UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos
Área de Bromatologia

**Características químicas, tecnológicas e sensoriais de extrusados
expandidos a partir de arroz pigmentado**

Silvia Leticia Rivero Meza

Dissertação para obtenção do grau de
MESTRE

Orientador:
Prof.^a Dra. Ursula Maria Lanfer Marquez

São Paulo
2015

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos
Área de Bromatologia

**Características químicas, tecnológicas e sensoriais de extrusados
expandidos a partir de arroz pigmentado**

Silvia Leticia Rivero Meza

Versão original

Dissertação para obtenção do grau de
MESTRE

Orientador:
Prof.^a Dra. Ursula Maria Lanfer Marquez

São Paulo
2015

Silvia Leticia Rivero Meza

Características químicas, tecnológicas e sensoriais de extrusados expandidos a
partir de arroz pigmentado

Comissão julgadora
da
Dissertação para obtenção do grau de Mestre

Prof.^a Dra. Ursula Maria Lanfer Marquez
orientador/presidente

1º. examinador

2º. examinador

São Paulo, _____ de _____ de 2015.

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Meza, Silvia Leticia Rivero
M617c Características químicas, tecnológicas e sensoriais de extrusados
expandidos a partir de arroz pigmentado / Silvia Leticia Rivero
Meza. -- São Paulo, 2015.
102p.

Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas da
Universidade de São Paulo. Departamento de Alimentos e Nutrição
Experimental.

Orientador: Lanfer Marquez, Ursula Maria

1. Alimentação : Ciência dos alimentos 2. Compostos fenólicos
3. Tecnologia de alimentos I. T. II. Lanfer Marquez, Ursula Maria,
orientador.

641.1 CDD

Dedico este trabalho à Mita, Kike e Cuco por incentivarem continuamente meus sonhos.
Sem eles nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

À professora Ursula Maria Lanfer Marquez pela orientação durante o desenvolvimento deste trabalho e pela importante contribuição para o meu aperfeiçoamento profissional;

À professora e amiga Patricia Sinnecker minha mais profunda gratidão pela constante demonstração de confiança e carinho. E ainda, pelos valores profissionais e humanos que me inspiram a buscar meu crescimento contínuo;

Ao Marcio Schmiele pela parceria profissional, e principalmente, pela amizade. Ao amigo Wellington por abrir as portas de sua casa com tanto carinho e me fazer rir tantas vezes enquanto Marcio e eu trabalhávamos;

Ao professor Yoon Chang e aos iniciantes científicos Lucas, Thiago e Lais pela colaboração durante as análises realizadas no Laboratório de Cereais da UNICAMP; A Lídia e Thiago que participaram deste projeto como iniciantes científicos da UNIFESP;

À amiga Fabiana Kawassaki pelo carinho, confiança, amizade e pelos ensinamentos durante o mestrado. À Rosinha, técnica do laboratório, pelo apoio diário, amizade e compreensão. À Bianca e Isabel que me ajudaram muito no início desta caminhada;

Às amigas Bruna, Débora e Leidiana pelos conselhos que me fizeram crescer muito pessoalmente, pelo convívio e pelas conversas animadas que me preencheram com alegria e motivação;

À minha mãe Miriam e irmãs Elisa e Lucia, cada uma a sua maneira, por apoiarem e torcerem sempre por minha felicidade pessoal e profissional. Em especial, a minha mãe do coração, Miriam Ruppenthal, pelo amor e apoio que fizeram com que nunca desistisse e que sempre quisesse ir cada vez mais longe. Ao tio Getúlio pelo carinho de pai, pelos conselhos e pelas caminhadas cheias de histórias na infância que contribuíram tanto para minha criatividade;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio à pesquisa;

À Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina S.A. (EPAGRI) / Estação Experimental de Itajaí, em especial ao pesquisador José Alberto Noldin, pelo fornecimento das amostras de arroz.

RESUMO

MEZA, S.L.R. **Características químicas, tecnológicas e sensoriais de extrusados expandidos a partir de arroz pigmentado**. 2015. 94f. (Dissertação de Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

O arroz integral pigmentado (vermelho ou preto) (*Oryza sativa*, L.) é saudável. Ambos são nutritivos, possuem elevado teor de compostos bioativos, e apresentam características sensoriais diferenciadas ao arroz integral branco. O grande destaque sob o ponto de vista de composição química é o seu elevado teor de compostos fenólicos, associado à alta capacidade antioxidante. A demanda por arroz pigmentado ainda é reduzida, porém, existe uma tendência e o interesse em agregar valor a esses grãos, produzindo alimentos alternativos como flocos de arroz, cereais matinais e *snacks*. O objetivo deste estudo foi desenvolver produtos extrusados expandidos a partir de duas novas cultivares comerciais de arroz integral preto (SCS 120 ÔNIX) e vermelho (SCS 119 RUBI), provenientes da Epagri/SC. Na otimização do processo considerou-se as melhores propriedades tecnológicas e a retenção de compostos bioativos. Foi investigado o efeito do processo de extrusão nos fitoquímicos e sua atividade antioxidante, antes e após a extrusão. Além disso, a aceitabilidade de dois produtos finais foi realizada com 150 consumidores. O arroz preto apresentou teores significativamente maiores de macronutrientes (proteínas, fibras e minerais) do que o arroz vermelho. O teor de compostos fenólicos totais (CFT) e flavonoides no arroz preto foi de 25% (569,3 mg eq. ác. ferúlico/100g) e 44% (496,9 mg eq. catequina/100 g), respectivamente, superior ao do arroz vermelho. Os flavonoides são representados principalmente por antocianinas no arroz preto e por proantocianidinas no arroz vermelho. O arroz preto apresentou maior atividade antioxidante. A partir do delineamento composto central rotacional as condições ótimas de extrusão foram de 15,5 e 16% de umidade e de 159 e 150°C de temperatura, para o arroz preto e vermelho, respectivamente. O processo de extrusão resultou em perdas drásticas de TPC, flavonoides, proantocianidinas e o conteúdo remanescente não foi maior que 14% no arroz vermelho e a atividade antioxidante residual também foi baixa. O arroz preto também foi afetado significativamente pela extrusão mas em menores proporções. A concentração após a extrusão foi de 32 % (TPC), 22% (flavonoides), 11% (antocianinas) e a atividade antioxidante remanescente de 40% e 30% pelos métodos de ORAC e DPPH, respectivamente. Quanto à análise sensorial, os extrusados obtidos de arroz preto e vermelho não tiveram diferença significativa na aceitação ($p \leq 0,05$). As notas médias atribuídas por 150 provadores para todos os atributos avaliados ficaram situadas no intervalo de 4,8 a 7,7 (correspondente as categorias “nem gostei/nem desgostei” a “gostei muito”) da escala hedônica de 9 pontos. Altos valores de aceitabilidade (maiores que 70%) foram observados para formato, tamanho, cor e crocância no cereal seco e consistência no cereal com leite. A menor aceitabilidade (60%) foi notada no sabor. Isto pode ser explicado pela ausência de aromatizante e/ou edulcorante na formulação. Ainda, foi observado que 26% dos provadores certamente comprariam ambos os extrusados. A farinha de arroz pigmentado é uma alternativa para a elaboração de cereais matinais extrusados na qual apresentam coloração própria, boas características nutricionais e sensoriais, além de ser um produto isento de glúten.

Palavras-chave: arroz preto, arroz vermelho, compostos bioativos, extrusados, sensorial.

ABSTRACT

MEZA, S.L.R. Chemical, technological and sensory characteristics of extrudates from pigmented rice. 2015. 94f. (Dissertação de Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

Whole pigmented rice (black and red) (*Oryza sativa*, L.) is a healthy food. Both types present are nutritious and present high contents of bioactive components, and show distinguishing sensorial properties, unlike those found in whole white rice. However, the most noticeable difference regarding the chemical composition of black and red rice is their high content of phenolic compounds, associated to a high antioxidant activity. Consumption of pigmented rice is still low, but there is an increasing trend and interest in adding value to pigmented grains, producing alternative food products such as rice flakes, breakfast cereals and snacks. Then, the objective of this study was to produce extruded rice from whole grain of black (SCS 120 ÔNIX) and red rice (SCS 119 RUBI). Rice cultivars were grown at experimental fields of Epagri/SC. The conditions of the extrusion process were optimized to achieve the best technological properties and to attain the retention of bioactivities. The phytochemical composition antioxidant activity and technological properties of the pigmented rice flour were investigated before and after extrusion. In addition, the acceptability of the two selected final products was assessed by 150 consumers. The black rice showed significantly higher contents of macronutrients (protein, fiber and minerals) than red rice. The total phenolic compounds (TPC) and total flavonoids in black rice were also 25% (569.3 mg eq. ac. ferulic/100 g) and 44%, (496.9 mg eq. catechin/100 g) respectively, higher than in red rice. In black rice flavonoids were represented mainly by anthocyanins, while in red rice the main flavonoids were proanthocyanidins. Black rice showed the highest antioxidant activity. The predicted optimum extrusion conditions were settled down at 15.5 and 16 % of moisture and 159 and 150°C of temperature for black and red rice, respectively. The extrusion process induced a drastic loss of TPC, flavonoids and proanthocyanidins and remaining contents were not higher than 14% in red rice and residual antioxidant activity was also very low. Black rice was also significantly affected by the extrusion but in a lesser degree. The concentration after extrusion was 32% (TPC), 22 % (flavonoids), 11% (anthocyanins) and a remaining 40 % and 30 % antioxidant activity by ORAC and DPPH methods, respectively. Consumer acceptability of extrudates was similar and the average scores awarded were located between 4.8 to 7.7 (corresponding to the categories "not liked/disliked to "liked so much") for all attributes evaluated in the 9-point hedonic scale. High acceptability scores (higher than 70 %) were observed for shape, size, color and texture hardness in dry extrudates and consistency in extrudates with milk. The lowest acceptability (60 %) was noted for flavor. It could be explained because of the extrudates were not flavoured. Furthermore, it was shown that 26 % of consumers certainly would buy both extrudates. The pigmented rice flour demonstrated to be a good alternative to produce extruded breakfast cereals which had his own color, showed good nutritional and sensory properties, besides being a gluten-free product.

Keywords: black rice, red rice, bioactive compounds, extruded, sensory.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Estrutura e composição química do grão de arroz integral	23
2.2 Arroz preto	26
2.3 Arroz vermelho	28
2.4 Processo de extrusão	30
2.5 Efeitos do processo de extrusão nos parâmetros tecnológicos	32
2.6 Efeitos do processo de extrusão nos teores dos compostos fenólicos e atividade antioxidante	34
2.7 Produtos extrusados	35
3 OBJETIVOS	37
3.1 Geral	37
3.2 Específicos	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 Material	38
4.1.1 Amostras	38
4.1.2 Reagentes	38
4.2 Etapas do desenvolvimento do projeto	39
4.3 Métodos	39
4.3.1 Caracterização química das farinhas de arroz integral preto e vermelho	39
4.3.1.1 Umidade	39
4.3.1.2 Resíduo mineral	40
4.3.1.3 Lipídeos	40
4.3.1.4 Proteínas	40
4.3.1.5 Fibra alimentar	40
4.3.1.6 Carboidratos disponíveis	40
4.3.1.7 Extração do amido	40
4.3.1.7.1 Amilose aparente	41
4.3.2 Características físicas e reológicas das farinhas de arroz integral preto e vermelho	41
4.3.2.1 Granulometria das farinhas	41
4.3.2.2 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)	42
4.3.2.3 Propriedades de pasta	42
4.3.2.4 Cor instrumental	42

4.3.3	Delineamento experimental	43
4.3.4	Procedimento experimental	44
4.3.4.1	Condicionamento das amostras	44
4.3.4.2	Extrusão das amostras	45
4.3.5	Avaliação do produto extrusado	45
4.3.5.1	Índice de expansão (IE)	45
4.3.5.2	Força de compressão (FC)	46
4.3.5.3	Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)	46
4.3.5.4	Propriedades de pasta	46
4.3.5.5	Cor instrumental	46
4.3.5.6	Energia mecânica específica (EME)	46
4.3.5.7	Volume específico (VE)	47
4.3.6	Análise dos compostos fenólicos das farinhas e dos extrusados expandidos de arroz integral preto e vermelho	47
4.3.6.1	Extração dos compostos fenólicos totais (CFT)	47
4.3.6.2	Extração de antocianinas monoméricas totais (AMT)	48
4.3.6.3	Quantificação de compostos fenólicos totais (CFT)	48
4.3.6.4	Quantificação de flavonoides	49
4.3.6.5	Quantificação de proantocianidinas	49
4.3.6.6	Quantificação de antocianinas monoméricas totais (AMT)	49
4.3.7	Atividade antioxidante das farinhas e extrusados expandidos de arroz integral preto e vermelho	50
4.3.7.1	Método ORAC (<i>oxygen radical absorbance capacity</i>)	50
4.3.7.2	Método de sequestro do radical 1,1-difenil-2-picril-hidrazil (DPPH)	50
4.3.8	Análise sensorial	51
4.3.9	Análise dos resultados	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Resultados do arroz preto (SCS 120 Ônix)	55
5.1.1	Caracterização da matéria-prima	55
5.1.1.1	Análise de nutrientes da farinha de arroz preto	55
5.1.1.2	Compostos fenólicos totais (CFT) e capacidade antioxidante da farinha de arroz preto	56
5.1.1.3	Parâmetros tecnológicos da farinha de arroz preto	59
5.1.2	Caracterização dos extrusados obtidos de arroz preto no delineamento experimental	61
5.1.2.1	Compostos fenólicos totais (CFT) e capacidade antioxidante dos	62

	extrusados de arroz preto no delineamento experimental	
5.1.2.2	Parâmetros tecnológicos dos extrusados de arroz preto no delineamento experimental	63
5.1.3	Caracterização dos extrusados obtidos de arroz preto no ponto ótimo	68
5.1.3.1	Compostos fenólicos totais (CFT) e capacidade antioxidante dos extrusados de arroz preto no ponto ótimo	70
5.1.3.2	Validação dos modelos matemáticos dos extrusados de arroz preto	71
5.2	Resultados do arroz vermelho (SCS 119 Rubi)	73
5.2.1	Caracterização da matéria-prima	73
5.2.1.1	Análise de nutrientes da farinha de arroz vermelho	73
5.2.1.2	Compostos fenólicos totais (CFT) e capacidade antioxidante da farinha de arroz vermelho	74
5.2.1.3	Parâmetros tecnológicos da farinha de arroz vermelho	76
5.2.2	Caracterização dos extrusados obtidos de arroz vermelho no delineamento experimental	77
5.2.2.1	Compostos fenólicos totais (CFT) e capacidade antioxidante dos extrusados de arroz vermelho no delineamento experimental	78
5.2.2.2	Parâmetros tecnológicos dos extrusados de arroz vermelho no delineamento experimental	79
5.2.3	Caracterização dos extrusados obtidos de arroz vermelho no ponto ótimo	84
5.2.3.1	Compostos fenólicos totais (CFT) e capacidade antioxidante de extrusados de arroz vermelho no ponto ótimo	85
5.2.3.2	Parâmetros tecnológicos de extrusados de arroz vermelho no ponto ótimo	86
6	ANÁLISE SENSORIAL	88
7	CONCLUSÕES	91
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1	Representação do corte longitudinal de um grão de arroz 23
Figura 2	Arroz preto SCS 120 Ônix 27
Figura 3	Principais antocianinas presentes no arroz preto 28
Figura 4	Arroz vermelho SCS 119 Rubi 29
Figura 5	Estrutura básica das proantocianidinas presentes no arroz vermelho 30
Figura 6	Representação esquemática de extrusor incluindo principais partes e zonas 32
Figura 7	Sequencia de ação do projeto 39
Figura 8	Bandejas com amostras de cereais matinais de arroz preto e vermelho 52
Figura 9	Ficha de análise sensorial de cereal matinal de arroz preto e vermelho 53
Figura 10	Propriedades de pasta da farinha de arroz preto 60
Figura 11	Aparência visual dos doze extrusados obtidos de arroz preto a partir do delineamento experimental 61
Figura 12	Curvas de contorno para índice de solubilidade em água, índice de absorção de água, parâmetros L*, C*, h* da cor instrumental e energia mecânica específica dos extrusados de arroz preto 66
Figura 13	Curvas de contorno para força de compressão, índice de expansão, viscosidade a frio e volume específico dos extrusados de arroz preto 67
Figura 14	Sobreposição das curvas de contorno de índice de expansão (IE), força de compressão (FC), índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA), viscosidade a frio (VF) para a obtenção do ponto ótimo (PO) do extrusado de arroz preto 69
Figura 15	Aparência do ponto otimizado do extrusado de arroz preto 69
Figura 16	Teor de compostos fenólicos totais (CFT), flavonoides e antocianinas dos extrusados de arroz preto antes e após extrusão 70
Figura 17	Capacidade antioxidante pelo método ORAC e DPPH dos extrusados de arroz preto antes e após extrusão 70
Figura 18	Propriedades de pasta da farinha de arroz vermelho 77
Figura 19	Aparência visual do delineamento experimental dos extrusados de arroz vermelho 78
Figura 20	Curvas de contorno para índice de solubilidade, parâmetros L* e h* da cor instrumental, energia mecânica específica e força de compressão dos extrusados de arroz vermelho 82
Figura 21	Curvas de contorno para índice de expansão, viscosidade a frio e volume específico dos extrusados de arroz vermelho 83
Figura 22	Sobreposição das curvas de contorno de índice de expansão (IE), força de compressão (FC), índice de absorção de água (IAA), viscosidade a frio (VF) para a obtenção do ponto ótimo do extrusado de arroz vermelho 84
Figura 23	Aparência do ponto otimizado dos extrusados de arroz vermelho 85
Figura 24	Teor de compostos fenólicos totais (CFT), flavonoides e proantocianidinas dos extrusados de arroz vermelho antes e após extrusão 85
Figura 25	Capacidade antioxidante pelo método ORAC e DPPH dos extrusados de arroz vermelho antes e após extrusão 86
Figura 26	Índice de aceitabilidade de cereais matinais de arroz pigmentado, sabor natural, sem e após adição de leite 89
Figura 27	Intenção de compra dos cereais matinais de arroz pigmentado, sabor natural 90

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1	Composição química do arroz integral branco, vermelho e preto em base seca 24
Tabela 2	Delineamento estatístico do tipo de composto central rotacional 2^2 para 44 avaliação do comportamento das amostras de arroz preto e vermelho
Tabela 3	Teores de proteínas, lipídeos, resíduo mineral, fibra total e carboidratos 55 disponíveis de arroz preto
Tabela 4	Resultados de compostos fenólicos totais (CFT), flavonoides, antocianinas e 57 capacidade antioxidante da farinha de arroz preto
Tabela 5	Granulometria da farinha de arroz preto 59
Tabela 6	Resultados de amilose, amilopectina, índice de solubilidade em água (ISA), 60 índice de absorção de água (IAA) e cor instrumental da farinha de arroz preto
Tabela 7	Compostos fenólicos totais (CFT), flavonoides, antocianinas e atividade 62 antioxidante pelo método ORAC dos extrusados de arroz preto dos ensaios do delineamento
Tabela 8	Resultados de índice de solubilidade em água (ISA), índice de absorção de 63 água (IAA), viscosidade a frio (VF), índice de expansão (IE), força de compressão (FC), volume específico (VE) e energia mecânica específica (EME) dos ensaios do delineamento experimental dos extrusados de arroz preto
Tabela 9	Resultados de cor instrumental dos ensaios do delineamento experimental 64 dos extrusados de arroz preto
Tabela 10	Modelo matemático das variáveis dependentes estatisticamente significativas 64 ($p \leq 0,10$) dos ensaios do delineamento experimental dos extrusados de arroz preto
Tabela 11	Parâmetros estatísticos das variáveis dependentes gerados pela ANOVA 65
Tabela 12	Resultados dos valores preditos pelo modelo matemático, dos valores 72 experimentais e dos desvios relativos referentes ao ponto otimizado para extrusados expandidos de arroz preto
Tabela 13	Teores de proteínas, lipídeos, resíduo mineral, fibra total e carboidratos 73 disponíveis de arroz vermelho
Tabela 14	Resultados de compostos fenólicos totais (CFT), flavonoides, 75 proantocianidinas e capacidade antioxidante da farinha de arroz vermelho
Tabela 15	Granulometria da farinha de arroz vermelho 76
Tabela 16	Resultados de amilose, amilopectina, índice de solubilidade em água (ISA), 77 índice de absorção de água (IAA) e cor instrumental da farinha de arroz vermelho
Tabela 17	Compostos fenólicos totais (CFT), flavonoides, antocianinas e atividade 79 antioxidante pelo método ORAC dos extrusados de arroz vermelho dos ensaios do delineamento
Tabela 18	Resultados de índice de solubilidade em água (ISA), índice de absorção de 80 água (IAA), viscosidade a frio (VF), índice de expansão (IE), força de compressão (FC), volume específico (VE) e energia mecânica específica (EME) dos ensaios do delineamento experimental dos extrusados de arroz vermelho
Tabela 19	Resultados de cor instrumental dos ensaios do delineamento experimental 80 dos extrusados de arroz vermelho
Tabela 20	Modelo matemático das variáveis dependentes estatisticamente significativas 81 ($p \leq 0,10$) dos ensaios do delineamento experimental dos extrusados de arroz vermelho
Tabela 21	Parâmetros estatísticos das variáveis dependentes gerados pela ANOVA 81

Tabela 22	Resultados dos valores preditos pelo modelo matemático, dos valores experimentais e dos desvios relativos referentes ao ponto otimizado para extrusados expandidos de arroz vermelho	87
Tabela 23	Média das notas atribuídas pelos provadores para a aceitação sensorial de cereais matinais de arroz pigmentado, sabor natural	88

1. INTRODUÇÃO

O arroz (*Oryza sativa* L.) é um dos cereais mais cultivados no mundo, com grande destaque do ponto de vista econômico e social. A produção anual de arroz é de aproximadamente 700 milhões de toneladas. Nesse cenário, o Brasil tem uma produção de 11 a 13 milhões de toneladas, cerca de 2% da produção mundial.

