

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



Tese

**Efeitos dos genótipos e das pressões de autoclavagem sobre parâmetros de
qualidade de arroz parboilizado de cultivares da América do Sul**

Franciene Almeida Villanova

Engenheira Agrônoma, MSc.

PELOTAS
JUNHO/2020

Franciene Almeida Villanova

**Efeitos dos genótipos e das pressões de autoclavagem sobre parâmetros de
qualidade de arroz parboilizado de cultivares da América do Sul**

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

Comitê de orientação: Prof. Dr. Maurício de Oliveira
Prof. Dr. Nathan Levien Vanier
Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias
Prof^a. Dr^a. Ya-Jane Wang

Pelotas, 2020

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

V717e Villanova, Franciene Almeida

Efeitos dos genótipos e das pressões de autoclavagem sobre parâmetros de qualidade de arroz parboilizado de cultivares da américa do sul / Franciene Almeida Villanova ; Maurício de Oliveira, orientador. — Pelotas, 2020.
79 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2020.

1. Arroz - Propriedades físico-químicas. 2. Parboilização - Pressão de autoclavagem. 3. Genótipos de arroz - Estrutura do amido. I. Oliveira, Maurício de, orient. II. Título.

CDD : 633.18

Elaborada por Gabriela Machado Lopes CRB: 10/1842

Banca examinadora:

Prof. Dr. Maurício de Oliveira (PPGCTA-UFPEL)

Prof. Dr. Marcelo Zaffalon Peter (CAVG-IFSul)

Dra. Graziella Pinheiro Bruni (PPGCTA-UFPEL)

Dra. Priscila Zaczuk Bassinello (Embrapa Arroz e Feijão)

Dr. Jose Manoel Colombari Filho (Embrapa Arroz e Feijão)

DEDICATÓRIA

À minha família e amigos, com amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, por iluminar meus caminhos e me agradecer com tantas coisas boas, me dando forças para alcançar mais este objetivo.

A minha família, em especial aos meus avós, Rui e Camila, e aos meus pais, Alvaro e Maria Cristina, por me darem todo apoio emocional e sempre incentivarem meus estudos. Sem a ajuda e a dedicação de vocês essa conquista não seria possível!

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Maurício de Oliveira, Prof. Dr. Nathan Levien Vanier e Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias, que me receberam com muita cordialidade há dez anos como estagiária no LABGRÃOS, e que sem dúvidas contribuíram muito para o meu crescimento pessoal e profissional. Não tenho palavras para agradecer todos os ensinamentos concedidos durante essa jornada acadêmica e pela amizade de cada um, tenham certeza que serão lembrados com muito carinho.

A Prof. Dra. Ya-Jane Wang pela orientação no período de Doutorado Sanduíche e também as colegas de trabalho do *Carbohydrate Chemistry Laboratory* pelo ótimo acolhimento que tive no grupo de pesquisa. Levarei sempre comigo os ensinamentos deste período de intercâmbio, pois sair da "zona de conforto" assusta, mas é assim que a gente cresce.

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

Aos meus queridos amigos e colegas, Aline Pereira, Adriano Ramos, Cristian Batista, Cristiano Ferreira, Edimara Polidoro, Graziella Bruni, Janaína Goveia, Jaqueline Pozzada, Laura Fonseca, Lucas Nascimento, Shanise Halal e Suzane Rickes da Luz, pela amizade, convívio e grande auxílio prestados durante o período de doutorado. A companhia de vocês tornou essa caminhada muito mais leve e alegre, vocês serão lembrados sempre com muito carinho, afinal, nenhum de nós é tão bom quanto nós todos juntos.

A todos os demais colegas do Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos que tive a oportunidade de conhecer durante esses dez anos de estudo, pela convivência agradável e pela troca de conhecimento.

A todos os bolsistas de iniciação científica que sempre estiveram dispostos a ajudar nas atividades do laboratório e contribuíram muito para a realização deste trabalho. Obrigada a todos pelo auxílio e pela amizade.

A Meri, por ser muito mais que uma funcionária e por compartilhar não somente os corredores do DCTA, mas também a sua alegria de viver conosco. Obrigada por todas as histórias e risos que tivemos, tenho muita admiração e carinho por ti.

Ao meu amado grupo Gálatas VI por me aproximar de Deus a cada semana, em especial a cada uma das minhas irmãs na fé por todos os conselhos, partilhas, e por estarem sempre dispostas a carregar os meus fardos comigo. Vocês foram essenciais nessa conquista, obrigada por se fazerem presente e por acreditarem mais em mim do que eu mesma.

As minhas grandes amigas e companheiras de graduação, Priscila Auler e Raíssa Martins, pelo carinho, amizade e companheirismo, por sempre me estimularem a ser persistente e pelas palavras de conforto nas horas certas e incertas.

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

A todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para mais esta conquista.

*“Por vezes sentimos que aquilo
que fazemos não é senão uma gota
no oceano. Mas o oceano seria
menor se lhe faltasse uma gota”*

Madre Teresa de Calcutá

Resumo

VILLANOVA, Franciene Almeida. **Efeitos dos genótipos e das pressões de autoclavagem sobre parâmetros de qualidade de arroz parboilizado de cultivares da América do Sul.** 2020. 79f. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

No presente estudo, seis genótipos de arroz foram submetidos ao processo de parboilização com diferentes pressões de autoclavagem e avaliados quanto às propriedades químicas, físicas e tecnológicas. Os genótipos convencionais (Puita INTA CL, Guri INTA CL e Irga 424 RI) e híbridos (Titan CL, Lexus CL e Inov CL) foram submetidos ao processo de parboilização com pressões de autoclavagem de 0,25, 0,50 e 0,75 kgf.cm⁻². Foram avaliados os impactos das características do amido e das condições de autoclavagem sobre o grau de gelatinização, o percentual de quebrados, o tempo de cocção, a dureza, a cristalinidade e propriedades físico-químicas dos grãos parboilizados, bem como a suscetibilidade dos genótipos ao escurecimento através das avaliações de cor, açúcares solúveis, teor de lisina livre e hidroximetilfurfural. Dentre os genótipos estudados, o amido Titan CL (único material de média amilose) apresentou maiores valores de cristalinidade relativa, temperaturas de gelatinização e comprimento médio de cadeia de amilopectina. O arroz gelatinizado em condições severas (0,75 kgf.cm⁻²) apresentou maior grau de gelatinização, menor percentual de grãos quebrados e maior dureza, com consequente redução das viscosidades de pasta e da cristalinidade das farinhas. Além disso, os grãos gelatinizados a 0,75 kgf.cm⁻² apresentaram-se menos porosos, mais translúcidos, com menor grau de brancura e maiores teores de HMF. O teor de açúcares solúveis e lisina livre nos grãos parboilizados aparentaram ser mais dependentes do genótipo do que das condições de parboilização. Os resultados obtidos permitem identificar e selecionar as condições de processamento adequadas, de acordo com as características do material vegetal, além de dar suporte à prática de segregação industrial para a parboilização de arroz visando alta qualidade de arroz parboilizado.

Palavras-chave: parboilização; pressão de autoclavagem; genótipos de arroz; estrutura do amido; propriedades físico-químicas.

Abstract

VILLANOVA, Franciene Almeida. **Effects of genotypes and steaming pressures on quality parameters of parboiled rice**. 2020. 79f. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

In the present study, six rice genotypes were subjected to the parboiling process with different steaming pressures and evaluated for chemical, physical and technological properties. The pure (Puita INTA CL, Guri INTA CL and Irga 424 RI) and hybrid genotypes (Titan CL, Lexus CL and Inov CL) were subjected to the parboiling process with steaming pressures of 0.25, 0.50 and 0.75 kgf.cm⁻². The impacts of starch characteristics and steaming conditions were evaluated on the gelatinization degree, percentage of broken grains, cooking time, hardness, crystallinity and physicochemical properties of parboiled grains, as well as the susceptibility to darkening of the genotypes through color, soluble sugars, free lysine and HMF evaluations. Among the genotypes studied, Titan CL starch (the only material with medium amylose content) showed higher values of relative crystallinity, gelatinization temperatures and average of amylopectin chain length. Gelatinized rice under severe conditions (0.75 kgf.cm⁻²) showed a higher gelatinization degree, a lower percentage of broken grains and greater hardness, with a consequent reduction in paste viscosity and crystallinity of the flours. In addition, the gelatinized grains at 0.75 kgf.cm⁻² were less porous, more translucent, with a lower degree of whiteness and higher levels of hydroxymethylfurfural. The content of soluble sugars and free lysine in the parboiled grains appeared to be more dependent of the genotype than parboiling conditions. The results obtained allow to identify and select the appropriate processing conditions, according to the plant material characteristics, besides to supporting the practice of industrial segregation for the parboiling of rice aiming the high quality of parboiled rice.

Keywords: parboiling; steaming pressure; rice genotypes; starch structure; physicochemical properties.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura anatômica do grão de arroz.....	20
Figura 2 - Estrutura da amilose (a) e da amilopectina (b).	22
Figura 3 - Visão geral da estrutura granular do amido..	23
Figura 4 - Isotermas de hidratação de genótipos de arroz convencionais e híbridos nas temperaturas de 60°C, 65°C e 70°C.....	35
Figura 5 - Difractogramas de raios-X de amido isolados de diferentes genótipos de arroz	46
Figura 6 - Cromatogramas de HPSEC de amidos de arroz submetidos à hidrólise com isoamilase.....	47
Figura 7 - Aparência de grãos de arroz parboilizado de genótipos convencionais (Puita INTA CL, Guri INTA CL e Irga 424 RI) e híbridos (Titan CL, Lexus CL e Inov CL) sob diferentes pressões de autoclavagem (0,25, 0,50 e 0,75 kgf.cm ⁻²).....	60

Lista de tabelas

Tabela 1 - Composição centesimal média (% na matéria seca) de arroz integral, branco polido e parboilizado polido..	20
Tabela 2 - Teor de amilose aparente e proteína bruta de grãos de arroz de genótipos convencionais e híbridos..	31
Tabela 3 - Delineamento experimental para avaliar a estrutura molecular e as propriedades físico-químicas dos amidos nativos de genótipos convencionais e híbridos de arroz..	32
Tabela 4 - Delineamento experimental para avaliar os efeitos de diferentes genótipos e pressões de autoclavagem sobre propriedades químicas, físicas e tecnológicas de arroz parboilizado..	33
Tabela 5 - Propriedades térmicas de amido isolado dos genótipos de arroz.	44
Tabela 6 - Distribuição (%) do comprimento de cadeias laterais de amilopectina dos amidos isolados de diferentes genótipos de arroz.	48
Tabela 7 - Propriedades térmicas e grau de gelatinização do amido (GGA) de arroz parboilizado usando pressões de 0,25, 0,50 e 0,75 kgf.cm ⁻² .	50
Tabela 8 - Cristalinidade relativa* (%) de farinhas de arroz parboilizado sob diferentes pressões de autoclavagem..	52
Tabela 9 - Propriedades de pasta de farinhas de arroz parboilizado sob diferentes condições de autoclavagem.	54
Tabela 10 - Grãos quebrados, tempo de cocção e dureza do arroz parboilizado sob diferentes pressões de autoclavagem (0,25, 0,50 e 0,75 kgf.cm ⁻²)..	56
Tabela 11 - Porosidade interna (%) de grãos de arroz parboilizado sob diferentes pressões de autoclavagem.	58
Tabela 12 - Área opaca de grãos de arroz parboilizado sob diferentes pressões de autoclavagem.	59
Tabela 13 - Brancura total de arroz parboilizado sob diferentes pressões de autoclavagem	61
Tabela 14 - Perfil colorimétrico de arroz parboilizado submetido a diferentes pressões de autoclavagem.	62
Tabela 15 - Teor de glicose, frutose e sacarose em parboilizado submetido a diferentes pressões de autoclavagem..	64

Tabela 16 - Teores de lisina livre (ppm) em arroz parboilizado autoclavado a 0,25, 0,50 e 0,75 Kgf.cm ⁻²	65
Tabela 17 - Teor de 5-hidroximetil-2-furaldeído livre (ppm) em arroz parboilizado autoclavado a 0,25, 0,50 e 0,75 Kgf.cm ⁻²	67

Sumário

1. Introdução	15
2. Objetivos	17
2.1 Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3. Revisão de literatura	18
3.1 Arroz.....	18
3.2 Amido de arroz.....	21
3.3 Parboilização.....	25
3.4 Condições de processamento na parboilização.....	28
4. Materiais e Métodos	31
4.1. Materiais.....	31
4.2. Métodos.....	32
4.2.1. Delineamento experimental.....	32
4.2.2. Extração dos amidos.....	33
4.2.3 Parboilização.....	34
4.2.4 Características físico-químicas e estruturais dos amidos.....	36
4.2.4.1 Propriedades térmicas.....	36
4.2.4.2 Cristalinidade relativa.....	37
4.2.4.3 Distribuição molecular por tamanho (HPSEC-RI).....	37
4.2.4.4 Distribuição do comprimento das cadeias laterais de amilopectina....	38
4.2.5 Propriedades químicas, físicas e tecnológicas do arroz parboilizado.....	38
4.2.5.1 Propriedades térmicas e grau de gelatinização do arroz parboilizado..	38
4.2.5.2 Cristalinidade relativa.....	38
4.2.5.3 Propriedades de pasta.....	39
4.2.5.4 Grãos quebrados.....	39
4.2.5.5 Tempo de cocção.....	40
4.2.5.6 Dureza.....	40
4.2.5.7 Porosidade dos grãos.....	40
4.2.5.8 Área opaca.....	41
4.2.5.9 Cor.....	41
4.2.5.10 Teor de açúcares solúveis.....	41
4.2.5.11 Teor de lisina livre.....	42

4.2.5.12 Teor de hidroximetilfurfural (HMF)	43
4.2.6 Análise estatística	43
5. Resultados e discussão	
5.1 Propriedades físico-químicas e estruturais do amido	43
5.1.1. Propriedades térmicas	43
5.1.2 Cristalinidade relativa.....	45
5.1.3 Distribuição molecular do amido e comprimento de cadeias laterais de amilopectina.....	47
5.2. Propriedades térmicas e grau de gelatinização do arroz parboilizado.....	49
5.3 Cristalinidade relativa.....	52
5.4 Propriedades de pasta	53
5.5 Grãos quebrados, tempo de cocção e dureza	55
5.6 Porosidade dos grãos	57
5.7 Área opaca.....	58
5.8 Cor	60
5.9 Teor de açúcares solúveis	63
5.10 Teor de lisina livre.....	65
5.11 Teor de hidroximetilfurfural livre (HMF).....	66
6. Conclusões	68
7. Financiamento	69
8. Referências	70

1. Introdução

A qualidade dos grãos de arroz influencia seu valor de mercado, na aceitação do produto pelo consumidor e na adoção de novas cultivares (CASTRO et al., 1999). Atributos como aparência física, propriedades nutricionais, sensoriais e de cocção constituem a qualidade de grãos de arroz e caracterizam o produto, servindo também como ferramentas para o direcionamento e a tomada de decisão na escolha de novos genótipos em programas de melhoramento genético.

Entre as variedades utilizadas pelos orizicultores brasileiros encontram-se genótipos puros (como Puitá INTA CL, Guri INTA CL e Irga 424 RI) e híbridos (como Inov CL, Lexus e Titan CL), os quais são cultivados majoritariamente sob sistema irrigado (IRGA 2019). Neste contexto, objetivando melhorar a segurança alimentar e elevar a produção de arroz, o cultivo de genótipos híbridos tem aumentado em relação aos genótipos puros devido ao maior potencial produtivo apresentado por essas cultivares, o que está associado ao maior tamanho da panícula e a maior produção de biomassa (HUANG et al., 2018). Entretanto, a desuniformidade de maturação apresentada pelos genótipos híbridos resulta em aumento na incidência de grãos gessados, os quais caracterizam-se pela aparência opaca, menor resistência a quebra e textura pegajosa, sendo normalmente associados à grãos de baixa qualidade (DENG et al., 2018).

Nesse sentido, o processo de parboilização, que é uma prática amplamente realizada pelas indústrias de arroz, pode auxiliar na melhoria da qualidade dos grãos através do aumento do rendimento de grãos inteiros, possibilitando a obtenção de grãos mais translúcidos (sem gessamento), com maior estabilidade ao armazenamento e mais soltos após cocção (OLIVEIRA et al., 2020; PATINDOL et al., 2008). Por outro lado, a operação de parboilização pode acarretar na alteração na coloração dos grãos, os quais tornam-se mais escuros e amarelados, prejudicando a aceitabilidade do produto pelos consumidores (WALTER, SILVA e PERDOMO, 2005; BHATTACHARYA, 1996; LAMBERTS et al., 2006; LEETHANAPANICH et al., 2016 VILLANOVA, et al., 2017; ROCKEMBACH et al., 2019).

Dependendo da intensidade da parboilização, os grãos podem apresentar diferenças na qualidade físico-química. Em geral, o uso de altas temperaturas e condições de alta pressão favorece a ocorrência de reações de escurecimento não

enzimático do tipo Maillard, o que contribui para o escurecimento do arroz parboilizado (BHATTACHARYA e SUBBA RAO, 1996).

Além das condições de processamento, o genótipo do arroz é considerado uma variável que afeta a qualidade dos grãos parboilizados, uma vez que diferentes genótipos possuem composição química e morfologia distintas, o que, por sua vez, interferem na taxa de hidratação, nas propriedades tecnológicas e na intensidade das reações de Maillard (LEETHANAPANICH et al., 2016). Sendo assim, as variações no desempenho industrial de cultivares convencionais (puras) e híbridas devem ser consideradas e exploradas a fim de gerar conhecimento científico que possa ser estendido às indústrias, de modo a auxiliar na escolha dos parâmetros de parboilização adequados para cada cultivar.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Avaliar efeitos de diferentes genótipos e pressões de autoclavagem sobre propriedades químicas, físicas e tecnológicas de arroz parboilizado.

2.2. Objetivos específicos

Investigar a estrutura molecular do amido de cultivares híbridas e convencionais e sua relação com as propriedades químicas, a qualidade industrial e de cocção de grãos parboilizados.

Avaliar a cristalinidade e as propriedades físico-químicas de arroz parboilizado obtido a partir de diferentes genótipos em função da pressão de autoclavagem.

Avaliar a suscetibilidade ao escurecimento de diferentes genótipos de arroz em função da composição química (amido e proteína) e da pressão de autoclavagem.

3. Revisão bibliográfica

3.1 Arroz

O arroz é um dos alimentos mais importantes para a nutrição humana, sendo a base alimentar para mais da metade da população mundial, e produzido majoritariamente pelos países asiáticos (KORRES et al., 2016; ISHII et al., 2016). Esse cereal ocupa o segundo lugar de importância econômica mundial, correspondendo a uma área aproximada de 167 milhões de hectares e produção de cerca de 770 milhões de toneladas de grãos em casca (FAO, 2017). No Brasil, a estimativa de produção de arroz da última safra (2019/20) é de 11 milhões de toneladas, estando 80% da produção concentrada na região sul (CONAB, 2020).

Quanto ao consumo desses grãos, estima-se que em países desenvolvidos um montante de 16,7 kg.hab.ano⁻¹ seja consumido, enquanto no Brasil esse consumo corresponde a aproximadamente 50 kg.hab.ano⁻¹, dados esses que também se encontram abaixo da média mundial, a qual corresponde a aproximadamente 84,8 kg.hab.ano⁻¹ (FAO, 2016). Dentre as formas de consumo de arroz no Brasil destacam-se os subgrupos polido (branco), parboilizado polido e integral (CASTRO et al., 1999).

O aumento na produção de arroz através do uso de cultivares geneticamente melhoradas e melhores condições de manejo são o foco atual de estudos agrônômicos (HUANG et al., 2018). Dentre as mudanças ocorridas nas últimas décadas no sistema de cultivo de arroz, a introdução da tecnologia Clearfield® (CL) para o controle do arroz vermelho foi uma das maiores e tem estado em uso até os dias atuais (NORSWORTHY et al., 2019).

