioria dos ácidos fenólicos em cereais apresenta-se ligada com mono ou polissacarídeos (GARCIA-SALAS et al., 2010), estando presente principalmente na fração insolúvel (ZHOU et al., 2004), conforme verificamos em nosso estudo. Yu et al. (2016) utilizaram a fração insolúvel para determinar os compostos fenólicos individuais e encontraram uma concentração de ácido p-cumárico entre 16,90 e 139,46µg.g^{-1} e de ácido ferúlico entre 155,64 e 271µg.g^{-1} em 20 cultivares de arroz, sendo 15 com pericarpo pardo e 5 com pericarpo vermelho. Zhang et al. (2015) verificaram uma concentração de ácido p-cumárico entre 6,57 e 28,51µg.g^{-1} e de ácido ferúlico de 26,09 e 215,21µg.g^{-1} em 7 cultivares de arroz preto.

Na fração solúvel foram detectados alguns compostos fenólicos, os quais não foram quantificados pois sua concentração está abaixo do limite de quantificação (Tabela 36). Para os grãos com pericarpo pardo foram identificados os ácidos hidroxibenzóico, vanílico e siringico no início e após seis meses de armazenamento. Para os grãos com pericarpo preto, foram identificados os flavonoides catequina e rutina e os ácidos fenólicos hidroxibenzóico, cafeico e vanilico, no início e após seis meses de armazenamento. Para os grãos com pericarpo vermelho, foi identificado o flavonoide kaempherol, no início e aos seis meses de armazenamento, e os ácidos hidroxibenzóico, cafeico, vanilico, siríngico e diferúlico.

Na fração insolúvel também foram identificados alguns compostos fenólicos, os quais não foram quantificados pois sua concentração está abaixo do limite de quantificação (Tabela 36). Para os grãos com pericarpo pardo o kaempferol foi identificado somente no início do armazenamento. Identificou-se também, para os grãos com pericarpo pardo, os ácidos hidroxibenzóico, cafeico, vanilico e siríngico no início e após seis meses de armazenamento, sendo que o ácido diferúlico foi identificado somente no início do armazenamento. Para os grãos com pericarpo preto foram identificados a catequina e os ácidos hidroxibenzóico, cafeico, vanilico, siríngico e diferúlico no início e após seis meses de armazenamento. Para os grãos com pericarpo vermelho identificou-se a catequina, apenas após seis meses de armazenamento e o kaempferol no início e após seis meses. Identificou-se também, para os grãos com pericarpo vermelho, os ácidos hidroxibenzóico, cafeico, vanilico, siríngico e diferúlico. Os fenólicos individuais encontrados nesse estudo estão de

acordo com o encontrado por Yu et al. (2016) em 15 cultivares de arroz pardo e 5 de arroz vermelho e com Zhang et al. (2015) em 7 cultivares de arroz preto.

Tabela 36. Compostos fenólicos identificados nas frações solúvel e insolúvel dos grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses.

TR [min]	Experimental m/z [M-H]-	Fórmula [M-H]-	Teórico m/z [M-H]-	Erro [ppm]	Identificação	Insolúvel*						Solúvel*					
						PI	PF	PRI	PRF	VI	VF	PI	PF	PRI	PRF	VI	VF
7,79	289,0715	C15H13O6	289,0718	0,8	Catequina[1]	-	-	+	+	-	+	-	-	+	+	+	+
8,11	137,0244	C7H5O3	137,0244	-0,1	Ác. hidroxibenzóico[1]	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8,47	179,0345	C9H7O4	179,0350	2,5	Ác. caféico[1]	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8,58	167,0347	C8H7O4	167,0350	1,9	Ác. vanílico[1]	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8,63	197,0451	C9H9O5	197,0455	2,3	Ác. siríngic[1]	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+
9,32	163,0395	C9H7O3	163,0401	3,3	Ác. p-coumárico[1]	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9,60	193,0508	C10H9O4	193,0506	-2	Ác. ferúlico[1]	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
10,14	385,0931	C20H17O8	385,0929	-0,7	Ác. diferúlico[2,3]	+	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
11,43	285,0390	C15H9O6	285,0405	5,3	Kaempferol[1]	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-
11,57	301,0706	C16H13O6	301,0718	3,7	Hesperetina[1]	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14,65	609,1465	C27H29O16	609,1461	-0,7	Rutina[1]	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-
16,85	301,0363	C15H9O7	301,0354	0,8	Quercetina[1]	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-

TR Tempo de Retenção; [1]padrão externo; [2]databases; [3]MS^n fragmentação; + detectado; - não detectado; *PI (Pardo Inicial); PF (Pardo Final); PRI (Preto Inicial); PRF (Preto Final); VI (Vermelho Inicial); VF (Vermelho Final)

4.3.8 Flavonoides

Os resultados obtidos para o conteúdo de flavonoides de grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 37. No início do armazenamento, os grãos apresentaram 0,33, 1,43 e 1,13mg de catequina.g^{-1} de flavonoides, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Esses resultados estão de acordo com o encontrado por Zhou et al. (2014) que encontraram 0,30 e 1,38mg de catequina.g^{-1} de flavonoides, respectivamente em grãos de arroz com pericarpo pardo e preto.

Tabela 37. Flavonoides totais (mg de catequina.g^{-1}) dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	C0,33±0,03b*	E0,28±0,02c	D0,56±0,02a	E0,31±0,02bc
24	C0,33±0,03b	E0,29±0,02b	DE0,52±0,07a	E0,33±0,03b
32	C0,33±0,03bc	E0,34± 0,06b	E0,43±0,03a	E0,27±0,02c
40	C0,33±0,03a	E0,28± 0,02ab	F0,27±0,07ab	E0,23±0,02b
Preto				
16	A1,43±0,07a	A1,43±0,05a	A1,48±0,05a	A1,41±0,07a
24	A1,43±0,07a	A1,51±0,06a	A1,45±0,06a	AB1,33±0,10a
32	A1,43±0,07a	A1,51±0,09a	AB1,39±0,04a	A1,43±0,07a
40	A1,43±0,07a	AB1,41±0,06a	AB1,41±0,06a	A1,37±0,14a
Vermelho				
16	B1,13±0,09b	C1,22±0,08ab	BC1,31±0,07a	BC1,23±0,09ab
24	B1,13±0,09b	BC1,31±0,07a	C1,20±0,05ab	D0,79±0,03c
32	B1,13±0,09c	C1,27±0,03b	AB1,37±0,04a	C1,13±0,04c
40	B1,13±0,09ab	D1,09±0,03b	C1,20±0,04a	D0,90±0,04c

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Durante o armazenamento dos grãos com pericarpo pardo, houve um aumento ($p \leq 0,05$) no conteúdo de flavonoides, principalmente aos 4 meses de armazenamento, apresentando conteúdo de 0,56, 0,52, e 0,43mg de catequina.g^{-1}, respectivamente nas temperaturas de 16, 24 e 32°C, sendo que a 40°C não houve diferença no conteúdo de flavonoides em relação ao início do armazenamento. Aos 6 meses de armazenamento, a concentração de flavonoides voltou a reduzir ($p \leq 0,05$), em relação aos quatro meses. Esse comportamento apresentado pelos flavonoides foi similar ao comportamento dos fenólicos solúveis totais. Para os grãos com pericarpo preto, não houve alteração ($p \leq 0,05$) no conteúdo de flavonoides, em

função do tempo e da temperatura de armazenamento. Já para os grãos com pericarpo vermelho, as maiores concentrações de flavonoides são encontradas aos 4 meses, com leve redução aos 6 meses.

Em estudo com armazenamento de grãos de pericarpo pardo e preto, Zhou et al. (2014) verificaram redução significativa de flavonoides aos 6 meses de armazenamento na temperatura 37°C. A redução desses compostos se deve a degradação destes pela ação da temperatura (PIGA, CARO, CORDA, 2003). Por outro lado, o incremento de flavonoides observados em algumas condições de armazenamento se deve aos mesmos motivos que levaram ao aumento de fenólicos solúveis, conforme observado na tabela 28, pois se sabe que os flavonoides são compostos de defesa e podem ser sintetizados pelos grãos em situações de stress fisiológico. Outra hipótese para o aumento de flavonoides, é a síntese pelos organismos fúngicos que podem estar aderidos aos grãos (QIN et al., 2010).

4.3.9 Antocianinas

Os resultados obtidos para o conteúdo de antocianinas totais de grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 38. No início do armazenamento, os grãos apresentaram 2178,17 e 13,79mg de cianidina 3-glicosideo.Kg^{-1} de antocianinas, respectivamente para os grãos com pericarpo preto e vermelho. Nos grãos com pericarpo pardo, as antocianinas não foram identificadas. Shao et al. (2014) também não encontraram antocianinas em grãos de arroz com pericarpo pardo.

Esses resultados estão de acordo com estudos de Paiva et al. (2014) que encontraram 2340,00 e 10,00mg de cianidina 3-glicosideo.Kg^{-1} de antocianinas, respectivamente em grãos com pericarpo preto e vermelho. Durante o período de armazenamento não houve alterações significativas ($p \leq 0,05$) no conteúdo de antocianinas, em função da cor do pericarpo e da temperatura de armazenamento. O que demonstra que as antocianinas foram estáveis nas condições de armazenamento testadas nesse estudo.

Tabela 38. Antocianinas (mg de cianidina 3-glicosideo.Kg^{-1}) dos grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, durante 6 meses.