A forma mais comumente consumida é a de arroz branco polido, mas há um aumento de interesse pelo arroz integral, em especial o de coloração preta e vermelha. O arroz integral pigmentado parece possuir maiores teores de proteínas e de fibras em relação ao arroz integral branco, porém, o elevado conteúdo de compostos fenólicos e a elevada capacidade antioxidante, capaz de fornecer proteção contra espécies reativas de oxigênio e radicais livres, são as propriedades diferenciais mais relevantes.

As maiores classes de compostos fenólicos presentes no arroz pigmentado (preto e vermelho) são os ácidos fenólicos e os flavonoides. Variedades não pigmentadas geralmente contêm somente ácidos fenólicos enquanto as pigmentadas são mais ricas em estruturas da classe dos flavonoides. Em particular, o arroz preto é caracterizado pela presença de antocianinas, enquanto o arroz vermelho se destaca pela presença de proantocianidinas.

O aumento do interesse dos consumidores por alimentos mais saudáveis e a mudança de seus padrões de alimentação têm estimulado o desenvolvimento de genótipos melhorados de arroz pigmentado por programas de melhoramento genético, com vistas ao aumento da produtividade nos campos e maior disponibilidade desses grãos para consumo. Estas variedades de arroz, embora sejam consumidas principalmente por nichos específicos de mercado, vêm ganhando espaço nas prateleiras dos mercados e na mesa do consumidor.

Vários produtos à base de arroz vêm sendo desenvolvidos tanto para atender à demanda crescente de diversificação de produtos alimentícios como também para suprir a necessidade de pessoas com restrições alimentares, como os celíacos, que são intolerantes ao glúten, presente em alguns cereais, especialmente no trigo.

O processo de extrusão vem ganhando destaque e expansão na indústria de alimentos por ser uma importante técnica que, além de aumentar a variedade de alimentos processados, apresenta muitas vantagens quando comparado a outros sistemas tradicionais de processamento de alimentos, como versatilidade, custo relativamente baixo, alta produtividade e produtos de alta qualidade, além de representar um processo tecnologicamente limpo.

A tecnologia de extrusão permite o emprego de matérias-primas para transformação em alimentos industrializados prontos para o consumo, convenientes, de maior vida útil e de grande aceitação pelo público consumidor, como é o caso dos *snacks* e cereais matinais.

Em vista disso, a procura por alimentos nutritivos e saudáveis está aumentando e o consumo de alimentos balanceados é uma forma de evitar ou corrigir distúrbios que afetam a saúde. Assim, cereais matinais têm sido vistos, alternativamente, como opções saudáveis à alimentação diária. Além disso, diversos produtos à base de arroz branco ou integral branco vêm sendo lançados nos últimos anos, porém, estudos com arroz pigmentado ainda são escassos. A utilização de arroz pigmentado na produção de novos alimentos pode agregar valor a estes grãos, já que este arroz se destaca pela elevada concentração de antioxidantes, pela coloração própria e características sensoriais diferenciadas. Diante dessas possibilidades, o presente trabalho propõe produzir extrusados expandidos a partir de arroz integral pigmentado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Estrutura e composição química do grão de arroz integral

O grão de arroz descascado consiste basicamente do endosperma, de várias camadas protetoras e do gérmen, como apresentado na figura esquemática 1. O endosperma, que forma a maior parte do grão e corresponde a 89-94% do arroz integral, consiste basicamente de células ricas em grânulos de amido e com alguns corpos proteicos. As diferentes camadas protetoras que envolvem o endosperma são conhecidas no seu conjunto como farelo e corresponde, da mais externa para a mais interna, ao pericarpo, tegumento e camada de aleurona. O farelo representa ao redor de 10% do peso do grão e a sua composição química não é uniforme; o pericarpo é rico em proteínas, lipídeos, vitaminas, sais minerais e também em compostos bioativos, incluindo os pigmentos que conferem a coloração ao grão preto e vermelho. A camada de aleurona apresenta duas estruturas de armazenamento proeminentes, os grãos de aleurona (corpos proteicos) e os corpos lipídicos. Já o embrião ou gérmen esta localizado no lado ventral, na base do grão, sendo rico em proteínas e lipídios, representando 2-3% do arroz integral (ZHOU et al., 2002).

(Fonte: adaptado de ENCYCLOPEDIA BRITANNICA, 2010)

Figura 1. Representação do corte longitudinal de um grão de arroz

Na tabela 1 estão apresentados, comparativamente, os teores de macro nutrientes do arroz integral branco, preto e vermelho. O arroz branco representa uma importante fonte proteica para a população por conter ao redor de, 8% de proteínas no endosperma seco, sendo que o genótipo, as condições ambientais e de cultivo costumam resultar em variações na concentração proteica e de outros nutrientes e não-nutrientes. Com base em diversos estudos,

as variedades pigmentadas de arroz apresentam, em média, maiores teores de proteína e fibras quando comparados aos do arroz não pigmentado, porém, podem ocorrer superposições das faixas de concentração (FRANK et al., 2012; MASSARETTO, 2013).

Tabela 1. Composição química do arroz integral branco, vermelho e preto em base seca

COMPONENTE	Arroz integral branco* (% em peso)	Arroz integral preto** (% em peso)	Arroz integral vermelho** (% em peso)
Proteína	7,8	8,8 – 11,2	8,2 – 9,7
Lipídios	2,0	3,2 – 4,3	2,3 – 3,0
Resíduo mineral	1,2	1,6 – 1,9	1,3 – 1,7
Fibra alimentar total	3,0	4,6 – 5,8	3,7 – 5,9
Carboidratos disponíveis	86,0	78,7 – 80,9	80,2 – 84,1

Fonte: *Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (USP, 2008); **Massaretto (2013).

A qualidade da proteína do arroz que depende basicamente da sua digestibilidade e do seu perfil em aminoácidos é considerada boa: possui alto índice de digestibilidade, elevado valor biológico e alto coeficiente de eficiência proteica, quando comparado a outros cereais e a sua composição em aminoácidos é limitante apenas em lisina. Além disso, é hipoalergênica, isenta de glúten sendo ideal para desenvolvimento de produtos destinados para pacientes com doença celíaca (CARVALHO et al., 2013).

O principal componente do arroz polido é o amido cuja concentração pode chegar a 90 % quando expresso em base seca. No arroz integral, dependendo da cultivar, a concentração é menor, da ordem de 72 a 82% (WALTER; MARCHESAN; AVILA, 2008). O tamanho do grânulo de amido e a proporção entre as duas frações, amilose e amilopectina, o comprimento das cadeias e a distribuição espacial das moléculas do amido de arroz diferem entre as cultivares e são parâmetros importantes para as propriedades físico-químicas dos grãos durante o cozimento e /ou outros processamentos tecnológicos, afetando a absorção de água e a solubilidade da farinha de arroz durante o processamento de alimentos (CARVALHO et al., 2013).

O conteúdo de amilose é considerado um dos principais parâmetros para a qualidade tecnológica e de consumo do arroz. De maneira geral, as cultivares com maiores teores de amilose apresentam textura mais firme após o cozimento, sendo estes os tipos preferidos no

Brasil. Essa característica empregada como parâmetro no desenvolvimento de novas cultivares. Grãos com baixos teores de amilose apresentam adesividade após o cozimento, ficando mais pegajosos e tendendo a se desintegrar. É o tipo preferido na culinária oriental, sendo apreciado também na Itália e em outros países, nos pratos étnicos e na alta gastronomia. Segundo Juliano (1993), o arroz pode ser classificado, quanto ao teor de amilose, em ceroso ou glutinoso (1 a 2 % de amilose), teor muito baixo de amilose (2 a 12 %), baixo (12 a 20 %), intermediário (20 a 25 %) e alto (25 a 33 %).

Enquanto o principal carboidrato do endosperma é o amido, no pericarpo e no gérmen predominam as fibras. O teor de fibras no arroz integral branco é baixo (3,5 %) quando comparado aos demais cereais: cevada (17,3 %), centeio (14,6 %), trigo (12,2 %), aveia (10,6 %), sorgo (9,0 %) e milho (7,3 %). Nas variedades de arroz pigmentado pode variar de 3,7 a 5,9 %. O benefício para a saúde de um maior consumo de fibra na dieta tem sido associado à redução da concentração de colesterol total, LDL colesterol, triglicerídeos plasmáticos, pressão arterial, bem como ao controle da glicemia. Esses fatores são importantes na redução do risco e no controle de doenças cardiovasculares e diabetes. Apesar do teor de fibras no arroz integral ser relativamente baixo o seu consumo diário pode contribuir significativamente no aporte diário de fibra alimentar.

A fibra alimentar é composta pelas frações solúvel e insolúvel, que exercem diferentes funções no organismo humano. A fração solúvel é constituída por hemicelulose solúvel, pectina, goma e mucilagem e a fração insolúvel por celulose, hemicelulose, lignina e amido resistente, capaz de reter a água no trato gastrointestinal formando géis, retardando a digestão e a absorção de nutrientes. A fibra insolúvel é encontrada em maior quantidade nos cereais integrais, nos legumes e nas verduras. No arroz integral, a fibra insolúvel é majoritária e corresponde a 75% do total (KAWASSAKI, 2011).

Os lipídeos do arroz integral representam uma fração muito pequena, quando comparada com o conteúdo proteico e de amido. Mesmo assim, os lipídeos do arroz podem exercer efeito significativo na qualidade do arroz e de seus produtos porque contribuem com aspectos sensoriais, nutricionais e funcionais. A oxidação lipídica, por exemplo, limita o tempo de prateleira do arroz integral. Os lipídeos associados ao amido afetam as propriedades de pasta. Componentes da fração fosfolipídica parecem estar associados à redução de risco de doenças crônicas, como doenças cardiovasculares e câncer, evidenciando também a sua importância nutricional (MANO et al, 1999).

Os lipídeos presentes no arroz costumam ser diferenciados em lipídeos associados, ou não, ao amido. O teor total costuma estar na faixa de 3,2 a 3,5%, sendo aproximadamente

65% representados pelos lipídios não ligados ao amido e encontram-se organizados nos corpos lipídicos ou esferossomas na camada de aleurona, como também no embrião (LUMEN e CHOW, 1995). Os lipídeos presentes no endosperma estão associados a corpos proteicos ou ao amido e existe um grande interesse em conhecer melhor as interações com o amido em termos de efeito na funcionalidade do amido. São representados principalmente pelos fosfolipídeos e por ácidos graxos livres. Os principais ácidos graxos encontrados no arroz são os ácidos, palmítico (16:0), oléico (18:1) e linoléico (18:2), correspondendo a aproximadamente 95 % dos ácidos graxos totais (MANO et al, 1999).

O arroz integral apresenta ao redor de três vezes mais minerais quando comparado com o arroz polido, sendo que os minerais predominantes são fósforo, potássio e magnésio. Embora presentes em menor quantidade, são encontrados também selênio, cobre, zinco e manganês em quantidades que podem atingir até 35% da IDR numa porção de 50 g de arroz integral cru (HEINEMANN et al., 2005).

2.2 Arroz preto

O arroz preto pertence à espécie *Oryza sativa* L., a mesma do arroz branco, e apresenta a casca cor de palha e um pericarpo preto. O arroz preto é originário da China, onde é plantado há mais de 4000 anos, e era conhecido como ‘arroz proibido’, uma vez que seu consumo estava restrito ao imperador chinês (BASTOS, 2004).

No Brasil, o Instituto Agrônomo de Campinas lançou em 2004 uma variedade de arroz preto adaptada às condições de São Paulo, o IAC 600, caracterizada por sua resistência a doenças, precocidade, excelente qualidade de grão e pela possibilidade de ser cultivado, tanto em áreas alagadas como também de sequeiro (BASTOS, 2004).

Já no sul do país, a empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (Epagri) lançou em 2013, para cultivo comercial e após vários anos de desenvolvimento e melhoramento genético convencional, uma nova cultivar de arroz preto, que recebeu a denominação SCS 120 Ônix. Esta nova variedade foi desenvolvida a partir do cruzamento de arroz preto “Riso Nero” trazido da Universidade de Milão, Itália e cruzado com Epagri 107, em 1996. A partir deste cruzamento foi realizada a seleção de plantas em populações segregantes, que apresentassem características de interesse comercial. Em 2009 foi selecionada a linhagem denominada SCS 120 ÔNIX que foi avaliada em várias regiões do estado de Santa Catarina quanto à sua adequação para o cultivo e aceitação sensorial pelo consumidor sendo considerada adequada para o mercado de tipos especiais. Esta nova

variedade foi encaminhada para registro e proteção junto ao Ministério da Agricultura com a designação de SCS120 Ônix.

Os grãos desse arroz são finos e alongados, e além de sua composição química de macro nutrientes, distinta daquela encontrada no arroz integral branco, sobressai a sua elevada concentração de compostos fenólicos, em especial daqueles que dão a coloração preta ao grão. Esta variedade de arroz, embora seja ainda consumida principalmente por nichos específicos, vêm ganhando espaço nas prateleiras dos mercados e na mesa do consumidor existindo já uma demanda por uma maior produção no campo (MASSARETTO, 2013).

Figura 2. Arroz preto SCS 120 Ônix

Assim, a maior diferença na composição química do arroz preto em relação ao branco integral é o alto teor de compostos fenólicos e a alta atividade antioxidante (MASSARETTO, 2013; SOMPONG et al., 2011).

Os compostos fenólicos são metabólitos secundários e constituem a maior classe de fitoquímicos do reino vegetal. Caracterizam-se por possuir um ou mais anéis aromáticos e ao menos uma hidroxila. Geralmente são subdivididos em ácidos fenólicos, flavonóides, taninos, estilbenos e cumarinas, sendo que as três primeiras classes são encontradas com maior frequência nos vegetais utilizados na alimentação humana.

Os teores de compostos fenólicos totais no arroz variam muito em função da pigmentação do pericarpo e também entre genótipos com a mesma cor, dependendo das condições bióticas e abióticas. Na literatura estão descritos teores de 322 a 600 mg equivalentes de ácido ferúlico/100 g no arroz preto (MASSARETTO, 2013; SOMPONG et

al., 2011) e de 38 a 90 mg equivalentes de ácido ferúlico/100g arroz no arroz integral branco (MASSARETTO, 2013; MIN et al., 2012).

Os principais compostos fenólicos presentes no arroz preto são os flavonoides, responsáveis pela alta atividade antioxidante (KAWASSAKI, 2011; CHEN et al., 2012; MIN et al., 2012). A literatura descreve uma ampla faixa de variação, de 88 a 1030 mg equivalentes de catequina/100 g enquanto que no arroz integral branco os teores são insignificantes (SOMPONG et al., 2011; CHEN et al., 2012; MIN et al., 2012; SHEN et al., 2009).

No arroz preto os principais flavonoides correspondem às antocianinas (antocianidinas na forma glicosilada) (Figura 3), que se encontram no vacúolo dos tecidos epidérmicos; são responsáveis pela cor preta e, além disso, possuem um importante papel na fisiologia das plantas e no processo de polinização por insetos e outros dispersores de sementes (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). Os teores de antocianinas nos grãos de arroz preto são variáveis podendo alcançar teores de 500 mg/100g (ABDEL-AAL et al., 2006; FINOCCHIARO et al., 2007; SOMPONG et al., 2011).

Figura 3. Principais antocianinas presentes no arroz preto

2.3 Arroz vermelho

O arroz vermelho mais conhecido é a forma espontânea da espécie *Oryza sativa* L., tida como planta invasora por causar consideráveis prejuízos às lavouras de arroz branco por competir diretamente com luz, água e nutrientes (PEREIRA, 2005). A ocorrência de alto grau de degrane natural acarreta aumento no custo de produção devido à necessidade de práticas adicionais de controle pelo produtor, além do fato das sementes de arroz-vermelho permanecerem viáveis no solo por longo período de tempo, tornando difícil a sua erradicação em áreas infestadas (NOLDIN et al., 2004). Entretanto, ecótipos com baixo degrane natural são conhecidos e cultivados há milhares de anos em diferentes regiões na Ásia, sendo que alguns deles foram introduzidos no século XVI na região nordeste do Brasil, onde o arroz

vermelho ficou conhecido como arroz de Veneza (PEREIRA, 2005). A diferença é que, botanicamente, o primeiro é uma forma espontânea, enquanto o segundo existe já na forma cultivada. Ou seja, enquanto o cultivado vem sendo submetido a um longo processo de seleção, o espontâneo continua uma planta silvestre (PLANETA ARROZ, 2006). Considera-se ainda que todos os genótipos ancestrais da espécie *O. sativa* possuíam pericarpo avermelhado, herdado da espécie ancestral *O. rufipogon*. Assim, acredita-se que o arroz de pericarpo branco seja originário de uma mutação ocorrida nestes genótipos, passando a ser extensivamente selecionado, sendo hoje a forma predominante no comércio (PEREIRA et al., 2008).

No Brasil, o arroz vermelho é cultivado em algumas regiões, sendo que sua produção está associada ao hábito alimentar das populações locais que se utilizam de práticas culturais rudimentares, motivo pelo qual a produção é apenas de subsistência (PEREIRA, 2005). Em 2013 foi lançada pela Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (Epagri) uma cultivar de arroz vermelho (SCS 119 Rubi) (Figura 4) para a utilização por pequenos e médios orizicultores. Na região nordeste, variedades de pericarpo vermelho são desenvolvidas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA MEIO-NORTE).

Figura 4. Arroz vermelho SCS 119 Rubi

Embora os teores de proteínas, lipídeos, fibras e carboidratos serem semelhantes aos encontrados no arroz integral branco, o arroz vermelho também se destaca pelo elevado teor de compostos fenólicos. A literatura menciona teores de compostos fenólicos totais no arroz vermelho de 79 a 700 mg equivalentes de ácido ferúlico/100g (SOMPONG et al., 2011)

enquanto que no arroz integral branco, os teores variam de 25 a 150 mg equivalentes de ácido ferúlico/100g arroz (MASSARETTO et al., 2011; MIN et al., 2012).

Os teores de flavonoides descritas na literatura para o arroz vermelho variam de 134 a 500 mg equivalentes de catequina/100g, enquanto que no arroz integral branco as quantidades são insignificantes (KAWASSAKI, 2011; SOMPONG et al., 2011; CHEN et al., 2012; MIN et al., 2012; SHEN et al., 2009).

Dentre os flavonoides presentes no arroz vermelho, o grupo predominante corresponde às proantocianidinas, também denominadas de taninos condensados. São oligômeros ou polímeros de flavan-3-óis, como catequinas ou epicatequinas (SANTOS-BUELGA; SCALBERT, 2000). A estrutura química das proantocianidinas é definida tanto pelo tipo de monômero que a constitui, pelo número e pelo tipo de ligação entre os monômeros. As estruturas mais comuns são constituídas de tetrâmeros a decâmeros e apresentam uma substituição 3',4'-dihidroxi (procianidina) ou uma substituição 3',4',5'-trihidroxi (prodelfinidina), ambas no anel B da estrutura básica (Figura 5) (BUENO et al., 2012). Os teores de proantocianidinas nos grãos de arroz vermelho variam de 9,4 a 202 mg eq catequina/100 g dependendo da cultivar analisada, do método de extração e análise empregados (FINOCCHIARO et al., 2010; MIN et al., 2012).

Procianidina (3',4' dihidroxi); Prodelfinidina (3',4',5' trihidroxi)

Figura 5. Estrutura básica das proantocianidinas presentes no arroz vermelho

2.4 Processo de extrusão

O processo de extrusão vem ganhando destaque e expansão na indústria de alimentos por ser uma importante técnica que aumenta a variedade de alimentos processados. Apresenta muitas vantagens quando comparada a outros sistemas tradicionais de processamento de alimentos, como versatilidade, custo relativamente baixo, alta produtividade e obtenção de

produtos de alta qualidade. Ainda, representa um processo ambientalmente seguro, sendo uma tecnologia catalogada como limpa. A tecnologia de extrusão permite o emprego de matérias-primas transformando-as em alimentos industrializados prontos para o consumo, de maior vida útil e de grande aceitação pelo público consumidor, como é o caso dos *snacks* e cereais matinais (CHALERMCHAIWAT et al., 2015)

As matérias-primas mais utilizadas na formulação de cereais matinais extrusados são o arroz, o trigo, a aveia, o milho, ou então, tubérculos, como a mandioca e a batata. Nas formulações desses produtos, podem ser usadas misturas desses cereais, na forma de farinha, *grits* e farinhas integrais, podendo haver misturas com outros ingredientes, para variar a aparência, a textura, o sabor, o aroma e outras características dos produtos (HAGENIMANA; DING; FANG, 2006).