As cultivares que possuem a nomenclatura CL apresentam resistência aos herbicidas do grupo químico das imidazolinonas. O mecanismo de ação das imidazolinonas caracteriza-se pela inibição da enzima acetolactatosintase (ALS), responsável pela rota dos aminoácidos de cadeia ramificada (valina, leucina e isoleucina) em plantas. Herbicidas que agem como inibidores não competitivos da enzima ALS interrompem a produção desses aminoácidos e causam a morte lenta das plantas devido à sua incapacidade de sintetizar proteínas importantes para a divisão celular (SUDIANTO et al., 2013). Além dos genótipos CL, as cultivares com

nomenclatura RI também apresentam em seu genoma o gene de resistência às imidazolinonas.

Para a escolha da cultivar de arroz a ser utilizada, características como produtividade, suscetibilidade a doenças, manejo de irrigação, qualidade industrial pós-colheita e também o preço pago ao produtor rural devem ser consideradas. Neste sentido, as características agronômicas e o desempenho industrial de cultivares convencionais e híbridas podem gerar contrapontos que necessitam ser investigados.

As cultivares híbridas, obtidas através do cruzamento de duas linhagens parentais endogâmicas geneticamente distintas (uma masculina e uma feminina), destacam-se por apresentar os maiores tetos produtivos, admitindo-se um ganho médio de 1.000 kg/ha em áreas comerciais quando comparadas às cultivares convencionais (WANG e DENG, 2018; WANDER e PADRÃO, 2017).

O aumento no rendimento dos genótipos híbridos tem sido atribuído ao maior tamanho da panícula e a maior produção de matéria seca (HUANG et al., 2018). No entanto, esta vantagem pode impactar negativamente na uniformidade de maturação das cultivares híbridas, pois às espiguetas da parte superior da panícula florescem mais cedo e atingem a maturação de forma mais rápida enquanto as espiguetas localizadas na porção basal da panícula exibem uma floração tardia, resultando em maior número de grãos chochos, imaturos e gessados como consequência da má formação dos grânulos de amido (DONG et al., 2012). Neste contexto, quando submetidos ao beneficiamento, normalmente os genótipos híbridos apresentam desempenho industrial inferior às cultivares convencionais, o que pode ser associado à menor resistência à quebra apresentado pelos grãos gessados e imaturos (verdes) (ZHOU et al., 2015; FU e YANG, 2012).

Os grãos de arroz, também denominados cariopse, são constituídos pelo pericarpo, endosperma e embrião ou gérmen, os quais são envoltos por glumas que compõe a casca do arroz (pálea e lema) (Figura 1).

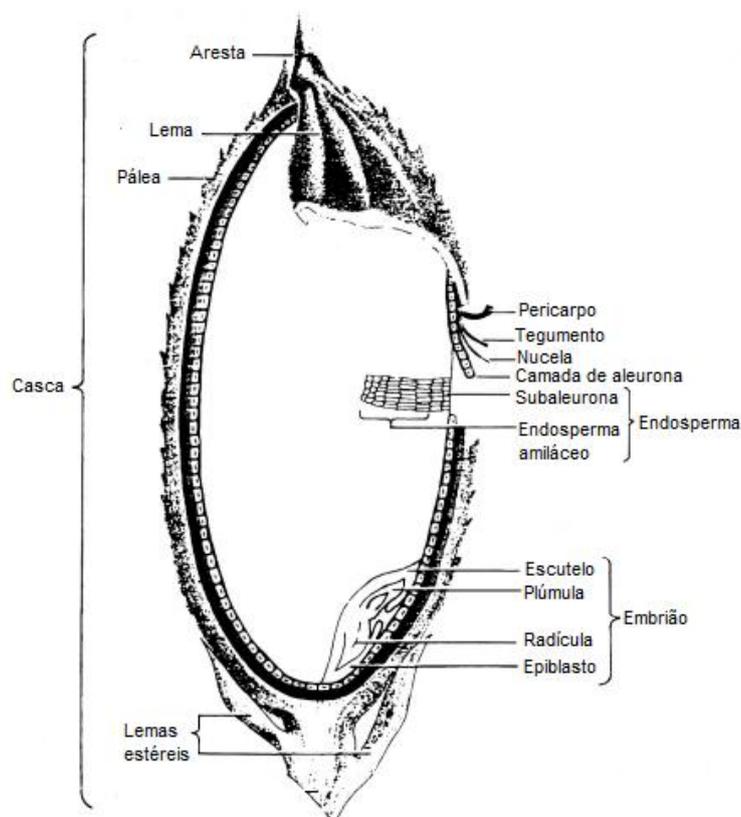


Figura 1- Estrutura anatômica do grão de arroz

Fonte: Adaptado de BIENVENIDO (1993).

O endosperma amiláceo apresenta menores teores de proteínas, lipídeos e cinzas quando comparado às frações gérmen, pericarpo e aleurona. Sendo assim, a operação de polimento, na qual ocorre a remoção do gérmen e das camadas externas ao endosperma, implica na redução do teor de proteínas, lipídeos e minerais, resultando em diferenças na composição dos grãos (Tabela 1) (BIENVENIDO, 1993; WALTER et al., 2008).

Tabela 1 - Composição centesimal média (% na matéria seca) de arroz integral, branco polido e parboilizado polido

Componente	Integral	Branco Polido	Parboilizado Polido
Amido	74,12	87,58	85,08
Proteína	10,46	8,94	9,44
Lipídeos	2,52	0,36	0,69
Minerais	1,15	0,30	0,67
Fibra total	11,76	2,87	4,15

Fonte: Adaptado de WALTER et al. (2008).

O amido é o componente majoritário do arroz, correspondendo à cerca de 90% da composição dos grãos polidos. A concentração de proteínas nos grãos de arroz pode variar de 5% a 13%, conforme as características genótípicas, adubação nitrogenada e temperatura média durante o desenvolvimento da cultura (FONSECA, 2015). Os lipídeos são encontrados em concentrações muito baixas nos grãos (geralmente menos que 1% no grão polido), no entanto, os grãos integrais podem apresentar até 3% deste constituinte devido a sua maior presença nas camadas periféricas do grão. Assim como as proteínas e os lipídeos, a maioria das fibras do arroz é perdida com a operação de polimento por concentrar-se também nas camadas mais externas. Polissacarídeos como celulose, hemiceluloses, amido resistente e pectinas constituem a fração de fibra alimentar presente nos grãos (WALTER et al., 2008). Os teores de minerais e vitaminas, assim como os demais componentes, também variam em função das diferentes frações do grão, apresentando maior concentração nas camadas externas (SILVA et al., 2017).

Por ser o constituinte majoritário dos grãos de arroz, as características do amido (que variam conforme o genótipo) como sua estrutura, composição e interações intra e / ou inter-moleculares com os demais componentes do grão, como proteínas, lipídios e polissacarídeos não amiláceos, são responsáveis pelas propriedades de cocção e pela qualidade sensorial do arroz cozido (TAO et al., 2019).

3.2 Amido de arroz

O amido caracteriza-se por ser o principal carboidrato de reserva presente nos vegetais, sendo formado por duas macromoléculas, a amilose e a amilopectina. A amilose é uma molécula essencialmente linear, composta por unidades de glicose ligadas por ligações glicosídicas α -1,4 (Figura 2a), com um pequeno número de ramificações, e a amilopectina é composta por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4 e α -1,6 (Figura 2b), formando uma estrutura ramificada (ZAVAREZE e DIAS, 2011).

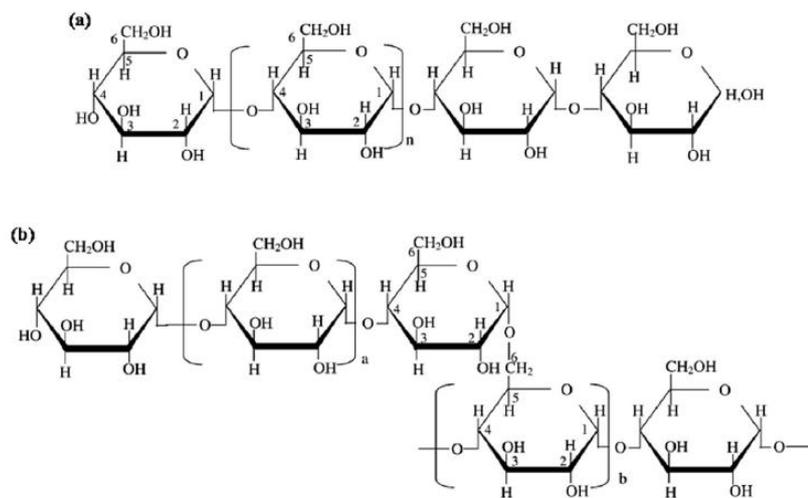


Figura 2 – Estrutura da amilose (a) e da amilopectina (b)

Fonte: AMAGLIANI et al. (2016).

Na planta o amido se encontra na forma de grânulos, os quais o formato e o tamanho variam com a origem botânica. Os grânulos de amido de arroz apresentam formato poliédrico e diâmetro de até 150 μm , sendo os menores dentre os cereais (AMAGLIANI et al., 2019). No grânulo, a organização estrutural se dá na forma de anéis de crescimento (Figura 3), alternados por regiões amorfas e cristalinas, caracterizando a formação de um polímero semi-cristalino (DENARDIN e SILVA, 2009).

As regiões cristalinas são formadas por cadeias ramificadas da molécula de amilopectina, as quais são alternadas com as camadas amorfas (LIU, 2005). Além disso, as áreas cristalinas do amido são responsáveis por manter a estrutura do grânulo, controlando o seu comportamento na presença de água e os tornando mais ou menos resistentes aos ataques químicos e enzimáticos (BILIADERIS, 1991). Por outro lado, as áreas amorfas são regiões menos densas, as quais apresentam maior suscetibilidade ao ataque enzimático, além de absorver mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização (ZAVAREZE, 2009).

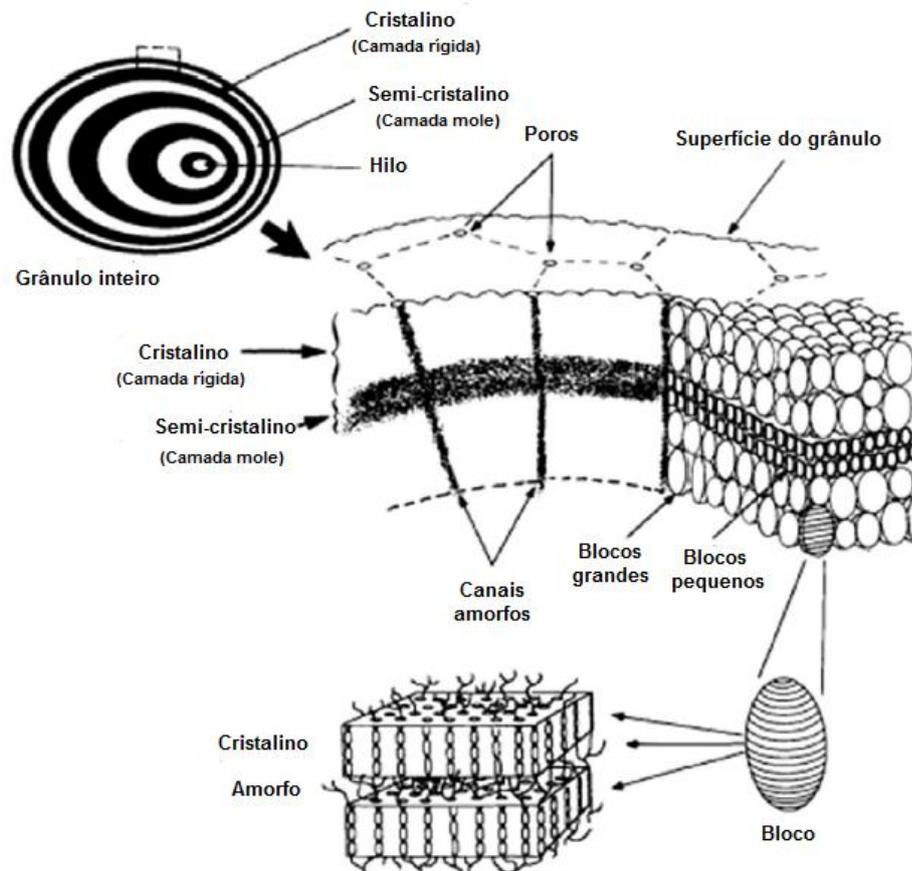


Figura 3 - Visão geral da estrutura granular do amido

Fonte: Adaptado de AMAGLIANI et al. (2016).

Os diferentes graus de ordenamento estrutural dos grânulos são responsáveis pelas propriedades de birrefringência e cristalinidade do amido. A cristalinidade, mensurada através das propriedades de difração de raios – X, fornece ampla evidência de uma estrutura ordenada do grânulo de amido, a qual se dá em função das duplas hélices formadas pelas ramificações da amilopectina, podendo ser categorizada em padrões estruturais do tipo A, B ou C de acordo com o perfil de difração (ZAVAREZE e DIAS, 2011; HOOVER, 2001). O tipo A consiste em um cristalito densamente compactado em um padrão ortogonal com 8 moléculas de água no cristalito, enquanto o tipo B é levemente empacotado em um padrão hexagonal com 36 moléculas de água. Já o tipo C é caracterizado como sendo a mistura dos tipos A e B (WUNTHUNYARAT, 2019).

O amido de cereais como o arroz exibe um padrão de difração de raios X do tipo A, enquanto o padrão B é exibido por amidos de tubérculos de alto teor de amilose. O padrão C pode ser visualizado no amido de leguminosas, raízes e alguns

frutos e caules. O comprimento médio das cadeias de amilopectina (CM) é outro fator que pode afetar a cristalinidade do amido, sendo que amidos com padrão do tipo A tendem a apresentar cadeias mais curtas ($CM \leq 19,7$), enquanto o tipo B exibe cadeias mais longas ($CM \geq 21,6$) e as cadeias com CM entre 20,3 e 21,3 podem estar presentes em todos os tipos de amido (A, B e C) (HIZUKURI et al., 1983).

O conhecimento da composição e da estrutura do amido é importante para entender as variações apresentadas nas propriedades físico-químicas dos mesmos (ZHU, 2018). O conteúdo de amilose dos grãos é um fator importante que exerce influência nas propriedades térmicas e afeta diretamente o volume de expansão e a capacidade de absorção de água durante o cozimento, bem como a dureza do arroz cozido. Por apresentar-se na forma helicoidal, conter no interior da hélice átomos de hidrogênio e na parte externa grupos hidroxilas, a estrutura da amilose é considerada hidrofóbica, o que permite que a amilose forme complexos com ácidos graxos livres, com componentes glicéridos dos ácidos graxos, com alguns álcoois e com o iodo (ZAVAREZE, 2009).

A complexação com iodo é uma importante ferramenta para mensurar o teor de amilose aparente do amido. De acordo com o teor de amilose aparente, o arroz é classificado em ceroso (0,8 – 2,0%), baixa amilose (7 - 20%), média amilose (20 – 25%) e alta amilose (> 25%) (JULIANO, 1985). Em geral, menores teores de amilose aparente implicam em maiores picos de viscosidade, menor retrogradação, maiores temperaturas de gelatinização e textura mais pegajosa (TAO et al., 2019; BHAT e RIAR, 2016).

A estrutura da amilopectina e seus impactos nas propriedades do amido é outro fator importante que tem sido estudado nos últimos anos (LI et al., 2019; ZHU, 2018; LI e ZHU, 2017; CAI et al., 2015). Técnicas cromatográficas como a exclusão por tamanho (HPSEC) e a cromatografia de troca aniônica de alto desempenho (HPAEC) podem ser utilizadas para avaliar a estrutura da amilopectina, a qual é realizada a partir do amido hidrolisado por enzimas desramificadoras (isoamilase e pululanase) que seletivamente hidrolisam as ligações α -1,6-D-glicosídicas, levando à formação de moléculas lineares de cadeia curta (LIU et al., 2017).

Segundo Wani et al. (2008), a parte interna da amilopectina (pontos de ramificação) é caracterizada por contribuir para a formação das lamelas amorfas dos grânulos, enquanto a parte externa (duplas hélices) contribui para a formação da

região cristalina. A proporção de cadeias curtas (DP6-12) tem sido correlacionada positivamente com o poder de inchamento dos amidos, enquanto as cadeias externas mais longas (DP37-65) são positivamente correlacionadas com as temperaturas e a entalpia de gelatinização, bem como a retrogradação (CAI et al., 2015; KONG et al., 2008; WANI et al., 2008).

Quanto às propriedades funcionais, o amido de arroz é descrito como sendo de rápida digestão, embora fatores intrínsecos como propriedades físico-químicas e interações entre amido-proteína e amido-lipídeo alterem a taxa de hidrólise (TOUTOUNJI et al., 2019). Para ser consumido, normalmente o amido passa por processos industriais de cocção ou tratamentos hidrotérmicos que provocam a gelatinização dos grânulos, resultando em perda de cristalinidade e lixiviação de amilose. Após a gelatinização, a reassociação das moléculas de amilose e amilopectina promove a retrogradação do amido, o que implica em redução da taxa digestiva. Além disso, o processamento hidrotérmico favorece a formação de complexos amilose-lipídeo, o que dificulta o acesso de enzimas hidrolíticas e pode reduzir a digestibilidade do amido (YE et al., 2018).

3.3 Parboilização

Cerca de 20% do arroz produzido mundialmente é processado na forma de arroz parboilizado, o qual é produzido a partir de três etapas adicionais ao beneficiamento convencional, sendo elas o encharcamento, a autoclavagem e a secagem (CHENG et al., 2019; LEETHANAPANICH et al., 2016).

A parboilização pode proporcionar melhorias nas propriedades tecnológicas e no valor nutricional do arroz, pois proporciona aumento do rendimento de grãos inteiros, torna a textura dos grãos mais firme após cocção e melhora o valor nutricional devido à dissolução e transporte de substâncias hidrossolúveis para o interior dos grãos durante a etapa de encharcamento (AMATO e ELIAS, 2005). Além disso, o processo implica na redução da digestibilidade do amido devido à ocorrência dos fenômenos de gelatinização e retrogradação (DUTTA et al., 2012).

O processo de parboilização consiste em um tratamento hidrotérmico – anterior às etapas de descasque e polimento – no qual o arroz em casca é imerso em água, a uma temperatura acima de 58 °C, seguido de gelatinização parcial ou

total do amido e secagem. Pela migração de substâncias hidrossolúveis, o arroz parboilizado apresenta maior valor nutritivo quando comparado ao branco polido (OLIVEIRA et al., 2020). No mercado, o arroz parboilizado é disponibilizado na forma de parboilizado polido e parboilizado integral (CONAB, 2015).

Dentre as etapas do processo de parboilização, a imersão (encharcamento) tem por finalidade hidratar de forma adequada o arroz para possibilitar a gelatinização do amido. A absorção de água pelo grão deve ser uniforme até atingir aproximadamente 30% de umidade, evitando-se a abertura de cascas tanto quanto possível (ELIAS et al., 2015). Nesta etapa, as enzimas, concentradas na camada de aleurona e no gérmen, são ativadas pela umidade. Assim, as enzimas lipolíticas atuam sobre os lipídios e podem proporcionar a rancificação hidrolítica. As proteases atuam nas cadeias polipeptídicas e provocam a liberação de aminoácidos, enquanto as amilolíticas rompem ligações das moléculas de amido e favorecem o acréscimo da intensidade da cor característica do arroz parboilizado, através do acréscimo de açúcares de baixo peso molecular (AMATO et al., 2002). Esses açúcares podem ser convertidos em açúcares redutores, e estes podem reagir com os aminoácidos, desencadeando as reações de Maillard, responsáveis pelo escurecimento não enzimático dos grãos.