Temperatura (°C)	Tempo de armazenamento (meses)			
	Inicial	2	4	6
Pardo				
16	nd	nd	nd	nd
24	nd	nd	nd	nd
32	nd	nd	nd	nd
40	nd	nd	nd	nd
Preto				
16	A2178,17±10,71a*	A2181,25±5,38a	A2185,93±7,16a	A2186,24±6,77a
24	A2178,17±10,72a	A2180,32±5,62a	A2186,24±6,77a	A2185,62±7,10a
32	A2178,17±10,73a	A2180,94±5,62a	A2187,80±5,17a	A2183,74±3,89a
40	A2178,17±10,74a	A2181,25±5,69a	A2187,18±6,58a	A2186,87±6,80a
Vermelho				
16	B13,79±0,61a	B13,86±0,23a	B13,20±1,31a	B13,72±0,43a
24	B13,79±0,62a	B13,44±0,41a	B12,92±0,81a	B12,92±0,22a
32	B13,79±0,63a	B13,68±1,27a	B13,55±0,43a	B13,71±0,27a
40	B13,79±0,64a	B13,89±0,53a	B13,73±0,06a	B13,63±0,16a

*Médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras maiúsculas na mesma coluna, e minúsculas na mesma linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).
nd – não detectado

4.3.10 Proantocianidinas

Os resultados obtidos para o conteúdo de proantocianidinas de grãos de arroz vermelho estão apresentados na figura 14. No início do armazenamento, os grãos com pericarpo vermelho, apresentaram um conteúdo de proantocianidinas totais de 99,12mg de catechina.$100g^{-1}$, sem alterações ($p \leq 0,05$) em função do tempo e da temperatura de armazenamento. Nos grãos com pericarpo pardo e preto não foi analisado o conteúdo de proantocianidinas pois o conteúdo esperado é irrisório. O conteúdo de proantocianidinas encontrado em nosso estudo está de acordo com o encontrado por Paiva et al. (2014) que encontraram 103mg catechin$100.g^{-1}$ em grãos de arroz com pericarpo vermelho.

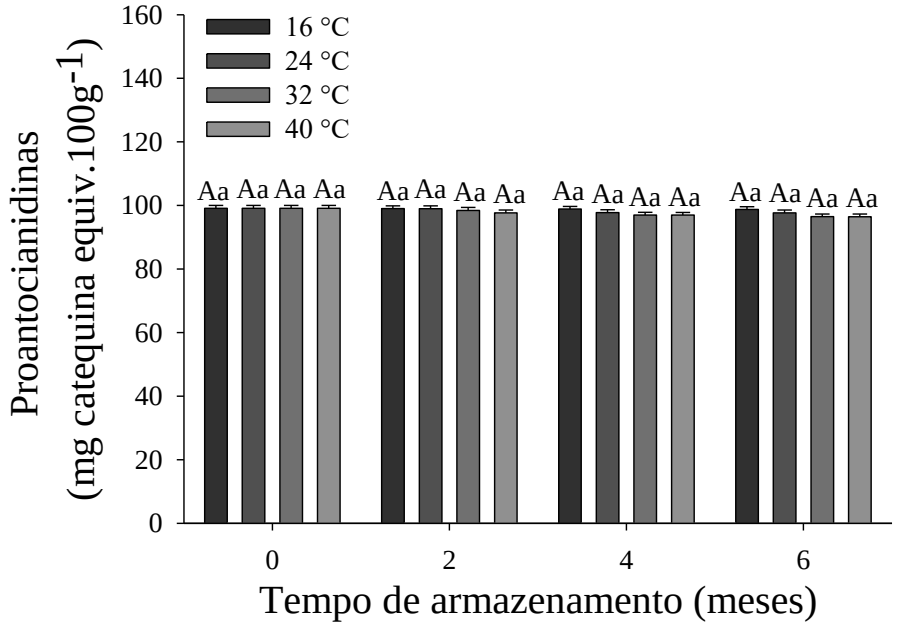


Figura 14. Proantocianidinas de grãos de arroz integral com pericarpo vermelho armazenados em quatro temperaturas por 6 meses. Médias aritméticas de três repetições ± desvio padrão seguidas por letras maiúsculas diferentes no mesmo tempo de armazenamento e por letras minúsculas diferentes durante o tempo, para cada temperatura de armazenamento, diferem entre si pelo teste de tukey ($p \leq 0,05$).

4.4 Propriedades do amido

4.4.1 Rendimento de extração, perfil colorimétrico e teor residual de proteínas

Na tabela 39 estão apresentados os resultados obtidos para o rendimento de extração, o perfil colorimétrico e o teor residual de proteínas do amido extraído de grãos de pericarpo pardo, preto e vermelho. Observa-se que no início do armazenamento dos grãos o rendimento de extração foi de 38,63, 33,79 e 28,50%, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Ressalte-se que na base de expressão foram utilizados os valores do arroz integral.

Os rendimentos de extração encontrados foram menores aos encontrados por Ashogbon e Akintayo (2012), que relatam rendimentos de extração que variaram de 45,70 a 65,00% em cinco cultivares de pericarpo pardo produzidas na Nigéria. Pantidol, Wang e Jane (2005) encontraram rendimentos de extração de 61,00 e 65,00%, respectivamente em duas cultivares de grãos de arroz de pericarpo pardo. Não registram, entretanto, se estão referidos valores de grão integral ou grão polido.

Após os 6 meses de armazenamento houve redução do rendimento de extração de 48,09, 27,55 e 38,63%, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados na temperatura de 40°C. Esses resultados estão de acordo com o encontrado por Pantitol, Wang e Jane (2005) que verificaram

redução do rendimento de extração de amido de grãos de arroz de pericarpo pardo armazenados na temperatura de 38°C, após 9 meses. Da mesma forma, Paraginski et al. (2014a) verificaram redução do rendimento de extração de amido de grãos de milho armazenados, com 14% de umidade, na temperatura de 35°C, após 12 meses.

A redução no rendimento de extração de amido com o aumento da temperatura e do tempo de armazenamento é atribuído à interação do amido com outros componentes dos grãos, como as proteínas, que dificultam a liberação do amido durante a extração (PANTITOL, WANG e JANE, 2005). Além disso, a redução no rendimento de extração pode ser atribuída ao consumo desse carboidrato durante o tempo de armazenamento, para manter as necessidades energéticas do grão.

De acordo com Juliano et al. (1981) os grãos de arroz são classificados quanto ao teor de amilose em: muito baixo (5-12%), baixo (13-20%), médio (21-25%) e alto (25-33%). Dessa forma, o amido isolado dos grãos de arroz com pericarpo pardo foi classificado como baixo, por apresentarem 14,7% de amilose. O amido dos grãos com pericarpo preto foi classificado como muito baixo, por apresentarem 9,55% de amilose e o amido dos grãos com pericarpo vermelho foram classificados como médio, por apresentarem 23,3% de amilose, no início do armazenamento (Tabela 39). Variações no conteúdo de amilose foram relatadas por Sompong et al. (2011), que observaram uma variação no conteúdo de amilose de 7,4 a 42% em 10 variedades de grãos de arroz com pericarpo vermelho e uma variação de 8,9% a 25,4% em 3 variedades de grãos de arroz com pericarpo preto. Segundo esses autores, as variações no conteúdo de amilose são resultado de fatores genéticos, condições ambientais e práticas de cultivo das plantas.

Após 6 meses de armazenamento a 16°C não são observadas alterações ($p \leq 0,05$) no conteúdo de amilose, independente da coloração do pericarpo. O conteúdo de amilose do amido isolado de grãos armazenados em temperaturas superiores a 24°C apresentaram redução ($p \leq 0,05$), em relação ao início do armazenamento. No armazenamento a 40°C a redução no conteúdo de amilose foi, respectivamente de 29,9, 36,6 e 24,7% para o amido isolado de grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Reduções no conteúdo de amilose foram reportadas por Patindol et al. (2005) no amido isolado de grãos de arroz com pericarpo pardo, armazenado com 12,5% de umidade, por 9 meses a 38°C. Essas reduções são

atribuídas pela degradação das cadeias de amilose, durante o armazenamento, por ação de enzimas amilolíticas.

Em relação ao perfil colorimétrico, observa-se uma redução ($p \leq 0,05$) do valor L*, aumento ($p \leq 0,05$) do valor a* e do valor b*, para os grãos armazenados por 6 meses, na temperatura de 40°C, independente da coloração do pericarpo dos grãos de arroz (Tabela 39). Esses resultados indicam que o amido reduziu a luminosidade (valor L*), e adquiriu características de coloração avermelhada (valor a*) e amarelada (valor b*). O teor residual de proteínas no amido aumentou ($p \leq 0,05$) com o tempo de armazenamento, principalmente na temperatura de 40°C (Tabela 39). Não foram quantificados teores residuais de lipídios nos amidos extraídos, devido ao fato de a amostra utilizada para a extração de amido já ser desengordurada.

Tabela 39. Rendimento de extração (%), conteúdo de amilose (%), perfil colorimétrico e teor residual de proteínas (%) do amido extraído de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses.