A extrusão termoplástica consiste em um processo térmico a uma temperatura elevada por curto tempo, durante a qual materiais amiláceos ou proteínáceos umedecidos, e expansíveis são plasticizados e cozidos em um tubo, pela combinação de umidade, pressão, temperatura e cisalhamento mecânico. É um processo contínuo e de um único estágio que, por envolver altas temperaturas e pressões, umidade e trabalho mecânico, promove a transformação dos alimentos quanto às suas características físico-químicas, sensoriais e nutricionais (TI et al., 2015; GONZÁLEZ et al., 2013; TUMULURU et al., 2013).

Durante a extrusão termoplástica ocorrem simultaneamente diversos fenômenos, como a mistura, o cisalhamento, o cozimento e a formatação. Sendo assim, a matéria-prima processada está sujeita a diversas mudanças, entre as quais se destacam: hidratação do amido e das proteínas, homogeneização, gelatinização do amido, liquefação de gorduras, desnaturação de proteínas, destruição de fatores antinutricionais, inativação de enzimas, diminuição da população microbiana, plastificação e expansão do material processado para criar novas formas e texturas (EL-DASH, 1981; FELLOWS, 2000; MERCIER; CANTARELLI, 1986).

Possui também vantagens nutricionais, tais como o cozimento rápido dos ingredientes a alta temperatura, promovendo a hidrólise do amido, desnaturação das proteínas sem alterar sua qualidade, inativação de fatores tóxicos ou antinutricionais (inibidores de tripsina, ácido fítico etc.), redução da carga microbiana e aumento da vida de prateleira dos produtos extrusados. Além disso, a homogeneização e reestruturação de matérias-primas pouco atrativas em produtos com textura e formas aceitáveis; redução da perda de nutrientes, como vitaminas; produção contínua e em larga escala (ASCHERI, 1997; GONZÁLEZ et al.,

2002; GUY, 2002; HARPER, 1981; LUSAS e RIAZ, 1994; RIBAS et al., 2000; CHALERMCHAIWAT et al., 2015).

Figura 6. Representação esquemática de extrusor incluindo principais partes e zonas.

2.5 Efeitos do processo de extrusão nos parâmetros tecnológicos

Durante o tempo de retenção no extrusor ocorre a gelatinização parcial ou total do amido na presença de água e sob aquecimento. Inicialmente ocorre inchamento do grânulo, perda da cristalinidade e da birrefringência, acarretando no aumento da viscosidade e solubilização da amilose (PEREIRA et al., 2009).

A desorganização da estrutura cristalina e a perda da integridade do grânulo de amido ocorrem em função da força de compressão, cisalhamento e aquecimento, resultando numa massa amorfa (HAGENIMANA; DING; FANG, 2006). A despolimerização do amido resulta em oligossacarídeos de baixo peso molecular devido à dextrinização. Colonna et al. (1989) e Lee et al. (2006) descrevem que a dextrinização mecânica é maior nas cadeias de amilopectina em relação à amilose, por serem estruturas moleculares maiores.

Existem várias propriedades tecnológicas que podem ser avaliadas em produtos extrusados para definir as melhores condições de processo como, por exemplo, IAA (índice de absorção de água), ISA (índice de solubilidade em água), IE (índice de expansão), viscosidade de pasta e propriedades de textura (HARPER, 1994).

O IAA indica a quantidade de água absorvida pelos grânulos de amido de uma determinada amostra submetida a um tratamento térmico. Uma alta capacidade de absorção de

água em farinhas é desejável para o preparo de sopas, mingaus e pudins instantâneos, sendo que um baixo IAA é recomendado para produtos extrusados expandidos (TORRES et al., 2005; MARTI et al., 2013).

Ao contrário do amido nativo que não absorve água a temperatura ambiente, o amido extrusado absorve água rapidamente e forma pasta mesmo a temperatura ambiente. A pasta é composta por macromoléculas solubilizadas e partículas intumescidas pela água. Sendo assim, verifica-se uma relação indireta entre a umidade de processamento e o grau de degradação e/ou conversão do material extrusado (CARVALHO et al., 2013)

O ISA é um parâmetro que reflete a degradação sofrida pelos constituintes do amido, ou seja, o somatório dos efeitos de gelatinização, dextrinização e, conseqüentemente, solubilização (GUTKOSKY, 1997; GUILLON; CHAMP, 2000). O ISA aumenta em função de dois fatores: do rompimento dos grânulos e da subsequente degradação do amido (LIU et al., 2011). Por outro lado, a formação de um complexo amilose-lipídio nas regiões superficiais do grânulo pode inibir a degradação do amido por enzimas como fosforilase, α -amilase e β -amilase e conseqüentemente reduzir o ISA (DENARDIN; SILVA, 2009).

A farinha de arroz apresenta menor ISA e IAA em relação ao material extrusado, indicando que a água se liga fracamente com a farinha. Para obter um aumento desses índices é necessário o aquecimento da farinha, pois quando moléculas de amido são aquecidas em excesso de água, a estrutura cristalina é rompida, e as moléculas de água formam pontes de hidrogênio entre amilose e amilopectina, expondo suas hidroxilas, o que causa um aumento no inchamento e na solubilidade do grânulo (DENARDIN; SILVA, 2009).

As propriedades de pasta são importantes em produtos extrusados à base de amido, como é o caso do arroz, principalmente quando estes são usados em alimentos infantis, sopas desidratadas, mingaus e bebidas. Devido à despolimerização e dextrinização durante a extrusão ocorre queda na viscosidade do amido, necessitando de elevadas concentrações para obter altas viscosidades. Amido nativo apresenta um rápido aumento de viscosidade quando aquecido na presença de água. No produto extrusado o pico de viscosidade máxima do amido apresenta valor menor por já ter sofrido gelatinização parcial ou total (GONZÁLEZ et al., 2013).

Para extrusados expandidos, como cereais matinais que são consumidos submersos no leite à temperatura ambiente ou de refrigeração, o parâmetro mais importante é o de viscosidade. A viscosidade indica a capacidade da farinha de absorver água na temperatura ambiente e formar pasta, gel, ou líquido viscoso. Neste caso é desejável uma viscosidade a

frio intermediária, para que o produto não fique, nem muito, nem pouco viscoso após absorção do leite (CARVALHO et al., 2013).

A expansão do produto final está inversamente relacionada com a umidade da matéria-prima e diretamente relacionada com o aumento da temperatura de extrusão. No entanto, o efeito da umidade apresenta maior significância. Em extrusados com alta umidade, ocorre expansão logo após transpor a matriz, mas a estrutura sofre colapso antes de ocorrer o endurecimento pelo resfriamento, resultando num produto denso e duro. Extrusados com teores de umidade mais baixos apresentam maior IE. Os teores de amilose e amilopectina também influenciam o IE do produto em função da temperatura utilizada, uma vez que a amilose necessita de temperaturas próximas a 225°C para a máxima expansão, enquanto que a amilopectina necessita apenas 135°C, ambos com aproximadamente 14% de umidade. Outro fator de grande importância é que a amilose favorece a expansão longitudinal do produto e a amilopectina favorece a expansão radial (CARVALHO et al., 2013).

O volume específico é um importante parâmetro avaliado na produção de extrusados expandidos obtidos de cereais sendo utilizado como indicador do grau de cozimento que por sua vez está diretamente relacionado à degradação da estrutura granular do amido e ao IE do produto. A variação do tamanho das células de ar encontrada nos extrusados ocorre pela distribuição ineficiente da água livre dentro da massa extrusada. Quando ocorre alto grau de cisalhamento associado à baixa umidade de extrusão, ocorre maior expansão do produto, com menores células de ar e textura com menor dureza (GONZÁLEZ et al., 2013).

2.6 Efeitos do processo de extrusão nos teores de compostos fenólicos e atividade antioxidante

Alguns estudos têm verificado os efeitos do processo de extrusão nos teores de compostos fenólicos e na atividade antioxidante de diferentes alimentos incluindo leguminosas processadas termicamente (HAN; BAIK, 2008; XU; CHANG, 2008) e extrusados (SHARMA; GUJRAL; SINGH, 2012).

Os compostos fenólicos presentes no grão de arroz e em amostras processadas estão distribuídos no arroz na forma livre, conjugada e ligada. A maioria dos compostos livres e ligados são encontrados em diferentes partes do grão, particularmente em diferentes frações obtidas da moagem dos grãos (TI et al., 2015).

O processo de extrusão reduz a atividade antioxidante nos produtos extrusados de grãos (SOISON et al., 2014; CHALERMCHAIWAT et al., 2015). A extrusão resulta na perda de compostos fenólicos de produtos extrusados obtidos de feijão vermelho e milho (ANTON;

FULCHER; ARNTFIELD, 2009) e sorgo (DLAMINI; TAYLOR; ROONEY, 2007). Por outro lado, alguns estudos mostram uma boa retenção de compostos antioxidantes durante a extrusão de arroz (OHTSUBO et al., 2005), aveia, cevada e centeio (ZIELINSKI; KOZLOWSKA; LEWCZUK, 2001).

Chalermchaiwat et al. (2015) observaram que os teores de compostos fenólicos totais em arroz integral germinado foram significativamente afetados pela umidade de condicionamento da farinha e, em menor extensão, pela velocidade da rosca. A perda alcançou até 21 vezes quando os teores eram comparados com os da matéria-prima. Comportamento similar foi observado na atividade antioxidante dos extrusados.

Alguns estudos descrevem o efeito do processo de extrusão no teor de antocianinas. Foi observada uma perda de 55 % de antocianinas presentes no milho azul e vermelho (MORA-ROCHIN et al., 2010) e de 87,9 % no arroz preto integral (TI et al., 2015). Além disso, foi observado também redução na atividade antioxidante de 14,7 % pelo método ORAC (TI et al., 2015).

Durge; Sarkar; Singhal (2013) observaram que o aumento da umidade de condicionamento para 18% e da velocidade da rosca (190 rpm) aliado à uma menor temperatura de extrusão (140 °C) resultava em maior retenção de antocianinas (56,6 %) com o aumento da umidade de condicionamento da amostra (18 %) e da velocidade da rosca (190 rpm), e diminuição da temperatura (140 °C) em arroz integral extrusado.

2.7 Produtos extrusados

Souza e Menezes (2006) produziram cereais matinais, doce e salgado, a partir do processo de extrusão utilizando-se 60% de torta de amêndoa de castanha-do-brasil semidesengordurada e 40% de farinha de mandioca, contendo 21% de umidade. Em relação à aceitação global, sabor, crocância e intenção de compra os produtos desenvolvidos obtiveram melhor aceitabilidade do que o cereal matinal comercial extrusado, de composição similar, existente no mercado.

Machado et al. (2011) elaboraram um cereal matinal com polpa de laranja desidratada adicionada de aveia, flocos de arroz, castanha do Pará e uva passa e obtiveram um índice de aceitabilidade de 77 % .

Carvalho et al. (2013) formularam uma sopa instantânea através da mistura de 60 % de farinha de quirera de arroz e 40 % de farinha de feijão processada pelo processo de extrusão com dupla rosca. Os parâmetros foram de 30, 40 e 70 °C, velocidade do parafuso de

177 rpm, vazão de alimentação de 260 g/min e matrix de 3,85 mm. A sopa obteve uma aceitação de 71% pelos provadores.

Durge; Sarkar; Singhal (2013) desenvolveram arroz colorido pelo processo de extrusão através da adição de 1 a 3 % de antocianina em pó extraída da cenoura roxa. Os parâmetros estabelecidos para umidade foi de 14 a 18 %, velocidade do parafuso 150 a 170 rpm e temperatura final de 140 a 180 °C . A retenção das antocianinas aumentou com o aumento da umidade e velocidade do parafuso, mas diminuiu com o aumento da temperatura. Extrusados contendo 1, 2 e 3 % de antocianina obtiveram boa aceitabilidade, porém o extrusado de arroz colorido com 2 % de antocianina obteve maior aceitabilidade em relação à aparência, cor e aceitabilidade global.

Chalermchaiwat et al. (2015) elaboraram cereais matinais à base de arroz integral branco, não aromatizados artificialmente, e obtiveram aceitabilidade de 6,0 considerando escala hedônica estruturada de 9 pontos. Os autores acreditam que aceitabilidade pode aumentar após adição de aromatizante.

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

Empregar arroz preto e vermelho para desenvolver produtos extrusados expandidos e avaliar suas características químicas, tecnológicas e sensoriais.

3.2 Específicos

- Determinar a composição química das amostras de arroz preto e vermelho, e avaliar parâmetros tecnológicos importantes na obtenção dos produtos extrusados dos dois tipos de matéria-prima;
- Otimizar e estabelecer os parâmetros do processo de extrusão com rosca dupla;
- Avaliar os produtos extrusados obtidos em relação às suas propriedades tecnológicas;
- Avaliar o efeito da extrusão sobre a estabilidade de compostos fenólicos e atividade antioxidante;
- Avaliar sensorialmente a aceitabilidade dos produtos finais extrusados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Material

4.1.1 Amostras

As amostras de arroz preto e vermelho foram provenientes de genótipos desenvolvidos pela empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (Epagri) em Itajaí durante a safra de 2012/2013, em sistema irrigado. Após o seu lançamento oficial como novas cultivares comerciais em 2013 receberam a denominação SCS 120 Ônix e SCS 119 Rubi, respectivamente. As amostras foram mantidas sob refrigeração em bombonas de plástico sob abrigo da luz ($4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) até o processo de moagem.

Para as análises químicas e tecnológicas a matéria-prima e os extrusados expandidos foram triturados em moinho analítico (Analytical Mill A10, Kinematica GAC, Luzern, Switzerland) e a farinha passada por peneira com malha de 80 mesh ($<0,177\text{ mm}$). Todas as análises foram realizadas no mínimo em triplicata e em até 24 horas após a moagem dos grãos e os resultados expressos em g por 100 g de arroz em base seca.

4.1.2 Reagentes

Os solventes, ácidos e bases, grau P.A. foram adquiridos da Labsynth (Brasil). Padrões de trolox, catequina e ácido ferúlico foram adquiridos da Extrasynthèse (Genay, França).

4.2 Etapas de desenvolvimento do projeto

A execução do projeto compreendeu as seguintes etapas descritas na Figura 7.

Figura 7. Sequência de ações do projeto.

4.3 Métodos

4.3.1 Caracterização química das farinhas de arroz integral preto e vermelho

4.3.1.1 Umidade

A umidade foi determinada empregando o método gravimétrico de secagem em estufa a 105 °C até peso constante, segundo o método nº 935.29 da Association of Official Analytical Chemists International – AOAC (2000). A análise foi realizada em triplicata e os resultados expressos em porcentagem (%).

4.3.1.2 Resíduo mineral

A determinação de resíduo mineral foi realizada por método gravimétrico por meio de incineração e combustão das amostras em mufla a 550 °C, de acordo com o método nº 923.03 da AOAC (2000). A análise foi realizada em triplicata e os resultados expressos em porcentagem (%).

4.3.1.3 Lipídeos

A concentração de lipídeos foi determinada pela extração em extrator de Soxhlet com éter de petróleo de acordo com o método nº 920.85 da AOAC (2000). A análise foi realizada em triplicata e os resultados expressos em porcentagem (%).

4.3.1.4 Proteínas

A concentração de nitrogênio total foi determinada pelo método de micro-Kjeldahl e o resultado foi convertido em proteína utilizando o fator de conversão de 5,75, conforme método nº 920.87 da AOAC (2000). A análise foi realizada em triplicata e os resultados expressos em porcentagem (%).

4.3.1.5 Fibra alimentar

O teor de fibras totais foi determinado de acordo com método enzimático gravimétrico nº 991.43 descrito pela AOAC (2000). A análise foi realizada em triplicata e os resultados expressos em porcentagem (%).

4.3.1.6 Carboidratos disponíveis

Os carboidratos disponíveis foram calculados descontando-se de 100 os teores percentuais de umidade, proteínas, lipídeos, resíduo mineral e fibra alimentar conforme AOAC (1995).

4.3.1.7 Extração do amido

A extração do amido do arroz foi baseada no método proposto por Zhong et al. (2009). A farinha de arroz foi macerada em água deionizada na proporção de 1:3 por 12 horas, seguido de trituração em *blender*, modelo OBL 10/2 (OXY, Santana de Parnaíba, BRA), a 35000 rpm por três min. A suspensão foi filtrada em peneira com abertura de 88 µm. O retentado foi re-extraído mais duas vezes. Em seguida, o permeado foi centrifugado em centrífuga refrigerada, modelo FR22 (FANEM®, Piracicaba, BRA), por 10

min a 20 °C e 1700 x g. O sobrenadante foi descartado, a camada superior (composta por fibra e proteína) foi removida manualmente com o auxílio de espátula. Para remoção das proteínas, o sedimentado foi disperso em solução de NaOH 0,1 % na proporção de 3:1 e submetido a agitação a temperatura ambiente por 12 horas em banho-maria (o mesmo da dissertação), centrifugado em seguida em centrífuga refrigerada, por 10 min a 20 °C e 1700 x g. O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi ressuspenso 100 mL de etanol 99,5 % e filtrado a vácuo em papel Whatman nº 5 e seco em estufa com renovação e circulação forçada de ar, modelo TE 394/2 (TECNAL[®], Piracicaba, BRA), a 40 ± 0,2 °C por 15 h. O amido seco foi triturado em *blender* até tamanho de partícula inferior a 250 µm para determinação de amilose e propriedades de pasta.

4.3.1.7.1 Amilose aparente

A determinação da amilose aparente foi realizada através de método colorimétrico (complexação com iodo) conforme método nº 66470 da *International Organization for Standardization* (ISO, 1987). A absorbância das amostras foi determinada em espectrofotômetro de absorção da Marca *Beckman*, Modelo DU-70 em comprimento de onda de 620 nm, sendo realizada triplicata de análise e seis leituras para cada repetição. O cálculo da concentração de amilose foi realizado conforme a Equação 1. O teor de amilopectina foi determinado por diferença.

$$\text{Amilose aparente (\%)} = (\text{Abs} \times K \times 100) / \text{PA} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

Abs é a absorção da amostra; K é a constante obtida da curva padrão de amilose e amilopectina (K= 2,377691547); e PA é o peso da amostra em base seca.

4.3.2 Características físicas e reológicas das farinhas de arroz integral preto e vermelho

4.3.2.1 Granulometria das farinhas

A granulometria das farinhas foi determinada em aparelho Produtest, modelo 4452 (São Paulo, Brasil), pelo método 965.22 da AOAC (AOAC, 1995), com modificação na série de peneiras. Foi utilizada uma sequencia de peneiras de 14 (1,4 mm), 20 (0,840 mm), 35 (0,500 mm), 60 (0,250 mm), 80 (0,177 mm) e 100 (0,150 mm) *mesh*. A análise foi realizada em triplicata e os resultados expressos em porcentagem (%).

4.3.2.2 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)

O IAA e o ISA das matérias-primas e dos extrusados foram determinados baseado na metodologia proposta por Anderson et al. (1969), com modificações descritas por Schmiele (2009). Uma amostra de 2,5 g de farinha (base seca) foi mantida em suspensão em 30 mL de água destilada a 25 °C por 30 minutos, sob agitação, em tubos cônicos de centrífuga com capacidade de 50 mL. A suspensão foi centrifugada a 2.200 x g por 10 minutos em centrífuga 204NR (FANEM®, Piracicaba, BRA), e o sobrenadante evaporado e seco em estufa TE 394/2 (TECNAL®, Piracicaba, BRA), com circulação e renovação de ar a 105 °C por quatro horas. A análise foi realizada em triplicata e os resultados expressos em g de gel /g para o IAA e em porcentagem para o ISA. Os resultados foram calculados por meio da Equação 2 para o IAA e da Equação 3 para o ISA:

$$\text{IAA} = \text{Mrc} / (\text{Ma} - \text{Mre}) \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{ISA} = \text{Mre} / \text{Ma} * 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

IAA = Índice de absorção de água; ISA = Índice de solubilidade em água (%); Mrc = Massa do resíduo de centrifugação (g); Ma = Massa da amostra (g, em base seca); Mre = Massa do resíduo de evaporação (g).

4.3.2.3 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta das farinhas e dos extrusados foram determinados baseando-se no método 162 do ICC (ICC, 1996), em viscosímetro RVA (*Rapid Visco Analyser*), modelo RVA 4500 (Warriewood, Austrália) utilizando-se 3,5 g de amostra em base de 14% de umidade. O perfil utilizado foi o *Standard 1* para as farinhas e o perfil *Extrusion 1* para os extrusados e as curvas analisadas pelo software TCW 3.15.1.255. Os parâmetros avaliados foram: temperatura de pasta, viscosidade de pico, viscosidade mínima a quente, quebra de viscosidade, viscosidade final e tendência à retrogradação para as farinhas, e viscosidade a frio para os extrusados. A análise foi realizada em triplicata e os resultados expressos em °C para a temperatura de pasta e em cP para os demais parâmetros.

4.3.2.4 Cor instrumental

As farinhas foram avaliadas instrumentalmente quanto à cor utilizando-se espectrofotômetro Mini Scan XE 45/0-L (HunterLab, Reston, USA). A determinação foi

baseada no sistema CIEL*L*a*b* (representação polar do sistema L*a*b*), onde L*, C* e h* correspondem à luminosidade, cromaticidade e ângulo, respectivamente. As condições de teste utilizadas foram: iluminante D65 e ângulo de visão de 10°. As leituras foram realizadas em triplicata.