A permanência dos grãos na operação de imersão deve ser a mais rápida possível a fim de evitar fermentações de origens enzimática e microbiana, que proporcionam alterações no aroma, no sabor e na cor, podendo tornar o produto inaceitável para o consumo (ELIAS et al., 2015). Além disso, na etapa de encharcamento, os pigmentos presentes na casca e no farelo de arroz podem ser solubilizados e difundidos para o interior dos grãos (ALI e BHATTACHARYA, 1980; BHATTACHARYA e SUBBA RAO, 1966; LAMBERTS et al., 2006).

Após a imersão dos grãos é promovido o processo de gelatinização do amido, o qual pode ser realizado através do uso de autoclave ou estufa, ou até mesmo com o emprego de micro-ondas conforme método descrito por Rockembach et al. (2019). A gelatinização, iniciada durante a etapa de autoclavagem, é permitida pelo fato dos grãos alcançarem alta umidade e energia gerada pelo calor da água de imersão. Quando utilizada autoclavagem, normalmente são utilizadas pressões que normalmente variam de 0,5 a 1,2Kgf.cm⁻² por períodos entre 10 e 30 minutos (ELIAS et al., 2015; ELIAS, 1998).

No decorrer da gelatinização, grande parte das enzimas presentes no grão, como lipases e peroxidases, são inativadas de modo a proporcionar um aumento na durabilidade dos grãos e estabilidade do farelo de arroz. Além disso, nessa etapa ocorrem reações de escurecimento não enzimático do tipo Maillard, que também contribuem para a cor dos grãos parboilizados (BUGGENHOUT et al., 2013; LAMBERTS et al., 2006). Posteriormente, na etapa de secagem, é concluída a gelatinização do amido e sua retrogradação, o que torna os grãos mais resistentes às operações que usam fricção (OLIVEIRA et al. 2020).

A secagem é a última etapa do processo de parboilização e visa reduzir a umidade dos grãos para manter a qualidade durante o armazenamento e a vida de prateleira, além de adequar o percentual de umidade para uma faixa que permita a obtenção do máximo rendimento industrial (AMATO e ELIAS, 2005). O procedimento de secagem geralmente é realizado em três etapas, onde primeiramente é feita uma secagem preliminar para redução da umidade dos grãos de 30-34% para em torno de 24-28%, fazendo-se uso de secador de leito fluidizado, seguida por uma secagem em secador de coluna inteira, adaptado de contínuo para duas câmaras de ar quente, para redução da umidade dos grãos para 18-20%. Subsequentemente, pode ser realizada a secagem complementar em secadores intermitentes, com temperatura do ar de secagem de até 130°C a fim de reduzir a umidade dos grãos para aproximadamente 13% (AMATO e ELIAS, 2005; OLIVEIRA, et al., 2020). Após a secagem, os grãos devem ser deixados em repouso por um período de 48 a 72 horas, a fim de permitir a uniformidade da umidade e possibilitar o alívio das tensões internas, sem que o rendimento de inteiros diminua (ELIAS et al., 2015).

Embora o processo de parboilização proporcione melhorias nas propriedades tecnológicas e nutricionais dos grãos, o produto final apresenta uma coloração amarelada que normalmente é indesejável pelos consumidores (VILLANOVA et al., 2017). Segundo Lamberts et al. (2008), a reação de Maillard é a principal causa de escurecimento dos grãos durante a parboilização, embora fatores como a atividade enzimática e a migração de pigmentos presentes no farelo para o endosperma também possam contribuir na alteração da cor (ALI e BHATTACHARYA, 1980; BHATTACHARYA e SUBBA RAO, 1966).

A reação de Maillard pode ocorrer em alimentos que contenham açúcares redutores e compostos com grupamento amino quando submetidos ao

processamento térmico, podendo se estender durante o armazenamento do produto (NOOSHKAM et al., 2019). Além da temperatura elevada (acima de 40°C), fatores como pH, atividade de água, teor de umidade e a composição química do alimento são determinantes para a ocorrência desta reação, a qual é favorecida em condições de pH alcalino (6 a 8), atividade de água entre 0,3 e 0,7, e umidade relativa de 30 a 40% (SHIBAO, 2010). Além disso, a velocidade da reação é influenciada pelo tipo de carboidrato simples e o aminoácido reagente, sendo que as aldoses são mais reativas que as cetonas (por apresentarem um grupamento carbonila potencialmente livre), e os aminoácidos como lisina, arginina, triptofano e histidina apresentam maior reatividade devido à presença do grupamento amina livre em suas cadeias laterais (SHIBAO, 2010).

Quantificar os produtos intermediários da reação, como a furosina e o 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF), bem como o teor de açúcares redutores e aminoácidos livres é um modo de determinar a extensão da reação em matrizes alimentícias (VILLANOVA et al., 2017; LAMBERTS et al., 2008). A intensidade com que o escurecimento ocorre nos grãos parboilizados é altamente dependente das condições de processamento, destacando-se a temperatura e o tempo utilizados nas operações de encharcamento e autoclavagem (LAMBERTS et al., 2006). Além disso, a suscetibilidade dos genótipos de arroz ao escurecimento pode variar de acordo com o teor de proteínas e açúcares no grão.

3.4 Condições de processamento na parboilização

A qualidade final do produto, assim como as propriedades dos grãos parboilizados podem ser alteradas de acordo com o método de parboilização e pela severidade das condições de processamento (USHAKUMARI, 2009). Apesar dos métodos alternativos de parboilização, os quais envolvem o uso da radiação infravermelha ou da radiação micro-ondas para promover o aquecimento e gelatinizar o amido, o processo de parboilização convencional ainda é o método mais popular aplicado pelas indústrias (ROCHA-VILLAREAL, 2018).

Os efeitos das condições de parboilização na qualidade final dos grãos parboilizados tem sido amplamente investigados (ROCKEMBACH et al., 2019; ZOHOUN et al., 2018; LEETHANAPANICH et al., 2016; ELIAS et al., 2015;

BUGGENHOUT et al., 2014; NEWTON et al. 2011; PATINDOL et al., 2008; LAMBERTS et al., 2008; BHATTACHARYA e SUBBA RAO, 1966).

Bhattacharya e Subba Rao (1966) relataram que a intensidade da cor do arroz parboilizado é afetada pela severidade do processo de parboilização, incluindo a temperatura e o tempo de imersão, bem como a pressão e o tempo de autoclavagem na gelatinização. Lamberts et al. (2008) observaram que condições mais drásticas de parboilização aumentam a ocorrência das reações de Maillard, intensificando o amarelecimento dos grãos. O rendimento de grãos inteiros também é afetado pelas condições de processamento, podendo diminuir em condições de alta pressão e tempos longos de exposição na etapa de gelatinização (PATINDOL et al., 2008). Além disso, condições drásticas de gelatinização podem implicar na redução da viscosidade e aumento da dureza dos grãos cozidos.

O grau de gelatinização dos grãos, que interfere diretamente na suscetibilidade à quebra, e é aumentado em condições de pressão e/ou temperatura mais elevada. Condições que podem reduzir ou eliminar a presença de centro branco e a incidência de fissuras nos grãos, aumentando a resistência dos mesmos (BUGGENHOUT et al., 2014). Por outro lado, se o tempo de exposição for relativamente curto pode implicar em grãos não gelatinizados e com pouca resistência mecânica (ELIAS et al., 2015).

Zohoun et al. (2018) ao estudar os efeitos de diferentes tempos de autoclavagem (5, 15, 25, 35 e 45 min) na qualidade físico-química e nutricional do arroz de quatro variedades de arroz, observaram que grãos mais macios e com menor tempo de cocção são obtidos com menores tempos de exposição ao vapor. Por outro lado, para a maioria dos genótipos estudados, um aumento no rendimento de grãos inteiros só foi observado a partir do uso de tempos de autoclavagem igual ou superior a 25 minutos. Newton e colaboradores (2011) estudaram os efeitos do tempo de autoclavagem (20 ou 40 minutos) e das condições de armazenamento pré-secagem (1- sem armazenamento, 2- armazenamento à temperatura ambiente durante 24 horas, e 3- armazenamento à temperatura ambiente durante 24 horas com reautoclavagem repouso à temperatura ambiente por mais 24 horas) sobre propriedades físico-químicas e frações do amido de grãos parboilizados. Nesse estudo, os pesquisadores observaram que os tratamentos com armazenamento por 24 horas antes da secagem promoveram aumento da fração de amido lentamente

digerível e redução da porção de amido rapidamente digerível. Além disso, a reautoclavagem dos grãos implicou na redução das propriedades de pasta dos grãos e aumento da retrogradação das moléculas de amilopectina.

De forma geral, as condições de calor, umidade e tempo de exposição durante a parboilização interferem nas mudanças estruturais dos principais componentes do arroz, determinando em grande parte as características do produto parboilizado. Portanto, do ponto de vista industrial, é importante aplicar as condições de processamento ideais, de acordo com as características do material vegetal.

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

Foram utilizados grãos de arroz da classe longo fino (*Oryza sativa* L. ssp. *Indica*) de genótipos da América do Sul convencionais (Puita INTA CL, Guri INTA CL e Irga 424 RI) e híbridos (Titan CL, Lexus CL e Inov CL), cujas especificações referentes ao teor de amilose aparente e ao teor de proteína bruta estão descritas na Tabela 2. Os grãos foram cultivados em uma fazenda do município de Pelotas (latitude 31° 35' 20" S; longitude 52° 16' 96" O; altitude 21 m; clima subtropical), Rio Grande do Sul, no ano agrícola 2016/17. O delineamento experimental foi dividido em parcelas de 300 m² para cada material. A semeadura foi realizada no dia 3 de outubro de 2016, com espaçamento entre linhas de 15 cm. As densidades de sementes foram de 90 kg / ha para genótipos convencionais e 45 kg / ha para genótipos híbridos (devido à maior capacidade de perfilhamento). O manejo da cultura foi o mesmo para todos os genótipos e o tempo de supressão da água foi estabelecido de acordo com as recomendações brasileiras para cada material (SOSBAI, 2014).

O teor de umidade para colheita variou de 20% a 24% e, após a colheita, transportados imediatamente para o Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (LABGRÃOS), do PPGCTA-FAEM-UFPel. Os grãos foram secos em um secador piloto até 13% ± 1 de umidade.

Tabela 2 – Teor de amilose aparente e proteína bruta de grãos de arroz de genótipos convencionais e híbridos

	Genótipo	Amilose (%)	Proteína (%)
Convencional	Puitá INTA CL	26,18±0,33 ^{bc}	6,98±0,21 ^b
	Guri INTA CL	25,57±0,57 ^c	8,19±0,17 ^a
	Irga 424 RI	26,45±0,26 ^{abc}	7,54±0,54 ^{ab}
Híbrido	Titan CL	23,04±0,28 ^d	6,76±0,57 ^b
	Lexus CL	27,41±0,28 ^a	6,93±0,18 ^b
	Inov CL	26,94±0,36 ^{ab}	6,99±0,21 ^b

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

4. 2. Métodos

4. 2. 1 Delineamento experimental

O delineamento experimental utilizado para avaliar a estrutura molecular e as propriedades físico-químicas dos amidos nativos dos genótipos convencionais e híbridos está apresentado na Tabela 3. Para avaliar os efeitos de diferentes genótipos e pressões de autoclavagem sobre propriedades químicas e tecnológicas de arroz parboilizado foi utilizado o delineamento experimental apresentado na Tabela 4.

Tabela 3 - Delineamento experimental para avaliar a estrutura molecular e as propriedades físico-químicas dos amidos nativos de genótipos convencionais e híbridos de arroz

Tratamentos	Variável independente	Variáveis dependentes
	Genótipo	
1	Puitá INTA CL	Propriedades térmicas (DSC)
2	Guri INTA CL	Cristalinidade relativa (DRX)
3	Irga 424 RI	Distribuição molecular por
4	Titan CL	tamanho (HPSEC-RI)
5	Lexus CL	Comprimento de cadeias laterais
6	Inov CL	de amilopectina (HPAEC-PAD)

Tabela 4 - Delineamento experimental para avaliar os efeitos de diferentes genótipos e pressões de autoclavagem sobre propriedades químicas, físicas e tecnológicas de arroz parboilizado

Tratamentos	Variáveis independentes		Variáveis dependentes
	Genótipo	Pressão de autoclavagem (Kgf.cm ⁻²)	
1	Puitá INTA CL	0,25	Propriedades térmicas
...			Grau de gelatinização
...			Cristalinidade relativa
...	Guri INTA CL	0,50	Propriedades de pasta
...			Grãos quebrados
...			Tempo de cocção
...	Irga 424 RI	0,75	Dureza
...			Porosidade dos grãos
...			Área opaca
...	Titan CL	0,75	Cor
...			Teor de açúcares solúveis
...			Teor de Lisina livre
...	Lexus CL		Teor de hidroximetilfurfural (HMF)
...	Inov CL		
18			

4. 2. 2 Extração dos amidos

As farinhas integrais de arroz obtidas através da moagem dos grãos foram utilizadas para o isolamento dos amidos. O processo de extração foi realizado de acordo com Wang e Wang (2004), com modificações descritas por Ziegler et al. (2017).

As amostras foram misturadas com solução de NaOH 0,18% na proporção de 1: 2 (p/v) e deixadas em repouso durante 18 h (4 °C ± 2). Na sequência a dispersão foi submetida à agitação constante em um liquidificador por 2 min, sendo posteriormente passado através de uma peneira com abertura de malha de 250 mesh. O material resultante foi centrifugado a 1200g durante 5 min à temperatura ambiente (25 °C ± 2). O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi ressuspensão

por duas vezes em solução de NaOH 0,18% e então centrifugado. A camada de amido extraída foi lavada com água destilada e neutralizada com HCl 1M até pH 6,5 e centrifugada. O amido neutralizado foi lavado com água destilada três vezes e seco a 38 °C até $8,0 \pm 1,0\%$ de umidade em estufa com circulação de ar (modelo 400-2ND, Nova Ética, São Paulo, SP). Após secagem, os materiais foram moídos em moinho de facas Perten® (Perten 3100, Perten Instruments, Huddinge, Suécia) para reduzir o tamanho das partículas a 35 mesh.

4. 2. 3. Parboilização

Para definição do tempo e da temperatura utilizados na etapa de gelatinização, testes preliminares, denominados isotermas de hidratação (Figura 4), foram realizados com combinações de tempo e temperatura aplicáveis pelas indústrias parboilizadoras em função do comportamento das amostras de arroz utilizadas no estudo (objetivando identificar a condição em que os grãos atinjam 30% de umidade de forma adequada, sem que haja abertura da casca e extravasamento de material interno).

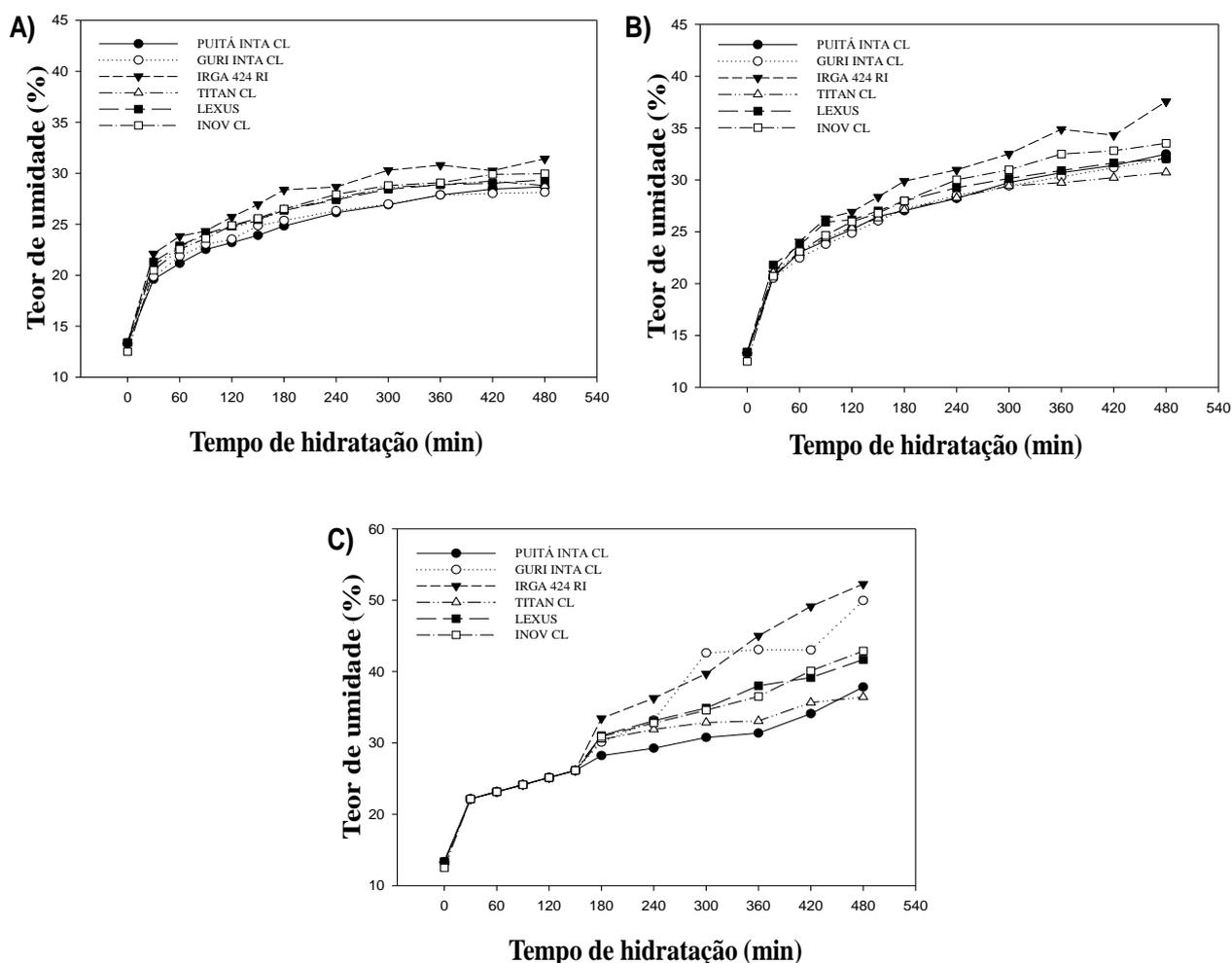


Figura 4 - Isotermas de hidratação de genótipos de arroz convencionais e híbridos nas temperaturas de 60°C (A), 65°C (B) e 70°C (C)

Para a realização do processo hidrotérmico, grãos de arroz com 13% ± 1 de umidade foram utilizados. Na etapa de hidratação por imersão, os grãos de arroz (300 g) foram colocados em béqueres de 1 L e água destilada foi adicionada às amostras no volume de 0,9 L. O material foi mantido em banho-maria (Dubnoff Microprocessed - Q226M, Quimis, São Paulo, SP, Brasil) com temperatura controlada de 65 ± 2 °C durante 6 h (condição adequada, na qual não foi observada abertura da casca dos grãos e permitiu que os grãos atingissem 30% de umidade no menor tempo possível - Figura 4B). Na etapa seguinte, os grãos hidratados foram submetidos à etapa de gelatinização em autoclave durante 10 min sob três diferentes pressões: 0,25, 0,50 e 0,75 kgf.cm⁻². Ao término da autoclavagem, as amostras foram mantidas à temperatura ambiente (20 °C ± 2) durante

aproximadamente 12 h. O arroz parboilizado foi seco em estufa (modelo 400-2ND, Nova Ética, São Paulo, SP, Brasil) a 38 °C até atingir 12% ± 1 de umidade.