Temperatura (°C)	Rendimento extração	Amilose	Perfil colorimétrico			Proteínas
			L*	a*	b*	
Pardo						
Inicial	38,63±1,49a**	14,70±0,80a	100,28±0,03a	0,08±0,03a	0,64±0,04c	0,58±0,01c
16	38,77±0,41a	14,00±0,90a	100,27±0,06a	0,05±0,02a	0,63±0,05c	0,57±0,02c
24	39,19±2,38a	11,20±0,80b	100,15±0,22a	0,15±0,02b	0,67±0,05c	0,56±0,01c
32	28,30±2,01b	10,70±0,70b	100,20±0,05a	0,22±0,02c	1,14±0,08b	0,71±0,02b
40	20,05±1,71c	10,30±0,70b	98,89±0,09b	0,32±0,02d	2,37±0,06c	1,24±0,04a
Preto						
Inicial	33,79±1,82a	9,50±0,70a	95,88±0,55a	0,80±0,04d	1,11±0,06e	0,17±0,03c
16	33,03±1,12a	9,10±0,90ab	95,77±0,09a	0,88±0,03c	1,31±0,05d	0,22±0,03c
24	33,83±1,70a	7,50±0,90bc	95,50±0,25a	0,91±0,06c	1,47±0,08c	0,25±0,01c
32	25,79±1,83b	6,20±0,60c	94,62±0,22b	1,18±0,06b	2,14±0,08b	0,39±0,02b
40	24,48±0,96b	6,00±0,50c	90,13±0,39c	1,97±0,07a	4,03±0,09a	1,23±0,07a
Vermelho						
Inicial	28,50±1,36a	23,30±1,10a	99,28±0,13a	0,12±0,04cd	1,44±0,08d	0,55±0,02c
16	28,39±0,49a	23,00±1,20a	99,19±0,14a	0,14±0,04c	1,56±0,12cd	0,56±0,02c
24	29,52±1,07a	20,40±0,50b	99,20±0,10a	0,05±0,03d	1,21±0,07c	0,55±0,06c
32	19,92±1,15b	17,10±0,50c	97,84±0,12b	0,37±0,04b	2,36±0,12b	0,77±0,01b
40	17,49±0,44b	17,60±0,60c	93,58±0,34c	1,34±0,09a	4,63±0,19a	1,60±0,04a

**Para grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras minúsculas na mesma coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Durante o armazenamento de grãos de milho, Paraginski et al. (2014a) verificaram aumento no valor b*, redução do valor L* e aumento do teor residual de proteína do amido extraído de grãos de milho armazenados com 14% de umidade, na temperatura de 35°C, após 12 meses.

Essas alterações verificadas no perfil colorimétrico são atribuídas ao fortalecimento das ligações dissulfídicas entre proteínas e dessas com o amido, o que proporciona um maior teor residual de proteínas, que por sua vez, proporciona diretas alterações no perfil colorimétrico (SODHI et al., 2003).

4.4.2 Poder de inchamento e solubilidade

Na tabela 40 estão apresentados os resultados obtidos para o poder de inchamento e a solubilidade do amido extraído de grãos de pericarpo pardo, preto e vermelho. No início do armazenamento, o amido apresentou 14,3, 16,2 e 14,5g.g^{-1} de poder de inchamento, e 13,2, 9,1 e 17,9% de solubilidade, respectivamente para o amido extraído dos grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho.

Tabela 40. Poder de inchamento (g.g^{-1}) e Solubilidade (%) do amido extraído de grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses.

Temperatura (°C)	Poder de inchamento (g.g^{-1})	Solubilidade (%)
Pardo		
Inicial	14,30±0,28a	13,21±0,28a
16	14,38±0,03a	12,96±0,32a
24	14,27±0,36a	12,49±0,48a
32	14,36±0,19a	12,45±0,48a
40	14,13±0,08a	12,20±0,59a
Preto		
Inicial	16,19±0,79a	9,13±0,07a
16	14,95±0,27b	8,50±0,64ab
24	15,02±0,07b	8,46±0,26ab
32	14,64±0,22b	7,77±0,28b
40	14,68±0,29b	7,69±0,31b
Vermelho		
Inicial	14,47±0,32a	17,92±0,66a
16	14,39±0,36a	17,21±0,44ab
24	14,25±0,04ab	16,45±0,65b
32	13,70±0,16bc	14,63±0,14c
40	13,42±0,06c	14,63±0,40c

*Para grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras minúsculas na mesma coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Após os 6 meses de armazenamento, houve redução ($p \leq 0,05$) do poder de inchamento e da solubilidade do amido, principalmente no armazenamento a 40°C, para os grãos com pericarpo preto e vermelho, sendo que para os grãos com pericarpo pardo, não houve alteração ($p \leq 0,05$) no poder de inchamento e na solubilidade do amido.

A redução no poder de inchamento é explicada, segundo Debet e Gidley (2006), pelo maior teor residual de proteínas aderidas aos grânulos de amido que causam restrições no poder de inchamento do amido no momento da gelatinização. Haros, Tobala e Suarez (2003) e Altay e Gunasekaran (2006), descrevem que as proteínas que permanecem no amido podem reduzir a entrada de água para dentro dos grânulos durante a gelatinização, o que limita as interações entre a água e os componentes, aumentando a temperatura de gelatinização (Tabela 41) e diminuindo a capacidade de lixiviação da amilose (solubilidade).

4.4.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os resultados obtidos para as propriedades térmicas (DSC) do amido obtido de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 41. Observa-se que aos 6 meses de armazenamento dos grãos, houve um leve aumento da temperatura inicial de pico, temperatura de pico e temperatura final de pico do amido obtido de grãos armazenados na temperatura de 40°C, independente da coloração do pericarpo, em relação ao início do armazenamento.

Resultados semelhantes, com aumento da temperatura inicial, de pico e final de gelatinização foram observados por Bandeira et al. (2015) no amido obtido de grãos de sorgo secos na temperatura de 85°C e armazenados por 6 meses.

Esses resultados são condizentes com a redução da solubilidade e do inchamento do amido. Os fatores que levam a esse comportamento, são descritos por Haros, Tubaraz e Suarez (2003) e Altay e Gunasekaran (2006), que atribuem ao maior residual de proteínas, que por sua vez impede a absorção de água pelo amido, aumentando a temperatura inicial, de pico e final do amido, pois a temperatura de desnaturação proteica é maior que a temperatura de gelatinização do amido.

Tabela 41. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) do amido extraído de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses.

Temperatura (°C)	Temperaturas de gelatinização (ºC)			ΔT (°C)	ΔH (J/g)
	T_o (ºC)	T_p (ºC)	T_f (ºC)		
Integral					
Inicial	59,29	64,97	70,80	11,51	9,02
16	60,05	65,52	71,04	10,99	7,11
24	59,84	65,43	70,66	10,82	6,16
32	60,27	65,55	70,27	10,00	5,40
40	60,11	65,56	71,80	11,69	6,96
Preto					
Inicial	58,04	63,78	69,42	11,38	7,46
16	57,57	63,59	69,49	11,92	6,97
24	58,00	63,49	68,96	10,96	6,97
32	58,08	64,78	70,26	12,18	7,35
40	59,16	64,97	70,93	11,77	6,91
Vermelho					
Inicial	66,49	71,74	76,44	9,95	7,37
16	66,57	71,21	76,41	9,84	6,63
24	66,94	71,43	76,52	9,58	6,68
32	67,12	71,78	76,93	9,81	5,94
40	68,21	72,91	77,67	9,46	6,51

T*o*= temperatura inicial de pico, T*p*= temperatura de pico máximo, T*f*= temperatura final do pico, ΔT= diferença entre temperatura inicial e temperatura final, ΔH= entalpia de gelatinização.

Observa-se também uma redução da entalpia de gelatinização do amido, aos 6 meses de armazenamento, quando comparado ao início do armazenamento, nos grãos armazenados na temperatura de 40°C, independente da coloração do pericarpo. Resultados semelhantes foram encontrados por Bandeira et al. (2015) em amido obtido de grãos de sorgo, secos na temperatura de 85°C e armazenados durante 6 meses. A redução da entalpia com o aumento do tempo de armazenamento se deve a quebra ou hidrólise das cadeias longas de amilopectina, o que torna a gelatinização mais fácil, necessitando de uma menor quantidade de energia.

4.4.4 Propriedades de pasta

Os resultados obtidos para as propriedades viscoamilográficas (RVA) do amido obtido de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho estão apresentados na tabela 42. No início do armazenamento, o amido obtido dos grãos de pericarpo pardo, preto e vermelho apresentaram, respectivamente 79,9, 82,3 e 78,4°C de temperatura de pasta, sendo que após 6 meses de armazenamento,

observa-se uma redução para 72,25°C, para os grãos com pericarpo pardo, armazenados na temperatura de 40°C. Para os grãos com pericarpo preto e vermelho, não houve alteração ($p \leq 0,05$) na temperatura de pasta em função do tempo e da temperatura de armazenamento.

Durante o armazenamento de grãos de milho, por doze meses, Paraginski et al. (2014a) verificaram aumento ($p \leq 0,05$) da temperatura de pasta do amido extraído de grãos armazenados com 14% de umidade, na temperatura de 35°C. Por outro lado, Bandeira et al. (2015) não verificaram alterações ($p \leq 0,05$) na temperatura de pasta do amido extraído de grãos de sorgo, secos nas temperaturas de 45, 65 e 85°C, armazenados por 6 meses.

Provavelmente a redução da temperatura de pasta, verificado no amido obtido dos grãos pardo, é resultado de alterações na região cristalina, pela degradação de cadeias longas de amilopectina, o que facilitou a formação da pasta em menor temperatura.

Em relação ao pico de viscosidade, observa-se uma redução de 14 e 25 RVU, respectivamente para o amido obtido de grãos com pericarpo pardo e preto, armazenado na temperatura de 40°C, em relação ao início do armazenamento (Tabela 42). Para o amido obtido de grãos com pericarpo vermelho, não são observadas alterações ($p \leq 0,05$) no pico de viscosidade, em função do tempo e da temperatura de armazenamento.

Redução no pico de viscosidade também foi observada por Paraginski et al. (2014a), no amido obtido de grãos de milho armazenados com 14% de umidade, na temperatura de 40°C, após doze meses. Resultados semelhantes também foram observados por Bandeira et al. (2015).

A redução do pico de viscosidade se deve a redução da capacidade de os grânulos de amido absorver água antes do seu colapso físico (SINGH et al., 2003), resultado de alterações na estrutura cristalina, conforme relatado anteriormente.

Em relação ao Breakdown, observa-se redução de 16,08 RVU para o amido obtido de grãos de arroz com pericarpo vermelho, armazenados por 6 meses, na temperatura de 40°C (Tabela 42). Já para os grãos com pericarpo pardo e preto, não houve alteração ($p \leq 0,05$) do Breakdown, em função do tempo e da temperatura de armazenamento.