4.3.3 Delineamento experimental

Os ensaios foram elaborados e avaliados através de estratégia experimental utilizando Metodologia de Superfície de Resposta por meio de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) de duas variáveis independentes, sendo: X_1 – Umidade de condicionamento e X_2 – Temperatura da 3ª zona, com fatorial completo 2^2 , 4 ensaios nas condições axiais e 4 repetições no ponto central, totalizando 12 ensaios, conforme proposto por Box; Draper (1987); Barros Neto; Scarmínio; Bruns (2003); Rodrigues; Iemma (2005) e apresentado na Equação 4. As variáveis independentes em níveis codificados e reais encontram-se na Tabela 2.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \varepsilon$$

Equação 4

A configuração de rosca utilizada a partir da extremidade da alimentação em direção à matriz, considerando o número de elemento: elemento (n : a/b ou KBc/d/a) foi: 2 : 60/30; 2 : 42/21; 1 : 28/14; 1 : KB90/5/28; 1 : 21/21; 1 : 28/14; 4 : 20/10; 1 : KB90/5/28; 1 : 21/21; 1 : 28/14; 5 : 20/10; 1 : 28/14; 1 : 14/14; 1 : KB45/5/14; 6 : 20/10; 1 : KB45/5/20; 6 : 20/10, onde “a” é o comprimento do elemento (mm); “b” é a distância entre as cristas de cada elemento (mm); “KB” (*Kneading block*) é um elemento de amassamento; e “c” é o ângulo formado pelas cristas adjacentes e “d” é o número de cristas do elemento de amassamento.

Tabela 2. Delineamento estatístico do tipo composto central rotacional 2^2 para avaliação do comportamento das amostras de arroz preto e vermelho.

Ensaio	Valores codificados		Valores reais	
	x_1	x_2	X_1	X_2
1	- 1	- 1	15,9	117
2	+1	- 1	20,1	117
3	- 1	+ 1	15,9	153
4	+1	+ 1	20,1	153
5	- α	0	15,0	135
6	+ α	0	21,0	135
7	0	- α	18,0	110
8	0	+ α	18,0	160
9	0	0	18,0	135
10	0	0	18,0	135
11	0	0	18,0	135
12	0	0	18,0	135

$\pm|\alpha|=1,41$;

x_1, x_2 = variáveis independentes: umidade de condicionamento e temperatura da matriz, respectivamente.

4.3.4 Procedimento experimental

Foram realizados dois planejamentos experimentais, um para cada amostra de arroz vermelho e preto, e os níveis da umidade de condicionamento das farinhas integrais, a temperatura da matriz e as condições de operação do extrusor foram definidos a partir de testes preliminares.

4.3.4.1 Condicionamento das amostras

O condicionamento das amostras na umidade pretendida ocorreu através da adição lenta e gradual da quantidade de água destilada necessária, obtida pela Equação 1, com auxílio de bureta. A homogeneização foi realizada com 24 horas antes do processamento. A mistura ocorreu em batedeira planetária HB 12 (Hypólito, Ferraz de Vasconcelos, BRA), na velocidade dois por cinco minutos.

$$Y = \{[(100 - U_i) / (100 - U_f)] - 1\} \times PA \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

Y = Quantidade de água necessária a ser adicionada (g); U_i = Umidade inicial da amostra (%);

U_f = Umidade final desejada na amostra (%); PA = Peso da amostra (g).

Após a adição de água e homogeneização, as amostras, de aproximadamente 2500 g, foram embaladas em sacos de polietileno e mantidas à temperatura ambiente e proteção da luz por 24 h para equilíbrio hídrico.

4.3.4.2 Extrusão das amostras

A produção dos cereais matinais foi realizada em extrusora dupla rosca em corrotacional encaixada ZKS 30 (Werner Pfleiderer Corp., Ramsey, USA) apresentando L/D (comprimento/diâmetro) de 29. Os parâmetros fixos de processamento foram: temperatura de 1ª zona (75 °C), 2ª zona (100 °C), 3ª zona (125 °C), vazão de alimentação (325 g.min⁻¹), velocidade de rosca (325 rpm) e matriz circular de dois orifícios (3,8 mm de diâmetro cada abertura). O sistema de alimentação utilizado foi do tipo horizontal e volumétrico K2V-T20 (K Tron Soder, Pitman, USA). O sistema de corte foi equipado com duas facas em cortador rotativo FM56C (SXE, Cleverland, USA).

O produto extrusado foi coletado após atingir o equilíbrio do processo e seco em secador rotativo a 125 °C por 50 segundos. Foi necessário repetir duas vezes esta operação para cada amostra para atingir uma umidade final de no máximo 7 %. As amostras após atingirem temperatura ambiente foram acondicionadas em embalagem de polietileno de alta densidade, seladas e mantidas à temperatura ambiente e protegidas da luz.

As amostras extrusadas no seu formato natural foram utilizadas para as análises de índice de expansão, força de compressão, cor instrumental e volume específico. Em seguida, as amostras foram trituradas em *Blender* OBL 10/2 (OXY, Santana de Parnaíba – BRA) a 35.000 rpm, na função pulsar, até tamanho de partícula inferior a 250 µm. As amostras trituradas e peneiradas foram armazenadas em sacos de polietileno de alta densidade e mantidas a temperatura ambiente para análises posteriores de índice de absorção de água, índice de solubilidade em água e propriedades de pasta.

4.3.5 Avaliação do produto extrusado

4.3.5.1 Índice de expansão (IE)

O IE foi determinado pela razão entre o diâmetro do produto extrusado e o diâmetro da matriz (Equação 2), segundo metodologia proposta por Mercier et al.(1998). Foram coletadas 6 amostras e o diâmetro foi mensurado com auxílio de paquímetro.

$$IE = d / d_0$$

Equação 2

Onde:

IE = Índice de expansão; d = Diâmetro do produto extrusado (mm); d₀ = Diâmetro da matriz (mm).

4.3.5.2 Força de compressão (FC)

Foram avaliadas oito amostras em Texturômetro TA-XT2i (Stable Micro Systems, Haslemere, GBR) utilizando “probe” *Warner Bratzler* (HDP/WBV) do tipo faca em “V”. Os parâmetros utilizados foram: velocidade pré-teste, teste e pós-teste de 2,0, 1,0 e 10 mm.s⁻¹, respectivamente, distância de 30 mm e limiar de força de 0,05N. Os resultados expressos em Newton (N).

4.3.5.3 Índice de absorção de água (IAA) e índice de solubilidade em água (ISA)

O IAA e o ISA foram determinados, em triplicata, conforme metodologia proposta por Anderson et al. (1969), descrita no item 4.3.4.3, considerando a umidade dos extrusados após secagem em estufa.

4.3.5.4 Propriedades de pasta

O comportamento viscoamilográfico dos extrusados foi determinado, baseando-se no método 162 do ICC (ICC, 1996), em viscosímetro RVA (Rapid Visco Analyser), modelo RVA 4500 (Warriewood, Austrália) como descrito no item 4.3.4.4.

4.3.5.5 Cor instrumental

Os extrusados foram avaliados instrumentalmente, em triplicata, quanto à cor utilizando-se espectrofotômetro como descrito no item 4.3.4.4.

4.3.5.6 Energia mecânica específica (EME)

A EME foi determinada através de metodologia proposta por Guerrero et al. (2012). Foram realizadas cinco leituras de torque durante o processo de extrusão, os valores foram determinados através da Equação 7 e os resultados expressos em KW/Kg

$$EME = (VR * PM * Torque) / (VR_{max} * Q * 100)$$

Equação 7

Onde:

EME = Energia mecânica específica (KW/Kg); VR = Velocidade de rosca (rpm); PM = Potência do motor (KW/h); Torque = em %; VRmax = Velocidade de rosca máxima (rpm); Q = Vazão de alimentação (Kg/h).

4.3.5.7 Volume específico (VE)

O volume específico foi determinado através do método descrito por Meng et al. (2010). O método baseia-se no deslocamento de painço de uma amostra de massa conhecida (20 g). A análise foi realizada em triplicata e os resultados expressos em mL/g.

4.3.6 Análise dos compostos fenólicos das farinhas e dos extrusados expandidos de arroz integral preto e vermelho

Os teores de compostos fenólicos totais e de flavonoides foram determinados no arroz preto e no arroz vermelho. As antocianinas monoméricas totais foram quantificadas no arroz preto e as proantocianidinas no arroz vermelho.

As análises foram realizadas nas farinhas de arroz preto e vermelho, nos ensaios 1, 3, 5, 6 e 11 do delineamento experimental e nos pontos ótimos. Dos 12 ensaios do delineamento experimental foram analisados os ensaios 1, 3 e 5 (extremidade inferior da umidade de condicionamento), pois visualmente apresentaram as melhores características tecnológicas. O ensaio 6 foi analisado por apresentar a extremidade superior da umidade de condicionamento e o ensaio 11 por fazer parte do ponto central.

4.3.6.1 Extração de compostos fenólicos totais (CFT)

A metodologia de extração dos CFT foi baseada no método descrito por Mira et al. (2009), com adaptações realizadas por Massaretto (2013).

A extração dos CFT da farinha de arroz vermelho (2,0 g) e preto (1,0 g) foi realizada com 15 mL de metanol/água (70:30; v/v) e metanol/água/ácido acético (70:30:0,5; v/v/v), respectivamente. Utilizou-se banho ultrassônico por 30 minutos à temperatura ambiente (25 ± 2 °C). A suspensão foi agitada em vórtex por 1 minuto e centrifugada por 5 minutos a 7000 g. Logo, o sobrenadante foi filtrado em papel de filtro e recolhido em balão volumétrico âmbar de 50 mL. O processo de extração teve outra repetição utilizando 15 mL de solução extratora. Após agitação em vórtex e centrifugação, o sobrenadante foi filtrado e combinado ao sobrenadante recolhido anteriormente. O volume foi ajustado com solução extratora e o extrato armazenado a -18°C no escuro. O mesmo procedimento acima foi utilizado para a

extração de compostos fenólicos dos extrusados ajustando o volume para 25 mL. Com estes extratos foi realizada a quantificação de compostos fenólicos totais, flavonoides e atividade antioxidante. Todas as análises realizadas em triplicata.

4.3.6.2 Extração de antocianinas monoméricas totais (AMT)

A metodologia de extração de antocianinas monoméricas totais foi baseada nos métodos descritos por Sompong et al.(2011), com adaptações.

Para a extração de antocianinas foi pesado 1,0 g de farinha de arroz preto, adicionado 50 mL de etanol 95%/HCl (85:15; v/v). Utilizou-se banho ultrassônico por 30 minutos à temperatura ambiente (25 ± 2 °C). A suspensão foi centrifugada a 7000 g por 10 minutos e o sobrenadante filtrado em lã de vidro e recolhido em balão volumétrico âmbar de 250 mL. A extração foi realizada mais uma vez com a adição de 50 mL de solução extratora. Após centrifugação, o sobrenadante foi filtrado e combinado ao sobrenadante previamente recolhido. Finalmente, o balão foi completado lavando-se a lã de vidro com a solução extratora e armazenado a -18 °C no escuro. O mesmo procedimento acima foi utilizado para a extração de compostos fenólicos dos extrusados e as análises conduzidas em triplicata.

4.3.6.3 Quantificação dos compostos fenólicos totais (CFT)

O teor de compostos fenólicos totais foi determinado pela reação com o reagente Folin-Ciocalteu de acordo com o método de Singleton et al.(1999), com pequenas modificações.

Os extratos obtidos no item 4.3.8.1 foram oxidados com 500 µL de reagente de Folin-Ciocalteu e alcalinizadas com 4000 µL de NaOH 0,5 M após 3 a 8 minutos. Foi adicionado solução extratora de metanol, 500 µL de metanol/água/ácido acético (70:30:0,5; v/v/v) para o arroz preto e 650 µL de metanol/água (70:30; v/v) para o arroz vermelho. À solução foi adicionada água destilada de forma a completar 10 mL de volume de reação e, então, homogeneizada em vórtex e deixada em repouso por 2 horas no escuro. A absorbância da cor azul resultante foi medida utilizando o espectrofotômetro de UV-visível (UV 160, Shimadzu, Japan) no comprimento de onda de 760 nm contra um branco de reagentes. O teor de fenólicos totais de cada extrato foi calculado através de uma curva padrão de ácido ferúlico (2,5-10,0 mg/L) e expresso em mg equivalentes de ácido ferúlico por 100 g de arroz em base seca.

4.3.6.4 Quantificação de flavonoides

O teor de flavonoides foi determinado através do método colorimétrico descrito por Xu e Chang (2007). Foram retirados 500 µL de cada extrato obtido no item 4.3.8.1, diluídos em 1250 µL de água destilada e reagido com 75 µL de NaNO₂ a 5%. Após 6 minutos de reação foram adicionados 150 µL de AlCl₃·6H₂O a 10% e a mistura homogeneizada com vórtex. Após mais 5 minutos, foram adicionados 500 µL de NaOH 1 M. A absorbância da solução resultante foi medida em 510 nm em espectrofotômetro de UV-visível (UV 160, Shimadzu, Japan) contra um branco de reagentes. O teor de flavonoides de cada extrato foi calculado utilizando curva padrão de catequina (7,5-25,0 mg/L) e expresso em mg equivalentes de catequina por 100 g de arroz em base seca.

4.3.6.5 Quantificação de proantocianidinas

A quantificação de proantocianidinas foi realizada utilizando o método descrito por Xu e Chang (2007), com modificações. As alíquotas de 500 µL de cada extrato obtido no item 4.3.8.1 foram adicionadas de 3000 µL de vanilina a 4% em metanol e 1500 µL de HCl concentrado. A absorbância da solução resultante foi medida em 500 nm em espectrofotômetro de UV-visível (UV 160, Shimadzu, Japan) contra um branco de reagentes. O teor de taninos condensados de cada extrato foi calculado utilizando curva padrão de catequina (5,0-20,0 mg/L) e expresso em mg equivalentes de catequina por 100 g de arroz em base seca.

4.3.6.6 Quantificação de antocianinas monoméricas totais (AMT)

O teor de AMT foi determinado de acordo com o método proposto por Abdel-Aal e Hucl (1999), com pequenas modificações. As absorbâncias dos extratos obtidos em 4.3.8.2 foram medidas utilizando o espectrofotômetro de UV-visível (UV 160, Shimadzu, Japan) no comprimento de onda de 535 nm. O teor de AMT foi calculado de acordo com a fórmula abaixo que leva em consideração a absorvidade molar da cianidina-3-glicosídeo, a antocianina predominante em arroz preto (Equação 8). O teor de cada amostra foi expresso em mg equivalentes de cianidina-3-glicosídeo por 100 gramas de amostra em base seca.

$$AMT = A_{535nm} \times MM \times V / \epsilon \times l \times m$$

Equação 8

Onde:

$A_{535\text{ nm}}$ = absorvância em 535 nm; MM = massa molar de cianidina-3-glicosídeo (449 g/mol); V = volume total (250 mL); ϵ = coeficiente de extinção molar de cianidina-3-glicosídeo a 535 nm (25965 L.mol/cm) em etanol 95%/HCl; l = distância percorrida pela luz (1 cm); m = massa inicial da amostra, em base seca (g)

4.3.7 Atividade antioxidante das farinhas e extrusados expandidos de arroz integral preto e vermelho

A atividade antioxidante dos extratos de compostos fenólicos (4.3.8.1) foi medida pelos métodos de DPPH[•] e ORAC. Foi determinada a atividade antioxidante nas farinhas e nos produtos extrusados de arroz preto e vermelho do ponto ótimo, pelos dois métodos. Nos extrusados obtidos no delineamento experimental, pelo método ORAC.

4.3.7.1 Método ORAC (*oxygen radical absorbance capacity*)

As amostras foram homogeneizadas com 150 μL de fluoresceína (Sigma Aldrich, St. Louis, MO) 40×10^{-9} M e, após 30 minutos de reação, a mistura foi adicionada de 25 μL de AAPH (Sigma Aldrich, St. Louis, MO) 0,15 M em microplaca de poliestireno de fundo chato, com 96 poços e capacidade de 300 μL por poço. A temperatura foi mantida em 37 °C e o pH em 7,4, pelo emprego de tampão fosfato (HUANG et al. 2005; PRIOR; WU; SCHAICH, 2005). O decaimento da fluorescência foi monitorado a cada minuto durante uma hora, utilizando-se um comprimento de excitação em 493 nm (filtro 485/20) e emissão em 515 nm (filtro 528/20) no leitor de microplacas (Synergy HT, Bio Tek Instruments, Inc., USA).

O cálculo da atividade antioxidante foi feito com base na diferença entre as áreas sob as curvas de decréscimo (AUC) do branco e da amostra relacionando-a a uma curva padrão de Trolox (6,25-100,0 μM). A atividade antioxidante foi expressa em mmoles de equivalentes de Trolox por 100 gramas de arroz em base seca.

4.3.7.2 Método de sequestro do radical 1,1-difenil-2-picril-hidrazil (DPPH[•])

A reação foi feita em microplaca transparente de poliestireno de fundo chato, com 96 poços e capacidade de 300 μL por poço. Alíquotas de 50 μL de extratos de arroz foram pipetadas em cada cavidade e, imediatamente antes da primeira leitura de absorvância foram adicionados 150 μL de solução metanólica de DPPH[•] (Sigma Aldrich, St. Louis, MO) 7×10^{-5} M. Foram utilizados 50 μL de metanol 70%, como branco e controle da reação.

A cinética da redução do radical DPPH foi monitorada medindo-se o decréscimo da absorbância a 517 nm em leitor de placas (Synergy HT, Bio Tek Instruments, Inc., USA) a cada 10 minutos, até a absorbância permanecer constante. A partir dos valores de absorbância nos tempos de 0 e 30 min, serão determinados os percentuais de DPPH[•] remanescentes (% DPPH[•] REM), conforme a Equação 9. A atividade antioxidante foi calculada a partir da curva de calibração determinada por regressão linear com concentrações de Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico, Sigma Aldrich, St. Louis, MO) variando de 12,5 a 100 µM. Os resultados foram expressos como mmoles equivalentes de Trolox por 100 gramas de amostra em base seca.

$$\% \text{ DPPH}^{\bullet} \text{ REM} = (\text{Abs}_{T=t} / \text{Abs}_{\text{controle}}) \times 100$$

Equação 9

Onde:

Abs_{T=t} = média das absorbâncias das amostras após 30 minutos de reação; Abs_{controle} = média das absorbâncias do controle.

4.3.8 Análise sensorial

Após definidas as condições ótimas de processo foram obtidos os extrusados de arroz vermelho e preto nos respectivos pontos ótimos do delineamento. Os cereais de arroz preto e vermelho, sem adição de nenhum aromatizante ou corante, foram submetidos a testes sensoriais.

A análise sensorial foi conduzida com 150 provadores não treinados, de ambos os sexos, sendo alunos, professores, funcionários ou visitantes da Faculdade de Ciências Farmacêuticas / USP, no Laboratório de Análise Sensorial da FCF/ USP, utilizando-se cabines individuais, iluminadas com luz branca. Os voluntários primeiramente foram esclarecidos sobre o teste sensorial, assinando o termo de consentimento e responsabilidade (TCLE - Termo de Consentimento Livre e Esclarecido, aprovado pelo comitê de ética CEP processo nº 683.687). Em seguida foram submetidos a um questionário sobre hábito de consumo de cereais e dados pessoais, prosseguindo para a análise sensorial de aceitação e intenção de compra. Cada provador recebeu primeiramente uma bandeja contendo duas amostras iguais do cereal de arroz preto, sabor natural, codificadas com números de três dígitos e foi requisitado para avaliar a amostra sem leite e depois com leite (à temperatura de refrigeração), fazendo ele mesmo a mistura imediatamente antes de provar. Após provar o

cereal de arroz preto, cada provador também recebeu outra bandeja e provou o cereal de arroz vermelho, com o mesmo procedimento (Figura 8).

Figura 8. Bandejas com amostras de cereais matinais de arroz preto e vermelho

Avaliou-se os atributos (sabor, cor, crocância, formato e tamanho) nos cereais sem leite e (sabor, consistência e impressão global) nos cereais com leite utilizando-se escala hedônica estruturada afetiva de 9 pontos, na qual 9 representava a nota máxima correspondente a “gostei muitíssimo” e 1, a nota mínima “desgostei muitíssimo”. Na mesma ficha de análise sensorial foi feita a análise de intenção de compra, utilizando-se escala hedônica estruturada de 5 pontos, na qual 5 correspondia a nota máxima “certamente compraria” e 1 a nota mínima “certamente não compraria” (Figura 9).

