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

Efeito da região de plantio, cultivares, safras e parboilização
sobre compostos fenólicos com atividade antioxidante em arroz
integral produzido no Brasil

Fabiana Kawassaki

Dissertação para obtenção grau de
MESTRE

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

São Paulo
2011

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

Efeito da região de plantio, cultivares, safras e parboilização
sobre compostos fenólicos com atividade antioxidante em arroz
integral produzido no Brasil

Fabiana Kawassaki

Dissertação apresentada ao programa
de Programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Alimentos para obtenção
do título de Mestre em Ciência dos
Alimentos

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

Versão Corrigida

São Paulo
2011

Ficha Catalográfica

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

	Kawassaki, Fabiana
K22e	Efeito da região de plantio, cultivares, safras e parboilização
	sobre compostos fenólicos com atividade antioxidante em arroz
	integral produzido no Brasil / Fabiana Kawassaki. -- São Paulo,
	2011.
	115p.
	Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas
	da Universidade de São Paulo. Departamento de Alimentos e
	Nutrição Experimental.
	Orientador: Lanfer Marquez, Ursula Maria
	1. Oryza sativa : Ciência dos alimentos 2. Alimento : Composto
	fenólico : Ciência dos alimentos 3. Antioxidante : Ciência dos
	alimentos I. T. II. Lanfer Marquez, Ursula Maria, orientador.
	641.3318 CDD

Fabiana Kawassaki

Efeito da região de plantio, cultivares, safras e parboilização sobre
compostos fenólicos com atividade antioxidante em arroz integral
produzido no Brasil

Comissão Julgadora
da
Dissertação para obtenção do grau de Mestre

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

1^o. examinador

2^o. examinador

São Paulo, _____ de _____.

*À Deus,
por me proporcionar a experiência da vida,*

*Aos meus pais Keiko e Sergio,
pela compreensão, apoio, incentivo e amor incondicional,*

*À minha irmã Aline,
de quem tenho tanto orgulho,*

*E ao Daniel,
por ser a força que move e apoia meus sonhos,
além de companheiro e meu grande amor.*

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

À professora Ursula Maria Lanfer Marquez, por me aceitar como sua aluna, pela orientação, confiança, paciência e por contribuir com o meu desenvolvimento profissional e científico de forma expressiva.

À pesquisadora Maria Teresa Bertoldo Pacheco, por ter proporcionado a primeira oportunidade de trabalhar com a área de pesquisa em alimentos. Sou profundamente grata pela confiança e pela amizade.

À Amelia Liyoko Koga e Karen Hirashima, pelo apoio e pela compreensão durante estes anos de convivência, além da amizade e do carinho recebido. Sou muito grata por me ajudarem sempre e me receberem de braços abertos na vida de vocês! Obrigada!

À amiga Magali Santos, que esteve ao meu lado quando iniciei meus passos na área de pesquisa e que me ajudou, fisicamente e emocionalmente a superar momentos e decisões difíceis, além de compartilhar muitos momentos de alegrias e demonstrações de amizade!

À amiga Lucile Abe Matsumoto, pela amizade e longos almoços repletos de boas conversas e muito incentivo. Obrigada por fazer parte do meu círculo de amizades!

À amiga Isabel Louro Massaretto, pela companhia, pelos momentos de alegrias e risadas, apoio nos momentos difíceis e de ansiedade, além da confiança e amizade mútua. A vida com a sua amizade é repleta de emoções!

À amiga Luciana Tedesco Yoshime, pelas infinitas horas de conversas, desabaços, apoio e muita descontração regada a cafezinhos na copa, além dos passeios e almoços agradáveis!

Às queridas Diana Rezende e Cristina Pascual, pela amizade, pelo companheirismo, pelos cafés e pelos momentos de conversas longas e descontraídas, além das ajudas em todos os sentidos! Obrigada de coração!

À amiga Angela Sueko Mikaro, pela ajuda imensurável cedida, pelas horas de descontração e pela amizade que perdura desde a época em que estudamos juntas.

À Helena e Natascha, pela grande força que me deram durante o desenvolvimento deste trabalho, além de horas de conversas descontraídas que deixavam o dia mais animado.