Para obtenção dos grãos polidos, o arroz em casca (100 g) foi descascado e polido em engenho de provas Zaccaria (Tipo PAZ-1-DTA, Zaccaria, Brasil). A operação de polimento foi ajustada para remoção de 6 a 7% de farelo. Na sequência, uma parte dos grãos polidos foi moída em moinho de laboratório (Perten 3100, Perten Instruments, Hägersten, Suécia), resultando na obtenção de farinhas que foram utilizadas para determinação das propriedades térmicas, a cristalinidade relativa, as propriedades de pasta, o teor de açúcares solúveis, o teor de lisina livre e o teor de hidroximetilfurfural livre (HMF).

4. 2. 4. Características físico-químicas e estruturais do amido

As características físico-químicas foram determinadas através das propriedades térmicas e da cristalinidade relativa dos amidos. As características estruturais foram investigadas por cromatografia de exclusão de tamanho de alto desempenho com detecção de índice de refração (HPSEC-RI) e cromatografia de troca aniônica de alto desempenho com detecção amperométrica pulsada (HPAEC-PAD).

4. 2. 4. 1. Propriedades térmicas

As propriedades térmicas foram determinadas de acordo com Pinkaew et al. (2017), com modificações. As amostras (4 mg) foram pesadas em placas de aço inoxidável e misturadas com 8 µL de água deionizada. Após 1 h à temperatura ambiente, as placas foram analisadas em DSC (modelo Diamond, Perkin-Elmer Co., Norwalk, CT) e a varredura foi realizada de 25 °C a 130 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C / min. Foram determinadas as temperaturas de início (T_o), pico (T_p) e conclusão (T_c) de gelatinização, bem como a entalpia (ΔH) e a faixa de temperatura de gelatinização ($T_o - T_c$).

4. 2. 4. 2. Cristalinidade relativa

As amostras de amido foram mantidas a 100% de umidade relativa por 24 h antes da análise. Os difratogramas de raios-X foram obtidos usando um difratômetro de raios X (PW 1830 MPD, Philips, Holanda) através da varredura de 5° a 40° com uma voltagem de 45 kV, uma corrente de 40 mA e uma velocidade de varredura de 1,2 ° / min. A relativa cristalinidade (CR) dos amidos foi obtida conforme descrito por Vanier et al. (2019) usando a equação: $CR (\%) = (Ac / (Ac + Aa)) \times 100$; onde Ac é a área cristalina e Aa é a área amorfa nos difratogramas de raios-X.

4. 2. 4. 3. Distribuição molecular por tamanho (HPSEC-RI)

A distribuição molecular do amido hidrolisado com isoamilase foi determinada de acordo com o método de Arijaje e Wang (2015). As amostras desengorduradas (10 mg) foram misturadas com 3,2 mL de água deionizada e mantidas em banho-maria fervente durante 30 min. Posteriormente, as amostras foram resfriadas e adicionados à mistura 0,4 mL de tampão acetato (0,1 M a pH 3,5) e 10 µL de isoamilase. A mistura foi incubada a 45 °C por 2 h e, ao término da incubação, a atividade da enzima foi parada através da adição de 0,21 mL de NaOH (0,2 M) e manutenção em banho-maria fervente durante 15 min. Após arrefecimento, as amostras de amido hidrolisado foram misturadas com resina de troca iônica (IONAC NM-60 H⁺ / OH⁻ -Tipo I, pérolas, 16-50 mesh) durante 1 min e subsequentemente filtradas através de um filtro de membrana de 0,45 µm.

Para análise, 200 µL de cada amostra foram injetados em um sistema HPSEC-RI (Waters, Milford, MA) equipado com bomba 515 HPLC, um degaseificador em linha, um detector de índice de refração 2410 mantido a 40 °C, e colunas Shodex OHpak (KB-802 e KB-804) mantidas a 55 °C. A fase móvel consistiu em acetato de amônio (0,1 M) com azida de sódio (0,02%) e a eluição isocrática foi realizada utilizando uma taxa de 0,5 mL / min. Os percentuais das frações amilopectina e amilose foram calculados automaticamente com base em suas áreas de picos correspondentes.

4. 2. 4. 4. Distribuição do comprimento de cadeias laterais de amilopectina

A distribuição do comprimento de cadeias laterais foi obtida de acordo com o método descrito por Pinkaew et al. (2016) com modificações. As amostras foram preparadas de acordo com o método, no entanto, após a etapa de inativação enzimática, as amostras resfriadas (1 mL) foram centrifugadas a $5000 \times g$ por 5 min e o sobrenadante (0,6 mL) foi transferido para um frasco vial e injetado no sistema HPAEC-PAD. O sistema (Dionex ICS-3000, Sunnyvale, CA) compreendia uma bomba de gradiente GP50, um detector eletroquímico ED40, uma pré-coluna CarboPac PA1 de 4×50 , uma coluna analítica CarboPac PA1 de 4×250 mm, e um injetor automático AS40.

4. 2. 5. Propriedades químicas, físicas e tecnológicas do arroz parboilizado

Os efeitos do genótipo e das pressões de autoclavagem nas características de grãos parboilizados foram avaliados através de avaliações como propriedades térmicas e grau de gelatinização, cristalinidade relativa, propriedades de pasta, percentual de grãos quebrados, tempo de cocção, dureza, porosidade dos grãos, área opaca, cor, teor de açúcares solúveis, teor de lisina livre e teor de hidroximetilfurfural livre.

4. 2. 5. 1. Propriedades térmicas e grau de gelatinização do arroz parboilizado

As propriedades térmicas das farinhas de arroz parboilizado foram determinadas conforme descrito na seção 4.2.4.1 e o grau de gelatinização do amido (GGA) das amostras parboilizadas foi calculado conforme descrito por Taghinezhad et al. (2016), utilizando a fórmula: $GGA (\%) = (1 - \Delta H / \Delta H^*) \times 100$; onde ΔH é a entalpia de gelatinização do arroz parboilizado e ΔH^* é a entalpia do arroz integral antes da parboilização.

4. 2. 5. 2. Cristalinidade relativa

A cristalinidade relativa das farinhas de arroz parboilizado foi determinada conforme descrito no item 4. 2. 4. 2.

4. 2. 5. 3. Propriedades de pasta

As propriedades de pasta foram determinadas em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA) (*Rapid Visco Analyser*, modelo RVA-4, Newport Scientific, Austrália), conforme descrito por Villanova et al. (2017), utilizando o perfil Standard Analysis 1. Uma amostra de 4,0g de farinha, corrigida para 14% de umidade, foi utilizada para esta avaliação. As amostras foram aquecidas a 50 °C em 1 min e, posteriormente, a 95 °C em 3,5 min, sendo mantidas a 95 °C durante 2,5 min. A seguir, foram resfriadas para 50 °C em 3,8 min e mantidas a 50 °C por 2 min. A velocidade de rotação foi mantida a 960 rpm durante 10 s e então mantida a 160 rpm durante o restante do processo. As propriedades avaliadas foram:

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

4. 2. 5. 4. Grãos quebrados

A porcentagem de grãos de arroz parboilizado quebrados foi determinada conforme descrito por Villanova et al. (2017). Primeiramente, os grãos quebrados foram separados com uso de trieur (cilindro alveolado) do engenho de provas Zaccaria durante um minuto. Na sequência o comprimento dos grãos quebrados foi medido com paquímetro digital (Mitutoyo, Santo Amaro, SP, Brasil) e, considerado quebrado os grãos com comprimento inferior à 4,5mm, conforme as normas brasileiras de classificação do arroz (BRASIL, 2009).

4. 2. 5. 5. Tempo de cocção

O tempo de cocção foi determinado pelo teste de Ranghino, conforme descrito por Mohapatra e Bal (2006). Aproximadamente 10 g de arroz parboilizado foram colocadas em um béquer (250 mL) juntamente com 100 mL de água destilada (98 ± 1 °C) mantida em ebulição. Após 10 min, dez grãos foram retirados e prensados entre duas placas de vidro limpas para avaliar o grau de cozimento com auxílio de uma luz polarizada. A cada minuto seguinte, 10 grãos eram retirados e avaliados da mesma forma e o tempo de cocção foi determinado no momento em que 90% ou mais dos grãos não apresentaram translucidez.

4. 2. 5. 6. Dureza

A dureza do arroz cozido foi determinada através de um texturômetro (Stable Micro Systems Texture Analysers, modelo TA.XTplus), conforme descrito por Paiva et al. (2016). A cocção das amostras (10 g) foi realizada pela imersão em água destilada (200 mL) durante o tempo determinado na seção 4. 2 .9. O sistema analisador foi equipado com uma célula de carga de 5 kg com compressão de dois ciclos para comprimir até 90% da espessura original dos grãos, usando probe cilíndrico de 4,5 cm de diâmetro, velocidade de teste de $1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e tempo entre compressões de 3 segundos. Para cada determinação foram analisados 3 grãos de arroz cozidos, totalizando dez determinações por tratamento.

4. 2. 5. 7. Porosidade dos grãos

A porosidade interna dos grãos foi obtida de acordo com Chang (1988). Um picnômetro a gás (modelo AccuPyc II 1340, Micromeritics, Norcross, GA) foi usado com gás hélio para determinar os volumes e densidades do arroz parboilizado e, em seguida, a porosidade foi calculada usando a equação: $P (\%) = [(D1 - D2) / D1] \times 100$; onde D1 é a densidade real ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) medida a partir das amostras de farinha de arroz parboilizado e D2 é a densidade aparente determinada a partir do arroz parboilizado revestido com parafina.

4. 2. 5. 8. Área opaca

A área opaca foi avaliada com o auxílio do analisador estatístico de grãos Modelo S21 (S21 Solutions), baseado na análise de imagens digitais de cada amostra.

4. 2. 5. 9. Cor

A coloração dos grãos foi avaliada através da brancura total e do perfil colorimétrico dos grãos polidos. A brancura total foi avaliada com o auxílio do analisador estatístico de grãos Modelo S21 (S21 Solutions), baseado na análise de imagens digitais de cada amostra. O perfil colorimétrico foi determinado em um colorímetro (Minolta CR 300, Osaka, Japão), utilizando os parâmetros de cor CIELAB (valor L*, valor a* e valor b*).

4. 2. 5. 10. Teor de açúcares solúveis

Os teores de açúcares solúveis das amostras de arroz parboilizado foram determinados através de cromatografia de troca aniônica de alto desempenho com detecção amperométrica pulsada (HPAEC-PAD).

As amostras de arroz parboilizado moídas (100 mg) foram colocadas em tubos de centrifuga de 15 mL e misturadas com etanol 80% (5 mL), sendo posteriormente mantidas em banho-maria a 80 °C por 15 min sob agitação. Na etapa seguinte a mistura foi centrifugada a 3000 rpm durante 10 min, e o sobrenadante foi coletado e transferido para um balão volumétrico de 50 mL enquanto o precipitado foi ressuspenso em 5 mL de etanol 80%. A extração foi repetida seguindo os passos anteriores e o sobrenadante das duas extrações foi combinado e avolumado para 50 mL com água deionizada. Em seguida, 1 mL da solução diluída (50 mL) foi transferida para um tubo de eppendorf e seco em estufa a 60 °C por aproximadamente 12 h para evaporação da fração líquida. As amostras secas foram ressuspenso em 1 mL de água deionizada e 600 µL foram utilizados para injeção e análise.

O sistema HPAEC-PAD (Dionex ICS-3000, Sunnyvale, CA) compreendia uma bomba de gradiente GP50, um organizador de cromatografia LC20 1, um detector eletroquímico ED40, duas pré-colunas (4 × 50 CarboPac PA10 e 4 × 50 AminoTrap) e uma coluna analítica CarboPac PA10 (4 × 250 mm), além de um injetor automático AS40. Utilizou-se como fase móvel uma solução de NaOH (90 mM) previamente filtrada através de filtro de membrana de 0,45 µm, e taxa de eluição de 1 mL.min⁻¹.

A curva de calibração foi realizada através do uso de solução estoque composta por glicose, frutose e sacarose, e a quantificação dos açúcares foi obtida por comparação do tempo de retenção e da área de cada pico com os respectivos tempos e áreas dos padrões da curva de calibração.

4. 2. 5. 11. Teor de lisina livre

A extração de lisina livre foi realizada conforme descrito por Nimbalkar et al. (2012). As amostras de farinha de arroz (500 mg) foram homogeneizadas com 2 mL de metanol 20% acidificado com 0,1% de ácido fórmico. A mistura foi agitada em vortex durante 5 min e centrifugada (10.000 rpm) por 10 min a 4 °C. O sobrenadante coletado foi filtrado em filtro de nylon de 0,22 µm para posterior análise por LC-MS/MS. As amostras foram extraídas em duplicata e duas repetições analíticas foram realizadas.

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

O fluxo utilizado foi de 0,2 mL.min⁻¹ e a temperatura da coluna foi mantida a 40 °C (Pesek et al., 2008). O espectrômetro de massas foi operado no modo ESI positivo, com espectros adquiridos ao longo de uma faixa de massa de m/z 50 a 1200. A quantificação foi realizada através de curva de calibração externa com o padrão de monoclórato de *L*-lisina. Os resultados foram expressos em ppm.

4. 2. 5. 12. Teor de Hidroximetilfurfural (HMF)

O teor de HMF livre foi determinado conforme descrito por Villanova et al. (2017). As amostras de farinha de arroz desengorduradas (300mg) foram colocadas em tubos de Falcon juntamente com ácido oxálico 0,15M (3,0mL) e mantidas sob agitação durante 30 minutos utilizando um homogeneizador de sangue (Modelo AP22, Phoenix, Brasil). Na sequência, foram adicionados 2,0mL de ácido tricloroacético (40% v/v) e centrifugou-se o material a 3000g durante 10 minutos. Após centrifugação, 1,6mL do sobrenadante foram coletados e misturados com 0,9mL de ácido tiobarbitúrico (0,03M) para posterior incubação em banho-maria (40°C por 40 minutos).

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

4. 2. 6. Análise estatística

A análise dos dados foi realizada através da análise de variância (ANOVA) e, posteriormente, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

5. Resultados e discussão

5. 1. Propriedades físico-químicas e estruturais do amido

5. 1. 1. Propriedades térmicas

As propriedades térmicas do amido de arroz de linhagens híbridas e convencionais estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades térmicas de amido isolado dos genótipos de arroz

Genótipo	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH (J/g)	ΔT (T _c -T _o)
Puitá INTA CL	61,36±0,76 ^a	66,21±0,01 ^b	73,43±0,21 ^c	12,54±0,17 ^d	12,07
Guri INTA CL	61,38±0,60 ^a	66,70±0,25 ^b	74,24±0,63 ^c	13,80±0,02 ^{bc}	12,86
Irga 424 RI	61,21±0,93 ^a	66,35±0,97 ^b	73,70±0,51 ^c	13,67±0,17 ^c	12,49
Titan CL	62,06±0,10 ^a	76,73±0,24 ^a	85,76±0,23 ^a	15,51±0,26 ^a	23,70
Lexus	62,44±0,23 ^a	67,88±0,01 ^b	75,96±0,09 ^b	14,34±0,04 ^b	13,52
Inov CL	61,90±0,09 ^a	66,78±0,35 ^b	73,24±0,47 ^c	11,61±0,06 ^e	11,34

Médias aritméticas simples, de três determinações ± desvio padrão, seguidas por letras iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$). T_o: temperatura de início de gelatinização; T_p: temperatura de pico de gelatinização; T_c: temperatura de conclusão de gelatinização; ΔH: entalpia de gelatinização; ΔT: faixa de temperatura de gelatinização.

Foram observadas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os genótipos para as temperaturas de pico (T_p) e conclusão (T_c), bem como para a entalpia de gelatinização (Δ H). O genótipo Titan CL apresentou os maiores valores para T_p (76,73 °C), T_c (85,76 °C) e ΔH (15,51 °C). Esse fato pode ser atribuído à variação no conteúdo de amilose e amilopectina, pois durante o processo de gelatinização simulado na análise de DSC, a lixiviação das moléculas de amilose pode proporcionar a criação de espaços intracelulares, através dos quais a água pode entrar facilmente, favorecendo a gelatinização do amido em temperaturas mais baixas. Assim, devido ao teor intermediário de amilose observado no genótipo Titan CL (Tabela 2), sua capacidade de absorção de água pode ser reduzida quando comparada aos demais genótipos estudados, resultando em aumento da temperatura de gelatinização (Tabela 5). Além disso, a gelatinização do amido é controlada, em parte, pela estrutura molecular da amilopectina. O amido de arroz da cultivar Titan CL apresentou um comprimento médio de cadeia de amilopectina mais alto (Tabela 6), o que também pode ter contribuído para a maior temperatura de gelatinização, considerando que cadeias mais longas de amilopectina requerem mais energia para o rompimento durante o processo de gelatinização (LI et al., 2018).

A faixa de temperatura de gelatinização (ΔT) foi significativamente maior para a cultivar Titan CL (23,70), indicando a menor homogeneidade dos cristais de amilopectina. Por outro lado, a cultivar Inov CL apresentou o menor ΔT (11,34), sugerindo uma estrutura cristalina de amilopectina mais uniforme e estável. Os parâmetros de gelatinização do amido são afetados pelo teor de amilose, estrutura da amilopectina e grau de cristalinidade (PINKAEW et al., 2017). Através dos resultados pode-se observar que a entalpia de gelatinização (ΔH), o qual indica a quantidade de energia necessária para fundir a região cristalina, tende a aumentar com a diminuição do teor de amilose em virtude do maior grau estrutural e da maior resistência térmica apresentada pelas moléculas de amilopectina. Além disso, esse parâmetro é positivamente relacionado ao grau de cristalinidade relativa, conforme pode ser observado nos resultados apresentados na Figura 5, considerando que as regiões cristalinas apresentam maior grau de organização estrutural e maior resistência à gelatinização.

A temperatura de gelatinização do amido afeta a taxa de hidratação dos grãos durante a etapa de encharcamento do processo de parboilização e, portanto, impacta diretamente no grau de gelatinização do produto final (BHATTACHARYA e SUBBA RAO, 1966; TAGHINEZHAD et al., 2016). Além disso, esse parâmetro térmico define o nível e os tipos de complexos amilose-lipídio formados durante o processo e pode estar associado à dureza dos grãos após o cozimento devido à estabilidade ao aquecimento (DERYCKE et al., 2005).

5. 1. 2. Cristalinidade relativa

A Figura 5 apresenta a cristalinidade relativa e o padrão de difração de raios X dos amidos isolados das diferentes cultivares de arroz.

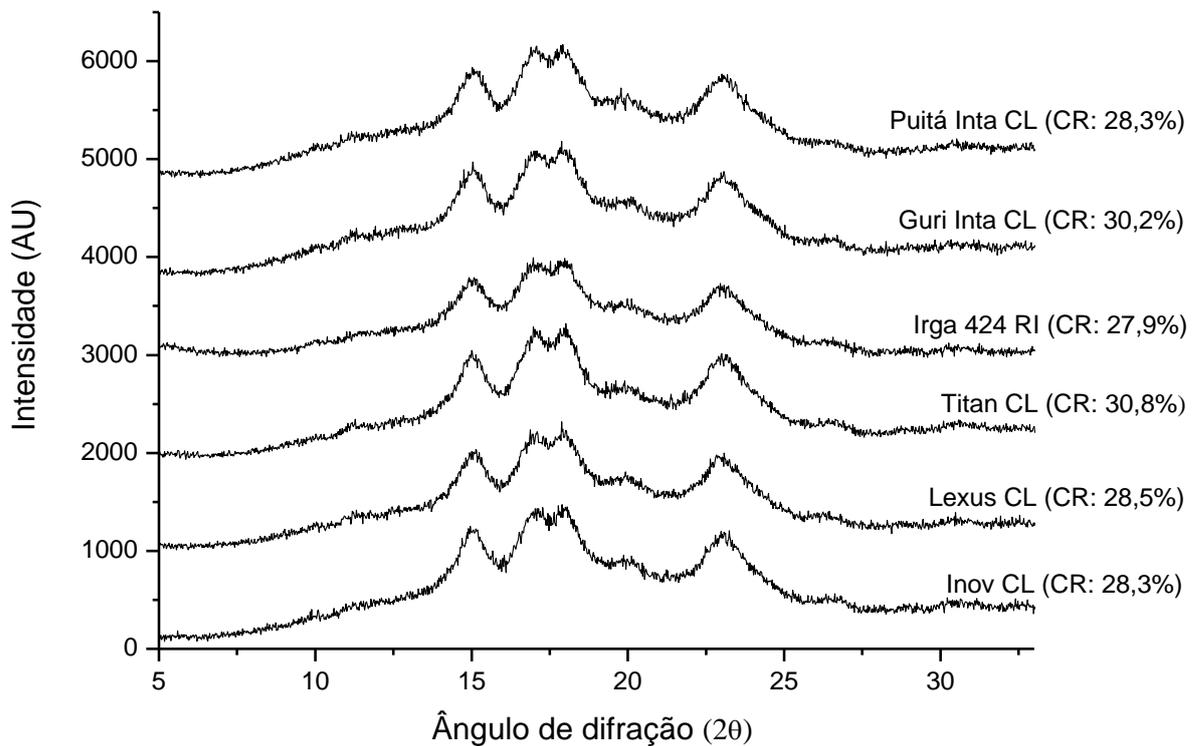


Figura 5 - Difrátogramas de raios-X de amido isolados de diferentes genótipos de arroz

Os ângulos de difração 2θ a 15° , 17° , 18° e 23° foram observados para todos os amidos, indicando que as duplas hélices das moléculas de amilopectina estão empacotadas em uma estrutura cristalina típica do tipo A (CAI et al., 2015).