Teste de aceitação e intenção de compra de cereal matinal de arroz pigmentado sabor natural sem adição de açúcar e aditivos Nome: _____ Idade: _____ Data: _____ Número da amostra: _____		
Por favor, avalie a amostra codificada e use a escala abaixo para indicar o quanto você gostou ou desgostou em relação a cada um dos atributos: 9. gostei muitíssimo 8. gostei muito 7. gostei moderadamente 6. gostei ligeiramente 5. nem gostei /nem desgostei 4. desgostei ligeiramente 3. desgostei moderadamente 2. desgostei muito 1. desgostei muitíssimo		
Cereal seco		
	Nota Valor	Comentário
Tamanho	_____	_____
Formato	_____	_____
Cor	_____	_____
Sabor	_____	_____
Crocância	_____	_____
Cereal com leite		
	Nota Valor	Comentário
Consistência	_____	_____
Sabor	_____	_____
Impressão global	_____	_____
Se esta amostra estivesse à venda, qual seria sua atitude? () Certamente não compraria () Provavelmente não compraria () Tenho dúvida se compraria ou não () Provavelmente compraria () Certamente compraria		

Figura 9. Ficha de Análise sensorial de cereal matinal de arroz preto e vermelho

Com os dados obtidos calculou-se o Índice de Aceitabilidade (IA) (TEIXEIRA et al., 1987) através da Equação 10. Valores para índice de aceitabilidade devem ser iguais ou maiores que 70% (DUTCOSKY, 2007).

$$IA = (A * 100) / B$$

Equação 10

Onde:

A= média dos resultados; B= nota mais alta obtida na escala hedônica.

4.3.9 Análise dos resultados

Os dados obtidos nos ensaios do delineamento experimental foram avaliados através de programa estatístico Statistica 7.0 para cálculo do coeficiente de regressão e análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 10%. Para o presente trabalho foi adotado coeficiente de regressão mínimo (R^2) da ANOVA de 0,80 para garantir a validade das predições efetuadas pelo modelo matemático e elaboração das curvas de contorno. Com o mesmo programa foi realizada a análise de comparação de médias, para compostos bioativos, capacidade antioxidante e análise sensorial através de teste de Tukey, com nível de significância de 5%.

O ponto ótimo foi definido através da sobreposição das curvas de contorno, levando-se em consideração maiores valores de índice de expansão e índice de solubilidade em água, menores valores de força de compressão e índice de absorção de água, e viscosidade a frio intermediária para obtenção de um produto com características tecnológicas aceitáveis para extrusados expandidos.

5. RESULTADOS e DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS DO ARROZ PRETO (SCS 120 ÔNIX)

5.1.1 Caracterização da matéria-prima

5.1.1.1 Análise de nutrientes da farinha de arroz preto

Os teores de proteína, lipídeos, resíduo mineral, fibra total e carboidratos disponíveis da amostra de arroz preto estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Teores de proteínas, lipídeos, resíduo mineral, fibra total e carboidratos disponíveis de arroz preto.

COMPONENTE	Arroz preto SCS 120 Ônix (%)
Proteínas (Nx5,75)¹	10,1±0,07
Lipídeos¹	3,4±0,1
Resíduo Mineral¹	1,8±0,02
Fibra total¹	5,8±0,02
Carboidratos disponíveis^{1,2}	78,9

* Valores correspondentes à média de três repetições ± desvio padrão;

1 – Valores expressos considerando amostra em base seca;

2 – Calculado por diferença

O teor de proteínas obtido foi de 10,1 %, teor este semelhante aos valores encontrados por outros pesquisadores que estudaram o arroz preto. Salgado et al. (2010) obteve 11,9 % de proteína e Massaretto (2013) avaliou diferentes cultivares e a variação descrita foi de 8,8 a 11,2 %. Já a análise de três cultivares de arroz integral não pigmentado revelou teores médios de 8,6% (KAWASSAKI, 2011), o que nos faz acreditar que as variedades pigmentadas apresentam um teor maior de proteína, como observado também por Frank et al. (2012). Mesmo assim, Sompong et al. (2011) que avaliaram genótipos de arroz preto provenientes da Tailândia, Sri Lanka e China não encontraram diferenças significativas em comparação com o arroz integral não pigmentado.

O teor médio de lipídeos no arroz preto foi de 3,4 %. Sompong et al. (2011) que apresentaram teores de lipídeos entre 2,8 e 3,7 %. Valores um pouco superiores foram obtidos por Salgado et al. (2010) (3,8 %) e Massaretto (2013) (3,6 a 4,3 %) no arroz preto. Da mesma forma como observado com o teor proteico, o arroz integral não pigmentado parece possuir

teores lipídicos inferiores às variedades pigmentadas. Um teor médio de 2,8 % foi determinado em três cultivares de arroz integral não pigmentado (KAWASSAKI, 2011). Tabelas de composição de alimentos brasileiras descrevem teores de 2,2 a 2,3 % de lipídeos para arroz integral em base seca (UNICAMP, 2006; USP, 2008).

O teor médio de minerais totais no arroz preto foi de 1,8 %, sendo que na literatura estão descritos teores variando entre 1,6 e 1,9% (MASSARETTO, 2013; SALGADO et al., 2010; WALTER et al., 2008). O arroz integral não pigmentado apresenta teor de resíduo mineral de 1,4 a 1,5 % (KAWASSAKI, 2011; UNICAMP, 2006, USP, 2008).

O teor médio de fibra total determinado no arroz preto foi de 5,8 %, valores próximos ao obtido neste trabalho foram encontrados por Massaretto (2013) em sete cultivares de arroz preto (4,6 a 5,8 %) com média de 5,2 % e por Salgado et al. (2010) (5,7 %) no arroz preto (IAC 600). Valores inferiores foram observados em genótipos de arroz preto, provenientes da Tailândia, Sri Lanka e China, que apresentaram uma variação de 3,4 a 4,1 % (SOMPONG et al., 2011). As diferenças podem ser atribuídas talvez, não apenas à variação natural, mas também ao método analítico que costuma gerar grande variação nos resultados. No arroz integral não pigmentado foi encontrado teor de fibra total de 4,1 % (KAWASSAKI, 2011). Em tabelas de composição de alimentos brasileiras esses teores variam de 3,5 a 5,5%, em base seca (UNICAMP, 2006; USP, 2008).

A umidade do arroz preto foi de 12,6 %, semelhante ao encontrado em estudo anterior realizado pelo nosso grupo de pesquisa (MASSARETTO, 2013), portanto, um teor inferior a 13% e que garante um armazenamento seguro.

5.1.1.2 Compostos fenólicos totais (CFT) e capacidade antioxidante da farinha de arroz preto

Na Tabela 4 estão apresentados os teores de CFT, flavonoides, antocianinas, bem como a capacidade antioxidante da farinha de arroz preto.

Tabela 4. Resultados de compostos fenólicos totais (CFT), flavonoides, antocianinas e capacidade antioxidante da farinha de arroz preto.

	CFT ¹	Flavonoides ¹	Antocianinas ¹	Capacidade antioxidante	
	mg eq. ác. ferúlico/100g	mg eq. catequina/100g	mg eq. cianidina-3-glicosídeo/100g	ORAC ¹ mmoles eq. trolox/100g	DPPH ¹
Arroz preto SCS 120 Ônix	569,3±26,6	496,9±18,9	559,6±8,33	16,9±0,94	0,29±0,01

* Valores correspondentes à média de três repetições ± desvio padrão;

1 – Valores expressos em base seca

O arroz preto apresentou teores elevados de CFT, de 569,3 mg eq. ác. ferúlico/100 g. Massaretto (2013) encontraram valores entre 322,1 a 594,0 mg eq. ác. ferúlico/100g em dez cultivares de arroz preto e Sompong et al. (2011) entre 335,7 a 665,2 mg eq. ác. ferúlico/100g em três variedades de arroz preto. Apesar de apresentar uma faixa muito ampla entre as amostras analisadas por diferentes grupos de pesquisa, os maiores valores foram semelhantes ao encontrado neste trabalho. Diversos autores expressaram os teores de CFT em mg eq. ác. gálico/100g, como Ti et al. (2015), Min et al. (2012), Saika et al. (2012) correspondendo a 546,0; 547,0 e 245,0, respectivamente, que, no entanto, não altera significativamente os teores se forem recalculados para uma mesma base. Segundo Niu et al. (2013), a variação tão expressiva de teores de compostos fenólicos totais em diferentes amostras de arroz preto pode ser explicada por fatores genéticos, condições de cultivo e interações entre genótipo e estágio de maturação na ocasião da colheita. Outro fator também importante são as condições de extração. A acidificação do metanol aumenta o poder de extração de antocianinas e fenólicos ligados.

O arroz não pigmentado tem teores 6 a 8 vezes menores de CFT do que as variedades pigmentadas. Em um estudo realizado por Massaretto (2013) com dez genótipos de arroz integral branco os teores variaram de 38,8 a 89,3 mg eq. ác. ferúlico/100g. Shao et al (2014), Saika et al. (2012), Huang e Ng (2012) descreveram valores de 13,0; 41,0, e 24,0 a 45,0 mg eq. ác. gálico/100g, respectivamente.

Estudos recentes demonstram que os compostos fenólicos majoritários em variedades pigmentadas de arroz integral são flavonoides, enquanto que em variedades não pigmentadas são os ácidos fenólicos (SHEN et al., 2009; FINOCCHIARO et al., 2010; MIN et al., 2012; Shao et al (2014).

O arroz preto apresentou teores de flavonoides de 496,9 mg eq. catequina/100g, correspondendo a 87 % dos compostos fenólicos totais. Valores próximos foram encontrados por Massaretto (2013) em 10 variedades de arroz preto 322,2 a 470,9 mg eq. catequina/100g e,

inferiores, por Min et al. (2012) e Kong e Lee (2010) 228,0 e 317,0, respectivamente. Outros autores como Saika et al. (2012) e Huang e Ng (2012) expressaram estes teores em mg eq. quercetina/100g obtendo 124,0 e 234,0 a 590,0, respectivamente.

Os compostos fenólicos totais do arroz preto são representados na sua totalidade, por flavonoides (antocianinas), uma vez que a sua concentração correspondeu aproximadamente ao teor de compostos fenólicos totais. O teor encontrado foi de 559,6 mg eq. cianidina-3-glicosídeo/100g. Teores inferiores foram obtidos por Massaretto (2013) (224,1 a 498,8 mg eq. cianidina-3-glicosídeo/100g), Ti et al. (2015) (282,0 mg cianidina-3-glicosídeo/100g), Pereira-Caro et al. (2013) (123,9 mg eq. cianidina-3-glicosídeo/100g) e Shao et al. (2014) (87,6 mg eq. cianidina-3-glicosídeo/100g).

De forma geral, os teores de flavonoides são bastante variáveis nos trabalhos com arroz pigmentado, tanto em grãos com diferentes colorações como também entre grãos com a mesma cor. A grande variação nos teores de compostos fenólicos e de flavonoides no arroz pigmentado, observada nos trabalhos publicados, pode ser decorrente não só das diferenças genótípicas entre as variedades, mas também das condições de cultivo dos grãos, tais como o clima, o solo e a safra. Ainda, as diferenças nos métodos de extração e análise empregados, para a quantificação desses fitoquímicos, também podem contribuir para essa variação.

Quanto à atividade antioxidante, os extratos de compostos fenólicos do arroz preto apresentaram, pelo método do ORAC, 16,9 mmoles eq. trolox/100g de atividade antioxidante. MASSARETTO (2013) verificou que esta atividade variou de 14,2 a 22,2 mmoles eq. Trolox/100g em função da variedade estudada. Ti et al (2015), Min et al. (2012) e Shao et al. (2014) obtiveram valores inferiores aos encontrados neste estudo (11,6; 7,7 e 2,1 mmoles eq. Trolox/100g, respectivamente). Os teores reduzidos encontrados por estes autores se deve aos menores teores de flavonoides, que são os principais responsáveis pela atividade antioxidante em arroz preto.

Pelo método de DPPH, as amostras apresentaram 0,29 mmoles eq. trolox/100g de atividade antioxidante, valor próximo foi obtido por Shao et al. (2014) (0,19 mmoles eq. trolox/100g). Teores maiores foram evidenciados por Massaretto (2013) e Min et al. (2012) 1,6 a 2,7; e 3,2, respectivamente.

A diferença encontrada entre os autores citados devem-se ao fato de que a atividade antioxidante depende não somente da reatividade química do antioxidante, mas também de fatores como localização física, interação com outros componentes e condições ambientais. Devido aos diversos tipos de radicais e aos diferentes alvos de oxidação, dificilmente haverá um único método capaz de representar de forma segura, padronizada e precisa a real atividade

antioxidante de um composto. Para uma avaliação correta desta atividade em alimentos e sistemas biológicos, modelos individuais devem ser desenvolvidos desde que representem as mesmas condições químicas, físicas e ambientais esperadas para o sistema em análise.

Kawassaki (2011) encontrou no arroz não pigmentado 2,1 mmoles eq. Trolox/100g, pelo método de ORAC e Shao et al. (2014) 0,028 mmoles eq. Trolox/100g, pelo método de DPPH. Esses resultados indicam que variedades pigmentadas podem ter atividade antioxidante de oito e dez vezes maior que as não pigmentadas, pelo método ORAC e DPPH, respectivamente.

A atividade antioxidante de amostras de arroz integral não pigmentado é muito inferior, da ordem de oito a dez vezes, quando comparada à atividade do arroz preto devido à presença acentuada de compostos fenólicos no pericarpo dos grãos.

5.1.1.3 Parâmetros tecnológicos da farinha de arroz preto

As porcentagens de farinha retida em cada uma das malhas no teste da granulometria da farinha de arroz preto estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Granulometria da farinha de arroz preto

Peneira	Farinha de arroz preto retida
<i>Mesh</i>	%
14 (1,4 mm)	0,02±<0,01
20 (0,840 mm)	0,49±0,01
35 (0,500 mm)	4,64±0,09
60 (0,250 mm)	53,24±0,99
80 (0,177 mm)	35,53±1,09
100 (0,150 mm)	5,81±0,19
Fundo	0,39±0,01

A maior quantidade de farinha de arroz preto ficou retida nas peneiras de *mesh* 60 (0,250 mm) (53,24%) e *mesh* 80 (0,177 mm) (35,53%), demonstrando grande uniformidade das partículas já que aproximadamente 90 % da farinha apresentou tamanho de partícula entre 0,500 e 0,177 mm. A uniformidade das partículas define o grau de absorção de água. Quando o tamanho das partículas apresenta grande dispersão, as partículas menores absorvem água

com maior velocidade que as maiores, resultando em diferentes graus de cocção durante o processo de extrusão diminuindo a qualidade do produto final (SCHMIELE, 2009).

Os valores obtidos na avaliação da amilose, amilopectina, ISA, IAA e cor instrumental estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados de amilose, amilopectina, índice de solubilidade em água (ISA), índice de absorção de água (IAA) e cor instrumental da farinha de arroz preto

	Amilose ¹	Amilopectina ¹	ISA ¹	IAA ¹	Cor instrumental		
	%	%	%	g de gel/g	L*	C*	h*
Arroz preto							
SCS	20,7±0,4	79,3	2,54±0,26	3,72±0,89	58,57±0,06	2,16±0,01	44,79±0,87
120							
Ônix							

* Valores correspondentes à média de três repetições ± desvio padrão;

1 – Valores expressos em base seca;

O arroz preto apresentou teor de amilose e amilopectina de 20,7 e 79,3 %, respectivamente. Segundo Pereira (2009) as variedades de arroz branco apresentam teores de maiores de amilose (23 % a 27 %) em comparação às variedades pigmentadas (15 a 24 %). Os ISA e IAA na farinha de arroz preto foram de 2,54 % e 3,72 g de gel/g respectivamente. Os ensaios mostraram que os parâmetros L*, C* e h* da cor instrumental foram de 58,57, 2,16 e 44,79, respectivamente. Os resultados obtidos para as propriedades de pasta da farinha de arroz preto (Figura 10) de viscosidade de pico foi de 3173 cP, queda de viscosidade de 717 cP, viscosidade final de 6064 cP, tendência à retrogradação de 3608 cP e temperatura de pasta de 79,87 °C.

Figura 10. Propriedades de pasta da farinha de arroz preto

5.1.2 Caracterização dos extrusados obtidos de arroz preto no delineamento experimental

As aparências dos doze extrusados resultantes dos ensaios do delineamento experimental com arroz preto estão apresentadas na Figura 11.

Figura 11. Aparência visual dos doze extrusados obtidos de arroz preto a partir do delineamento experimental

Visualmente é possível notar, na Figura 11, que dentre os doze ensaios, os extrusados obtidos nos pontos 1, 3 e 5 foram os de melhor aspecto visual, apresentando maior expansão, e uniformidade na superfície e na cor. Os demais pontos resultaram em produtos com defeitos, tais como, compactação, cor escura (concentração de pigmento), superfície desuniforme e duro.

Desta forma, para análise de bioativos e atividade antioxidante foram considerados apenas os ensaios 1, 3, 5 (extremidade inferior da umidade de condicionamento) e, avaliados também, os ensaios 6 e 11 por apresentar a extremidade superior da umidade de condicionamento e fazer parte do ponto central, respectivamente. Para a avaliação dos parâmetros tecnológicos foram analisados todos os pontos do delineamento experimental, para obtenção das curvas de contorno, geração de modelo matemático, e consequente, validação do método.

5.1.2.1 Compostos fenólicos totais (CFT) e capacidade antioxidante dos extrusados de arroz preto no delineamento experimental

Os teores de CFT, flavonoides, antocianinas, bem como a atividade antioxidante pelo método ORAC dos extrusados de arroz preto correspondentes ao ensaio do delineamento experimental estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Compostos fenólicos totais (CFT), flavonoides, antocianinas e atividade antioxidante pelo método ORAC dos extrusados de arroz preto dos ensaios do delineamento

Ensaio	CFT ¹	Flavonoides ¹	Antocianinas ¹	ORAC ¹
	mg eq. ác. ferúlico/100g	mg eq. catequina/100g	mg eq. cianidina-3-glicosídeo/100g	mmoles eq. trolox/100g
1	202,4±14,74 ^b	113,7±9,48 ^a	155,6±0,84 ^b	7,1±0,38 ^b
3	208,9±15,43 ^b	118,0±6,64 ^a	167,8±1,60 ^b	6,9±0,51 ^b
5	208,1±13,54 ^b	114,3±0,84 ^a	170,9±0,10 ^b	7,1±0,12 ^b
6	286,9±4,84 ^a	106,9±13,50 ^a	228,4±0,10 ^a	10,0±0,09 ^a
11	280,7±4,84 ^a	105,9±2,12 ^a	260,5±0,38 ^a	9,2±0,06 ^a

* Valores correspondentes à média de três repetições ± desvio padrão;

Médias com letras distintas na mesma coluna demonstram diferenças estatisticamente significativas entre as frações pelo teste de Tukey ($p < 0,05$);

1 – Valores expressos considerando amostra em base seca.

A maior retenção dos CFT, antocianinas e atividade antioxidante pelo método ORAC nos extrusados foi observado nos ensaios 6 e 11, quando foram utilizados maiores teores de umidade de condicionamento (UC) e temperatura da quarta zona (T₄) de 135°C. Isto pode ser justificado pelo fato de um maior teor de umidade requerer menor trabalho mecânico, e consequentemente menor grau de cisalhamento, promovendo assim menor degradação dos bioativos. Não houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) nos teores de flavonoides nos ensaios que apresentaram um valor médio de 111,8 mg eq. catequina/100g.

Ti et al. (2015); Sharma et al. (2012); Singh; Gamlath; Wakeling (2007) mostram que condições moderadas de extrusão, alto conteúdo de umidade e baixa temperatura, promovem maior retenção de compostos bioativos, e consequentemente, maior atividade biológica, enquanto altas temperatura de extrusão (~200 °C) e baixo conteúdo de umidade (<15 %) resultam em uma maior degradação deste compostos, como verificado no delineamento. O controle da temperatura e do conteúdo de umidade são necessários para controlar a perda de substâncias bioativas.

Os ensaios 1, 3 e 5, que não diferiram estatisticamente entre si, apresentaram maiores perdas de compostos fenólicos e atividade antioxidante quando comparados aos ensaios 6 e 11. A UC dos ensaios 1, 3 e 5 eram similares (~15 %) com maior variação de T_4 (117,153 e 135 °C, respectivamente). Por outro lado, nos ensaios 6 e 11 a T_4 foi constante (135 °C) e a UC foi de 21 e 18 %, respectivamente. Este fato indica que a UC teve maior influencia na retenção de compostos fenólicos e atividade antioxidante do que a T_4 .

5.1.2.2 Parâmetros tecnológicos dos extrusados de arroz preto no delineamento experimental

Os valores de índice de solubilidade em água (ISA), índice de absorção em água (IAA), viscosidade a frio (VF), índice de expansão (IE), força de compressão (FC), volume específico (VE) e energia mecânica específica (EME) obtidos no delineamento experimental estão apresentados na Tabela 8 e, da cor instrumental, na Tabela 9.

Tabela 8. Resultados de índice de solubilidade em água (ISA), índice de absorção de água (IAA), viscosidade a frio (VF), índice de expansão (IE), força de compressão (FC), volume específico (VE) e energia mecânica específica (EME) dos ensaios do delineamento experimental dos extrusados de arroz preto.