Resultados semelhantes também foram observados por Paraginski et al. (2014a) e Bandeira et al. (2015), que trabalharam com o armazenamento de grãos

de milho e sorgo, em diferentes condições, respectivamente. A redução do Breakdown é resultado da resistência, dos grânulos de amido, ao colapso durante o aquecimento da pasta, associado a uma leve diminuição do pico de viscosidade, observado nessas mesmas condições.

De acordo com Noomhorm, Kongseree e Pintanapong (1997), a redução do Breakdown, após o armazenamento dos grãos pode ser resultado de uma complexação de proteínas (residual) com amilose que reforça as interações e, consequentemente, aumenta a estabilidade dos grânulos durante o aquecimento e agitação mecânica.

A viscosidade final do amido reduziu 20,6, 34,2 e 34,5 RVU, respectivamente para o amido obtido de grãos de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados por 6 meses na temperatura de 40°C (Tabela 42). Patindol, Wang e Jane (2005) verificaram redução da viscosidade final do amido obtido de grãos de arroz de duas cultivares, armazenados com 12,5% de umidade, na temperatura de 38°C, após 9 meses. Paraginski et al. (2014a) também verificaram redução da viscosidade final de amido, obtido de grãos de milho armazenados por 12 meses a 35°C.

A redução da viscosidade final é atribuída a interações entre amido e proteína residual, que reduzem a fragilidade dos grânulos de amido dilatados, obtendo um menor inchamento dos grânulos, como pode ser observado pela redução do poder de inchamento do amido, nessas mesmas condições (Tabela 40), o que proporciona uma menor viscosidade final da pasta.

A retrogradação (Setback) do amido reduziu 8,1 e 35,1 RVU, respectivamente para os grãos de pericarpo pardo e vermelho, armazenados por 6 meses, na temperatura de 40°C, em relação ao início do armazenamento. Para o amido obtido de grãos com pericarpo preto, não são observadas alterações ($p \leq 0,05$) na retrogradação em função do tempo e da temperatura de armazenamento.

Resultados semelhantes foram observados por Bandeira et al. (2015) em amido extraído de grãos de sorgo, secos em diferentes temperaturas e armazenados por 6 meses. A redução da retrogradação é resultado da interação entre alguns aminoácidos e a estrutura de amido, que dificulta a reaproximação das cadeias de amilose, consequentemente reduzindo a retrogradação.

Tabela 42. Propriedades viscoamilográficas (RVA) do amido extraído de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses.

Temperatura (°C)	Temperatura de pasta (°C)	Pico de viscosidade (RVU)	Breakdown (RVU)	Viscosidade final (RVU)	Setback (RVU)
Pardo					
Inicial	79,95±1,20a*	223,58±1,06a	32,42±2,12a	265,09±1,88a	77,42±2,00a
16	79,92±0,03a	226,25±0,82a	32,80±1,23a	268,59±2,94a	78,29±1,11a
24	79,92±1,16a	223,29±3,47a	33,25±0,59a	267,58±3,88a	77,54±1,00a
32	76,65±0,07b	225,61±1,20a	34,98±1,20a	263,13±2,29a	74,63±0,63ab
40	72,25±0,49c	209,46±2,65b	34,29±1,00a	244,50±3,77b	69,33±2,12b
Preto					
Inicial	82,32±1,23a	243,04±2,06a	44,63±4,17a	328,00±1,52a	129,59±4,71a
16	83,72±0,81a	238,50±1,17a	40,21±0,05a	324,04±1,35a	131,25±4,83a
24	83,10±1,06a	241,75±0,70a	40,38±4,06a	327,21±2,41a	128,34±3,65a
32	85,62±0,10a	234,46±4,65a	47,64±1,21a	313,42±6,71a	129,50±2,00a
40	83,52±0,60a	217,67±4,59b	48,63±4,66a	293,83±4,36b	124,80±4,41a
Vermelho					
Inicial	78,40±0,07a	168,46±3,83a	34,29±0,05a	222,50±3,29a	88,33±0,47a
16	77,90±0,56a	162,30±8,30a	31,50±2,00ab	216,62±9,12a	85,83±1,18a
24	77,42±0,03a	170,54±2,17a	35,96±3,12a	221,00±4,83a	82,75±1,88a
32	78,30±2,19a	170,46±3,47a	25,46±0,17bc	218,87±4,17a	73,87±0,53a
40	77,47±0,03a	153,42±3,30a	18,21±2,41c	188,41±2,35b	53,21±8,07b

*Para grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, médias aritméticas simples de três repetições ± desvio padrão, seguidas por diferentes letras minúsculas na mesma coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

4.4.5 Difração de raio-X

Na figura 15 são apresentados os gráficos de difração de Raios-X do amido obtidos de grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho. Os padrões de raios-X demonstram uma estrutura cristalina do tipo A, definida pelos picos em 15, 17, 18, 20 e 23°. Amido extraído de arroz também foi definido como tipo A em estudo realizado por Klein et al. (2013).

No início do armazenamento os grãos apresentaram 25, 26 e 28% de cristalinidade, respectivamente para os grãos com pericarpo pardo, preto e vermelho. Esses resultados apresentam similaridade com o encontrado por Paragisnki et al. (2014c) que encontraram 25% de cristalinidade em amido obtido de grãos de pericarpo pardo.

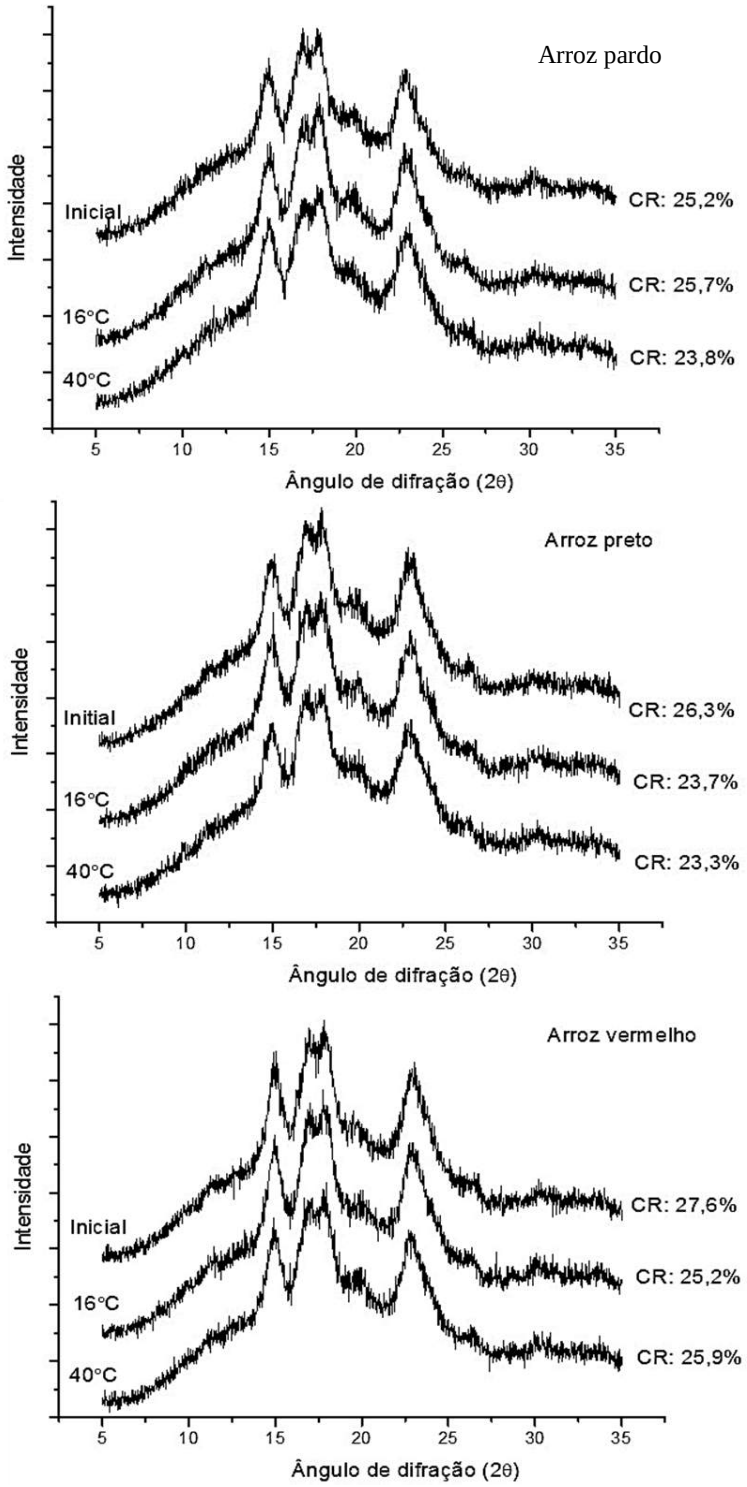


Figura 15. Difração de raios-X do amido extraído de grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses.

Aos 6 meses de armazenamento houve redução da cristalinidade, principalmente quando armazenados na temperatura de 40°C, independente da coloração do pericarpo. Redução da cristalinidade relativa do amido também foi

encontrada por Paraginski et al. (2014a) no armazenamento de grãos de milho, com 14% de umidade, na temperatura de 40°C, por 12 meses.

A redução na área cristalina pode estar associada a maior facilidade de gelatinização e redução na energia necessária para completa dissociação (KAUR, SINGH, 2007), conforme observado nos resultados das propriedades térmicas (Tabela 41).

4.4.6 Morfologia dos grânulos

Na figura 16 está apresentada a morfologia dos grânulos de amido obtido de grãos de arroz com pericarpo pardo, preto e vermelho.