Aos companheiros de laboratório e de departamento Alexandre Bera, Elias, Rosa, Renatto, Aline, Caio, Illana, Lucilia, Gabriel, Klaus, Lenny, Vanilda, Simone, pelos momentos compartilhados de muita alegria, risada, descontração e muito café, além dos momentos do pãozinho!

Aos colegas do Instituto Adolfo Lutz, que me apoiaram nesta nova jornada e que contribuíram com o meu desenvolvimento profissional, além de me ensinarem muito sobre pesquisa.

Ao pesquisador José Alberto Noldin, que nos enriqueceu com suas sugestões e seu suporte, além de reforçar sempre a parceria em projetos e pesquisas.

À Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina S.A. (EPAGRI) / Estação Experimental de Itajaí pelo fornecimento das amostras de arroz.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio à pesquisa (Edital MCT/CNPq 014/2008).

Aos funcionários do Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental FCF/USP e ao Programa de Pós-Graduação, pela oportunidade de realização deste trabalho e pelo auxílio em todas as situações.

Enfim, a todos que contribuíram de forma direta e indiretamente para a realização deste trabalho, meu muito obrigada!

“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original.”
(Albert Einstein)

RESUMO

KAWASSAKI, F. **Efeito da região de plantio, cultivares, safras e parboilização sobre compostos fenólicos com atividade antioxidante em arroz integral produzido no Brasil**. 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

O arroz (*Oryza sativa* L.) integral é rico em compostos fenólicos livres e conjugados (solúveis) e ligados (insolúveis). Atribui-se a estas substâncias propriedades benéficas à saúde humana devido à elevada ação antioxidante. Porém, pouco se conhece sobre o efeito do ambiente e de processos tecnológicos como a parboilização sobre os seus teores. Este trabalho teve como objetivo estudar a variabilidade nos teores de compostos fenólicos solúveis e insolúveis em arroz integral em função da região de plantio e safras. Avaliou-se também o efeito da parboilização nos fenólicos e sua atividade antioxidante. Fez parte do escopo desta pesquisa analisar a composição química de 9 amostras de arroz integral e compará-la ao arroz parboilizado integral, e com isso contribuir com dados para tabelas de composição de alimentos. Foram analisadas 54 amostras de arroz integral fornecidas pela Epagri/Estação Experimental de Itajaí, pertencentes a três cultivares comerciais, produzidas simultaneamente em três regiões do Estado de Santa Catarina por diferentes produtores em sistema irrigado e colhidas nas safras de 2007/2008 e 2008/2009. Todas as amostras referentes à safra 2007/2008 foram analisadas antes e após a parboilização. Os compostos fenólicos solúveis foram extraídos com EtOH 80% e os insolúveis com acetato de etila após tratamento em meio alcalino. O método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu foi empregado para a sua quantificação e os métodos ORAC (*Oxygen radical absorbance capacity*) e DPPH[•] (1,1-difenil-2-picril-hidrazil) para avaliar a atividade antioxidante. O teor médio de compostos fenólicos totais no arroz integral foi da ordem de 1300 mg eq. ácido ferúlico/kg, sendo que a proporção de fenólicos solúveis e insolúveis foi de 55:45. As safras demonstraram ter maior influência nos teores de fenólicos do que as regiões de plantio. A parboilização ocasionou uma perda média de 32% dos compostos fenólicos totais, sendo a fração solúvel a mais afetada pelo processo. O teor médio de fenólicos insolúveis nas 27 amostras não sofreu alteração pela parboilização, apesar de variações individuais. Os métodos de DPPH[•] e ORAC foram igualmente adequados para avaliar a atividade antioxidante dos extratos de arroz, antes e após a parboilização. No arroz não parboilizado a atividade antioxidante se deve majoritariamente aos fenólicos solúveis, enquanto no arroz parboilizado, as duas frações, solúvel como insolúvel, contribuíram quase equitativamente com a capacidade antioxidante. Os compostos fenólicos apresentaram forte correlação com a atividade antioxidante pelas metodologias de DPPH[•] e ORAC. O arroz integral e o arroz parboilizado integral apresentaram similaridade em relação à composição química.