Ensaio	ISA ¹ %	IAA ¹ g de gel/g	VF cP	IE	FC N	VE mL/g	EME kW/kg
1	3,46±0,13	6,22±0,10	60,0±1,0	2,56±0,06	32,62±4,14	3,63±0,16	70,67±0,84
2	2,48±0,10	6,24±0,05	36,0±2,0	1,99±0,08	90,95±8,58	0,85±0,04	50,13±0,65
3	4,26±0,15	5,47±0,23	74,0±2,0	3,02±0,08	28,23±2,31	3,81±0,24	64,27±1,00
4	2,40±0,16	6,61±0,15	48,0±1,0	1,97±0,07	106,3±6,33	1,79±0,08	44,27±1,00
5	4,61±0,23	5,47±0,38	81,0±2,0	2,87±0,14	21,58±2,67	4,32±0,04	66,67±0,84
6	2,66±0,16	6,32±0,07	42,0±1,0	2,09±0,09	131,8±12,31	1,81±0,12	42,13±0,65
7	2,76±0,17	6,40±0,05	49,0±1,0	2,22±0,07	58,72±5,34	2,57±0,08	62,67±0,84
8	2,77±0,06	6,32±0,05	51,0±1,0	2,48±0,08	42,24±2,94	3,25±0,31	55,47±1,36
9	2,86±0,04	6,25±0,10	50,0±0,01	2,39±0,10	68,04±6,48	2,38±0,24	50,67±0,84
10	2,76±0,10	6,23±0,08	54,0±1,00	2,34±0,02	67,56±3,61	2,75±0,20	50,40±1,00
11	2,73±0,19	6,26±0,08	51,0±2,00	2,35±0,04	67,65±5,30	2,59±0,21	50,93±1,00
12	2,66±0,10	6,27±0,10	54,0±0,01	2,38±0,05	68,59±2,13	2,91±0,08	50,13±1,36

* Valores correspondentes à média de três repetições ± desvio padrão;

1 – Valores expressos em base seca.

Tabela 9. Resultados de cor instrumental dos ensaios do delineamento dos extrusados de arroz preto

Ensaio	Cor instrumental		
	L*	C*	h*
1	25,09±0,32	2,31±0,03	81,82±0,71
2	19,17±0,44	2,03±0,02	69,01±0,62
3	25,19±0,64	2,39±0,05	78,91±0,39
4	19,79±0,61	2,20±0,03	74,64±1,28
5	25,64±0,37	2,21±0,01	86,47±0,23
6	19,13±0,59	2,10±0,07	67,98±1,91
7	22,25±0,83	2,16±0,04	74,74±0,71
8	21,77±0,30	2,50±0,02	75,35±0,70
9	21,12±0,89	2,23±0,04	78,53±0,34
10	21,24±1,00	2,25±0,02	78,51±0,62
11	21,66±0,53	2,22±0,03	78,37±0,94
12	21,79±0,55	2,26±0,01	78,29±0,76

* Valores correspondentes à média de três repetições ± desvio padrão

Os modelos matemáticos das variáveis dependentes estatisticamente significativas ($p \leq 0,10$) das amostras extrusadas de arroz preto encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10. Modelo matemático das variáveis dependentes estatisticamente significativas ($p \leq 0,10$) dos ensaios do delineamento experimental dos extrusados de arroz preto

Variável dependente	Modelo matemático
Índice de solubilidade em água (%)	$2,75 - 0,70x_1 + 0,09x_2 + 0,43x_1^2 - 0,22x_1x_2$
Índice de absorção de água (g de gel/g)	$6,30 + 0,21x_1 - 0,10x_2 - 0,12x_1^2 + 0,36x_1x_2$
Viscosidade a frio (cP)	$51,25 - 13,23x_1 + 3,63x_2 + 4,43x_1^2$
Índice de expansão	$2,35 - 0,34x_1 + 0,10x_2 + 0,05x_1^2 - 0,12x_1x_2$
Força de compressão (N)	$67,95 + 36,57x_1 + 4,63x_1^2 - 8,54x_2^2 + 4,94x_1x_2$
Volume específico (mL/g)	$2,73 - 1,00x_1 + 0,38x_1^2$
Energia mecânica específica (KW/Kg)	$50,53 - 9,42x_1 - 2,81x_2 + 2,09x_1^2 + 4,43x_2^2$
L*	$21,45 - 2,57x_1 + 0,50x_1^2 + 0,31x_2^2$
C*	$2,24 - 0,08x_1 + 0,09x_2 - 0,05x_1^2 + 0,04x_2^2$
h*	$77,94 - 5,41x_1 - 1,54x_2^2 + 2,31x_1x_2$

x_1 e x_2 – valores codificados para unidade de condicionamento (UC) e temperatura de 4ª zona (T_4)

Para verificar quais variáveis dependentes foram significativas para gerar as superfícies de resposta (Figura 12 e 13) foram adotados os seguintes critérios: $R^2 \geq 0,8$; $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ e o p-valor $\leq 0,1$ (Tabela 11).

Tabela 11. Parâmetros estatísticos das variáveis dependentes gerados pela ANOVA

Variável dependente	R^2	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	p-valor
Índice de solubilidade em água (%)	0,9834	Sim	0,001
Índice de absorção de água (g de gel/g)	0,9428	Sim	0,001
Viscosidade a frio (cP)	0,9652	Sim	0,001
Índice de expansão	0,9656	Sim	0,001
Força de compressão (N)	0,9814	Sim	0,001
Volume específico (mL/g)	0,8854	Sim	0,001
Energia mecânica específica (KW/Kg)	0,9947	Sim	0,001
L*	0,9785	Sim	0,001
C*	0,8702	Sim	0,003
h*	0,9474	Sim	0,001

Figura 12. Curvas de contorno para índice de solubilidade em água, índice de absorção de água, parâmetros L*, C*, h* da cor instrumental e energia mecânica específica dos extrusados de arroz preto.

Figura 13. Curvas de contorno para força de compressão, índice de expansão, viscosidade a frio e volume específico dos extrusados de arroz preto.

De acordo com as curvas de contorno apresentadas nas Figuras 12 e 13 pode-se observar que:

- Os índices de solubilidade (ISA) dos produtos extrusados tiveram valores entre 2,40 e 4,61 %, sendo que os maiores índices foram obtidos com menor UC e maior valor de T₄;
- A absorção de água variou entre 5,47 e 6,61 g de gel/g, e os menores valores de IAA foram obtidos com menores valores de UC e maiores de T₄;
- A viscosidade a frio apresentou valores entre 36,0 e 74,0 cP, sendo que valores intermediários de VF foram obtidos com UC entre 16 e 17,5 % e em toda a faixa de T₄ estudada;
- O índice de expansão foi de 1,97 a 3,02 e os maiores valores de IE foram encontrados com menores valores de UC e maiores de T₄;
- A força de compressão apresentou valores entre 21,58 e 131,8 N, de modo que menores valores de FC foram obtidos com menores valores de UC e maiores de T₄;

- O volume específico apresentou valores entre 0,85 e 4,32 mL/g, onde maiores valores de VE foram observados com menores valores de UC e maiores de T_4 ;
- Os valores de EME obtidos variaram entre 42,13 e 70,67 KW/Kg. O processo de extrusão resultou em menor EME quando foram utilizados maior UC e T_4 na faixa de ~125 – 155 °C. Nestas condições, o grau de cisalhamento é menor durante o processo de extrusão, diminuindo a necessidade de energia envolvida na operação;
- O parâmetro L^* da cor instrumental variou entre 19,13 e 25,64. Segundo as curvas de contorno apresentadas na Figura 9, maiores teores de UC e de T_4 na faixa de 110 – 160 °C resultaram em menores valores de L^* , indicando assim um produto mais escuro;
- Os ensaios mostraram que o parâmetro C^* da cor instrumental variou entre 2,03 e 2,50, sendo que maiores valores de cromaticidade (C^*) foram obtidos com menores valores de UC e maiores de T_4 ;
- O parâmetro h^* da cor instrumental variou entre 67,98 e 86,47, onde maiores valores de ângulo (h^*) foram obtidos com menores valores de UC e de T_4 ;

Os ensaios 1, 3 e 5 apresentaram maiores valores de ISA, IE, VE e VF e menores valores de FC e IAA, indicando as melhores características tecnológicas para produtos extrusados expandidos. Nestes ensaios foram utilizados os menores teores de UC (15,9, 15 %) e T_4 intermediárias (117, 153 e 135 °C) do delineamento experimental.

5.1.3 Caracterização dos extrusados obtidos de arroz preto no ponto ótimo

Para a definição do ponto ótimo (PO) foi necessário selecionar as variáveis dependentes que melhor caracterizassem um produto extrusado expandido. Dessa forma, facilitaria a interpretação da sobreposição das curvas de contorno. Assim, foram analisadas as curvas de contorno com maiores valores de IE e ISA, menores valores de FC e IAA, e VF intermediária.

Os teores em compostos bioativos não foram levados em consideração para a escolha do PO. A temperatura não influenciou significativamente os teores destes compostos e a UC teve efeito inversamente proporcional à retenção dos fenólicos, isto é, quanto maior a UC menor a perda. Entretanto, a partir dos resultados tecnológicos foi visto que maiores valores de UC resultam em um produto inaceitável ao consumidor, pouco expandido e duro, como pode ser visualizado na Figura 11.

Desta forma, através da sobreposição das curvas de contorno (Figura 14) o PO foi definido utilizando-se 15,5 % de umidade de condicionamento (UC) e 159 °C de temperatura

da quarta zona (T_4), valores correspondentes a -1,175 e 1,3536 dos níveis codificados, respectivamente. Na Figura 15, está representado o extrusado de arroz preto obtido no PO.

Figura 14. Sobreposição das curvas de contorno de índice de expansão (IE), força de compressão (FC), índice de absorção de água (IAA), índice de solubilidade em água (ISA), viscosidade a frio (VF) para obtenção do ponto ótimo (PO) do extrusado de arroz preto

Figura 15. Aparência do ponto otimizado do extrusado de arroz preto

5.1.3.1 Compostos fenólicos totais (CFT) e capacidade antioxidante dos extrusados de arroz preto no ponto ótimo

Os teores de compostos fenólicos (CFT), flavonoides e antocianinas, antes e após a extrusão no ponto ótimo, estão apresentados na Figura 16.

Figura 16. Teor de compostos fenólicos totais (CFT), flavonoides e antocianinas dos extrusados de arroz preto, antes e após extrusão.

Na figura 17 está apresentada a atividade antioxidante medida nas mesmas amostras.

Figura 17. Capacidade antioxidante pelo método ORAC e DPPH dos extrusados de arroz preto, antes e após extrusão.

A extrusão do arroz preto causou perdas da ordem de 70% ou mais, nos compostos fenólicos totais (68,3 %), flavonoides (78,6 %) e antocianinas (81,8 %). A atividade antioxidante também foi afetada significativamente ($p < 0,05$) medida tanto pelo método ORAC e DPPH, com reduções de 60 % e 69,5 %, respectivamente, acompanhando aproximadamente a perda dos fenólicos. Valores similares foram relatados por Ti et al. (2015) referentes a uma redução de 78 % de fenólicos totais, 88 % de antocianinas em amostras de arroz preto extrusadas a 120 °C e 12 a 17 % de umidade.

Perda no teor de fenólicos e da atividade antioxidante de extrusados foi observado também por Chalermchaicuat et al. (2015) e Brennan et al. (2011). A redução destes compostos foi atribuída por estes pesquisadores à degradação ou decomposição durante o processamento térmico, sendo acompanhada pela redução da atividade antioxidante. Durante o processo de extrusão, a alta temperatura do canhão pode levar a descarboxilação dos compostos fenólicos, enquanto altos teores de umidade podem promover a polimerização de fenóis e taninos, levando a redução da sua extractibilidade e da atividade antioxidante.

5.1.3.2 Validação dos modelos matemáticos dos extrusados de arroz preto

Para validar os modelos matemáticos gerados para cada variável dependente foi feita uma comparação entre os valores preditos com os experimentais (Tabela 12). Para o modelo ser validado foi considerado um desvio relativo $\leq 10\%$.

Tabela 12. Resultados dos valores preditos pelo modelo matemático, dos valores experimentais e dos desvios relativos referentes ao ponto otimizado para extrusados expandidos de arroz preto

Variável dependente	Valores preditos	Valores experimentais	Desvio relativo (%)
Índice de solubilidade em água (%)	4,64	4,91±0,02	5,5
Índice de absorção de água (g de gel/g)	5,19	5,92±0,04	12,3
Viscosidade a frio (cP)	78,0	82,0±2,0	5,3
Índice de expansão	3,15	3,20±0,02	1,7
Força de compressão (N)	7,86	8,01±0,21	1,8
Volume específico (mL/g)	4,42	4,26±0,10	3,7
Energia mecânica específica (KW/Kg)	68,80	69,16±0,33	0,5
L*	25,72	23,83±0,36	7,9
C*	2,47	2,59±0,03	4,7
h*	78,0	78,9±1,17	1,1

Os valores obtidos para o desvio relativo indicam que os modelos matemáticos para as variáveis dependentes ISA, VF, IE, FC VE, EME, L*, C* e h* foram válidos para predição dos valores experimentais, pois todos foram inferiores a 10 %, com exceção do IAA que não foi validado, uma vez que o desvio relativo foi de 12,3 %.

A aplicação prática destes resultados é que através das equações matemáticas validadas para as faixas de condições de extrusão de 15 a 21 % de UC e 110 a 160 °C T₄, é possível prever o efeito do binômio, umidade e temperatura, sobre os principais parâmetros que definem a qualidade do produto extrusado. A partir de determinadas condições de umidade e temperatura pode se prever se o produto final terá características tecnológicas aceitáveis, ou não, mesmo sem testar na prática.

5.2 RESULTADOS DO ARROZ VERMELHO (SCS 119 RUBI)

5.2.1 Caracterização da matéria-prima

5.2.1.1 Análise de nutrientes da farinha de arroz vermelho

Os teores de proteínas, lipídeos, resíduo mineral, fibra total e carboidratos disponíveis da amostra de arroz vermelho estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Teores de proteínas, lipídeos, resíduo mineral, fibra total e carboidratos disponíveis de arroz vermelho.

COMPONENTE	Arroz vermelho
	SCS 119 Rubi (%)
Proteínas (Nx5,75)¹	8,9±0,04
Lipídeos¹	2,7±0,1
Resíduo Mineral¹	1,2±0,01
Fibra total¹	3,7±0,03
Carboidratos disponíveis^{1,2}	83,5

* Valores correspondentes à média de três repetições ± desvio padrão;
 1 – Valores expressos considerando amostra em base seca;
 2 – Calculado por diferença

O teor de proteína apresentado no arroz vermelho foi de 8,9 %, valor este encontrado dentro das faixas obtidas por Massaretto (2013) (8,2 a 9,7 %) e Gunaratne et al. (2013) (6,2 a 10,1 %). No trabalho publicado por Sompong et al. (2011), os teores de proteínas em nove variedades de arroz vermelho variaram de 7,2 a 10,4 %, similares também aos obtidos por Walter (2008) que avaliaram 16 genótipos deste arroz pigmentado (7,6 a 9,4 %). Kawassaki (2011) avaliou três cultivares de arroz integral não pigmentado produzidas em Santa Catarina, o teor protéico das amostras, foi em média, 8,6 % o que torna o arroz não pigmentado semelhante, nesse aspecto, ao arroz vermelho.

O teor de lipídeos analisado foi de 2,7 %. Valores semelhantes foram encontrados por Massaretto (2013) (2,3 a 3,0 %) e por Walter et al. (2008) que avaliaram dezesseis genótipos de arroz vermelho produzidos no Brasil (2,6 a 3,3 %). Gunaratne et al. (2013) obteve valores inferiores de lipídios que variaram de 1,9 a 2,4 %. Variações maiores foram obtidas por Sompong et al. (2011) na avaliação de variedades provenientes da Tailândia, Sri Lanka e China (1,2 e 3,2 %). Pode-se dizer que o arroz integral não pigmentado apresenta teores lipídicos semelhantes aos encontrados no arroz vermelho. Um teor médio de 2,8 % foi

determinado em três cultivares de arroz integral não pigmentado (KAWASSAKI, 2011). Tabelas de composição de alimentos brasileiras descrevem teores semelhantes (2,2 a 2,3 g/100g) de lipídeos para arroz integral em base seca (UNICAMP, 2006; USP, 2008).

O teor de resíduo mineral presente no arroz vermelho foi de 1,2 %. Valor um pouco inferior ao obtido por Massaretto (2013) na quantificação de resíduo mineral das cultivares (1,3 a 1,7 %). Variações maiores nos teores de resíduo mineral foram encontradas em dezesseis amostras de arroz vermelho (1,1 a 2,1%) (WALTER, 2008). O arroz integral não pigmentado apresenta teor de resíduo mineral similar ao encontrado nestes trabalhos (1,4 a 1,5 %) (KAWASSAKI, 2011; UNICAMP, 2006, USP, 2008).

O teor de fibra total observado no arroz vermelho foi de 3,7 %. Massaretto (2013) obteve valores entre 3,7 e 5,9 % e genótipos provenientes da Tailândia, Sri Lanka e China, entre 2,5 e 4,5 % (SOMPONG et al., 2011). No arroz integral não pigmentado foi encontrado teor de fibra total de 4,1 % (KAWASSAKI, 2011) e em tabelas de composição de alimentos brasileiras esses valores variam de 3,5 a 5,5 %, em base seca (UNICAMP, 2006; USP, 2008).

Na amostra de arroz vermelho, a umidade foi de 12,7% indicando uma secagem adequada para o armazenamento seguro.

Apesar de haver alguma controvérsia na literatura, os resultados do nosso trabalho indicam que os teores de nutrientes da composição centesimal de arroz preto (Tabela 3) são significativamente maiores que os de arroz vermelho (Tabela 13) sugerindo que o arroz preto é nutricionalmente mais rico que o arroz vermelho.

5.2.1.2 Compostos fenólicos totais (CFT) e capacidade antioxidante da farinha de arroz vermelho

Na Tabela 14 estão apresentados os teores de CFT e flavonoides de arroz preto e vermelho, expressos em mg eq. ácido ferúlico e catequina/100g de arroz (base seca), respectivamente.

Tabela 14. Resultados de compostos fenólicos totais (CFT), flavonoides, proantocianidina e capacidade antioxidante da farinha de arroz vermelho

	CFT ¹	Flavonoides ¹	Proantocianidina ¹	Capacidade antioxidante	
	mg eq. ác. ferúlico/100g	mg eq. catequina/100g	mg eq. glic. cianidina/100g	ORAC ¹ mmoles eq.trolox/100g	DPPH ¹
Arroz vermelho					
SCS 119	425,7±17,3	280,4±18,8	282,14±21,66	6,6±0,41	0,065±0,001
Rubi					

* Valores correspondentes à média de 3 repetições ± desvio padrão;

1 – Valores expressos considerando amostra em base seca.

O arroz vermelho apresentou teores de CFT de 425,7 mg eq. ác. ferúlico/100 g. Massaretto (2013) encontraram valores que variaram entre 307,5 a 489,6 mg eq. ác. ferúlico/100g em cinco genótipos de arroz vermelho provenientes de Santa Catarina. Sompong et al. (2011) encontraram entre 79,0 e 691,4 mg eq. ác. ferúlico/100g em dez amostras de arroz vermelho Tailandês. Valores expressos em mg eq. ác. gálico/100 g foram obtidos por Tananuwong e Tangsrianugul (2013) (201,7), Saika et al. (2012) (579,0) e Min et al. (2012) (697,0). Os teores de CFT do arroz vermelho, analisado neste estudo, quando comparado às variedades não pigmentadas, foram até dez vezes maiores.

Os teor de flavonoides foi de 280,4 mg eq. catequina/100g. Massaretto (2013) observou valores entre 173,4 a 278,4 mg eq. catequina/100g e Min et al. (2012) de 134,0 mg eq. catequina/100g. No trabalho de Huang e Ng (2012) duas variedades de arroz vermelho obtiveram teores de 441,0 e 473,0 mg eq. quercetina/100g.

O teor de proantocianidinas no arroz vermelho foi de 282,1 mg eq. catequina/100g. Outros pesquisadores encontraram teores que variaram entre 105,6 a 227,0 mg eq. catequina/100g (MASSARETTO, 2013; GUNARATNE et al., 2013; MIN et al., 2012).

Os extratos de compostos fenólicos do arroz vermelho apresentaram 6,6 e 0,065 mmoles eq. trolox/100g de atividade antioxidante, pelo método do ORAC e DPPH, respectivamente. Massaretto et al. (2011) verificaram uma atividade antioxidante de 7,2 a 9,5 e de 1,2 a 2,3 mmoles eq. Trolox/100g, pelos métodos ORAC e DPPH, respectivamente. Min et al. (2012) obtiveram valores de 4,8 e 4,2 mmoles eq. Trolox/100g, pelos respectivos métodos citados anteriormente. Niu et al. (2013) observaram uma atividade antioxidante pelo método de DPPH entre 0,013 e 0,026 mmoles eq. Trolox/100g. Segundo dados obtidos por Kawassaki (2011) (2,1 mmoles eq. Trolox/100g, pelo método ORAC) e Shao et al. (2014) (0,028 mmoles eq. Trolox/100g pelo método DPPH) para variedades não pigmentadas, as

amostras avaliadas neste trabalho apresentam teores de atividade antioxidante 3 e 1 vez maior, pelo método ORAC e DPPH, respectivamente.