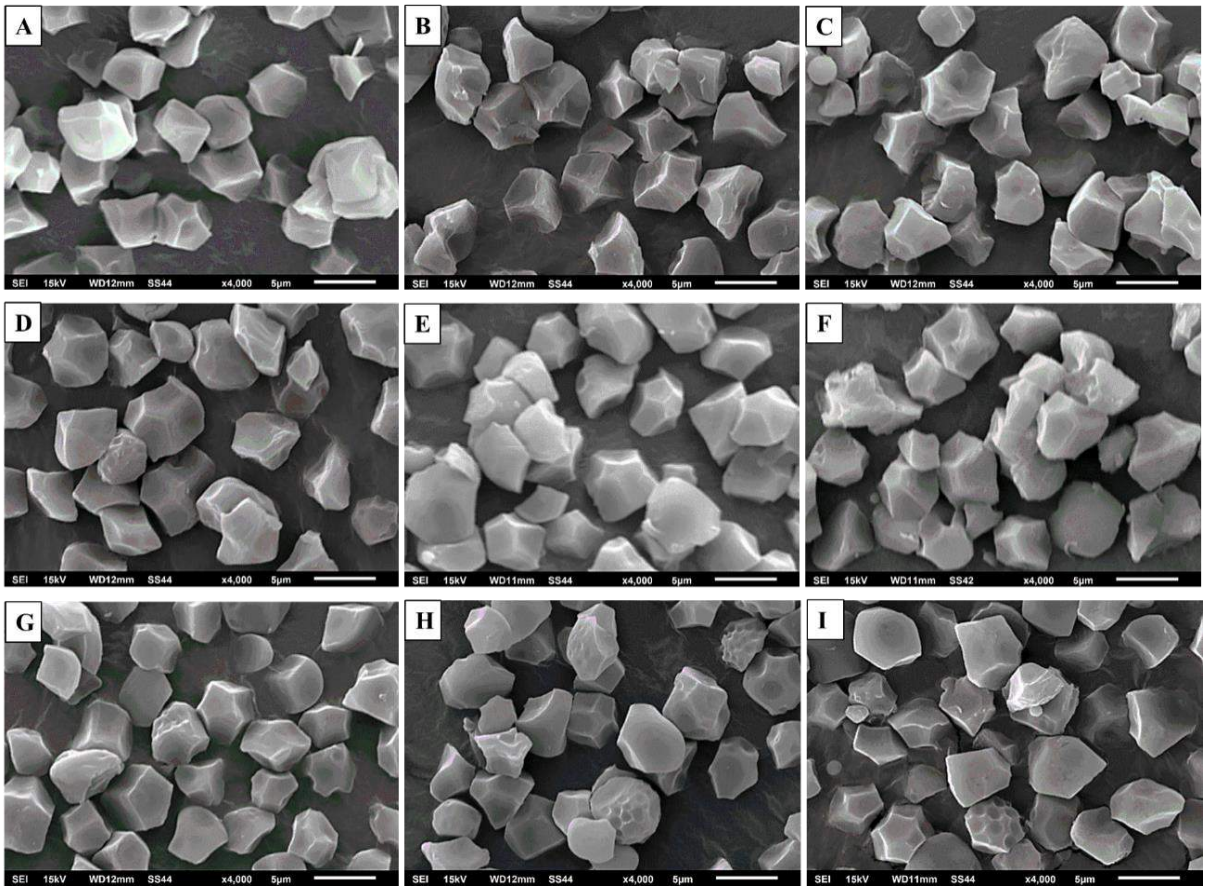


Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do amido extraído de grãos de arroz de pericarpo pardo, preto e vermelho, armazenados em quatro temperaturas, no início e após 6 meses. Onde: pardo inicial (A), pardo 6 meses a 16°C (B), pardo 6 meses a 40°C (C) preto inicial (D), preto 6 meses a 16°C (E), preto 6 meses a 40°C (F), vermelho inicial (G), vermelho 6 meses a 16°C (H), vermelho 6 meses a 40°C (I).

Pode se observar que os grânulos de amido apresentam forma poliédrica, sem diferenças marcantes em função da coloração do pericarpo dos grãos de onde

foi extraído. A forma poliédrica dos grânulos de amido de arroz também foi identificada por Colussi et al. (2015). Após 6 meses de armazenamento, principalmente na temperatura de 40°C, podem ser verificadas pequenas alterações na superfície dos grânulos (Figura 16C, F e I), os quais apresentaram algumas deformações, que não eram identificadas no início do armazenamento. Essas deformações podem ser resultado de ação enzimática ao longo do tempo de armazenamento.

5 Considerações Gerais

O armazenamento de grãos de arroz integral, com pericarpo pardo, preto e vermelho, por 6 meses, na faixa de 32 a 40°C, proporcionaram os maiores incrementos de grãos amarelos, temperatura de pasta, condutividade elétrica, com redução da solubilidade proteica e do pH dos grãos, sendo que nos grãos com pericarpo pardo e preto, houve alteração da tipificação nessas condições. Grãos de arroz integral com pericarpo pardo apresentaram aumento do tempo de cocção, enquanto que os grãos com pericarpo preto apresentaram redução, após seis meses de armazenamento, na temperatura de 40°C

Grãos com pericarpo pardo, armazenados na temperatura de 40°C apresentaram aumento nos rendimentos gravimétrico e volumétrico e os grãos com pericarpo vermelho apresentaram aumento no rendimento volumétrico em relação ao início do armazenamento. Na análise sensorial, os parâmetros de firmeza, sabor, aceitação e intenção de compra, apresentaram as melhores avaliações nos grãos com pericarpo pardo e vermelho, armazenados a 24°C.

O conteúdo de γ-orizanol foi estável no armazenamento para grãos de arroz com pericarpo preto, no entanto, para grãos com pericarpo pardo e vermelho houve redução do γ-orizanol no armazenamento na temperatura de 40°C. A oxidação do óleo foi mais elevada nos grãos armazenados entre 32 e 40°C, com as maiores reduções de carotenoides e tocoferóis, independentemente da coloração do pericarpo. Grãos de arroz com pericarpo pardo, armazenados por 6 meses na faixa de 32 a 40°C apresentaram aumento de compostos fenólicos solúveis, com redução de fenólicos insolúveis.

O armazenamento de arroz integral (pardo, preto e vermelho) na faixa de 32 a 40°C, por 6 meses, apresentou as maiores reduções no rendimento de extração, no

conteúdo de amilose, na cristalinidade, no pico de viscosidade e na entalpia, com perda das características nativas de cor do amido.

No geral, temperaturas de armazenamento na faixa de 16°C preservam o comportamento de cocção, os parâmetros de avaliação de interesse nutricional e industrial dos grãos, do óleo e do amido de arroz.

6 Conclusões

6.1. Pelo menos até 6 meses de armazenamento, de arroz integral, aumentos do tempo e de temperatura provocam intensificação em parâmetros de qualidade como incidência de grãos amarelos, temperatura de pasta, condutividade elétrica, com redução da solubilidade proteica e acidez dos grãos.

6.2. Reduções na temperatura de armazenamento de arroz integral evitam que ocorram aumento do tempo de cocção em grãos de pericarpo pardo e vermelho, porém aumentos da temperatura e do tempo de armazenamento diminuem o tempo de cocção em grãos com pericarpo preto.

6.3. Resfriamento no armazenamento de arroz integral por pelos seis meses preserva parâmetros de cocção e atributos sensoriais, independentemente da colocação do pericarpo dos grãos, sem alterar as propriedades do amido.

6.4. Armazenamento por pelo menos seis meses não afeta o conteúdo de γ-orizanol de grãos de arroz integral de pericarpo preto, independentemente da temperatura, mas reduzem o conteúdo de γ-orizanol acima de 24°C.

6.5. Reduções na temperatura de armazenamento de arroz integral inibem a produção de produtos primários e secundários de oxidação lipídica e, evitam a redução de carotenoides e tocoferóis.

6.6. Aumentos da temperatura da armazenamento de arroz integral de pericarpo pardo, já seis meses, provocam aumentos de compostos fenólicos solúveis e reduções dos insolúveis.

7 Referências Bibliográficas

AACC - American Association of Cereal Chemists. **Approved methods of the AACC** (10th ed.). Method, p.46-13. St. Paul, MN, 2000.

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

ACOSTA-ESTRADA, B. A.; GUTIÉRREZ-URIBE, J. A; SERNA-SALDIVAR, S. O. Bound phenolics in foods, a review. **Food Chemistry**. v.152, p.46-55, 2014.

ADDIS, P. B. Occurrence of lipid oxidation products in foods. **Food Chemical Toxicology**. v.24, p.1021-1030, 1986.

ADOM, K. K.; LIU, R. H. Antioxidant activity of grains. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.50, n.21, p.6182-6187, 2002.

AGUIAR, R. W. S.; BRITO, D. R.; OOTANI, M. A.; FIDELIS, R. R.; PELUZIO, J. N. Efeito do dióxido do carbono, temperatura e armazenamento sobre sementes de soja e micoflora associada. **Revista Ciência Agronômica**, v.43, n.3, p.554-560, 2012.

AGUILAR-GARCIA, C.; GAVINO, G.; BARAGANO-MOSQUEDA, M.; HEVIA, P.; GAVINO, V. Correlation of tocopherol, tocotrienol, Y-oryzanol and total polyphenol content in rice bran with different antioxidant capacity assays. **Food Chemistry**, v.102, p.1228–1232, 2007.

ALTAY, F.; GUNASEKARAN, S. Influence of drying temperature, water content, and heating rate on gelatinization of corn starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.54, n.12, p.4235–4245, 2006.