Palavras-chave: arroz integral, cultivares, parboilização, compostos fenólicos, antioxidante

ABSTRACT

KAWASSAKI, F. **Effecting of planting regions, cultivars, harvest periods and parboiling on phenolic compounds with antioxidant activity in brown rice produced in Brazil.** 2011. 115 f. Thesis (Master's Degree) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

Brown rice (*Oryza sativa* L.) is rich in phenolic compounds which, from an analytical point of view, may be found in free, conjugated (soluble) and bound (insoluble) forms. These substances are known for their potential benefits in the prevention of oxidative stress-related diseases. However, the effects of technological processes, such as parboiling, on these compounds and their antioxidant capacity are yet unknown. The objective of this study was to evaluate the variability of phenolic compounds and their fractions (soluble and insoluble), as well as their antioxidant activity, in three economically attractive rice cultivars from different planting regions and harvest periods. Furthermore, the effect on these substances by the parboiling process of brown rice was also investigated. In addition, the chemical composition of nine samples of brown rice and parboiled brown rice were determined in order to contribute to food composition data tables. Fifty four brown rice samples of three commercial cultivars, provided by Epagri/Itajaí Experimental Station, were cultivated simultaneously with irrigation system by different producers in three regions of Santa Catarina and harvested in 2007/2008 and 2008/2009. Twenty seven samples, from the first harvest, were analyzed before and after parboiling. Soluble phenolic compounds were extracted with EtOH 80% and bound phenolics were released by NaOH, then extracted with ethyl acetate. The Folin-Ciocalteu spectrophotometric method was applied to quantify phenolic compounds, while antioxidant activity was measured by the oxygen radical absorbance capacity (ORAC) assay and by the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) free radical scavenging method. The average content of total phenolic compounds in non-parboiled brown rice was approximately 1300 mg eq. ferulic acid/kg, while the ratio between soluble and insoluble fractions was 55:45. The period of harvest had greater influence on the phenolic contents than cultivation area. The parboiling process decreased on about 32% the mean soluble phenolic content, while insoluble compounds were not affected, despite individual variations with gains and losses. Both, the ORAC and DPPH methods used to evaluate antioxidant activity, were equally suitable to assess parboiled and non-parboiled rice extracts. In non-parboiled rice antioxidant capacity was mainly due to soluble phenolics, while in parboiled rice both soluble and insoluble fractions contributed almost equally. Correlation coefficients between soluble phenolics and antioxidant activity were high for both DPPH and ORAC methods. Moreover, chemical composition was similar between parboiled and non-parboiled brown rice.

Keywords: brown rice, cultivars, parboiling, phenolic compounds, antioxidant

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	III
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Produção, cultivo e consumo do arroz	5
2.2. Estrutura do arroz	7
2.3. Beneficiamento e classificação do arroz.....	9
2.4. Composição química do grão.....	13
2.5. Compostos bioativos do arroz integral	17
2.5.1. Compostos fenólicos	18
2.5.1.1. Ácidos fenólicos	22
2.5.2. Flavonóides, γ -orizanol e homólogos da vitamina E	25
2.6. Radical livre e atividade antioxidante	29
2.7. Metodologias de avaliação da atividade antioxidante.....	34
2.7.1. DPPH [•] (1,1-difenil-2-picril-hidrazil).....	34
2.7.2. Método ORAC (Oxygen radical absorbance capacity).....	35
2.8. Fatores antinutricionais	36
3. OBJETIVOS.....	38
3.1. Geral	38
3.2. Específicos	38
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	39
4.1. Delineamento experimental da coleta de arroz	39
4.2. Cultivares estudadas.....	40
4.3. Beneficiamento das amostras	42
4.4. Parboilização das amostras	42
4.5. Métodos Analíticos	43
4.5.1. Preparo das amostras	43
4.5.2. Composição Centesimal	43
4.5.2.1. Umidade.....	43
4.5.2.2. Resíduo mineral	44
4.5.2.3. Extrato etéreo.....	44