O amido da cultivar Titan CL apresentou o maior valor de cristalinidade (30,8%), enquanto o amido da cultivar Irga 424 RI apresentou o menor valor de cristalinidade relativa (27,9%). Diferenças na cristalinidade relativa podem ocorrer como resultado do tamanho e perfeição do arranjo dos cristalitos, número de cristais organizados na matriz cristalina e conteúdo polimórfico (HOOVER et al., 2010). Além disso, a maior cristalinidade do amido Titan CL é atribuída ao seu menor teor de amilose quando comparado com as demais amostras (Tabela 2), considerando que a amilose tende a perturbar o arranjo cristalino das cadeias de amilopectina, o que fornece menores valores de cristalinidade relativa.

Um alto grau de cristalinidade pode resultar em maiores temperaturas de gelatinização e entalpia (ΔH), uma vez que as regiões cristalinas conferem estabilidade estrutural aos grânulos de amido e maior resistência à gelatinização

(ZHU et al., 2019; ZHANG et al., 2016). Sendo assim, é possível afirmar que a cristalinidade relativa do amido Titan CL contribuiu para sua maior estabilidade térmica e conseqüente aumento das temperaturas de gelatinização (Tabela 5).

5. 1. 3. Distribuição molecular do amido e comprimento de cadeias laterais de amilopectina

A distribuição molecular por tamanho dos amidos hidrolisados está apresentada na Figura 6, enquanto a distribuição do comprimento de cadeias laterais de amilopectina e o comprimento médio de cadeia estão apresentados na Tabela 6. Entender como essas características estruturais afetam o grau de inchamento dos grânulos de amido durante o aquecimento ajuda a explicar o mecanismo da dureza do arroz cozido.

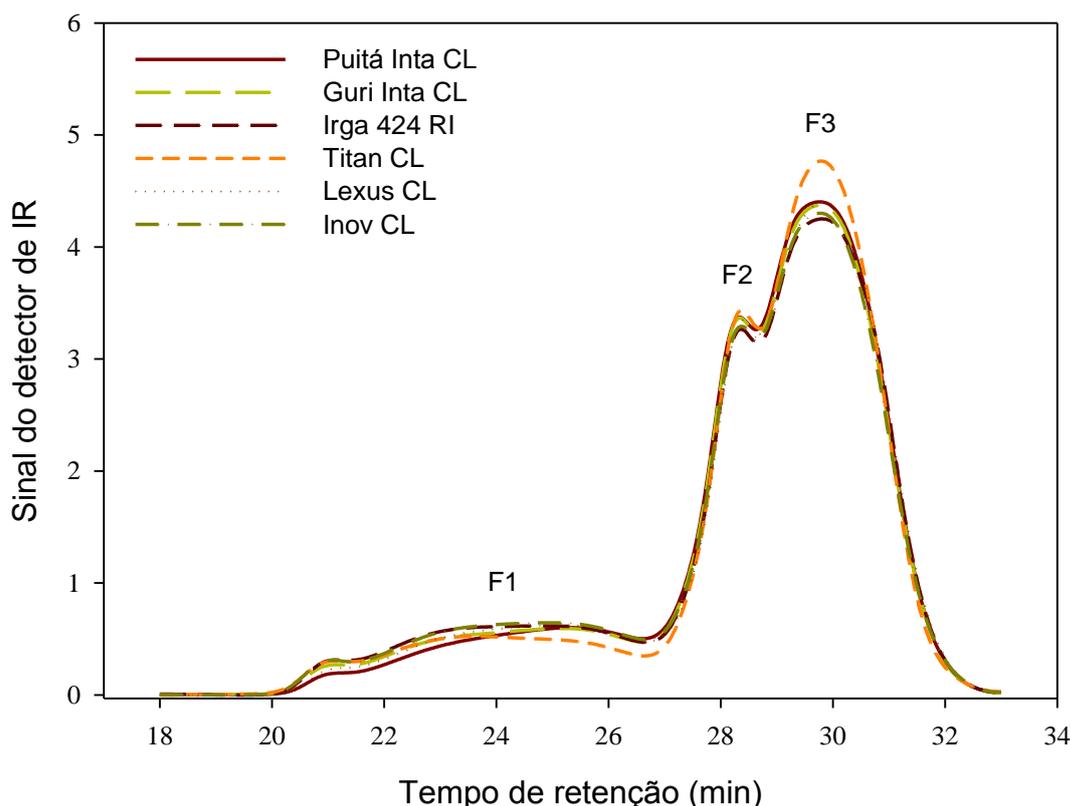


Figura 6 - Cromatogramas de HPSEC de amidos de genótipos de arroz submetidos à hidrólise com isoamilase

Algumas alterações foram observadas na concentração de carboidratos, após separação em colunas Shodex OHPak. A fração F1 corresponde à amilose, a fração

F2 representa as cadeias longas de amilopectina e a fração F3, por sua vez, refere-se às cadeias curtas provenientes das cadeias laterais das ramificações da molécula de amilopectina (Figura 6) (VAMADEVAN et al., 2014). Os resultados confirmam uma menor concentração de amilose (F1) no amido Titan CL quando comparada aos demais, bem como maior porcentagem de amilopectina tanto de cadeias longas como curtas (F2 e F3) como resultado da maior concentração dessa molécula no amido Titan CL, o que aumenta a intensidade de ambos os picos (Figura 6).

Quanto à distribuição do comprimento de cadeias laterais de amilopectina por HPAEC-PAD (Tabela 6), observou-se que o amido do genótipo Titan CL apresentou a menor proporção de cadeias laterais curtas (GP6-12) em comparação com os demais genótipos.

Tabela 6 - Distribuição (%) do comprimento de cadeias laterais de amilopectina dos amidos isolados de diferentes genótipos de arroz

Genótipo	*GP6-12	*GP13-24	*GP25-36	*GP37-65	CM
Puitá INTA CL	27,53±0,13 ^a	47,09±0,29 ^b	13,19±0,03 ^a	12,19±0,14 ^b	20,48±0,04 ^b
Guri INTA CL	27,61±0,02 ^a	47,22±0,36 ^b	12,87±0,10 ^a	12,30±0,24 ^{ab}	20,46±0,09 ^b
Irga 424 RI	27,83±0,33 ^a	46,86±0,21 ^b	13,03±0,15 ^a	12,29±0,03 ^{ab}	20,45±0,02 ^b
Titan CL	24,73±0,23 ^b	49,43±0,10 ^a	12,95±0,12 ^a	12,90±0,01 ^a	20,90±0,03 ^a
Lexus CL	27,79±0,14 ^a	47,06±0,07 ^b	12,81±0,08 ^a	12,35±0,02 ^{ab}	20,42±0,00 ^b
Inov CL	27,58±0,29 ^a	47,18±0,05 ^b	13,02±0,08 ^a	12,22±0,26 ^b	20,44±0,12 ^b

Média aritmética de duas determinações ± desvio padrão. Valores médios seguidos por letras iguais, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$). *GP: Grau de polimerização – expresso em unidades de resíduos de glicose; CM: comprimento médio de cadeia de amilopectina.

O comprimento médio da cadeia de amilopectina (CM) variou de 20,42 (Lexus CL) a 20,90 (Titan CL), sendo significativamente maior para o amido Titan CL (Tabela 6). A distribuição do comprimento da cadeia de amilopectina pode estar relacionada ao grau de cristalinidade, pois a maior proporção de cadeias laterais longas, bem como maior CM indica uma estrutura de amilopectina com maior grau

organizacional, o que influencia nas propriedades de gelatinização do amido de modo a aumentar a energia necessária para fundir os cristais.

De acordo com Li e Zhu (2017), uma proporção maior de cadeias laterais curtas de amilopectina ajuda a desordenar o empacotamento das duplas hélices, facilitando a absorção de água e o inchamento dos grânulos de amido. Portanto, o maior CM apresentado pelo amido do genótipo Titan CL, bem como a menor proporção de cadeias laterais curtas (GP6-12) podem resultar em menor absorção de água pelos grânulos de amido e assim reduzir o grau de gelatinização, o que pode ser evidenciado pelos menores resultados de GGA obtidos para arroz parboilizado da cultivar Titan CL (Tabela 7).

5. 2. Propriedades térmicas e grau de gelatinização do arroz parboilizado

Na Tabela 7 estão apresentadas as temperaturas de gelatinização (T_o , T_p e T_c), a entalpia de gelatinização (ΔH) e o grau de gelatinização do amido (GGA) nas amostras de arroz parboilizado, submetidas as pressões de 0,25, 0,50 e 0,75 kgf.cm⁻².

O amido no arroz parboilizado pode estar disponível em quatro formas polimórficas diferentes, as quais podem ser identificadas pelo comportamento térmico, correspondendo à (1) amilopectina recristalizada ou retrogradada (T_p em torno de 50 °C), (2) amido residual não gelatinizado (T_p em torno de 75 °C), (3) amido gelatinizado (T_p em torno de 85 °C) e (4) complexos amilose-lipídio (T_p acima de 100 °C) (ONG e BLANSHARD, 1995). No presente estudo, as formas de amido 1 e 3 acima mencionadas foram identificadas nas curvas DSC, embora não tenham sido observadas diferenças entre as amostras (dados não apresentados). Desta forma, os resultados apresentados na Tabela 7 referem-se às temperaturas de gelatinização e a entalpia de gelatinização (ΔH) do amido residual não gelatinizado.

Tabela 7 - Propriedades térmicas e grau de gelatinização do amido (GGA) de arroz parboilizado usando pressões de 0,25, 0,50 e 0,75 kgf.cm⁻²

Genótipo	Pressão de autoclavagem (kgf.cm ⁻²)		
	0,25	0,50	0,75
To (°C)			
Puitá INTA CL	69,10±0,45 ^{Ca}	73,16±0,18 ^{Da}	76,53±3,51 ^{ABa}
Guri INTA CL	69,96±0,23 ^{BCc}	74,78±0,05 ^{Ba}	73,35±0,47 ^{Bb}
Irga 424 RI	69,94±0,01 ^{BCc}	72,89±0,28 ^{Db}	74,24±0,30 ^{ABa}
Titan CL	74,25±0,56 ^{Ac}	78,43±0,17 ^{Ab}	80,04±0,12 ^{Aa}
Lexus CL	71,44±0,17 ^{Bb}	74,27±0,08 ^{BCa}	74,80±0,15 ^{ABa}
Inov CL	70,61±0,29 ^{Bc}	73,42±0,47 ^{CDb}	75,90±0,72 ^{ABa}
Tp (°C)			
Puitá INTA CL	73,84±0,13 ^{Cc}	78,21±0,35 ^{Bb}	80,68±0,13 ^{Ba}
Guri INTA CL	74,75±0,23 ^{BCc}	78,61±0,00 ^{Ba}	77,27±0,00 ^{Db}
Irga 424 RI	74,67±0,12 ^{BCb}	78,19±0,35 ^{Ba}	78,20±0,12 ^{CDa}
Titan CL	81,45±0,47 ^{Ab}	84,98±0,24 ^{Aa}	86,59±0,59 ^{Aa}
Lexus CL	75,67±0,12 ^{Bb}	78,70±0,83 ^{Ba}	79,96±0,01 ^{BCa}
Inov CL	75,25±0,24 ^{Bb}	78,28±0,71 ^{Bab}	80,62±1,17 ^{Ba}
Tc (°C)			
Puitá INTA CL	79,64±0,05 ^{Bb}	84,77±1,00 ^{BCa}	85,82±0,98 ^{Ba}
Guri INTA CL	80,03±0,18 ^{Bc}	86,84±0,04 ^{Ba}	82,91±0,53 ^{Cb}
Irga 424 RI	79,88±0,23 ^{Bb}	84,85±0,74 ^{BCa}	84,11±0,66 ^{BCa}
Titan CL	89,78±1,05 ^{Aa}	92,62±0,64 ^{Aa}	92,75±0,49 ^{Aa}
Lexus CL	81,10±0,41 ^{Bb}	84,12±0,77 ^{Cab}	84,73±1,00 ^{BCa}
Inov CL	80,75±0,30 ^{Bb}	84,08±0,64 ^{BCa}	84,46±0,47 ^{BCa}
ΔH (J/g)			
Puitá INTA CL	6,74±0,19 ^{BCa}	0,93±0,23 ^{Bb}	0,81±0,24 ^{Bb}
Guri INTA CL	5,73±0,22 ^{CDa}	1,52±0,04 ^{Bb}	1,06±0,26 ^{Bb}
Irga 424 RI	4,95±0,35 ^{Da}	1,33±0,02 ^{Bb}	0,58±0,36 ^{Bb}
Titan CL	8,60±0,15 ^{Aa}	3,70±0,23 ^{Ab}	2,70±0,24 ^{Ac}
Lexus CL	7,03±0,38 ^{Ba}	1,23±0,22 ^{Bb}	0,94±0,07 ^{Bb}
Inov CL	4,97±0,28 ^{Da}	1,19±0,05 ^{Bb}	0,33±0,07 ^{Bc}
GGA (%)			
Puitá INTA CL	34,99±1,86 ^{BCb}	91,04±2,18 ^{Aa}	92,22±2,28 ^{Aa}
Guri INTA CL	45,13±2,15 ^{ABb}	85,47±0,37 ^{Aa}	89,85±2,50 ^{Aa}
Irga 424 RI	47,34±3,70 ^{Ab}	85,81±0,26 ^{Aa}	93,81±3,87 ^{Aa}
Titan CL	22,66±1,32 ^{Dc}	66,69±2,06 ^{Bb}	75,70±2,16 ^{Ba}
Lexus CL	26,33±4,01 ^{CDb}	87,12±2,33 ^{Aa}	90,13±0,70 ^{Aa}
Inov CL	52,44±2,73 ^{Ac}	88,63±0,47 ^{Ab}	96,88±0,66 ^{Aa}

Médias aritméticas simples, de três determinações ± desvio padrão. Valores seguidos por letras maiúsculas diferentes na mesma coluna e letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$). To: temperatura de início de gelatinização; Tp: temperatura de pico de gelatinização; Tc: temperatura de conclusão de gelatinização; ΔH: entalpia de gelatinização.

O início do fenômeno de gelatinização em amostras de amido é refletido pelo parâmetro T_0 . No presente estudo, os valores de T_0 variaram entre 69,10 e 80,04 °C. Em todas as pressões estudadas, o genótipo Titan CL apresentou maiores valores de T_p , T_c e ΔH (Tabela 7). O ΔH representa a energia necessária para romper as estruturas helicoidais duplas que formam os cristalitos de amilopectina. Assim, os valores mais altos de ΔH apresentados pelo genótipo Titan CL podem ser atribuídos a uma região amorfa mais ordenada, bem como ao possível aprimoramento da interação entre amilose / amilopectina, amilose / amilose (WANG et al., 2017).

Para quase todos os genótipos de arroz, com exceção do Guri INTA CL, os valores de T_0 , T_p e T_c foram significativamente maiores quando a pressão de autoclavagem foi de 0,75 kgf.cm⁻². O genótipo Titan CL apresentou maiores valores de T_p e T_c que os demais genótipos para uma mesma condição de autoclavagem (Tabela 7), refletindo suas altas temperaturas de gelatinização e ampla faixa de gelatinização. É importante considerar que ambas as características não são desejadas para a parboilização, pois implica no aumento dos custos de energia para promover um processo de gelatinização adequado, além de contribuir para o amarelecimento dos grãos devido à necessidade de temperaturas mais altas de processamento.

Uma das propriedades térmicas mais importantes do arroz é o GGA. O GGA aumentou à medida que a pressão de autoclavagem aumentou de 0,25 para 0,75 kgf.cm⁻² enquanto a entalpia de gelatinização diminuiu gradualmente com o aumento da pressão. Esse comportamento pode ser explicado pela maior absorção de água pelos grãos de arroz durante a parboilização, o que é favorecido pela maior temperatura / pressão do processamento. Taghinezhad et al. (2016) estudaram os efeitos do tempo de autoclavagem no GGA do arroz parboilizado e também encontraram uma relação entre o GGA e o ΔH , observando um aumento nos valores de GGA à medida que o ΔH diminuía.

Independentemente da pressão de autoclavagem utilizada, o genótipo Titan CL apresentou menor GGA que os demais genótipos, o que destaca novamente sua capacidade limitada de reter água, além de uma estrutura do amido mais organizada e resistente. A gelatinização é um processo importante para a qualidade do arroz

parboilizado, pois contribui para aumentar a resistência mecânica dos grãos, tornando-os mais vítreos e melhorando o aspecto visual.

5. 3. Cristalinidade relativa

Por promover os processos de gelatinização e retrogradação do amido, a parboilização confere aos grãos maior translucidez e vitricidade, as quais estão relacionadas com a perda de cristalinidade do amido (ROCHA-VILLARREAL et al., 2017). Essa perda de cristalinidade é o comportamento físico mais importante durante o aquecimento / cozimento dos grãos de arroz (ZHU et al., 2020).

Os valores de cristalinidade relativa obtidos para os grãos parboilizados em função das condições de autoclavagem estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Cristalinidade relativa* (%) de farinhas de arroz parboilizado sob diferentes pressões de autoclavagem

Genótipo	Pressão de autoclavagem (kgf.cm ⁻²)		
	0,25	0,50	0,75
Puita INTA CL	20,6	14,3	13,8
Guri INTA CL	19,1	14,6	14,2
Irga 424 RI	20,1	17,2	16,4
Titan CL	25,0	21,3	20,5
Lexus CL	22,5	18,5	17,4
Inov CL	20,7	16,1	12,8

*Resultados obtidos através de uma única determinação.

A cristalinidade dos grãos variou de 12,76 a 25,02%, sendo observado, para todos os genótipos, uma redução na cristalinidade das farinhas com o aumento da pressão utilizada. Esse comportamento pode ser explicado pela ruptura dos cristalitos de amido, a qual está relacionada com o maior grau de gelatinização obtido para os grãos autoclavados em condições mais severas, conforme observado na Tabela 7. Assim como observado para a cristalinidade do amido (Figura 5), os grãos parboilizados do genótipo Titan CL apresentaram os maiores valores de cristalinidade relativa em todas as pressões estudadas, o que pode ser conferido pelo seu menor teor de amilose e conseqüente maior proporção de amilopectina, a

qual confere maior grau organizacional aos grânulos de amido e maior área cristalina.