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

AOCS - American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices,** (5th ed.). Champaign, Il, USA: AOCS Press, 2009

ARNS, B.; PARAGINSKI, R. T.; BARTZ, J.; SCHIAVON, R. A.; ELIAS, M. C.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. The effects of heat-moisture treatment of rice grains before parboiling on viscosity profile and physicochemical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v.49, n.1. p.1939–1945, 2014.

ASAE - American Society of Agricultural Engineers. Moisture measurement unground grain and seeds. In: Standards, 2000.St. **Joseph: ASAE**, p. 563, 2000.

ASHOGBON, A. O.; AKINTAYO, T. E. Isolation, composition, morphological and pasting properties of starches from rice cultivars grown in Nigeria. **Starch/Starke**. v.64, p.181-187, 2012.

BANDEIRA, D.; SCHELLIN, W.; PETRARCA, I.; ZAVAREZE, R.; ELIAS, M. C. Structural and technological characteristics of starch isolated from sorghum as a function of drying temperature and storage time. **Carbohydrate Polymers**. v. 133, p.46–51, 2015.

BAO, J. S.; SUN, M.; ZHU, L. H.; CORKE, H. Analysis of quantitative trait loci for some starch properties of rice (*Oryza sativa* L.): thermal properties, gel texture and swelling volume. **Journal of Cereal Science**, v.39, p.379-385, 2004.

BERLETT, B. S.; STADTMAN, E. R. Protein oxidation in aging, disease, and oxidative stress. **Journal of Biological Chemistry.** v.272, p.20313-20316, 1997.

BILLIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**. v.69, n.1, p.60-78, 1991.

BOURNE, M.C. Texture profile analysis. **Food Technology**, v.32, p.62-66, 1978.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensm-Wiss Technology**, v.28, p.25-30, 1995.

BRANLEY, P. M.; ELMADFA, I.; KAFATOS, A.; KELLY, F. J.; MANIOS, Y.; ROXBOROUGH, H. E.; SCHUCH, W.; SHEEHY, P. J. A.; WAGNER, K. H. Vitamin E. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. n.80, p.913-938, 2000.

BRASIL - **Regras para Análise de Sementes**. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Brasilia, p.346, 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA. **Instrução Normativa MAPA N° 6, de fevereiro de 2009.**

BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and Storage of Grains and Oilseeds**. New York. p.450, 1992.

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

CANTONE, F. A.; TUITE, J.; BAUMAN, L. F.; STROSHINE, R. L. Genotypic differences in reaction of stored corn kernels to attack by selected Aspergillus and Penicillium species. **Phytopathology**. v.73, p.1250-1255, 1983.

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

CEREDA, M. P. (org.). **Propriedades gerais de amido**. (Série: Culturas de tuberosas amiláceas latino-americanas, v. 1), São Paulo, Fundação Cargill, v.1. 2001, 221 p.

CHANDRASEKARA, A.; SHAHIDI, F. Bioactivities and antiradical properties of millet grains and hulls. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.59, n.17, p.9563–9571, 2011.

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

CHEN, M. H., BERGMAN, C.J.; A rapid procedure for analyzing rice bran tocopherol, tocotrienol and γ-orizanol contents. **Journal Food Analisys composition.** v.18, p.139-151, 2005.

CHEN, Y.; JIANG, W.; JIANG, Z.; CHEN, X.; CAO, J.; DONG, W.; DAI, B. Changes in Physicochemical, Structural, and Sensory Properties of Irradiated Brown Japonica Rice during Storage. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. 63, p.4361−4369, 2015.

CHOE, E.; MIN, D. B. Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v.46, p.1-22, 2006.

CLODOVEO, M. L.; DELCURATOLO, D.; GOMES, T.; COLELLI, G. Effect of different temperatures and storage atmospheres on Coratina olive oil quality. **Food Chemistry**. v.102, p.571-576, 2007.

COLUSSI, R.; HALAL, S. L M.; PINTO, V. Z.; BARTZ, J.; GUTKOSKI, L. C.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Acetylation of rice starch in an aqueous medium for use in food. **LWT - Food Science and Technology**. v.62, p.1076-1082, 2015.

CONAB – **Companhia Nacional de Abastecimento**, 2015. Acompanhamento da safra de grãos Brasileira – 10°C levantamento, Julho de 2015.

DAJANTA, K.; JANPUM, P.; LEKSING, W. Antioxidant capacities, total phenolics and flavonoids in black and yellow soybeans fermentes by *Bacillus subtilis*: a comparative study of Thai fermented soybeans (thua nao). **International Food Research Journal**. v.20, p.3125-3132, 2013.

DEBET, M. R.; GIDLEY, M. J. Three classes of starch granule swelling: Influence of surface proteins and lipids. **Carbohydrate Polymers**. v.64, n.3, p.452–465, 2006.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P.; STORCK, C. R.; NÖRNBERG, J. L. Mineral composition of brown, parboiling and white rice cultivars. **Alimento Nutrição**. v.15, n.2, p.125-130, 2004.

DENARDIN, C.C.; SILVA, L.P.; Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, n.3, p.945-954, 2009.

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

DHINGRA, O. O. **Prejuízos causados por microorganismos durante o armazenamento de sementes**. **Revista Brasileira de Sementes**. v.7, n.1, p.139-146, 1985.

DUTCOSKY, S. D. **Análise sensorial de alimentos**. Curitiba: Editora Universitária Champagnat, 1996, 122p.

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

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

FAO – **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em: http://fao.org. Acesso em: 17/11/2016.

FARONI, L. R. D. A.; BARBOSA, G. N. O.; SARTORI, M. A.; CARDOSO, F. S.; ALENCAR, E. R. Avaliação qualitativa e quantitativa do milho em diferentes condições de armazenamento. **Engenharia na Agricultura**. v.13, n.3, p.191-201, 2005.

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

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

FRANKEL, E. N. Recent advances in lipid oxidation. **Journal of the Science of Food and Agricultural.** v.54, p.495-511, 1991.

GARCIA-SALAS, P.; MORALES-SOTO, A.; SEGURA-CARRETERO, A.; FERNANDEZ-GUTIERREZ, A. Phenolic-compound-extraction system for fruit and vegetable samples. Molecules. v.15, p.8813-8826, 2010.

GOPINGER, E.; ZIEGLER, V.; CATALAN, A. A. S.; KRABBE, E. L.; ELIAS, M. C.; XAVIER, E. G. Whole rice bran stabilization using a short chain organic acid mixture. **Journal of Stored Products Research**. v.61, 108-113, 2015.

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

GUTOSKI, L.C.; ELIAS, M.C. Estudo da água de maceração de arroz a 60 °C em diferentes condições e manejo. **Instituto Rio-Grandense de Arroz – IRGA: Lavoura Arrozeira,** v. 47, n. 414, p. 6-10, 1994.

GUTTERIDGE, J. M. C. Lipid peroxidation and antioxidants as biomarkers of tissue damage. **Clinical Chemistry**. v.41, n.12, p.1819-1828, 1995.

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

HAROS, M.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Influence of corn drying on its quality for the wet-milling process. **Journal of Food Engineering**. v.60, n.2, p.177–184, 2003.

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

HOOVER, R.; HUGHES, T.; CHUNG, H.J.; LIU, Q. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food Research International**. v.43, n.2, p.399–413, 2010.

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

HUGHES, T.; HOOVER, R.; LIU, Q.; DONNER, E.; CHIBBAR, R.; JAISWAL, S. Composition, morphology, molecular structure, and physicochemical properties of starches from newly released chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars grown in Canada. **Food Research International**. v.42, n.5-6, p.627–635, 2009.

IMBERTY, A.; BULEON, A.; TRAN, V.; PERES, S. Recent advances in knowledge of starch structure. **Starch/Stärke**. v.43, n.10, p.375-384, 1991.

ISTA. INTERNATIONAL SEED TESTING ASSOCIATION.; Determination of other seeds by number. **In: International rules for seed testing**. ed. 2008. Bassersdorf, c.4, p.4.1-4.3, 2008.

JANE, J.; CHEN, Y.Y.; LEE, L. F.; MCPHERSON, A. E.; WONG, K. S.; RADOSAVLJEVIC, M.; KASEMSUWAN, T. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. **Cereal Chemistry**. v.76, n.5, p.629-637, 1999.

JIA, M.; KIM, H.J.; MIN, D. B. Effects of soybean oil and oxidized soybean oil on the stability of β-carotene. **Food Chemistry**. v.103, n.3, p.695-700, 2007.

JULIANO, B. O.; BECHTEL, D. B. The rice grain and its gross composition. In: Rice: Chemistry and Technology (edited by E.T. Champagne). Pp. 17–57. New Orleans, MN, USA: **American Association of Cereal Chemists**. Chapter 2, 1985.

KAMAL-ELDIN, A.; APPLEQVIST, L. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. **Lipids.** n,31, p.671-667, 1996.

KAUR, M.; SINGH, N. A comparison between the properties of seed, starch , flour and protein separated from chemically hardened and normal kidney beans. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v.87, p.729–737, 2007.

KIM, S. K.; CHO, E. J. Effects of storage temperature on the physicochemical properties of milled rice. **Journal of Korean Agricultural Chemical Society**. v.36, p.146-153,1993.

KLEIN, B.; PINTO, V. Z.; VANIER, N. L.; ZAVAREZE, E. R.; COLUSSI, R.; EVANGELHO, J. A.; GUTKOSKI, L. C.; DIAS, A. R. G. Effect of single and dual heat–moisture treatments on properties of rice, cassava, and pinhao starches. **Carbohydrate Polymers**. v.98*,* p.1578-1584, 2013.

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

KUMAR, V.; RANI, A.; DIXIT, A. K.; BHATNAGAR, D.; CHAUHAN, G. S. Relative changes in tocopherols, isoflavones, total phenolic content, and antioxidative activity in soybean seeds at different reproductive stages. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.57, n.7, p.2705-2710, 2009.