Da mesma maneira, que o arroz preto se destacou na composição centesimal em relação ao arroz vermelho, observou-se que os teores de CFT e flavonoides do arroz preto também foram 25% e 44 % maiores, respectivamente. Além disso, a capacidade antioxidante do arroz preto em relação ao arroz vermelho foi três vezes maior, pelo método de ORAC e quatro vezes, pelo método de DPPH.

5.2.1.3 Parâmetros tecnológicos da farinha de arroz vermelho

Os valores obtidos na avaliação da granulometria da farinha de arroz vermelho estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Granulometria da farinha de arroz vermelho

Peneira	Farinha de arroz vermelho retida
<i>Mesh</i>	%
14 (1,4 mm)	0,02±<0,01
20 (0,840 mm)	0,17±0,02
35 (0,500 mm)	2,79±0,11
60 (0,250 mm)	51,56±0,33
80 (0,177 mm)	32,96±0,59
100 (0,150 mm)	9,76±0,09
Fundo	2,15±0,08

* Valores correspondentes à média de 3 repetições ± desvio padrão.

A maior quantidade de farinha de vermelho retida se encontra nas peneiras de *mesh* 60 (0,250 mm) (51,56%) e *mesh* 80 (0,177 mm) (32,96%) como mostra a Tabela 14, mostrando uma maior uniformidade das partículas da farinha já que aproximadamente 90 % da farinha apresentou tamanho de partícula entre 0,250 e 0,177 mm.

Os valores obtidos na avaliação da amilose, amilopectina, ISA, IAA e cor instrumental estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Resultados de amilose, amilopectina, índice de solubilidade em água (ISA), índice de absorção de água (IAA) e cor instrumental da farinha de arroz vermelho

	Amilose ¹	Amilopectina ¹	ISA ¹	IAA ¹	Cor instrumental ¹		
	%	%	%	g de gel/g	L*	C*	h*
Arroz vermelho SCS 119 Rubi	18,0±0,44	82,0	3,19±0,03	2,89±0,02	74,63±0,97	3,79±0,10	34,06±0,62

* Valores correspondentes à média de 3 repetições ± desvio padrão;

1 – Valores expressos considerando amostra em base seca.

O arroz vermelho apresentou 2 % menos teor de amilose aparente que o arroz preto. Os resultados obtidos para as propriedades de pasta da farinha de arroz vermelho (Figura 18) de viscosidade de pico foi de 3364 cP, queda de viscosidade de 1625 cP, viscosidade final de 3725 cP, tendência à retrogradação de 1986 cP e temperatura de pasta de 78,25 °C.

Figura 18. Propriedades de pasta da farinha de arroz vermelho

5.2.2 Caracterização dos extrusados obtidos de arroz vermelho no delineamento experimental

As aparências dos doze ensaios do delineamento experimental obtidos do arroz vermelho estão apresentadas na Figura 19.

Figura 19. Aparência visual do delineamento experimental dos extrusados de arroz vermelho

Com base no aspecto visual em relação à expansão, dureza dos extrusados, uniformidade da superfície e da cor do arroz preto no delineamento experimental, decidiu-se analisar os ensaios 1, 3, 5, 6 e 11 em relação aos compostos bioativos e atividade antioxidante. O delineamento completo foi analisado para parâmetros tecnológicos.

5.2.2.1 Compostos fenólicos totais (CFT) e capacidade antioxidante dos extrusados de arroz vermelho no delineamento experimental

Os valores obtidos dos CFT, flavonoides, proantocianidinas e atividade antioxidante pelo método ORAC do delineamento experimental dos extrusados de arroz vermelho estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Compostos fenólicos totais (CFT), flavonoides, antocianinas e atividade antioxidante pelo método ORAC dos extrusadas de arroz vermelho dos ensaios do delineamento

Ensaio	CFT ¹	Flavonoides ¹	Proantocianidinas ¹	ORAC ¹
	mg eq. ác. ferúlico/100g	mg eq. catequina/100g	mg eq.catequina/100g	mmoles eq. trolox/100g
1	83,3±0,78 ^a	75,1±2,34 ^a	34,3±0,69 ^a	2,70±0,15 ^{a,c}
3	74,7±0,94 ^b	70,7±0,16 ^b	23,5±0,57 ^{c,d}	2,40±0,10 ^b
5	61,5±2,25 ^c	63,7±2,79 ^c	10,9±0,64 ^b	2,57±0,15 ^{b,c}
6	84,4±3,11 ^a	72,6±2,88 ^{a,b}	27,5±1,85 ^c	2,91±0,40 ^a
11	69,9±5,12 ^b	66,9±2,58 ^c	18,9±1,59 ^d	2,68±0,11 ^c

* Valores correspondentes à média de 3 repetições ± desvio padrão;

Médias com letras distintas na mesma coluna demonstram diferenças estatisticamente significativas entre as frações pelo teste de Tukey (p<0,05);

1 – Valores expressos considerando amostra em base seca.

Os teores de CFT, flavonoides e atividade antioxidante, por ORAC, de arroz vermelho foram quatro, duas e três vezes menores do que para os extrusados de arroz preto, respectivamente (Tabelas 7 e 17).

Maior retenção dos CFT, flavonoides, proantocianidinas e atividade antioxidante pelo método ORAC, após o processo de extrusão, foi observado nos ensaios 1 e 6. Ao comparar o ensaio 1 com o 3, que tem a mesma UC (15,9 %) porém maior T₄ (153 °C) verificou-se uma menor perda dos fitoquímicos. O ensaio 6, apresentou maior retenção devido maior valor de UC (21 %) quando comparado ao ensaio 5 que tem a mesma T₄ (135 °C) e UC de 15 %. Estes dados indicam que a retenção dos compostos bioativos e atividade antioxidante devem ser analisadas, não somente, em relação ao maior valor de UC e não levar em consideração T₄ e/ou menor T₄ e não avaliar a influencia da UC, mas sim observar a interação entre o binômio UC e T₄.

5.2.2.2 Parâmetros tecnológicos dos extrusados de arroz vermelho no delineamento experimental

Os valores de índice do solubilidade em água (ISA), índice de absorção em água (IAA), viscosidade a frio (VF), índice de expansão (IE), força de compressão (FC), volume específico (VE) e energia mecânica específica (EME) obtidos no delineamento experimental estão apresentados na Tabela 18 e, da cor instrumental, na Tabela 19.

Tabela 18. Resultados de índice de solubilidade em água (ISA), índice de absorção de água (IAA), viscosidade a frio (VF), índice de expansão (IE), força de compressão (FC), volume específico (VE) e energia mecânica específica (EME) dos ensaios do delineamento experimental dos extrusados de arroz vermelho

Ensaio	ISA ¹	IAA ¹	VF	IE	FC	VE	EME
	%	g de gel/g	cP		N	mL/g	kW/kg
1	8,47±0,30	6,82±0,21	197,0±12,0	3,01±0,10	21,18±2,64	2,52±0,04	64,00±0,84
2	3,31±0,04	7,58±0,14	86,0±2,0	2,24±0,05	82,80±9,66	1,80±0,16	50,67±0,84
3	8,63±0,21	6,70±0,21	228,0±12,0	3,20±0,04	16,44±2,32	5,91±0,09	62,13±1,36
4	3,74±0,02	7,53±0,06	111,0±3,0	2,21±0,08	73,79±4,88	1,01±0,14	52,80±1,36
5	10,94±0,09	6,91±0,06	271,0±4,0	3,30±0,04	20,84±2,11	4,55±0,17	75,47±1,07
6	2,48±0,04	7,74±0,10	111,0±6,0	2,25±0,04	82,55±11,80	1,87±0,10	43,47±0,65
7	5,87±0,16	7,18±0,09	114,0±5,0	2,49±0,03	37,18±4,23	1,93±0,08	65,33±0,84
8	7,92±0,02	7,77±0,05	177,0±10,0	2,54±0,03	19,99±2,67	2,68±0,15	67,47±1,36
9	7,37±0,13	7,39±0,30	164,0±11,0	2,76±0,08	26,67±2,68	2,38±0,07	58,67±0,84
10	7,33±0,10	7,55±0,28	163,0±4,0	2,78±0,04	26,48±2,58	2,88±0,08	58,40±1,00
11	7,56±0,04	7,23±0,04	176,0±4,0	2,78±0,03	26,39±3,28	2,98±0,22	57,33±0,84
12	7,22±0,29	7,33±0,07	154,0±7,0	2,76±0,07	27,42±2,12	2,83±0,13	58,93±1,00

* Valores correspondentes à média de 3 repetições ± desvio padrão;

1 – Valores expressos considerando amostra em base seca

Tabela 19. Resultados de cor instrumental dos ensaios do delineamento experimental dos extrusados de arroz vermelho

Ensaio	Cor instrumental		
	L*	C*	h*
1	38,29±1,04	4,55±0,03	40,55±0,65
2	32,69±0,46	4,38±0,05	41,35±0,43
3	37,60±0,58	4,45±0,03	40,14±0,44
4	31,68±0,49	4,37±0,03	42,48±0,92
5	40,53±1,00	4,51±0,02	40,39±0,62
6	30,43±0,28	4,25±0,07	43,07±0,80
7	35,08±1,17	4,43±0,03	41,23±0,54
8	34,46±0,61	4,59±0,06	40,64±0,39
9	36,11±0,47	4,52±0,03	40,69±1,10
10	36,45±0,28	4,52±0,08	41,24±0,41
11	35,96±0,28	4,55±0,04	40,93±0,67
12	35,98±0,15	4,58±0,04	40,62±0,14

* Valores correspondentes à média de 3 repetições ± desvio padrão;

1 – Valores expressos considerando amostra em base seca;

Os modelos matemáticos das variáveis dependentes estatisticamente significativas ($p \leq 0,10$) das amostras extrusadas de arroz preto encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20. Modelo matemático das variáveis dependentes estatisticamente significativas ($p \leq 0,10$) dos ensaios do delineamento experimental dos extrusados de arroz vermelho

Variável dependente	Modelo matemático
Índice de solubilidade em água (%)	$7,37 - 2,75x_1 + 0,44x_2 - 0,53x_1^2 - 0,43x_2^2$
Viscosidade a frio (cP)	$164,46 - 56,68x_1 + 18,06x_2 + 10,16x_1^2 - 12,73x_2^2$
Índice de expansão	$2,77 - 0,40x_1 + 0,03x_2 - 0,12x_2^2 - 0,05x_1x_2$
Força de compressão (N)	$29,13 + 25,82x_1 - 4,76x_2 + 14,06x_1^2$
Volume específico (mL/g)	$2,77 - 1,18x_1 + 0,46x_1^2 - 1,04x_1x_2$
Energia mecânica específica (KW/Kg)	$57,68 - 8,50x_1 + 2,82x_2^2$
L*	$36,13 - 3,23x_1 - 0,32x_2 - 0,34x_1^2 - 0,70x_2^2$
C*	$4,53 - 0,08x_1 - 0,08x_1^2$
h*	$40,86 + 0,87x_1 + 0,38x_1^2 + 0,39x_1x_2$

x_1 e x_2 – valores codificados para umidade de condicionamento (UC) e temperatura de 4ª zona (T_4)

Para verificar quais variáveis dependentes foram significativas para gerar as superfícies de resposta (Figura 20 e 21) foram adotados os mesmos critérios que para o arroz preto: $R^2 \geq 0,8$; $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ e o p-valor $\leq 0,1$ (Tabela 21).

Tabela 21. Parâmetros estatísticos das variáveis dependentes gerados pela ANOVA

Variável dependente	R^2	$F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$	p-valor
Índice de solubilidade em água (%)	0,9643	Sim	0,001
Índice de absorção de água (g de gel/g)	0,7655	Sim	0,063
Viscosidade a frio (cP)	0,9762	Sim	0,001
Índice de expansão	0,9918	Sim	0,001
Força de compressão (N)	0,9525	Sim	0,001
Volume específico (mL/g)	0,9077	Sim	0,001
Energia mecânica específica (KW/Kg)	0,8199	Sim	0,001
L*	0,9858	Sim	0,001
C*	0,7835	Sim	0,001
h*	0,9173	Sim	0,001

Figura 20. Curvas de contorno para índice de solubilidade, parâmetros L^* e h^* da cor instrumental, energia mecânica específica e força de compressão dos extrusados de arroz vermelho.

Figura 21. Curvas de contorno para índice de expansão, viscosidade a frio e volume específico dos extrusados de arroz vermelho.

De acordo com as curvas de contorno apresentadas nas Figuras 20 e 21 pode-se observar que:

- O índice de solubilidade em água dos ensaios demonstrou valores entre 2,48 e 10,94 %, indicando que maiores valores de ISA são encontrados com menor UC e maior valor de T_4 ;
- A viscosidade a frio apresentou valores entre 86,0 e 271,0 cP, sendo que menores valores de VF são obtidos com maiores valores de UC e menores de T_4 ;
- O índice de expansão dos ensaios demonstrou valores entre 2,21 e 3,30, mostrando que maiores valores de IE são encontrados com menores valores de UC e maiores de T_4 ;
- A força de compressão apresentou valores entre 16,44 e 82,80 N, sendo que menores valores de FC são obtidos com menores valores de UC e maiores de T_4 ;
- O volume específico apresentou valores entre 1,01 e 5,91 mL/g, indicando que maiores valores de VE são obtidos com menores valores de UC e maiores de T_4 ;

- Os valores de energia mecânica específica obtidos variaram entre 43,47 e 75,47 KW/Kg. O processo de extrusão resultou em menor EME quando foram utilizados maior UC e T_4 na faixa de $\sim 115 - 155$ °C;

- O parâmetro L^* da cor instrumental variou entre 30,43 e 40,53, onde maiores teores de UC e de T_4 na faixa de $120 - 140$ °C resultaram em menores valores de L^* ;

- O parâmetro h^* da cor instrumental variou entre 40,14 e 43,07, mostrando que maiores valores de ângulo (h^*) foram obtidos com maiores valores de UC e de T_4 .

Da mesma forma como foi observado no arroz preto, os ensaios 1, 3 e 5 apresentaram maiores valores de ISA, IE, VE e VF e menores valores de FC, indicando as melhores características tecnológicas para produtos extrusados expandidos. Nestes ensaios foram utilizados os menores teores de UC (15,9, 15 %) e T_4 intermediárias (117, 153 e 135 °C) do delineamento experimental.

5.2.3 Caracterização dos extrusados obtidos de arroz vermelho no ponto ótimo

Analisando as curvas de contorno em função das características pré-definidas para obtenção de um produto de melhor qualidade, dentro do delineamento experimental, o ponto ótimo foi definido utilizando-se 16% de umidade de condicionamento (UC) e 150°C de temperatura da quarta zona (T_4), valores correspondentes a -0,94 e 0,846 dos níveis codificados, respectivamente (Figura 22). Na Figura 23, está representado o extrusado de arroz vermelho obtido no PO.

Figura 22. Sobreposição das curvas de contorno de índice de expansão (IE), força de compressão (FC), índice de absorção de água (IAA), viscosidade a frio (VF) para obtenção do ponto ótimo (PO) do extrusado de arroz vermelho

Figura 23. Aparência do ponto otimizado dos extrusados de arroz vermelho

5.2.3.1 Compostos fenólicos totais (CFT) e capacidade antioxidante dos extrusados de arroz vermelho no ponto ótimo

Os valores obtidos na avaliação do ponto ótimo dos compostos fenólicos (CFT), flavonoides e proantocianidinas, antes e após extrusão estão apresentados na Figura 24 e da capacidade antioxidante na Figura 25.

Figura 24. Teor de compostos fenólicos totais (CFT), flavonoides e proantocianidinas dos extrusados de arroz vermelho, antes e após extrusão.

Figura 25. Capacidade antioxidante pelo método ORAC e DPPH dos extrusados de arroz vermelho, antes e após extrusão.

No arroz vermelho, a extrusão causou perdas superiores a 80 %, tanto nos compostos fenólicos totais, quanto nos flavonoides. O teor de proantocianidinas também foi afetado drasticamente pela extrusão, não tendo sido possível sua detecção. A atividade antioxidante também foi afetada significativamente ($p < 0,05$) tanto pelo método ORAC e DPPH, com reduções de 63 % e 53 %, respectivamente. O processo de extrusão parece ter degradado mais os compostos fenólicos do arroz vermelho do que do arroz preto. Além do arroz preto possuir um teor de compostos bioativos inicialmente maior teve também uma retenção maior após o processo de extrusão.

Uma vez que não foram encontrados na literatura artigos relatando possíveis efeitos da extrusão nos compostos fenólicos no arroz vermelho não foi possível a comparação com os nossos resultados.

5.2.3.2 Parâmetros tecnológicos de extrusados de arroz vermelho no ponto ótimo

Para validar os modelos matemáticos gerados para cada variável dependente foi feita uma comparação entre os valores preditos com os experimentais (Tabela 22). Para o modelo ser validado foi considerado um desvio relativo $\leq 10\%$.

Tabela 22. Resultados dos valores preditos pelo modelo matemático, dos valores experimentais e dos desvios relativos referentes ao ponto otimizado para extrusados expandidos de arroz vermelho

Variável dependente	Valores preditos	Valores experimentais	Desvio relativo (%)
Índice de solubilidade em água (%)	9,56	9,80±0,07	2,49
Viscosidade a frio (cP)	233,0	234,0±7,0	0,67
Índice de expansão	3,13	3,16±0,01	0,95
Força de compressão (N)	13,25	14,02±0,17	5,46
Volume específico (mL/g)	5,11	5,65±0,08	9,48
Energia mecânica específica (KW/Kg)	67,69	66,93±0,58	-1,13
L*	38,09	38,84±0,61	1,94
h*	40,07	40,65±0,57	1,42

Os valores obtidos para o desvio relativo indicam que os modelos matemáticos para as variáveis dependentes ISA, VF, IE, FC, VE, EME, L* e h* foram válidos para predição dos valores experimentais, pois todos foram inferiores a 10 %. Neste caso, as equações matemáticas validadas para as faixas de condições de extrusão de 15 a 21 % de UC e 110 a 160 °C T₄ podem ser usadas para prever o comportamento destas variáveis dependentes em função da umidade e temperatura.

6 ANÁLISE SENSORIAL

Os resultados do teste de aceitação para avaliar os cereais de arroz preto e vermelho sabor natural obtidos no ponto ótimo estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Média das notas atribuídas pelos provadores para a aceitação sensorial de cereal matinal de arroz pigmentado, sabor natural.

Atributos		Extrusado de Arroz Preto*	Extrusado de Arroz Vermelho*
Cereal Seco	Sabor	4,8 ± 1,9	4,8 ± 2,0
	Cor	6,6 ± 1,8	5,7 ± 1,9
	Crocância	6,4 ± 2,1	6,6 ± 2,2
	Formato	7,7 ± 1,4	7,4 ± 1,6
	Tamanho	7,6 ± 1,3	7,5 ± 1,6
Cereal com leite	Sabor	5,3 ± 2,0	5,3 ± 2,1
	Consistência	6,8 ± 1,9	6,5 ± 1,9
	Impressão global	5,9 ± 1,8	5,7 ± 1,9

*valores são média (n=150) ± desvio padrão (p≤0,05)

As notas médias de aceitação para todos os atributos avaliados do cereal seco e cereal com leite, tanto do arroz preto quanto do vermelho, foram similares entre si e ficaram situadas no intervalo de 4,8 a 7,7, o que corresponde às categorias “nem gostei/nem desgostei” a “gostei muito”. O atributo com menor nota foi o sabor, provavelmente pelo fato de as amostras terem sido produzidas sem adição de aromatizante ou edulcorante, o que pode ter contribuído também pela nota da impressão global dos produtos.

Os provadores não eram treinados e o consumidor tem a tendência de comparar o produto em análise com a memória gustativa de cereais comerciais que costuma consumir que, em geral, são extremamente doces e aromatizados com chocolate, ou outro sabor.

A crocância ou “crushiness” é um dos atributos mais importantes na avaliação de um cereal matinal. O consumidor espera a sensação de quebra do produto ao morder, gerando um som típico de crocância, relacionado ao frescor e à qualidade. No teste, tanto a crocância do produto sem leite, quanto à consistência, após adição de leite, obtiveram notas acima de 6,4. Segundo Hough et al. (2001), mesmo que outros atributos estejam adequados, se a textura e crocância não agradarem o consumidor, especificamente em cereais matinais, o produto não será aprovado. Os parâmetros do processo de extrusão foram otimizados para manter a ISA dos produtos baixo, de modo a garantir uma crocância adequada. É importante que o índice de

solubilidade seja baixo para que, quando imerso no leite, ou iogurte, o cereal não perca a sua crocância.

Os atributos formato e tamanho agradaram aos provadores, sendo avaliados com notas altas (aproximadamente 7). Segundo Harper (1998), a presença de fibras pode reduzir a expansão do extrusado, devido à ruptura da parede celular antes da expansão de bolhas de gás até atingir o máximo tamanho, resultando às vezes em um produto de textura dura, compacta e não crocante. Mesmo com a presença de 3,7% de fibras no arroz vermelho e 5,8 % no arroz preto, o produto no ponto ótimo teve uma expansão adequada que agradou aos provadores.

Na figura 26 estão apresentados os atributos que tiveram índice de aceitabilidade para o cereal matinal de arroz preto e vermelho, sem e após adição de leite. Os índices foram superiores a 70 % para os parâmetros formato, tamanho, cor e crocância. O sabor foi o atributo com menor aceitabilidade (60%) conforme justificado anteriormente.