Sendo assim, no caso dos demais genótipos estudados, a maior proporção de moléculas de amilose intercaladas entre as moléculas de amilopectina faz com que o empacotamento da região cristalina diminua, resultando em redução da cristalinidade relativa (Tabela 8). Além disso, a maior proporção de cadeias curtas de amilopectina (GP6-12), conforme observado para a maioria dos genótipos (Tabela 6), reduz potencialmente a ordem de empacotamento das lamelas cristalinas, contribuindo assim para menor cristalinidade (VANDEPUTTE et al., 2003).

5. 4. Propriedades de pasta

As propriedades de pasta compreendem uma combinação de processos que ocorrem após a gelatinização, incluindo uma mudança dos grânulos de amido do inchamento para a ruptura, ocasionando a lixiviação de amilose e a formação de gel através de um alto aporte de energia (ZHU et al., 2020). Os resultados obtidos para as propriedades de pasta das farinhas de arroz parboilizado estão apresentadas na tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades de pasta de farinhas de arroz parboilizado sob diferentes condições de autoclavagem

Genótipo	Pressão de autoclavagem (kgf.cm ⁻²)		
	0,25	0,50	0,75
Pico de viscosidade (RVU)			
Puitá INTA CL	134,67±12,49 ^{Ba}	30,55 ± 1,94 ^{Bb}	27,25 ± 0,35 ^{Cb}
Guri INTA CL	133,00±3,54 ^{BCa}	38,21 ± 1,00 ^{Bb}	43,00 ± 0,00 ^{Bb}
Irga 424 RI	110,13±3,36 ^{CDa}	36,09 ± 1,53 ^{Bb}	31,21 ± 1,24 ^{Cb}
Titan CL	184,33±6,36 ^{Aa}	112,97 ± 24,20 ^{Ab}	83,00 ± 3,78 ^{Ab}
Lexus CL	146,55±0,88 ^{Ba}	34,21 ± 0,53 ^{Bb}	26,80 ± 0,88 ^{Cc}
Inov CL	91,63±1,12 ^{Da}	28,88 ± 0,53 ^{Bb}	13,25 ± 1,06 ^{Dc}
Quebra de viscosidade (RVU)			
Puitá INTA CL	-1,54±0,65 ^{Ba}	-0,63 ± 0,06 ^{Ca}	-0,13 ± 0,18 ^{Aa}
Guri INTA CL	-0,88±0,18 ^{Ba}	0,17 ± 0,12 ^{BCa}	0,71 ± 0,88 ^{Aa}
Irga 424 RI	-0,59±0,12 ^{Bc}	1,88 ± 0,18 ^{Aa}	0,50 ± 0,24 ^{Ab}
Titan CL	16,84±1,65 ^{Aa}	-0,21 ± 0,18 ^{BCb}	-0,34 ± 0,23 ^{Ab}
Lexus CL	-0,34±0,23 ^{Bb}	0,54 ± 0,06 ^{Ba}	0,46 ± 0,06 ^{Aa}
Inov CL	-0,92±0,12 ^{Bb}	0,21 ± 0,41 ^{Ba}	-0,17 ± 0,00 ^{Aab}
Viscosidade final (RVU)			
Puitá INTA CL	200,75±25,70 ^{BCa}	35,67 ± 2,35 ^{Ab}	30,38 ± 0,18 ^{Cb}
Guri INTA CL	201,79±8,90 ^{BCa}	42,75 ± 1,41 ^{Ab}	47,25 ± 0,95 ^{Bb}
Irga 424 RI	154,08±7,07 ^{CDa}	37,92 ± 1,18 ^{Ab}	34,34 ± 1,89 ^{Cb}
Titan CL	268,17±7,07 ^{Aa}	156,88 ± 31,64 ^{Ab}	106,58 ± 5,30 ^{Ab}
Lexus CL	204,63±6,65 ^{Ba}	37,46 ± 0,06 ^{Ab}	28,46 ± 1,00 ^{Cb}
Inov CL	118,63±1,94 ^{Da}	31,17 ± 0,12 ^{Ab}	15,88 ± 0,77 ^{Dc}
Retrogradação (RVU)			
Puitá INTA CL	64,55±12,55 ^{Ba}	4,50 ± 0,47 ^{Bb}	3,00 ± 0,00 ^{BCb}
Guri INTA CL	65,92±2,71 ^{Ba}	4,71 ± 0,53 ^{Bb}	4,96 ± 0,06 ^{Bb}
Irga 424 RI	43,38±3,83 ^{BCa}	3,71 ± 0,18 ^{Bb}	3,63 ± 0,42 ^{BCb}
Titan CL	100,67±2,35 ^{Aa}	43,71 ± 7,60 ^{Ab}	23,25 ± 1,30 ^{Ac}
Lexus CL	57,75±6,01 ^{Ba}	3,80 ± 0,53 ^{Bb}	2,13 ± 0,06 ^{Cb}
Inov CL	26,08±0,71 ^{Ca}	2,50 ± 0,00 ^{Bb}	2,46 ± 0,30 ^{Cb}

Os resultados são a média de duas determinações ± desvio padrão. Valores seguidos por letras maiúsculas diferentes na mesma coluna e letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$).

De modo geral, o aumento da pressão de autoclavagem ocasionou redução das viscosidades de pico, de quebra e final, indicando quebra de ligações covalentes da dupla hélice da amilopectina e o aumento na intensidade de gelatinização do amido (HU et al., 2017). Para a maioria dos genótipos, os grãos parboilizados à 0,75 kgf.cm⁻² apresentaram os menores valores de propriedades de pasta em relação aos

demais, sugerindo o inchamento limitado dos grânulos de amido. Além disso, os grãos parboilizados na condição mais drástica apresentaram menor retrogradação em comparação com as demais condições, o que pode ser explicado pelo maior grau de gelatinização do amido obtido nessa condição de pressão (Tabela 7), sugerindo também uma maior solubilização da amilose durante a etapa de imersão e consequente redução da capacidade de retrogradação durante o ciclo de temperatura decrescente.

O genótipo Titan CL destacou-se dos demais por apresentar altos valores para as viscosidades de pico e final, além de elevada retrogradação em todas as pressões estudadas. Esse comportamento apresentado pelo genótipo Titan CL pode ser explicado pelo maior comprimento médio de cadeia (CM – Tabela 6) e pela maior proporção de cadeias longas (F2) de amilopectina (Figura 6), as quais podem mimetizar a estrutura e função da amilose, causando aumento nas viscosidades e na retrogradação (TOUTOUNJI et al., 2019; ZHU et al 2018).

5. 5. Grãos quebrados, tempo de cocção e dureza

O percentual de grãos quebrados, o tempo de cocção e a dureza estão apresentados na Tabela 10. Os efeitos da pressão de autoclavagem foram observados em todos os genótipos, onde a porcentagem de grãos quebrados foi inversamente relacionada à intensidade da pressão. A cultivar Titan CL apresentou os maiores percentuais de grãos quebrados nas pressões de 0,25 e 0,50 kgf.cm⁻² comparados aos demais genótipos. Esses resultados podem estar relacionados com o menor GGA obtido para os grãos parboilizados da cultivar Titan CL em todos os tratamentos (Tabela 7). De acordo com Lii et al. (2018), a força de quebra do arroz parboilizado eleva-se através da gelatinização do amido e da desnaturação proteica, que podem preencher os espaços vazios dos grãos e reduzir as fissuras. Por outro lado, um menor GGA afeta negativamente essa propriedade física, aumentando a incidência de grãos quebrados.

Tabela 10 - Grãos quebrados, tempo de cocção e dureza do arroz parboilizado sob diferentes pressões de autoclavagem (0,25, 0,50 e 0,75 kgf.cm⁻²)

Genótipo	Pressão de autoclavagem (kgf.cm ⁻²)		
	0,25	0,50	0,75
Grãos quebrados (%)			
Puitá INTA CL	7,32±0,38 ^{BCa}	2,10±0,17 ^{Bb}	1,23±0,26 ^{Bb}
Guri INTA CL	8,88±0,52 ^{ABa}	4,31±0,59 ^{Bb}	2,59±0,24 ^{ABb}
Irga 424 RI	4,73±1,72 ^{Ca}	4,16±1,46 ^{Ba}	1,14±0,14 ^{Ba}
Titan CL	11,71±0,26 ^{Aa}	8,32±0,53 ^{Ab}	2,40±0,52 ^{ABc}
Lexus CL	7,46±0,58 ^{BCa}	3,12±0,20 ^{Bb}	3,02±0,57 ^{Ab}
Inov CL	6,62±1,43 ^{BCa}	4,72±0,01 ^{Bab}	2,17±0,37 ^{ABb}
Tempo de cocção (min)			
Puitá INTA CL	15,92±0,12 ^{DEa}	16,00±0,04 ^{CDa}	16,33±0,24 ^{CDa}
Guri INTA CL	15,60±0,09 ^{Eb}	15,88±0,18 ^{Dab}	16,21±0,06 ^{Da}
Irga 424 RI	16,67±0,23 ^{CDa}	16,64±0,20 ^{Ca}	17,08±0,11 ^{BCa}
Titan CL	19,50±0,11 ^{Ab}	19,45±0,07 ^{Ab}	20,72±0,16 ^{Aa}
Lexus CL	17,88±0,53 ^{Ba}	17,75±0,35 ^{Ba}	17,52±0,30 ^{Ba}
Inov CL	17,49±0,01 ^{BCa}	17,83±0,11 ^{Ba}	17,83±0,24 ^{Ba}
Dureza (g)			
Puitá INTA CL	5439,67±417,99 ^{Ab}	6533,1±320,84 ^{Aa}	6624,87±350,83 ^{ABa}
Guri INTA CL	5381,24±605,96 ^{Aa}	5964,57±688,28 ^{ABa}	5838,72±616,39 ^{Ca}
Irga 424 RI	4495,42±380,59 ^{Bc}	5681,36±401,14 ^{Bb}	6205,10±297,92 ^{BCa}
Titan CL	4380,54±530,14 ^{Bb}	4940,92±347,87 ^{Ca}	5853,12±601,78 ^{Ca}
Lexus CL	4940,39±376,65 ^{ABb}	5858,59±518,01 ^{Ba}	5604,50±429,76 ^{Ca}
Inov CL	4933,13±562,33 ^{ABc}	6115,25±370,01 ^{ABb}	7234,54±764,45 ^{Aa}

Os resultados são a média ± desvio padrão. Valores seguidos por letras maiúsculas diferentes na mesma coluna e letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$).

As condições de aquecimento durante a etapa de autoclavagem afetam diretamente a suscetibilidade à quebra do arroz parboilizado, onde uma maior temperatura de aquecimento na presença de água proporciona um aumento no GGA (até 100%), aumentando o rendimento de grãos inteiros (BUGGENHOUT et al., 2013).

O tempo de cocção variou de 15,60 a 20,62 minutos entre os tratamentos (Tabela 10). O maior tempo foi observado para o genótipo Titan CL como resultado do maior comprimento médio da cadeia de amilopectina (Tabela 6) e menor teor de amilose (Tabela 1), o que pode reduzir a capacidade de absorção de água do amido. O menor tempo observado para as cultivares Guri INTA CL e Irga 424 RI pode ser explicado pelo maior teor de proteína presente nesses genótipos (Tabela 2), o que

pode proporcionar melhor absorção de água durante o processo de cozimento (DERYCKE et al., 2005).

Ao contrário do observado para o percentual de grãos quebrados, para o tempo de cocção a pressão de autoclavagem apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) apenas para as cultivares Guri INTA CL e Titan CL. Para a cultivar Guri INTA CL, esse comportamento pode ser explicado pelas condições severas de parboilização, nas quais as proteínas desnaturadas podem formar barreiras ao redor dos grânulos de amido e restringir o inchamento, aumentando o tempo necessário para o cozimento (LEETHANAPANICH et al., 2016; LII et al., 2018).

Na pressão de $0,50 \text{ kgf.cm}^{-2}$ os resultados da dureza dos grãos cozidos indicam que o genótipo Titan CL apresenta uma textura mais macia quando comparado aos demais cultivares. De acordo com Lii et al. (2018), o teor de amilose está positivamente relacionado com a dureza do arroz cozido. Sendo assim, a textura mais macia encontrada para o genótipo Titan CL pode ser uma consequência do menor teor de amilose. Por outro lado, a textura mais dura encontrada para as demais cultivares pode ser explicada pelos resultados obtidos para o GGA (Tabela 7), os quais foram muito superiores aos resultados obtidos para a cultivar Titan CL nas mesmas condições de autoclavagem.

O efeito da pressão de autoclavagem foi observado na condição mais drástica utilizada ($0,75 \text{ kgf.cm}^{-2}$), quando todos os genótipos apresentaram uma textura mais dura. As condições severas de autoclavagem são relatadas por proporcionar aumento na dureza dos grãos como resultado de um melhor processo de gelatinização do amido, o que resulta em uma estrutura mais homogênea e compacta dos grânulos (LEETHANAPANICH et al., 2016). Considerando as diferenças de gosto entre os países consumidores de arroz, a textura dos grãos cozidos é a principal característica para determinar a aceitação do produto. Assim, discriminar genótipos e condições de parboilização que estejam de acordo com as demandas dos consumidores é extremamente importante.

5. 6. Porosidade dos grãos

A porosidade dos grãos é um parâmetro importante que pode influenciar na dureza, na suscetibilidade a quebra e no rendimento de inteiros (CHANG, 1988). Os

resultados referentes à porosidade dos grãos parboilizados em diferentes pressões de autoclavagem estão apresentados na Tabela 11. A porosidade interna variou de 4,33 a 12,14%, apresentando, para a maioria dos genótipos, redução significativa dos poros com o aumento da pressão utilizada.

Tabela 11 - Porosidade interna (%) de grãos de arroz parboilizado sob diferentes pressões de autoclavagem

Genótipo	Pressão de autoclavagem (kgf.cm ⁻²)		
	0,25	0,50	0,75
Puita INTA CL	10,54±0,67 ^{Aa}	10,28±0,04 ^{ABa}	6,12±1,28 ^{ABb}
Guri INTA CL	11,55±0,30 ^{Aa}	9,56±0,01 ^{ABb}	4,33±0,23 ^{Bc}
Irga 424 RI	9,76±0,12 ^{Aa}	7,88±0,36 ^{Bab}	6,86±0,99 ^{ABb}
Titan CL	10,20±0,18 ^{Aa}	9,67±0,76 ^{ABa}	7,57±0,21 ^{Ab}
Lexus CL	11,83±0,68 ^{Aa}	12,14±1,27 ^{Aa}	8,87±0,91 ^{Aa}
Inov CL	11,86±1,26 ^{Aa}	9,97±1,26 ^{ABab}	6,75±0,54 ^{ABb}

Os resultados são a média de duas repetições ± desvio padrão. Valores seguidos por letras maiúsculas diferentes na mesma coluna e letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$).

Na condição mais drástica de autoclavagem estudada (0,75 kgf.cm⁻²) foi possível observar uma redução significativa da porosidade interna para a maioria dos genótipos, com exceção do genótipo Lexus CL, para a qual o aumento da pressão não implicou em mudança significativa no percentual de poros. Essa redução da porosidade pode ser atribuída à maior lixiviação de amilose em virtude do aumento da temperatura empregada no processo, aliada ao maior grau de gelatinização do amido (Tabela 7), uma vez que as moléculas de amilose lixiviadas podem preencher os espaços intercelulares dos grãos (ELIAS et al., 2015). Além disso, é possível notar a relação entre a porosidade interna, o percentual de grãos quebrados e a dureza dos grãos (Tabela 10), onde um menor percentual de poros resulta em maior resistência à quebra, com conseqüente redução do percentual de grãos quebrados devido à maior dureza e resistência mecânica dos grãos.

5. 7. Área opaca

A área opaca, que ocorre em virtude da presença de pontos de menor translucidez no centro dos grãos, é um parâmetro importante de qualidade do produto parboilizado, pois indica a gelatinização incompleta do amido como

resultado da distribuição insuficiente ou desigual da umidade durante a parboilização (JANNASCH e WANG, 2020). Além disso, a área opaca pode variar em função da capacidade de hidratação dos grãos, do tempo de autoclavagem e do grau de gelatinização obtido após o processamento (LEETHANAPANICH et al., 2016).

Os resultados da área opaca dos grãos estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Área opaca⁽¹⁾ de grãos de arroz parboilizado sob diferentes pressões de autoclavagem

Genótipo	Pressão de autoclavagem (kgf.cm ⁻²)		
	0,25	0,50	0,75
Puita INTA CL	7,80±0,17 ^{BCa}	6,63±0,52 ^{Aab}	5,41±0,30 ^{Ab}
Guri INTA CL	7,77±0,22 ^{BCa}	6,93±0,50 ^{Aab}	5,97±0,47 ^{Ab}
Irga 424 RI	8,20±0,62 ^{BCa}	7,48±0,61 ^{Aa}	6,42±0,23 ^{Aa}
Titan CL	8,93±0,35 ^{ABa}	6,48±0,64 ^{Aab}	5,70±0,75 ^{Ab}
Lexus CL	9,67±0,21 ^{Aa}	6,91±0,87 ^{Ab}	6,29±0,01 ^{Ab}
Inov CL	7,42±0,08 ^{Ca}	7,07±0,80 ^{Aa}	5,72±0,62 ^{Aa}

Os resultados são a média de duas repetições ± desvio padrão. Valores seguidos por letras maiúsculas diferentes na mesma coluna e letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$). ⁽¹⁾ Unidade de escala do S21.

Neste sentido observa-se que, mesmo na pressão mais elevada do presente estudo (0,75 kgf.cm⁻²), os grãos não atingiram 100% de gelatinização, pois apresentam ainda uma pequena área opaca remanescente. Embora não totalmente gelatinizados, todos os tratamentos encontram-se de acordo com Instrução Normativa 06/2009 do Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento, a qual considera parboilizados os grãos que passaram pelo tratamento hidrotérmico e que apresentam, sob luz polarizada, qualquer parte vítrea (translúcida) independentemente do tamanho da área (BRASIL, 2009).

A área opaca foi significativamente diferente entre os genótipos somente na menor pressão estudada, onde os genótipos Titan CL e Lexus CL apresentaram maiores valores de área opaca enquanto o genótipo Inov CL apresentou o menor valor (Tabela 12). Esse comportamento pode ser explicado pelos valores obtidos para o grau de gelatinização do amido (GGA) na pressão de 0,25 kgf.cm⁻² (Tabela 4), os quais foram menores para as cultivares Titan CL (22,7%) e Lexus CL (26,3%) e maior para a cultivar Inov CL (52,4%).

O aumento da pressão provocou redução da área opaca dos grãos, com exceção dos genótipos Irga 424 RI e Inov CL. Esses resultados indicam novamente que, com o aumento da pressão, o processo de gelatinização é intensificado, resultando na obtenção de grãos mais translúcidos e com menor proporção de amido não gelatinizado residual, que confere opacidade aos grãos parboilizados.

5. 8. Cor

A aparência das amostras de arroz parboilizado obtidas no presente estudo está apresentada na Figura 7.