LACEY, J.; HAMER, A.; MAGAN, N. Respiration and losses in stored wheat under different environmental conditions. In: Proceeding of the 6th International Working **Conference on Stored-Product Protection**, vol. 2CAB International, Wallingford, United Kingdom, p.1007-1013, 1994.

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

LEACH, H. W.; MCCOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**. v.36, n.6, p.534-544, 1959.

LEE, J.H.; CHO, K.M. Changes occurring in compositional components of black soybeans maintained at room temperature for different storage periods. **Food Chemistry**. v.131, p.161-169, 2012.

LELOUP, V.M.; COLONNA, P.; RING, S.G.; ROBERTS, K.; WELLS, B.; Microstructure of amylose gels. **Carbohydrate Polymers**. v.18, p.189-196, 1992.

LING, W. H.; CHENG, Q. X.; MA, J.; WANG, T. Red and black rice decrease atherosclerotic plaque formation and increase antioxidant status in rabbits, **Journal of Nutrition**. v.131, p.1421–1426, 2001.

LIU, K.; MCWATTERS, K. H.; PHILLIPS, R. D. Protein insolubilization and thermal destabilization during storage as related to hard-to-cook defect in cowpeast. **Journal of Agrlculture and Food Chemistry**. v.40, p.2403–2407, 1992.

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

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

LUNDUBWONG, N.; SEIB, P. A. Rice isolation by alkaline protease digestion of wet-millet rice flour. **Journal of Cereal Science**. v.31, p.63-74, 2000.

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

MOLINIÉ, A.; FAUCETA, V.; CASTEGNAROA, M.; PFOHL-LESZKOWICZ, A. Analysis of some breakfast cereals on the French market for their contents of ochratoxin A, citrinin and fumonisin B1: development of a method for simultaneous extraction of ochratoxin A and citrinin. **Food Chemistry**. v.92, n.3, p.391-400, 2005.

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

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

MORÁS, A.; SCHIAVON, R. A.; PARAGINSKI, R. T.; ELIAS, M. C.; LORINI, I. Qualidade industrial de grãos de arroz (*Oryza Sativa* L.) submetidos ao expurgo com diferentes concentrações de fosfina. In: **VI Conferência Brasileira de Pós-Colheita**. Anais, v.1, p.245-250, 2014.

MORELLÓ, J.R.; MOTILVA, M.J.; TOVAR, M.J.; ROMERO, M.P. Changes in commercial virgin olive oil (cv. Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. **Food Chemistry**. v.85, p.357–364, 2004.

NABESHIMA, H. A.; EL-DASH, A. Modificação química da farinha de arroz como alternativa para o aproveitamento dos subprodutos do beneficiamento do arroz. **Boletim do CEPPA**. v.22, n.1, p.107-120, 2004.

NASAR-ABBAS, S. M.; PLUMMER, J. A.; SIDDIQUE, K. H. M.; WHITE, P.; HARRIS, D.; DODS, K. Cooking quality of faba bean after storage at high temperature and the role of lignins and other phenolics in bean hardening. **LWT - Food Science and Technology**. v.41, p.1260–1267, 2008

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

NAZ, S.; SHEIKH, H.; SIDDIQI, R.; SAYEED, S. A. Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions. **Food Chemistry**. v.88, p.253-259, 2004.

NGUYEN, Q. D.; JENSEN, C. T. B.; KRISTENSEN, P. G. Experimental and modelling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes. **Chemical Engineering Journal**. v.70, n.2, p.165–171, 1998.

NIKI, E. Lipid peroxidation: Physiological levels and dual biological effects. **Free Radical Biology and Medicine**. v.47, p.469–484, 2009.

NISHIO, K. K.; HORIE, M.; AKAZAWA, Y.; SHICHIRI, M.; IWAHASHI, H.; HAGIHARA, Y.; YOSHIDA, Y.; NIKI, E. Attenuation of lipopolysaccharide (LPS)-induced cytotoxicity by tocopherols and tocotrienols. **Redox Biology**. v.1, p.97-103, 2013.

NOOMHORM, A.; KONGSEREE, N.; PINTANAPONG, N. Effect of aging on the quality of glutinous rice crackers. **Cereal Chemistry**. v.74, p.12–15, 1997.

OOMAH, B.D.; CORBÉ, A.; BALASUBRAMANIAN, P. Antioxidant and anti inflammatory activities of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) hulls. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. v.58, p.8225-8230, 2010.

OVANDO-MARTÍNEZ, M.; BELLO-PÉREZ, L. A.; WHITNEY, K.; OSORIO-DÍAZ, P.; SIMSEK, S. Starch characteristics of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) grown in different localities. **Carbohydrate Polymers**. v.85, n.1, p.54–64, 2011.

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

PARAGINSKI, R. T.; EVANGELHO, J. A.; COLUSSI, R.; SILVA, R. M.; ZAVAREZE, E. R.; OLIVEIRA, M.; ELIAS, M. C.; DIAS, A. R. G. Starch and flour from defective rice kernels and their physicochemical properties. **Starch/Stärke.** v.66, p.729–737, 2014c.

PARAGINSKI, R. T.; ROCKENBACH, B. A.; DOS SANTOS, R. F.; ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M. Qualidade de grãos de milho armazenados em diferentes tempertaras. **Revista Brasileira de Engenharia Agricola e Ambiental**. v.19, n.4, p.358-363, 2015.

PARAGINSKI, R. T.; VANIER, N. L.; BERRIOS, J. J.; OLIVEIRA, M.; ELIAS, M. C. Physicochemical and pasting properties of maize as affected by storage temperature. **Journal of Stored Products Research**. v.59, p.209-214, 2014b.

PARAGINSKI, R. T.; VANIER, N. L.; MOOMAND, K.; OLIVEIRA, M.; ZAVAREZE, E. R.; SILVA, R. M.; FERREIRA, C. D.; ELIAS, M. C. Characteristics of starch isolated from maize as a function of grain storage temperature. **Carbohydrate Polymers**. v.102, p.88-94, 2014a.

PARK, C.; KIM, Y.; PARK, K.; KIM, B. Changes in physicochemical characteristics of rice during storage at different temperatures. **Journal of Stored Products Research**. v.48, p.25-29, 2012.

PARK, J. K.; KIM, S.S.; KIM, K.O. Effects of milling ratio on sensory properties of cooked rice and on physiochemical properties of milled and cooked rice. **Cereal Chemistry.** v.78, n.2, p.151-156, 2001.

PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**. v.34, n.1, p.1-17, 2001.

PATINDOL, J.; WANG, Y.; JANE, J. Structure-functionality changes in starch following rough rice storage. **Starch/Stärke**. v.57, 197–207, 2005

PAUCAR-MENACHO, L. M; SILVA, L. H.; SANT'ANA, A. S.; GONÇALVES, L. A. G. Refino de óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa* L.) em condições brandas para preservação do γ-orizanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.27, n.1, p.45-53, 2007.

PEÑA, M.; SALVIA-TRUJILLO, L.; ROJAS-GRAÜ, M. A.; MARTÍN-BELLOSO, O. Changes on phenolic and carotenoid composition of high intensity pulsed electric field and thermally treated fruit juice–soymilk beverages during refrigerated storage. **Food Chemistry**. v.129, n.3, p.982-990, 2011.

PERDON, A. A.; SIEBENMORGEN, T. J.; BUESCHER, R. W.; GBUR, E. E. Starch retrogra- dation and texture of cooked milled rice during storage. **Journal of Food Science.** v.64, p.828-832, 1999.

PEREIRA-CARO, G.; WATANABE, S.; CROZIER, A.; FUJIMURA, T.; YOKOTA, T.; ASHIHARA, H. Phytochemical profile of a Japanese black–purple rice. **Food Chemistry**. v.141, n.3, p.2821–2827, 2013.

PEREZ-GARCIA, F.; GONZALEZ-BENITO M.E. Seed germination of five *Helianthemum* species: Effect of temperature and presowing treatments, **Journal of Arid Environments**. v.65, n.01, p.688-693, 2006.

PESTANA, V.R.; ZAMBIAZI, R.C.; MENDONÇA, C.R.; BRUSCATTO, M.H.; LERMA-GARCIA, M.J.; RAMIS-RAMOS, G. Quality Changes and Tocopherols andγ-Orizanol Concentrations in Rice Bran Oil During the Refining Process. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.85, p.1013–1019, 2008.

PESTANA-BAUER, V.R.; ZAMBIAZI, R.; MENDONÇA, C.R.B.; BENEITO-CAMBRA, M.B.; RAMIS-RAMOS.; G. γ-Oryzanol and tocopherol contents in residues of rice bran oil refinin. Food Chemistry. v.134, p.1479-1483, 2012.

PIGA, A.; DEL-CARO, A.; CORDA, G. From plums to prunes: influence of drying parameters on polyphenols and antioxidant activity. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. v.51, p.3675-3681, 2003.

PORTER, L. J.; HRSTICH, L. N.; CHAN, B. G. The conversion of procyanidins and prodelphinidins to cyanidin and delphinidin. **Phytochemistry***,* v.25, p.223-230, 1986.

POURALI, O.; ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H., 2009. Simultaneous rice bran oil stabilization and extraction using sub-critical water medium. **Journal of Food Enginnering**. v.95, p.510-516, 2009.

PRATT, D. A.; TALLMAN, K. A.; PORTER, N. A. Free radical oxidation of polyunsaturated lipids: New mechanistic insights and the development of peroxyl radical clocks. **Accounts of Chemical Research**. v.44, p.458–467, 2011.

PRONYK, C.; MUIR, W.E.; WHITE, N. D. G., ABRAMSON, D. Carbon dioxide production and deterioration of stored canola. **Biosystems Engineering**. v.46, n.3, p.25-33, 2004.