Os cereais matinais obtidos de arroz preto e vermelho não tiveram diferença significativa na aceitabilidade ($p \leq 0,05$).

Figura 26. Índice de aceitabilidade de cereais matinais de arroz pigmentado, sabor natural, sem e após a adição de leite.

Figura 27. Intenção de compra dos cereais matinais de arroz pigmentado, sabor natural.

Na figura 27 esta apresentada a intenção de compra dos extrusados. Em relação, ao cereal de arroz preto, 26 % dos provadores opinaram que “provavelmente ou certamente comprariam” o produto, 37 % tiveram “dúvida se comprariam ou não”, e 37 % “não comprariam”. O cereal de arroz vermelho obteve: 26 % “provavelmente ou certamente comprariam”; 29 % tiveram “dúvida se comprariam ou não” e 45 % “não comprariam”. O índice de rejeição foi baixo, sendo que de 150 provadores, apenas 22 % e 14 % “certamente não comprariam” o cereal de arroz vermelho e preto, respectivamente.

O emprego de farinha de arroz pigmentado (preto e vermelho) é uma alternativa de diversificação para a elaboração de cereais matinais extrusados, tendo sido obtido um produto final com boas características sensoriais e nutricionais.

7 CONCLUSÕES

- O emprego de arroz pigmentado (preto e vermelho) para a elaboração de cereais matinais extrusados é uma alternativa para obtenção de novos produtos com boas características sensoriais e nutricionais, além de agregar valor a este tipo especial de arroz. A presença de antocianinas e proantocianidinas conferiu coloração ao arroz extrusado, não necessitando de adição de corante;

- Os teores de macro nutrientes de arroz preto foram maiores que os de arroz vermelho sugerindo que o arroz preto é nutricionalmente mais rico que o arroz vermelho;

- Tanto o arroz preto quanto o vermelho apresentaram teores de compostos fenólicos e atividade antioxidante aproximadamente oito vezes superior em relação ao arroz integral branco; observou-se ainda que os teores de compostos fenólicos totais, flavonoides e atividade antioxidante foram maiores (25 %, 44 % e 60 %, respectivamente) no arroz preto que no vermelho;

- Foi possível validar os modelos matemáticos resultantes do delineamento experimental do processo de extrusão tanto do arroz preto quanto do vermelho para ISA, VF, IE, FC VE, EME, L*, C* e h*, com exceção do parâmetro C* para o arroz vermelho. Verificou-se que as equações matemáticas podem ser usadas para prever o comportamento destas variáveis dependentes em função de uma faixa de 15 a 21 % de umidade e 110 a 160°C de temperatura;

- A extrusão resultou numa perda superior a 70 % dos compostos fenólicos e atividade antioxidante para os dois cereais matinais. Mesmo assim, a perda foi menor nos extrusados de arroz preto;

- Na análise sensorial com 150 provadores não treinados, os índices de aceitabilidade dos cereais matinais de arroz preto e vermelho foram superiores a 70 % para os parâmetros formato, tamanho, cor e crocância e de 60 % para o sabor.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-AAL, E. M.; YOUNG, J. C.; RABALSKI, I. Anthocyanin composition in black, blue, pink, purple and red cereal grains. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p.4696-4704, 2006.

ANDERSON, R. A.; CONWAY, H. F.; PFEIFER, V. V.; GRIFFIN JR., E. L. Gelatinization of corn grits by roll and extrusion cooking. **Cereal Science Today**, v.14, p.4-7, 1969.

ANTON, A. A.; FULCHER, R. G.; ARNTFIELD, S. D. Physical and nutritional impact of fortification of corn starch-based extruded snacks with common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) flour: Effects of bean addition and extrusion cooking. **Food Chemistry**, v.113, p.989 –996. 2009.

AOAC – Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis of International**. 17 th. 1 CD-ROM, 2000.

AOAC – Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of the AOAC International**. v.1, 16th ed. Arlington: AOAC International, 1995.

ASCHERI, J.L.R. **Extrusão termoplástica de amidos e produtos amiláceos**. Rio de Janeiro: EMBRAPA – CTAA, 1997.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2º ed. Campinas: Editora Unicamp, p.401, 2003.

BASTOS, R. C. IAC 600 – cultivar de arroz tipo especial exótico preto (2004). **Instituto Agrônomo de Campinas**. Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br>. Acesso em: 23 jun. 2015.

BOX, G. E .P.; DRAPER, N. R. **Empirical model-building and response surface**. John Wiley and Sons, New York, p.669, 1987.

BUENO, J.M.; RAMOS-ESCUADERO, F.; SÁEZ-PLAZA, P.; MUÑOZ, A.M.; NAVAS, M.J.; ASUERO, A.G. Analysis and antioxidant capacity of anthocyanin pigments. Part I: General considerations concerning polyphenols and flavonoids. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v.42, p.102-125, 2012.

BRENNAN, C.; BRENNAN, M.; DERBYSHIRE, E.; TIWARI, B. K. Effects of extrusion on the polyphenols, vitamins and antioxidant activity of foods. **Trends in Food Science and Technology**, v.22, p.570–575, 2011.

CARVALHO, A.V.; BASSINELLO, P.Z.; MATTIETTO, R. A.; RIOS, A. O.; LIMA, A. C. P.; KOAKUZKUZ, S. N.; CARVALHO, R. N. Physicochemical, technological and sensory characteristics of a rice (*Oryza sativa* L.) and bean (*Phaseolus vulgaris* L.) soup prepared by extrusion. **International Journal of Food Science and Technology**, 2013.

CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNANDEZ, M. L.; PAEZ-HERNANDEZ, M. E.; RODRIGUEZ, J. A.; GALAN-VIDAL, C. A. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v.113, p.859-871, 2009.

CHALERMCHAIWAT, P.; JANGCHUD, K.; JANGCHUD, A.; CHARUNUCH, C.; PRINYAWIWATKUL, W. Antioxidant activity, free gamma-aminobutyric acid content, selected physical properties and consumer acceptance of germinated brown rice extrudates as affected by extrusion process. **LWT - Food Science and Technology**, 2015.

CHEN, X.Q.; NAGAO, N.; ITANI, T.; IRIFUNE, K. Anti-oxidative analysis, and identification and quantification of anthocyanin pigments in different coloured rice. **Food Chemistry**, v. 135, p. 2783-2788, 2012.

COLONNA, P.; TAYEB, J. MERCIER, C. Extrusion cooking of starch and starchy products. *In*: MERCIER, C.; LINKO, P.; HARPER, J. M. **Extrusion Cooking**. AACC Inc., St. Paul, p.247-319, 1989.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, p.1-13, 2009.

DLAMINI, N. R.; TAYLOR, J. R. N.; ROONEY, L. W. The effect of sorghum type and processing on the antioxidant properties of African sorghum-based foods. **Food Chemistry**, v.105, p.1412 – 1419, 2007.

DURGE, A. V.; SARKAR, S.; SINGHAL, R. S. Stability of anthocyanins as pre-extrusion colouring of rice extrudates. **Food Research International**, v.50, p.641–646, 2013.

DUTCOSKY, S. D. **Analise sensorial de alimentos**, 2ª edição, Editora Champagnat, p. 239, 2007.

EL-DASH, A.A. Application and control of thermoplastic extrusion of cereals for food and industrial uses. In: POMERANZ, Y.; MUNICH, L. **Cereals: a renewable resource, theory and practice**. American Association of Cereal Chemists. Saint Paul, cap.10, p.165-216, 1981.

FELLOWS, P.J. **Food processing technology: principles and practice**. Cambridge: Midway Technology Limited, 2000.

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

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

FRANK, T.; REICHARDT, B.; SHU, Q.; ENGEL, K. Metabolite profiling of colored rice (*Oryza sativa* L.) grains. **Journal of Cereal Science**, v.55, p.112-119, 2012.

GONZÁLEZ, R.J.; TORRES, R.L.; DE GREEF, D.M. Extrusión-cocción de cereals. **Boletim da SBCTA**, Campinas, v. 36, p.104-115, 2002.

GONZÁLEZ, R.J.; CAVADA, E.P.; PEÑA, J.V.; TORRES, R.L.; DE GREEF, D.M.; DRAGO, S.R. Extrusion conditions and amylose content affect physicochemical properties of extrudates obtained from brown rice grains. **International Journal of Food Science**, 2013.

GUERRERO, P.; BEATTY, E.; KERRY, J. P.; CABAA, K. Extrusion of soy protein with gelatin and sugars at low moisture content. **Journal of Food Engineering**, v.110, p.53-59, 2012.

GUILLON, F.; CHAMP, M. Structural and physical properties of dietary fibres, and consequences of processing on human physiology. **Food Research International**, v.33, p.233-245, 2000.

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

GUY, R.C.E. **Extrusión de los alimentos – Tecnología y aplicaciones**. Zaragoza: Acribia, 2002.

GUTKOSKY, L. C. **Caracterização tecnológica de frações de moagem de aveia e efeito de umidade e temperatura de extrusão na sua estabilidade**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

HAGENIMANA, A.; DING, X.; FANG, T. Evaluation of rice flour modified by extrusion cooking. **Journal of Cereal Science**, v.43, p. 38-46, 2006.

HAN, H.; BAIK, B. K. Antioxidant activity and phenolic content of lentils (*Lens culinaris*), chickpeas (*Cicer arietinum* L.), peas (*Pisum sativum* L.) and soybeans (*Glycine max*), and their quantitative changes during processing. **International Journal of Food Science and Technology**, v.43, p.1971–1978, 2008

HARPER, J. M. Extrusion processing of starch. *In*: ALEXANDER, R. J.; ZOBEL, H. F. Developments in carbohydrate chemistry. 2nd edition. **American Association of Cereal Chemists**, p.37-64, 1994.

HARPER, J.M. **Extrusion of Foods**. Boca Raton: CRC Press, p.212, 1981.

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

HOUGH, G. et al. Sensory texture of comercial biscuits as a function of water activity. **Journal of texture studies**, v.32, p.57-74, 2001.

HUANG, S.; NG, L. Quantification of polyphenolic content and bioactive constituents of some commercial rice varieties in Taiwan. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.26, p.122-127, 2012.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R.L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, p.1841-1856, 2005.

ICC. International Cereals Chemists. Standard no 162. Rapid pasting method using the Newport Rapid Visco Analyser. 1996.

ISO - International Organization for Standardization. Norme internationale: Riz-détermination de la teneur em amylose. (ISO 66470), 1987.

JULIANO, B.O. **Rice in human nutrition**. Home: FAO, 1993. Disponível em: <http://www.fao.org/inpho/content/documents/vlibrary/t0567e/t0567e00.htm>> Acesso em 23 Jun 2015.

KAWASSAKI, F. **Efeito da região de plantio, cultivares, safras e parboilização sobre compostos fenólicos em arroz integral produzido no Brasil**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

KONG, S.; LEE, J. Antioxidants in milling fractions of black rice cultivars. **Food Chemistry**, v.120, p.278–281, 2010.

LEE, K-M.; BEAN, S. R.; ALAVI, S.; HERRMAN, T. J.; WANISKA, R. D. Physical and biochemical properties of maize hardness and extrudates of selected hybrids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p.4260-4269, 2006.

LIU, C.; ZHANG, Y.; LIU, W.; WAN, J.; WANG, W.; WU, L.; ZUO, N. Preparation, physicochemical and texture properties of texturized rice produce by improved extrusion cooking technology. **Journal of Cereal Science**, v.54, p.473-480, 2011.

LUMEN, B.O.; CHOW, H. Nutritional quality of rice endosperm. In: LUH, B. S. (Ed.). **Rice utilization**. 2.ed. New York: Van Nostrand Reinhold, p.363-395, 1995.

LUSAS, E.; RIAZ, M. **An introduction to extruders and extrusion principles**. Extrusion Communiqué, p.9-34, 1994.

MACHADO, F. M. V. F.; OLIVEIRA, A. A.; MELO, R. M. Desenvolvimento e aceitabilidade de cereal matinal à base de fibra de laranja (*Citrus sinensis* L.). **Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos**, v.2, p.135-141, 2011.

MANO, Y.; KAWAMINAMI, K.; KOJIMA, M.; OHNISHI, M.; ITO, S. Comparative composition of brown rice lipids (lipid fractions) of indica and japonica rices. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v.63, p.619-626, 1999.

MARTI, A.; CARAMANICO, R.; BOTTEGA, G.; PAGANI, M. A. Cooking behavior of rice pasta: Effect of thermal treatments and extrusion conditions. **LWT - Food Science and Technology**, v.54, p.229-235, 2013.

MASSARETTO, I.L.; ALVES, M.F.M.; MIRA, N.V.M.; CARMONA, A.K.; MARQUEZ, U.M.L. Phenolic compounds in raw and cooked rice (*Oryza sativa* L.) and their inhibitory effect on the activity of angiotensin I-converting enzyme. **Journal of Cereal Science**, v.54, p.236-240, 2011.

MASSARETTO, I.L. **Estudo comparativo de macronutrientes, compostos bioativos e capacidade antioxidante de arroz preto, vermelho e selvagem**. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

MERCIER, C.; LINKO, P.; HARPER, J. M. **Extrusion Cooking**, 2nd ed., St. Paul: American Association of Cereal Chemists, p.471, 1998.

MERCIER, C.; CANTARELLI, C. Pasta and extrusion cooked foods: some technopological and nutritional aspects. **London: Elsevier Applied Science Publishers**. p.52-68, 1986.

MIN, B.; GU, L.; MCCLUNG, A.M.; BERGMAN, C.J.; CHEN, M. Free and bound total phenolic concentrations, antioxidant capacities, and profiles of proanthocyanidins and anthocyanins in whole grain rice (*Oryza sativa* L.) of different bran colours. **Food Chemistry**, v.133, p.715-722, 2012.

MIRA, N. V. M.; MASSARETTO, I. L.; PASCUAL, C. S. C. I.; MARQUEZ, U. M. L. Comparative study of phenolic compounds in different Brazilian rice (*Oryza sativa* L.) genotypes. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.22, p.405-409, 2009.

MORA-ROCHIN, S.; GUTIÉRREZ-URIBE, J. A.; SERNA-SALDIVAR, S. O.; SÁNCHEZ-PEÑA, P.; REYES-MORENO, C.; MILÁN-CARRILLO, J. Phenolic content and antioxidant activity of tortillas produced from pigmented maize processed by conventional nixtamalization or extrusion cooking. **Journal of Cereal Science**, v.52, p.502–508, 2010.

NIU, Y.; GAO, B.; SLAVIN, M.; ZHANG, X.; YANG, F.; BAO, J.; SHI, H.; XIE, Z.; YU, L. Phytochemical compositions, and antioxidant and anti-inflammatory properties of twenty-two red rice samples grown in Zhejiang. **LWT - Food Science and Technology**, v.54, p.521-527, 2013.

NOLDIN, J. A.; YOKOYAMA, S.; STUKER, H.; RAMPELOTTI, F.T.; GONÇALVES, M.I.F.; EBERHARDT, D.S.; ABREU, A.; ANTUNES, P.; VIEIRA, J. Desempenho de populações híbridas f2 de arroz-vermelho (*Oryza sativa*) com arroz transgênico (*O. sativa*) resistente ao herbicida amonio-glufosinate. **Planta Daninha**, v.22, p. 381-395, 2004.

OHTSUBO, K.; SUZUKI, K.; YASUI, Y.; KASUMI, T. Bio-functional components in the processed pre-germinated brown rice by a twin-screw extruder. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.18, p.303 – 316, 2005.

PEREIRA, J.A; BASSINELLO, P.Z.; CUTRIM, V.A.; RIBEIRO, V.Q. Comparação entre características agrônômicas, culinárias e nutricionais em variedades de arroz branco e vermelho. **Revista Caatinga**, v.22, p.243-248, 2009.

PEREIRA, J. A.; MORAIS, O. P.; BRESEGHELLO, F. Análise da heterose de cruzamentos entre variedades de arroz-vermelho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.43, p.1135-1142, 2008.

PEREIRA, J. A. O arroz-vermelho cultivado no Brasil. **Teresina: Embrapa Meio-Norte**, Ed.1, p.90, 2005.

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

PLANETA ARROZ. Arroz vermelho: daninha no sul, alimento no norte. **Planeta Arroz**, ano 5, Ed.17. p.35-37, 2006.

PRIOR, R.L.; WU. X.; SCHAICH, K.. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, p.4290-4302, 2005.

RIBAS, A.I.; CÁNOVAS, G.V.B.; GARZA, S.G.; AÑO, V.G. **Métodos Experimentales em la Ingeniería de los Alimentos**, Zaragoza: Acribia, 2000.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2^a Ed.: Revisada e ampliada. Campinas: Cárita Editora, p.358, 2009.

SAIKA, S.; DUTTA, H.; SAIKA, D.; MAHANTA, C. L. Quality characterisation and estimation of phytochemicals content and antioxidant capacity of aromatic pigmented and non-pigmented rice varieties. **Food Research International**, v.46, p.334-340, 2012.

SALGADO, J. M.; OLIVEIRA, A. G. C.; MANSI, D. N.; DONADO-PESTANA, C. M.; BASTOS, C. R.; MARCONDES, F. K. The Role of Black Rice (*Oryza sativa* L.) in the Control of Hypercholesterolemia in Rats. **Journal of Medicine Food**, v.6, p.1355-1362, 2010.

SANTOS-BUELGA, C.; SCALBERT, A. Proanthocyanidins and tannin-like compounds – nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. **Biomedical Journal of Science and Food Agriculture**, v.80, p.1094-1017, 2000.

SCHMIELE, M. **Caracterização das frações com diferentes granulometrias de milho dentado e duro e avaliação na qualidade de extrusados expandidos**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, 2009.

SHAO, Y.; XU, F.; SUN, X.; BAO, J.; BETA, T. Phenolic acids, anthocyanins, and antioxidant capacity in rice (*Oryza sativa* L.) grains at four stages of development after flowering. **Food Chemistry**, v.143, p.90–96, 2014.

SHARMA, P.; GUJRAL, H. S.; SINGH, B. Antioxidant activity of barley as affected by extrusion cooking. **Food Chemistry**, v.131, p.1406–1413, 2012.

SHEN, Y.; JIN, L.; XIAO, P.; LU, Y.; BAO, J. Total pheolics, flavonoids, antioxidant capacity in rice grain and their relations to grain color, size and weight. **Journal of Cereal Science**, v.49, p.106-111, 2009.

SINGLETON, V.L.; ORTHOFER, R.; LAMMELA-RAVENSON, R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteau reagent. **Methods of Enzymology**, v.299, p.152-178, 1999.

SOISON, B.; ANGCHUD, K.; JANGCHUD, A.; HARNSILAWAT, T.; PIYACHOMKWAN, K.; CHARUNUCH, C.; PRINYAWIWATKUL, W. Physico-functional and antioxidant properties of purple-flesh sweet potato flours as affected by extrusion and drum-drying treatments. **International Journal of Food Science and Technology**, v.49, p.2067-2075, 2014.

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

SOUZA, M. L.; MENEZES, H. C. Avaliação sensorial de cereais matinais de castanha-do-brasil com mandioca extrusados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.26, p.950-955, 2006,

TANANUWONG, K.; TANGSRIANUGUL, N. Effects of storage conditions and cooking on colour and antioxidant activities of organic pigmented rice. **International Journal of Food Science and Technology**, v.48, p.67-73, 2013.

TEIXEIRA, E.; MEINERT, E.; BARBETTA, P. A. Análise sensorial de alimentos. Florianópolis: Ed. UFSC, p.180, 1987.

TI, H.; ZHANG, R.; ZHANG, M.; WEI, Z.; CHI, J.; DENG, Y.; ZHANG, Y. Effect of extrusion on phytochemical profiles in milled fractions of black rice. **Food Chemistry**, v.178, p.186-194, 2015.

TORRES, L. L. G.; EL-DASH, A. A.; CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J. L. R.; GERMANI, R.; MIGUEZ, M. Efeito da umidade e da temperatura no processamento de farinha de banana verde (*Musa acuminata*, grupo AAA) por extrusão termoplástica. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v.23, p.273-290, 2005.

TUMULURU, J. S.; SOKHANSANJ, S.; BANDYOPADHYAY.; BAWA, A. S. Changes in moisture, protein, and fat content of fish and Rice flour coextrudates during single-screw extrusion cooking. **Food Bioprocess Technology**, v.6, p.403-415, 2013.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental/BRASILFOODS. **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos - USP**, 2008. Versão 5.0. Disponível em: <http://www.fcf.usp.br/tabela>. Acesso em: 23 jun. 2015.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP. Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação – NEPA, 2006. TACO- **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. Disponível em:

http://www.unicamp.br/nepa/taco/contar/taco_4_edicao_ampliada_e_revisada.pdf?arquivo=taco_4_versao_ampliada_e_revisada.pdf. Acesso em: 23 jun 2015.

WALTER, M.; MARCHESAN, E.; AVILA, L.A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v.38, p.1148-1192, 2008.

XU, B.; CHANG, S. K. C. Effect of soaking, boiling, and steaming on total phenolic content and antioxidant activities of cool season food legumes. **Food Chemistry**, v.110, p.1–13, 2008.

XU, B.; CHANG, S.K.C. A comparative study on phenolic profiles and antioxidant activities of legumes as affected by extraction solvents. **Journal of Food Science**, v.72, p.167–177, 2007.

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

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