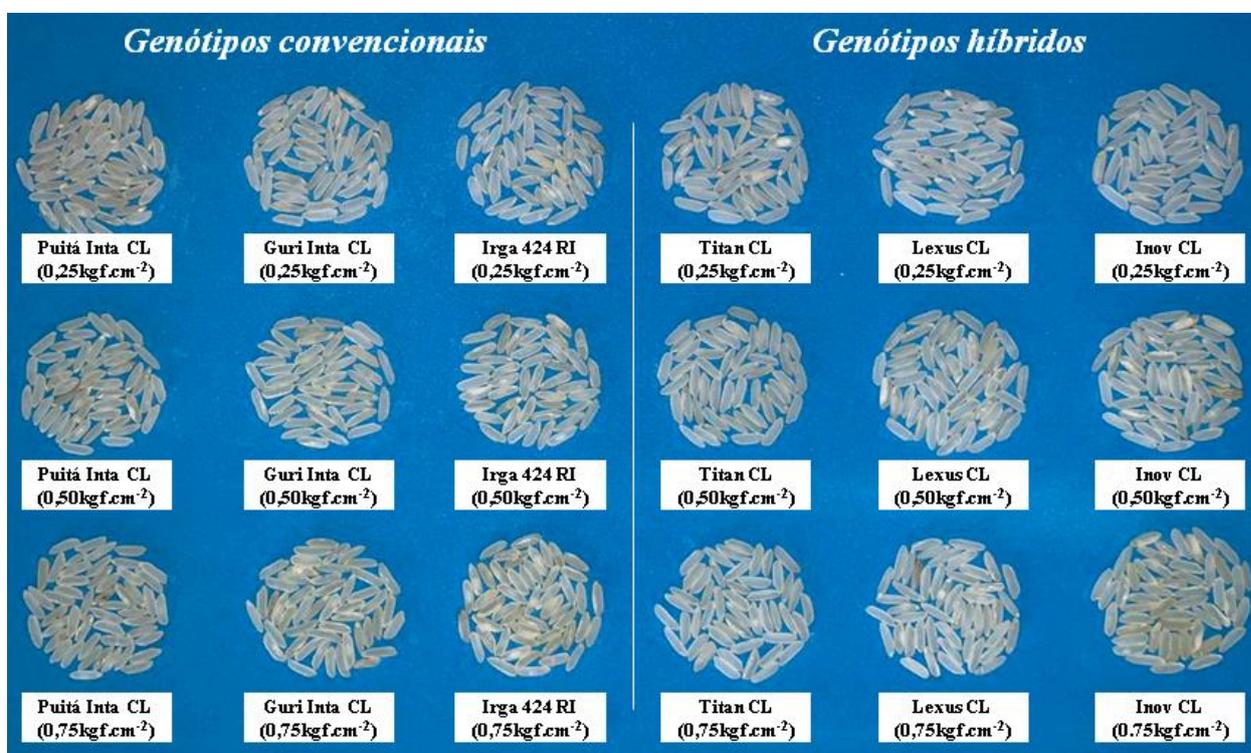


Figura 7 – Aparência de grãos de arroz parboilizado de genótipos convencionais (Puitá INTA CL, Guri INTA CL e Irga 424 RI) e híbridos (Titan CL, Lexus CL e Inov CL) sob diferentes pressões de autoclavagem (0,25, 0,50 e 0,75 kgf.cm⁻²)

A coloração dos grãos parboilizados é uma característica tecnológica determinante para aceitabilidade do produto no mercado. De modo geral, os consumidores americanos e europeus preferem grãos relativamente mais brancos e com textura menos pegajosa (LAMBERTS et al., 2008). Portanto, observar o

comportamento dos genótipos, como a aparência física dos grãos, faz-se necessário a fim de possibilitar a segregação das condições de parboilização de acordo com as características dos materiais e a demanda do consumidor.

Os resultados obtidos para a brancura total dos grãos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Brancura total⁽¹⁾ de arroz parboilizado sob diferentes pressões de autoclavagem

Genótipo	Pressão de autoclavagem (kgf.cm ⁻²)		
	0,25	0,50	0,75
Puitá INTA CL	119,65±0,93 ^{ABa}	116,72±0,56 ^{Aa}	116,99±0,76 ^{ABa}
Guri INTA CL	119,06±0,47 ^{Ba}	116,44±0,10 ^{Ab}	114,86±0,19 ^{CDc}
Irga 424 RI	118,42±0,28 ^{Ba}	117,27±0,52 ^{Aa}	115,26±0,16 ^{BCDb}
Titan CL	120,19±0,25 ^{ABa}	116,63±0,48 ^{Ab}	116,89±0,36 ^{ABCb}
Lexus CL	121,52±0,13 ^{Aa}	117,13±1,10 ^{Ab}	117,32±0,89 ^{Ab}
Inov CL	119,27±0,99 ^{ABa}	117,59±0,72 ^{Aa}	114,61±0,10 ^{Db}

Média aritmética de duas determinações ± desvio padrão. Valores seguidos por letras maiúsculas diferentes na mesma coluna e letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($p < 0,05$). ⁽¹⁾ Unidade de escala do S21.

Os grãos mais brancos foram obtidos na condição mais branda de autoclavagem (0,25 kgf.cm⁻²), embora não tenha sido observada diferença significativa na brancura do genótipo Puitá INTA CL em função da pressão utilizada. Com o aumento da pressão observou-se uma tendência de redução da brancura, com destaque para o genótipo Inov CL que, na pressão de 0,75 kgf.cm⁻², apresentou coloração visivelmente mais escura (Figura 7) e o menor valor de brancura (14,61), embora tenha sido, nessa condição, significativamente semelhante aos genótipos Guri INTA CL e Irga 424 RI.

Dependendo da intensidade de parboilização o arroz pode apresentar diferenças na qualidade físico-química. Em geral, condições mais drásticas de processamento ou grãos com maiores teores de umidade resultam em maiores diferenças de coloração, as quais são originadas principalmente por reações de escurecimento não enzimático do tipo Maillard (ROCHA-VILLARREAL et al., 2018). Desta forma, o uso das pressões mais altas favoreceu a ocorrência das reações de escurecimento, contribuindo assim para a redução da brancura dos grãos (Tabela 13).

O perfil colorimétrico dos grãos parboilizados está apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 - Perfil colorimétrico de arroz parboilizado submetido a diferentes pressões de autoclavagem

Genótipo	Pressão de autoclavagem (kgf.cm ⁻²)		
	0,25	0,50	0,75
L*			
Puitá INTA CL	64,75±2,30 ^{ABa}	63,12±1,38 ^{Aa}	65,37±3,07 ^{Aba}
Guri INTA CL	62,90±1,80 ^{Ba}	64,05±1,95 ^{Aa}	64,18±2,73 ^{Aba}
Irga 424 RI	66,72±2,45 ^{Aa}	65,52±1,93 ^{Aab}	63,31±2,23 ^{ABb}
Titan CL	65,47±2,97 ^{ABa}	64,71±2,65 ^{Aa}	64,84±2,99 ^{Aba}
Lexus CL	66,75±3,05 ^{Aa}	65,43±3,77 ^{Aa}	66,74±2,72 ^{Aa}
Inov CL	64,06±2,10 ^{ABa}	63,88±2,30 ^{Aa}	62,79±2,73 ^{Ba}
a*			
Puitá INTA CL	-1,01±0,14 ^{Aa}	-2,03±0,13 ^{ABCb}	-1,91±0,28 ^{ABb}
Guri INTA CL	-0,85±0,13 ^{Aa}	-1,88±0,11 ^{Ab}	-2,23±0,24 ^{Bc}
Irga 424 RI	-1,31±0,20 ^{Ba}	-1,88±0,21 ^{ABb}	-1,84±0,32 ^{Ab}
Titan CL	-1,26±0,15 ^{Ba}	-2,10±0,14 ^{BCb}	-2,03±0,23 ^{ABb}
Lexus CL	-1,36±0,11 ^{BCa}	-2,21±0,18 ^{Cb}	-2,09±0,20 ^{ABb}
Inov CL	-1,53±0,14 ^{Ca}	-2,09±0,19 ^{ABCb}	-2,21±0,24 ^{Bb}
b*			
Puitá INTA CL	13,70±0,79 ^{Ab}	14,85±0,73 ^{Ab}	17,05±1,53 ^{Aa}
Guri INTA CL	13,28±0,54 ^{ABb}	14,41±0,83 ^{ABa}	15,19±0,83 ^{BCa}
Irga 424 RI	13,66±0,80 ^{ABc}	14,86±1,21 ^{Ab}	16,73±1,05 ^{Aba}
Titan CL	12,76±0,83 ^{BCb}	13,82±0,87 ^{ABa}	13,78±0,72 ^{CDa}
Lexus CL	12,03±0,72 ^{Cb}	13,68±0,70 ^{Ba}	13,06±1,14 ^{Da}
Inov CL	12,24±0,50 ^{Cb}	13,33±0,38 ^{Bb}	16,89±1,69 ^{Aa}

Médias aritméticas simples de dez determinações ± desvio padrão. Valores seguidos por letras maiúsculas diferentes na mesma coluna e letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$), L* = Valores de luminosidade com variação de preto (L* = 0) a branco (L* = 100), a* = Coordenada caracterizada pela coloração na região do verde (-a) ao vermelho (+a), b* = Coordenada caracterizada pela coloração no intervalo do azul (-b) ao amarelo (+b).

Observa-se na Tabela 14 que para a variável L* o efeito da pressão foi significativo somente no genótipo Irga 424 RI, o qual apresentou menor valor de luminosidade quando autoclavado na pressão de 0,75 kgf.cm⁻², embora estatisticamente o valor de L* do arroz parboilizado na condição de 0,75 kgf.cm⁻² não tenha diferido do arroz parboilizado a 0,50 kgf.cm⁻² de pressão. Ao contrário da luminosidade, para as variáveis a* e b* houve diferença significativa entre as pressões utilizadas para todos os genótipos, onde os grãos apresentaram aumento na intensidade das colorações verde e amarela quando submetidos às maiores

pressões. Observou-se, também, que os genótipos híbridos tendem a apresentar grãos parboilizados menos amarelos (Tabela 14), destacando os genótipos Titan CL e Lexus CL que apresentaram os menores valores para a variável b^* na condição mais drástica de pressão, embora o genótipo Guri INTA CL seja estatisticamente semelhante ao Titan CL nessas condições.

As condições mais drásticas de autoclavagem além de favorecerem a ocorrência da reação de Maillard, podem também facilitar a solubilização e difusão dos pigmentos presentes nas camadas mais externas para o interior dos grãos. Comportamento semelhante foi observado por Rockembach e colaboradores (2019) ao estudar os efeitos do tempo de encharcamento e autoclavagem na coloração de grãos parboilizados com uso de micro-ondas, onde o aumento do tempo de autoclavagem ocasionou redução da luminosidade dos grãos (L^*) e intensificação da coloração amarela (b^*).

5. 9. Teor de açúcares solúveis

A reação de Maillard, a qual é relatada por ser a principal causa de alteração da cor dos grãos parboilizados, embora altamente complexa, inicia-se através da condensação de um açúcar redutor (glicose ou frutose) com um composto que possua um grupo amina livre (aminoácido ou proteína), ocasionando a formação de glicosilamina N-substituída, que através de uma série de etapas subsequentes pode levar a formação de polímeros e copolímeros de coloração marrom, conhecidos como melanoidinas (MARTINS et al, 2001). Neste contexto, a determinação do teor de açúcares redutores presentes nos grãos de arroz se faz importante para investigar a susceptibilidade dos genótipos às reações de escurecimento. Além disso, os componentes solúveis, tais como os açúcares solúveis glicose e sacarose, estão associados ao sabor adocicado dos grãos de arroz, sendo, portanto, importantes indicadores de qualidade, especialmente com relação à qualidade sensorial (Hu et al., 2017).

Na Tabela 15 estão apresentados os teores de glicose, frutose e sacarose dos grãos parboilizados.

Tabela 15 - Teor de glicose, frutose e sacarose em parboilizado submetido a diferentes pressões de autoclavagem

Genótipo	Pressão de autoclavagem (Kgf.cm ⁻²)		
	0,25	0,50	0,75
Glicose (mg/g)			
Puita INTA CL	1,86±0,50 ^{Aa}	1,70±0,03 ^{ABb}	1,84±0,01 ^{Aa}
Guri INTA CL	1,72±0,09 ^{Aa}	1,60±0,01 ^{Ba}	1,73±0,02 ^{Ba}
Irga 424 RI	1,83±0,00 ^{Aa}	1,75±0,00 ^{Ab}	1,67±0,03 ^{Bc}
Titan CL	1,21±0,02 ^{Ba}	1,22±0,02 ^{Ca}	1,17±0,01 ^{Ca}
Lexus CL	1,76±0,02 ^{Aa}	1,64±0,05 ^{Ba}	1,71±0,01 ^{Ba}
Inov CL	1,87±0,01 ^{Aa}	1,70±0,00 ^{ABb}	1,75±0,03 ^{Bb}
Frutose (mg/g)			
Puita INTA CL	0,68±0,12 ^{Aa}	0,57±0,01 ^{ABa}	0,47±0,08 ^{ABa}
Guri INTA CL	0,58±0,04 ^{ABa}	0,52±0,00 ^{ABa}	0,37±0,00 ^{Bb}
Irga 424 RI	0,64±0,02 ^{ABa}	0,59±0,05 ^{ABa}	0,57±0,03 ^{Aa}
Titan CL	0,40±0,07 ^{Ba}	0,43±0,09 ^{Ba}	0,42±0,03 ^{ABa}
Lexus CL	0,57±0,03 ^{ABa}	0,51±0,02 ^{ABa}	0,55±0,05 ^{ABa}
Inov CL	0,70±0,03 ^{Aa}	0,64±0,01 ^{Aa}	0,57±0,05 ^{Aa}
Sacarose (mg/g)			
Puita INTA CL	3,90±0,12 ^{BCa}	3,96±0,13 ^{Ba}	3,99±0,16 ^{ABa}
Guri INTA CL	3,34±0,15 ^{Da}	3,47±0,04 ^{Ca}	3,58±0,04 ^{Ca}
Irga 424 RI	3,07±0,00 ^{Db}	3,30±0,01 ^{Ca}	3,23±0,03 ^{Da}
Titan CL	3,77±0,03 ^{Ca}	3,83±0,02 ^{Ba}	3,80±0,07 ^{BCa}
Lexus CL	4,18±0,02 ^{Ba}	3,96±0,08 ^{Bb}	4,03±0,00 ^{ABab}
Inov CL	4,56±0,01 ^{Aa}	4,45±0,07 ^{Ab}	4,18±0,10 ^{Ab}

Médias aritméticas simples de duas determinações ± desvio padrão. Valores seguidos por letras maiúsculas diferentes na mesma coluna e letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem si entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Na condição mais drástica de autoclavagem, os genótipos Irga 424 RI e Inov CL apresentaram redução no teor de glicose. Observando a mesma condição de autoclavagem, dentre os genótipos estudados, o Titan CL apresenta o menor teor de glicose, o que pode ter ocasionado um menor grau de amarelecimento (b*) dos grãos parboilizados mesmo em condição de alta pressão (Tabela 14), em função da menor presença de substratos para as reações de escurecimento. Além disso, a reação de Maillard ocorre mais rapidamente utilizando glicose como substrato ao invés de frutose, o que se deve à maior velocidade da reação entre as aldoses e os aminoácidos em comparação ao uso de cetoses (ROCKEMBACH et al., 2019).

Quanto ao teor de frutose (Tabela 15), nas pressões de 0,25 e 0,50 Kgf.cm⁻² a cultivar Titan CL apresentou os menores valores. Uma redução no teor de frutose

foi observada para o genótipo Guri INTA CL quando a pressão foi elevada para 0,75 Kgf.cm⁻². Para os demais genótipos não foram observados efeitos da pressão no teor de frutose dos grãos. De acordo com Lamberts et al. (2008), as alterações no teor de glicose e frutose de grãos parboilizados podem ser decorrentes da reação de Maillard (1); reações de isomerização de glicose-frutose (2); reações de degradação durante o aquecimento (3); e / ou degradação térmica do amido (4).

A sacarose foi o açúcar solúvel de maior abundância detectado nos grãos parboilizados (Tabela 15). A elevação da pressão de autoclavagem implicou em diminuição no teor de sacarose dos genótipos Lexus CL e Inov CL, enquanto houve aumento dos teores para o genótipo Irga 424 RI. A redução no conteúdo de sacarose pode ocorrer pela conversão enzimática da sacarose em glicose e frutose durante a imersão, e pela lixiviação dos açúcares das camadas de farelo para a água de imersão (LAMBERTS et al., 2008).

5. 10. Teor de lisina livre

A Lisina é um dos aminoácidos mais reativos para a reação de Maillard devido à presença do grupamento amina livre em suas cadeias laterais (SHIBAO, 2010). O teor de lisina livre presente nos grãos parboilizados está apresentado na Tabela 16.

Tabela 16 - Teores de lisina livre (ppm) em arroz parboilizado autoclavado a 0,25, 0,50 e 0,75 Kgf.cm⁻²

Genótipo	Pressão de autoclavagem (kgf.cm ⁻²)		
	0,25	0,50	0,75
Puitá INTA CL	7,66±0,16 ^{Aa}	5,73±0,06 ^{Bb}	5,04±0,08 ^{Cc}
Guri INTA CL	6,02±0,07 ^{Ba}	5,34±0,08 ^{Cb}	4,81±0,29 ^{Cc}
Irga 424 RI	5,69±0,14 ^{Ca}	5,73±0,09 ^{Ba}	5,27±0,24 ^{Cb}
Titan CL	5,07±0,06 ^{Eb}	5,96±0,34 ^{Ba}	5,74±0,16 ^{Ba}
Lexus CL	5,39±0,01 ^{Dc}	7,21±0,10 ^{Aa}	6,77±0,23 ^{Ab}
Inov CL	5,89±0,08 ^{BCa}	5,30±0,13 ^{Cb}	5,10±0,18 ^{Cb}

Médias aritméticas simples de duas determinações ± desvio padrão. Valores seguidos por letras maiúsculas diferentes na mesma coluna e letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem si entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Observa-se uma redução na lisina livre com o aumento da pressão de autoclavagem para a maioria dos genótipos, exceto para o Titan CL e Lexus CL, nos quais se observam uma tendência de aumento no teor de lisina livre com o aumento da pressão utilizada (Tabela 16). O aumento nos teores de lisina livre pode ocorrer no arroz parboilizado devido à atividade proteolítica durante o encharcamento, enquanto que reduções nos teores de lisina livre podem ser advindas da reação de Maillard, onde podem ser formados complexos lisina-glicose, sendo estes mais intensos em condições mais severas de autoclavagem (LAMBERTS et al., 2008). Além disso, teores de lisina livre mais elevados podem ser também resultantes de uma matriz proteína-amido mais fraca, o que favorece o ataque proteolítico durante a etapa de encharcamento (VILLANOVA et al., 2017).

Rockembach et al. (2019) observaram também uma redução nos teores de lisina livre com o aumento do tempo de autoclavagem de grãos parboilizados com uso de micro-ondas, atribuindo este comportamento à intensificação das reações de Maillard.

5. 11. Teor de hidroximetilfurfural livre (HMF)

O HMF é um composto furânico que se forma como intermediário na reação de Maillard (escurecimento não enzimático) ou através da desidratação direta de açúcares sob condições ácidas (caramelização) durante tratamentos térmicos aplicados aos alimentos (CAPUANO e FOGLIANO, 2011). Em geral, as condições severas de parboilização favorecem a formação desses chamados produtos de reação de Maillard, como HMF, os quais contribuem para a coloração amarelada característica dos grãos parboilizados (LAMBERTS et al., 2008).

Os teores de HMF obtidos para o arroz parboilizado em diferentes pressões de autoclavagem estão apresentados na Tabela 17. Observou-se, para todos os genótipos, um aumento gradual nos valores de HMF com o aumento da pressão utilizada, o que ressalta a influência de temperaturas mais elevadas no desenvolvimento da reação.