4.5.2.4.	Proteínas.....	44
4.5.2.5.	Carboidratos	45
4.5.2.6.	Fibra Alimentar	45
4.5.3.	Extração e análise dos compostos fenólicos	45
4.5.3.1.	Extração de compostos fenólicos solúveis.....	45
4.5.3.2.	Extração de compostos fenólicos insolúveis.....	46
4.5.3.3.	Quantificação dos compostos fenólicos	47
4.5.4.	Avaliação da atividade antioxidante.....	48
4.5.4.1.	Método de sequestro do radical 1,1-difenil-2-picril-hidrazil (DPPH').....	48
4.5.4.2.	Método ORAC (<i>Oxygen radical absorbance capacity</i>)	49
4.6.	Análise estatística.....	51
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1.	Composição química do arroz parboilizado integral	52
5.2.	Teores de compostos fenólicos	56
5.3.	Efeito da região de plantio nos teores de compostos fenólicos.....	60
5.4.	Características da cultivar nos teores de compostos fenólicos	66
5.5.	Efeito da região de plantio x cultivar nos teores de compostos fenólicos..	69
5.6.	Efeito da parboilização sobre os teores de fenólicos.....	73
5.7.	Efeito da parboilização sobre a atividade antioxidante.....	81
5.8.	Correlação entre compostos fenólicos e atividade antioxidante.....	93
6.	CONCLUSÕES	96
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
	ANEXOS	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Corte longitudinal de um grão de arroz.	8
Fonte: Adaptado de ENCYCLOPEDIA BRITANNICA, 2010.	8
Figura 2 – Classificação dos compostos fenólicos e derivados.	19
Figura 3 – Representação da estrutura química dos compostos fenólicos insolúveis ligados à parede celular de um vegetal.	20
Figura 4 – Estrutura química dos ácidos hidroxibenzóicos.	23
Figura 5 – Estrutura química dos ácidos hidroxicinâmicos.	23
Figura 6 – Estrutura química do ácido ferúlico.	24
Figura 7 – Estrutura química das principais classes de flavonóides.	25
Figura 8 – Estrutura química dos principais componentes do γ -orizanol.	27
Figura 9 – Estrutura química do colesterol.	27
Figura 10 – Estrutura química dos isômeros do tocoferol e tocotrienol.	28
Figura 11 - Amostras de grão de arroz integral das cultivares SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109 cultivadas na Região Sul, Alto Vale do Itajaí e Litoral Norte, antes e após a parboilização.	41
Figura 12 - Fluxograma da parboilização aplicada às amostras de arroz.	43
Figura 13 - Fluxograma da extração de compostos fenólicos solúveis (livres, conjugados) e fenólicos insolúveis (ligados).	47
Figura 14 - Curva de calibração do ácido ferúlico ($\mu\text{g/mL}$) para quantificação de compostos fenólicos, com pontos em triplicata.	48
Figura 15 – Leitor de microplaca Synergy HT, BioTek Instruments, Inc., USA.	49
Figura 16 - Curva de calibração do Trolox (μM) para DPPH $^{\cdot}$, com pontos em triplicata.	49
Figura 17 - Ilustração da determinação de atividade antioxidante expressa como a área entre as curvas do decréscimo da fluorescência (AUC).	50
Figura 18 - Curva de calibração do Trolox para ORAC, com pontos em triplicata.	50
Figura 19 - Teores de compostos fenólicos totais segundo região de plantio e safra.	61
Figura 20 – Teores de compostos fenólicos solúveis, conforme região de plantio.	62
Figura 21 - Teores de compostos fenólicos insolúveis segundo região de plantio.	62
Figura 22 – Representação tridimensional: influência da precipitação pluvial e da temperatura nos teores de compostos fenólicos totais do arroz.	65
Figura 23 - Teores de compostos fenólicos totais para cada uma das cultivares de arroz nas safras de 2007/2008 e 2008/2009.	66
Figura 24 - Teores de compostos fenólicos solúveis para cada uma das cultivares de arroz nas safras de 2007/2008 e 2008/2009.	67