QIN, Y.; JIN X.; DONG, P. H. Comparison of antioxidant activities in black soybean preparations fermented with various microorganisms. **Agriculture Science China**. v.9, p.1065-1071, 2010.

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

RABEK, J.F. Applications of wide-angle X-ray diffraction (WAXD) to the study of the structure of polymers. **Experimental methods in polymer chemistry**, 1 ed., p. 505-508, Chichester: Wiley-Interscience, 1980.

RAJARAMMANNA, R.; JAYAS, D. S.; WHITE, N. D. G. Comparison of deterioration of rye under two different storage regimes. **Journal of Stored Products Research**. v**.**46, p.87-92, 2010

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

REHMAN, Z.; HABIB, F.; ZAFAR, S. Nutritional changes in maize (Zea mays) during storage at three temperatures. **Food Chemistry**. v.77, p.197–201, 2002.

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

RODRIGUES, N.; MALHEIRO, R.; CASAL, S.; MANZANERA, M. C. A. S.; ALBINO, B.; PEREIRA, J. A. Influence of spike lavender (Lavandula latifolia Med.) essential oil in the quality, stability and composition of soybean oil during microwave heating. **Food and chemical Toxicology**. v. 50, p.2894-2901, 2012.

RODRIGUES-AMAYA, D. B., 2001. A guide to carotenoid analysis in foods. Washington: **ILSI Press**, p.64, 2001.

ROSSI, M.; ALAMPRESE, C.; RATTI, S. Tocopherols and tocotrienols as free radical-scavengers in refined vegetable oils and their stability during deep-fat frying. **Food Chemistry**. v.102, n.3, p.812-817, 2007.

RUPOLLO, G.; VANIER, N. L.; ZAVAREZE, E. R.; OLIVEIRA, M.; PEREIRA, J. M.; PARAGINSKI, R. T.; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Pasting, morphological, thermal and crystallinity properties of starch isolated from beans stored under different atmospheric conditions. **Carbohydrate Polymers**. v.86, n.3, p.1403–1409, 2011.

SANCHO, A. I.; BARTOLOME, B.; GOMEZ-CORDOVES, C.; WILLIAMSON, G.; FAULDS, C. B. Release of ferulic acid from cereal residues by barley enzymatic extracts. **Journal of Cereal Science**. v.34, n.2, p.173–179, 2001.

SANTOS, C. M. R.; MENEZES, N. L.; VILLELA, F. A. Alterações fisiológicas e bioquímicas em sementes de feijão envelhecidas artificialmente. **Revista Brasileira de Sementes**. v.26, n.1, p.110-119, 2004.

SCHIAVON, R. A.; PARAGINSKI, R. T.; PAIVA, F. F.; FERREIRA, C. D.; VILLANOVA, F. A.; ELIAS, M. C. Efeito da temperatura de armazenamento nos parâmetros de cocção de arroz. In: **X Congresso Brasileira de Arroz Irrigado**. Anais, v.2, p.1438-1441, 2013

SCHNEIDER, C. Chemistry and biology of vitamin E. **Molecular Nutrition & Food Research**. v.49, p.7-30, 2005.

SHAO, Y.; XU, F.; SUN, X.; BAO, J.; BETA, T. Identification and quantification of phenolic acids and anthocyanins as antioxidants in bran, embryo and endosperm of white, red and black rice kernels (*Oryza sativa* L.). **Journal of Cereal Science**. v.59, p.211-218, 2014.

SILVA, W. S.; VANIER, N. L.; ZIEGLER, V.; OLIVEIRA, M.; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Effects of using eolic exhausters as a complement to conventional aeration on the quality of rice stored in metal silos. **Journal of Store Products Research**. v.59, p.76-81. 2014.

SILVA, W.S.V.; SCHIAVON, R.A.; TALHAMENTO, A.; GOEBEL, J.T.S.; CASARIL, J.; OLIVEIRA, M.; ELIAS, M.C. Efeitos da exaustão eólica no armazenamento sobre a incidência de defeitos metabólicos e o consumo de energia na aeração de grãos de arroz. In: **X Congresso Brasileira de Arroz Irrigado**. Anais, v,2, p.1470-1473, 2013.

SINGH, N.; SANDHU, K. S.; KAUR, M. Characterization of starches separated from Indian chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars. **Journal of Food Engineering**. v.63, n.4, p.441-449, 2004.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**. v.81, p.219–231, 2003.

SIRISOONTARALAK, P.; NOOMHORM, A. Changes in physicochemical and sensory-properties of irradiated rice during storage. **Journal of Stored Products Research**. v.43, p.282–289, 2007.

SODHI, N.S.; SINGH, N.; ARORA, M.; SING, J. Changes in physicochemical, thermal, cooking and textural properties of rice during aging. **Journal of Food Processing and Preservation**. v.27, p.387-400, 2003.

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

STADTMAN, E. R.; LEVINE, R. L. Free radical-mediated oxidation of free amino acids and amino acid residues in proteins. **Amino Acids**. v.25, p.207-218, 2003.

SUN, D.; WOODS, J. L. Low temperature moisture transfer characteristics of barley: thin-layer models and equilibrium isotherms. **Journal of Agricultural Engineering Research.** v.59, p.273-283, 1997.

TANANUWONG, K., MALILA, Y. Changes in physicochemical properties of organic hulled rice during storage under different conditions. **Food Chemistry**. n.125, p.179-185, 2011.

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

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

TYUG, T. S.; PRASAD, K. N.; ISMAIL, A. Antioxidant capacity, phenolics and isoflavones in soybean by-products. **Food Chemistry**. v.123, n.3, p.583-589, 2010.

VANDEPUTTE, G.; DELCOUR, J. From sucrose to starch granule to starch physical behaviour: a focus on rice starch. **Carbohydrate Polymers**. v.58, n.3, p.245–266, 2004.

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

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

WANG, L.; WANG, Y., J. Rice starch isolation by neutral protease and highintensity ultrasound. **Journal of Cereal Science**. v.39, n.2, p.291-296, 2004.

WEI, C.; KWON, O. Y.; LIU, X.; KIM, H. C.; YOO, W. K.; KIM, H. M.; KIM, M. R. Protein profiles of major Korean rice cultivars. **Journal of Food Science and Nutrition**. v.12, p.103-110, 2007.

WONG, D. W. S. Feruloyl esterase: A key enzyme in biomass degradation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v.133, n.2, p.87-112, 2006.

XIA, M.; LING, W. H.; MA, J.; KITTS, D. D.; ZAWISTOWSKI, J. Supplementation of diets with the black rice pigment fraction attenuates atherosclerotic plaque formation in apolipoprotein E deficient mice. **Journal of. Nutrition**. n.133, p.744–751, 2003

XU, X.; HUA, N.; Godber, S. Antioxidant activity of tocopherols, tocotrienols, and γ-oryzanol components from rice bran against cholesterol oxidation accelerated by 2,2′-azobis-(2-methylpro-pionamidine) dihydrochloride. **Journal of Agriculture of Food Chemistry**. v.49, p.2077-2081, 2001.

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

YU, L.; LI, G.; LI, M.; XU, F.; BETA, T.; BAO, J. Genotypic variation inphenolic acids, vitamin e and fatty acids in whole grain rice. **Food Chemistry**, 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.027.

YU, S.; NEHUS, Z. T.; BADGER, T. M.; FANG, N. Quantification of vitamin e and γ-oryzanol components in rice germ and bran. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.55, p.7308-7313, 2007.

ZAMBIAZI, R.C.; PRZYBYLSKI, R.; ZAMBIAZI, M.W.; MENDONÇA, C.B. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos. v.25, p.111–120, 2007.

ZHANG, H.; SHAO, Y.; BAO, J.; BETA, T. Phenolic compounds and antioxidant properties of breeding lines between the white and black rice. Food Chemistry. v.172, p.630-639, 2015.

ZHANG, X.; GAO, B.; SHI, H.; SLAVIN, M.; HUANG, H.; WHENT, M.; SHENG, Y.; YU, L. Chemical composition of 13 commercial soybean samples and their antioxidant and anti-inflammatory properties. **Journal of Agriculture and Food Chemistry.** v.60, n.1, p.10027-10034, 2012.

ZHANG, Y.; YU, Z.; LU, Y.; WANG, Y.; SHE, D.; SONG, M.; WU, Y. Effect of the absence of lipoxygenase isoenzymes on the storage characteristics of rice grains. **Journal of Stored Products Research**. v.43, p.87-89, 2007.

ZHISHEAN, J.; MENGEHENG, T.; JIANMING, W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food Chemistry.** v.64, p.555-559, 1999.

ZHONG, F.; LI, Y.; IBANZ, A.M.; OH, M.H.; MCKENZIE, K.S.; SHOEMAKER, C. The effect of rice variety and starch isolation method on the pasting and rheological properties of rice starch pastes. **Food Hydrocolloids**, v.23, n.2, p.406-414, 2009.

ZHOU, Z.; CHEN, X.; ZHANG, M.; BLANCHARD, C. Phenolics, flavonoids, proanthocyanidin and antioxidant activity of brown rice with different pericarp colors following storage. **Journal of Stored Products Research**. v.59, p.120-125, 2014.

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

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Effect of storage temperature on cooking behavior of rice. **Food Chemistry.** p.491-497, 2007.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. The distribution of phenolic acids in rice. **Food Chemistry**. v.87, p.401-406. 2004

ZIEGLER, V.; VANIER, N. L.; FERREIRA, C. D.; PARAGINKI, R. T.; MONKS, J. L. F.; ELIAS, M. C. changes in the bioactive compounds content of soybean as a function of grain moisture content and temperature during long-term storage. Journal of food Science. v.86, p. 762-768, 2016.

ZIELINSKI, H.; KOZLOWSKA, H.; Antioxidant activity and total phenolics in selected cereal grains and their different morphological fractions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.48, n.6, p.2008-2016, 2000.