Tabela 17 - Teor de 5-hidroximetil-2-furaldeído livre (ppm) em arroz parboilizado autoclavado a 0,25, 0,50 e 0,75 Kgf.cm⁻²

Genótipo	Pressão de autoclavagem (kgf.cm ⁻²)		
	0,25	0,50	0,75
Puitá INTA CL	39,55±2,15 ^{ABc}	86,58±0,41 ^{Ab}	129,90±4,08 ^{Aa}
Guri INTA CL	40,86±4,15 ^{Ac}	79,35±6,94 ^{Ab}	98,59±2,84 ^{Ba}
Irga 424 RI	30,42±1,50 ^{CDb}	89,12±5,69 ^{Aa}	99,43±5,68 ^{Ba}
Titan CL	26,26±3,65 ^{CDc}	49,62±2,25 ^{Cb}	65,04±2,20 ^{Ca}
Lexus CL	32,14±2,18 ^{BCb}	84,96±0,57 ^{Aa}	92,67±5,39 ^{Ba}
Inov CL	22,88±3,04 ^{Dc}	63,52±1,48 ^{Bb}	88,75±7,35 ^{Ba}

Médias aritméticas simples de duas determinações ± desvio padrão. Valores seguidos por letras maiúsculas diferentes na mesma coluna e letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem si entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

De modo geral, comparando entre os genótipos, a cultivar Titan CL apresentou menores teores de HMF em todas as pressões estudadas (embora não tenha diferido significativamente dos genótipos Irga 424 RI, Lexus CL e Inov CL na pressão de 0,25 Kgf.cm⁻²). Esse comportamento pode estar relacionado ao menor teor de glicose presente nesse material (Tabela 15), além da manutenção dos níveis de açúcares (glicose, frutose e sacarose) na amostra, mesmo frente ao aumento da pressão de autoclavagem utilizada (Tabela 15). Além disso, os baixos valores obtidos para a variável b* (Tabela 14), embora significativamente semelhante a outros genótipos, indicam a obtenção de grãos mais claros, sugerindo uma correlação positiva entre os teores de HMF e o desenvolvimento de pigmentos escuros em alimentos termicamente processados. Um comportamento inverso pode ser observado para o genótipo Puitá INTA CL na condição mais drástica de autoclavagem (0,75 Kgf.cm⁻²), onde o alto teor de HMF apresentado pela amostra resultou na obtenção de grãos mais amarelos (Tabela 14).

A determinação dos níveis de HMF nos grãos parboilizados é importante para avaliar os impactos das condições de processamento (especialmente temperatura) no produto final, bem como a extensão das reações de escurecimento não enzimático, as quais em casos avançados podem conferir cor, sabor e odor acentuados, afetando negativamente a aceitabilidade dos consumidores.

6. Conclusões

Os resultados mostraram-se dependentes do genótipo ao invés do grupo genético (convencional ou híbrido). Os grãos parboilizados sob condições severas apresentaram-se mais translúcidos, menos porosos, com menor cristalinidade relativa, baixas viscosidades de pasta e menor brancura. O teor de açúcares solúveis demonstrou ser mais dependente do fator genótipo do que da condição de autoclavagem. O uso de altas pressões proporcionou redução no teor de lisina livre das cultivares convencionais e da cultivar híbrida Inov CL.

De modo geral, uma condição intermediária de autoclavagem mostra-se adequada para a parboilização de cultivares sul-americanas de arroz. No entanto, um comportamento industrial distinto foi observado para o genótipo Titan CL (de médio teor de amilose), o qual apresentou menor GGA, indicando uma estrutura cristalina mais estável que dificulta a absorção de água pelos grânulos de amido. Além disso, com base nos resultados apresentados pelo Titan CL, pode-se concluir que a estrutura da amilopectina é determinante na pressão de autoclavagem a ser usada na parboilização, uma vez que este genótipo mostrou uma estrutura cristalina mais estável e exigiu pressões mais severas para obter um GGA e propriedades físico-químicas semelhantes as demais cultivares.

Uma desvantagem observada para o genótipo Titan CL que pode ser considerada pelas indústrias de arroz é que apenas a pressão mais elevada ($0,75 \text{ kgf.cm}^{-2}$) foi capaz de reduzir a porcentagem de grãos quebrados na mesma extensão das demais cultivares parboilizadas em condição intermediária de pressão ($0,50 \text{ kgf.cm}^{-2}$). Assim, as indústrias podem considerar que lotes de cultivares com características semelhantes ao Titan CL (grão longo-fino, com médio teor de amilose aparente, comprimento da cadeia de amilopectina e temperatura de pico de gelatinização (T_p) similares) podem ser processados em condição diferentes de autoclavagem.

7. Financiamento

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código financeiro 001; Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) - Código financeiro 17 / 2551-0000935-5; e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - códigos financeiros 205518 / 2018-4, 312603 / 2018-5.

8. Referências

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

AMAGLIANI, L.; O'REGAN, J.; KELLY, A. L.; O'MAHONY, J. A. Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch. **Journal of Cereal Science**, v. 70, p. 291-300, 2016.

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

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

ARIJAJE, E. O.; WANG, Y-J. Effects of Chemical and Enzymatic Modifications on Starch–Oleic Acid Complex Formation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 4202-4210, 2015.

BALINDONG, J. L.; WARD, R. M.; LIU, L.; ROSE, T. J.; PALLAS, L. A.; OVENDEN, B. W.; SNELL, P. J.; WATERS, D. L. E. Rice grain protein composition influences instrumental measures of rice cooking and eating quality. **Journal of Cereal Science**, v. 79, p. 35-42, 2018.

BATISTA, C. S.; DOS SANTOS, J. P.; DITTGEN, C. L.; COLUSSI, R.; BASSINELLO, P. Z.; ELIAS, M. C.; VANIER, N. L. Impact of cooking temperature on the quality of quick cooking brown rice. **Food Chemistry**, v. 286, p. 98-105, 2019.

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

BHATTACHARYA, K. R.; SUBBA RAO, P. V. Processing conditions and milling yield in parboiling of rice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 14, p. 473-475, 1996.

BIENVENIDO, Juliano. **Rice in human nutrition**. FAO - Food and Nutrition Series. N°26. Roma, 1993. 162 p.

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

BRASIL (2009). Ministério da Agricultura. Pecuária e Abastecimento. **Comissão Técnica de Normas e Padrões. Regulamento Técnico do Arroz**. Instrução Normativa N°06. de 16.02.2009.

BUGGENHOUT, J.; BRIJS, K.; OEVELEN, J. V.; DELCOUR, J. A. Milling breakage susceptibility and mechanical properties of parboiled brown rice kernels. **LWT – Food Science and Technology**, v. 59, p. 369-375, 2014.

BUGGENHOUT. J.; BRIJS. K.; CELUS. I.; DELCOUR. J. A. The breakage susceptibility of raw and parboiled rice: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 117, p. 304-315, 2013.

CAI. J.; MAN. J.; HUANG. J.; LIU. Q.; WEI. W.; WEI. C. Relationship between structure and functional properties of normal rice starches with different amylose contents. **Carbohydrate Polymers**, v. 125, p. 35-44, 2015.

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

CHANG, C. S. (1988). Measuring density and porosity of grain kernels using a gas pycnometer. **Cereal Chemistry**, v. 65, p. 13-15, 1988.

CHEETHAM. N. W. H.; TAO. L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: An X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 277-284, 1998.

CHENG, K-C.; CHEN, S-H.; YEH, A-I. Physicochemical properties and in vitro digestibility of rice after parboiling with heat moisture treatment. **Journal of Cereal Science**, v. 85, p. 98-104, 2019.

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira – Grãos**. V. 7 - SAFRA 2019/20 - N. 8 - Oitavo levantamento (MAIO 2020). Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/gaos/boletim-da-safra-de-gaos>> Acesso em 1 de junho de 2020.

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

CASTRO, E. M. de; VIEIRA, N.R. de A.; RABELO, R.R.; SILVA, S.A. da. **Qualidade de grãos em arroz**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão (Embrapa Arroz e Feijão. Circular Técnica, 34). 30p., 1999.

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

DENG. F.; WANG. L.; PU. S-L.; MEI. X-F.; LIA. S-X.; LIA. Q-P.; REN. W-J. Shading stress increases chalkiness by postponing caryopsis development and disturbing starch characteristics of rice grains. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 263, p. 49-68, 2018.

DERYCKE. V.; VANDEPUTTE. G. E.; VERMEYLEN. R.; DE MAN. W.; GODERIS. B.; KOCH. M. H. J.; DELCOUR. J. A. Starch gelatinization and amylose–lipid interactions during rice parboiling investigated by temperature resolved wide angle X-ray scattering and differential scanning calorimetry. **Journal of Cereal Science**, v. 42, p. 334-343, 2005.

DERYCKE. V.; VERAVERBEKE. W. S.; VANDEPUTTE. G. E.; DE MAN. W.; HOSENEY. R. C.; DELCOUR. J. A. Impact of proteins on pasting and cooking properties of nonparboiled and parboiled rice. **Cereal Chemistry**, v. 82, p. 468-474, 2005.

DONG. M-H.; CHEN. P-F.; XIE. Y-L.; QIAO. Z-Y.; YANG. J-C. Variations in carbohydrate and protein accumulation among spikelets at different positions within a panicle during rice grain filling. **Rice Science**, v. 19, p. 223-232, 2012.

DUTTA. H.; MAHANTA. C. L. Effect of hydrothermal treatment varying in time and pressure on the properties of parboiled rices with different amylose content. **Food Research International**, v. 49, p. 655–663, 2012.

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

ELIAS, Moacir Cardoso. **Efeitos da espera para secagem e do tempo de armazenamento na qualidade das sementes e grãos do arroz irrigado**. 1998.

164 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Sementes) - Faculdade de Agronomia "Eliseu Maciel", Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 1998.

FAO – **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em: <http://fao.org>. Acesso em 30 de maio de 2020.

FONSECA, R. C. **Determinação de parâmetros de qualidade de grãos associados ao comportamento culinário em arroz de terras altas**. 2015. 118f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola de Agronomia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.

FU, J.; YANG, J-C. Research advances in high-yielding cultivation and physiology of super rice. **Rice Science**, v. 19, p. 177-184, 2012.

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

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

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 253-267, 2001.

HU, X.; FANG, C.; LU, L.; HU, Z.; SHAO, Y.; ZHU, Z. Determination of soluble sugar profile in rice. **Journal of Chromatography B**, v.1058, p. 19-23, 2017.

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

HUANG, L.; SUN, F.; YUAN, S.; PENG, S.; WANG, F. Different mechanisms underlying the yield advantage of ordinary hybrid and super hybrid rice over inbred rice under low and moderate N input conditions. **Field Crops Research**, v. 216, p. 150-157, 2018.

JANNASCH, A.; WANG, Y-J. Development of a limited-water soaking method on the fortification of rice with calcium and iron by parboiling. **Journal of Cereal Science**, v. 94, 103014, 2020.

JANG. E.-H.; LEE. S.-J.; HONG. J.-Y.; CHUNG. H.-J.; LEE. Y.-T.; KANG. B.-S.; LIM. S.-T. Correlation between physicochemical properties of *japonica* and *indica* rice starches. **LWT - Food Science and Technology**, v. 66, p. 530-537, 2016.

JULIANO. B. O. Structure chemistry and function of the rice grain and its fraction. **Cereal Foods World**, v. 37, p. 772-774, 1992.

KONG, X.; BERTOFT, E.; BAO, J.; CORKE, H. Molecular structure of amylopectin from amaranth starch and its effect on physicochemical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 43, p. 377-382, 2008.

LAMBERTS. L.; ROMBOUTS. I.; BRIJS. K.; GEBRUERS. K.; DELCOUR. J. A. Impact of parboiling conditions on Maillard precursors and indicators in long-grain rice cultivars. **Food Chemistry**, v. 110, p. 916-922, 2008.

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

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

LI, H.; LEI, N.; YAN, S.; YANG, J.; YU, T.; WEN, Y.; WANG, J.; SUN, B. The importance of amylopectin molecular size in determining the viscoelasticity of rice starch gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 212, p. 112-118, 2019.

LI. G.; ZHU. F. Amylopectin molecular structure in relation to physicochemical properties of quinoa starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 164, p. 396-402, 2017.

LII. E.; MAUROMOUSTAKOS. A.; WANG. Y.-J. Effects of cultivar and aging on parboiled rice properties. **Cereal Chemistry**, v. 95, p. 689-698, 2018.

LIU, G.; GU, Z.; HONG, Y.; CHENG, L.; CAIMING LI, C. Structure, functionality and applications of debranched starch: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 63, p. 70-79, 2017.

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

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

MARTINS, S. I. F.; JONGEN, W. M. F.; VAN BOEKEL, M. A. J. S. A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. **Trends in Food Science & Technology**, v. 11, p. 364-373, 2001.

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

NEWTON, J.; WANG, Y-J.; MAUROMOUSTAKOS, A. Effects of Cultivar and Processing Condition on Physicochemical Properties and Starch Fractions in Parboiled Rice. **Cereal Chemistry**, v. 88, p. 414-420, 2011.

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

NOOSHKAM, M.; MEHDI VARIDI, M.; BASHASH, M. The Maillard reaction products as food-born antioxidant and antibrowning agents in model and real food systems. **Food Chemistry**, v. 275, p. 644-660, 2019.

ONG, M. H.; BLANSHARD, J. M.V. The Significance of Starch Polymorphism in Commercially Produced Parboiled Rice. **starch/stärke**, v. 47, p. 7-13. 1995.

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

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

PATINDOL, J.; NEWTON, J.; WANG, Y.-J. Functional Properties as Affected by Laboratory-Scale Parboiling of Rough Rice and Brown Rice. **Journal of Food Science**, v. 73, p. 370-377, 2008.

PINKAEW. H.; THONGNGAM. M.; WANG. Y-J.; NAIVIKUL. O. Isolated rice starch fine structures and pasting properties changes during pre-germination of three Thai paddy (*Oryza sativa* L.) cultivars. **Journal of Cereal Science**, v. 70, p. 166-122, 2016.

PINKAEW. H.; WANG. Y-J.; NAIVIKUL. O. Impact of pre-germination on amylopectin molecular structures, crystallinity, and thermal properties of pre-germinated brown rice starches. **Journal of Cereal Science**, v. 73, p. 151-157, 2017.

ROCHA-VILLARREAL, V.; SERNA-SALDIVAR, S. O.; GARCIA-LARA, S. Effects of parboiling and other hydrothermal treatments on the physical, functional, and nutritional properties of rice and other cereals. **Cereal Chemistry**, v. 95, p. 79-91, 2018.

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

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

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

SOCIEDADE SUL-BRASILEIRA DE ARROZ IRRIGADO (SOSBAI). Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil. **XXX Reunião técnica da cultura do arroz irrigado**. Santa Maria, Brazil, 06–08 August 2014. Santa Maria: Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado.

SRISANG. N.; CHUNGCHAROEN. T. Quality attributes of parboiled rice prepared with a parboiling process using a rotating sieve system. **Journal of Cereal Science**, v. 85, p. 286-294, 2019.

SUDIANTO, E. S.; BENG-KAH, S.; TING-XIANG, N.; SALDAIN, N. E.; SCOTT, R. C.; BURGOS, N. R. Clearfield rice: Its development, success, and key challenges on a global perspective. **Crop Protection**, v. 49, p. 40-51, 2013.

TAGHINEZHAD. E.; KHOSHTAGHAZA. M. H.; MINAEI. S.; SUZUKI. T.; BRENNER. T. Relationship Between Degree of Starch Gelatinization and Quality Attributes of Parboiled Rice During Steaming. **Rice Science**, v. 23, p. 339-344, 2016.

TAO, K.; YU, W.; PRAKASH, S.; GILBERTA, R. G. High-amylose rice: Starch molecular structural features controlling cooked rice texture and preference. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, p. 251–260.

TOUTOUNJI, M. R.; FARAHNAKY, A.; SANTHAKUMAR, A. B.; OLI, P.; BUTARDO JR, V. M.; BLANCHARD, C. L. Intrinsic and extrinsic factors affecting rice starch digestibility. **Trends in Food Science & Technology**, v. 88, p. 10-22, 2019.

USHAKUMARI, S. **Technological and physico-chemical characteristics of hydrothermally treated finger millet**. Mysore: University of Mysore, 2009.

VAMADEVAN. V.; HOOVER R.; BERTOFT E.; SEETHARAMAN K. Hydrothermal treatment and iodine binding insights into the organization of glucan chains within the semi-crystalline lamella of corn starch granules. **Biopolymers**, v. 612, p. 871-785, 2014.

VANDEPUTTE, G. E.; VERMEYLEN, R.; GEEROMS, J.; DELCOUR, J. A. Rice starches. I. Structural aspects provide insight into crystallinity characteristics and gelatinisation behaviour of granular starch. **Journal of Cereal Science**, v. 38, p. 43-52, 2003.

VANIER. N. L.; OLIVEIRA. J. P.; BRUNI. G. P.; EL HALAL. S. L. M.; VILLANOVA. F. A.; ZAVAREZE. E. R.; DIAS. A. R. G.; BASSINELLO. P. Z. Characteristics of starch from different bean genotypes and its effect on biodegradable films. **Journal of The Science of Food and Agriculture**, v. 99, p.1207-1214, 2019.

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

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

WANDER, A. E.; PADRÃO, G. A. Viabilidade econômica de arroz convencional VS. Híbrido. **Anais do X Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado**, Gramado, 2017.

WANG, H.; DENG, X. W. Development of the “Third-Generation” Hybrid Rice in China. **Genomics, Proteomics & Bioinformatics**, v. 16, Issue 6, p. 393-396, 2018.

WANG. S.; WANG. J.; WANG. S.; WANG. S. Annealing improves paste viscosity and stability of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 62, p. 203-211, 2017.

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

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

WUNTHUNYARAT, W. **Effects of Germination Conditions of Brown Rice in Relation to Flour Physicochemical Properties and Bread Qualities**. 2019. 64 f. Dissertação (Master of Science in Food Science) - University of Arkansas, Fayetteville, 2019.

YANG, J.; ZHANG, J. Grain-filling problem in “super” rice. **Journal of Experimental Botany**, v. 61, p. 1-5, 2010.

YE, J.; HU, X.; LUO, S.; MCCLEMENTS, D. J.; LIANG, L.; LIU, C. Effect of endogenous proteins and lipids on starch digestibility in rice flour. **Food Research International**, v. 106, p. 404-409, 2018.

ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 317-328, 2016.

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

ZHANG, G.; AO, Z.; HAMAKER, B. Slow digestion property of native cereal starches. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 3252–3258, 2006.

ZHANG. C.; ZHOU. L.; ZHU. Z.; LU. H.; ZHOU. X.; QIAN. Y.; LIU. Q. Characterization of Grain Quality and Starch Fine Structure of Two Japonica Rice

(*Oryza Sativa*) Cultivars with Good Sensory Properties at Different Temperatures during the Filling Stage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, p. 4048-4057, 2016.

ZHOU. L.; LIANG. S.; PONCE. K.; MARUNDON. S.; YE. G.; ZHAO. X. (2015). Factors affecting head rice yield and chalkiness in *indica* rice. **Field Crops Research**, v. 172, p. 1–10, 2015.

ZOHOUN, E. V.; TANG, E. N.; SOUMANOU, M. M.; MANFUL, J.; AKISSOE, N. H.; BIGOGA, J.; FUTAKUCHI, K.; NDINDENG, S. A. Physicochemical and nutritional properties of rice as affected by parboiling steaming time at atmospheric pressure and variety. **Food Science & Nutrition**, v. 6, p. 638–652, 2018.

ZHU, L.; ZHANG, Y.; WU, G.; QI, X.; DAG, D.; KONG, F.; ZHANG, H. Characteristics of pasting properties and morphology changes of rice starch and flour under different heating modes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 149, p. 246-255, 2020.

ZHU. D.; QIAN. Z.; WEI. H.; GUO. B.; XU. K.; DAI. Q.; ZHANG. H.; HUO. Z. The effects of field pre-harvest sprouting on the morphological structure and physicochemical properties of rice (*Oryza sativa* L.) starch. **Food Chemistry**, v. 278, p. 10-16, 2019.

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

ZIEGLER. V.; FERREIRA. C. D.; GOEBEL. J. T. S.; EL HALAL. S. L. M.; SANTETTI. G. S.; GUTKOSKI. L. C.; ZAVAREZE. E. R.; ELIAS. M. C. Changes in properties of starch isolated from whole rice grains with brown, black, and red pericarp after storage at different temperatures. **Food Chemistry**. v. 216, p. 194-200, 2017.