Figura 25 - Teores de compostos fenólicos insolúveis para cada uma das cultivares de arroz nas safras de 2007/2008 e 2008/2009.	68
Figura 26 - Teores de compostos fenólicos totais com relação às regiões de plantio e cultivares nas safras de 2007/2008 e 2008/2009.	71
Figura 27 – Representação tridimensional: influência da cultivar e região de plantio nos teores de compostos fenólicos totais do arroz na safra de 2007/2008.	72
Figura 28 – Representação tridimensional: influência da cultivar e região de plantio nos teores de compostos fenólicos totais do arroz na safra de 2008/2009.	72
Figura 29 – Teores de compostos fenólicos das frações solúvel e insolúvel em 27 amostras de arroz integral e 27 de arroz parboilizado integral expressos em mg eq. AF/kg em base seca.	77
Figura 30 – Teores de compostos fenólicos das frações solúvel e insolúvel do arroz integral e parboilizado integral.	78
Figura 31 - Capacidade antioxidante por DPPH [•] nas frações solúvel e insolúvel, antes e após a parboilização do arroz.	84
Figura 32 - Atividade antioxidante medida pelo método de DPPH [•] expresso em $\mu\text{mols eq. Trolox/g}$ base seca nas frações solúvel e insolúvel em 27 amostras de arroz integral e 27 de arroz parboilizado integral.	87
Figura 33 - Atividade antioxidante por ORAC nas frações solúvel e insolúvel, antes e após a parboilização do arroz.	89
Figura 34 - Atividade antioxidante medida pelo método de ORAC expresso em $\mu\text{mols eq. Trolox/g}$ base seca nas frações solúvel e insolúvel em 27 amostras de arroz integral e 27 de arroz parboilizado integral.	91
Figura 35 - Atividade antioxidante pelos métodos de DPPH [•] e ORAC antes e após a parboilização do arroz.	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação, formas de comercialização do arroz e a descrição do beneficiamento segundo regulamento técnico no Brasil.....	10
Tabela 2 - Delineamento da coleta de arroz das cultivares SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109 cultivadas em três regiões do Estado de Santa Catarina, nas safras de 2007/2008 e 2008/2009.....	39
Tabela 3 – Especificações das cultivares SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109 cultivadas em três regiões do Estado de Santa Catarina.	42
Tabela 4 – Teores de umidade, cinzas, proteínas, lipídeos, carboidratos e fibra alimentar, tanto nas frações solúvel e insolúvel, de arroz integral e arroz parboilizado integral.....	52
Tabela 5 - Teores de compostos fenólicos totais, solúveis e insolúveis em arroz integral das cultivares SCS 114 Andosan, Epagri 109 e SCSBRS Tio Taka, de diferentes regiões de cultivo da safra de 2007/2008.....	57
Tabela 6 - Teores de compostos fenólicos totais, solúveis e insolúveis em arroz integral das cultivares SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109, de diferentes regiões de cultivo da safra de 2008/2009.....	58
Tabela 7 - Teores de compostos fenólicos totais, solúveis e insolúveis em arroz integral e suas respectivas proporções em cada região de cultivo (Região Sul, Alto Vale do Itajaí e Litoral Norte) da safra de 2007/2008 e 2008/2009.....	63
Tabela 8 – Temperatura média, mínima e máxima e precipitação pluvial média das três regiões de cultivo (Região Sul, Alto Vale do Itajaí e Litoral Norte) dos meses referentes ao cultivo do arroz, nas safras de 2007/2008 e 2008/2009.....	65
Tabela 9 - Teores de compostos fenólicos totais, solúveis e insolúveis em arroz integral e suas respectivas proporções em cada cultivar (SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109) nas safras de 2007/2008 e 2008/2009.	68
Tabela 10: Teores de compostos fenólicos totais do arroz integral das cultivares SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109, conforme região de plantio e colhidos na safra de 2007/2008.....	69
Tabela 11: Teores de compostos fenólicos totais do arroz integral provenientes das regiões Sul, Alto Vale do Itajaí e Litoral Norte, cultivados na safra de 2007/2008, conforme cultivares.....	70
Tabela 12: Teores de compostos fenólicos totais do arroz integral das cultivares SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109, conforme região de plantio e colhidos na safra de 2008/2009.....	70
Tabela 13: Teores de compostos fenólicos totais do arroz integral provenientes das regiões Sul, Alto Vale do Itajaí e Litoral Norte, cultivados na safra de 2008/2009, conforme cultivares.....	70
Tabela 14 – Teores de compostos fenólicos totais de arroz integral e arroz parboilizado integral, com porcentagem de perda em relação à parboilização.....	74

Tabela 15 - Teores de compostos fenólicos solúveis e insolúveis de arroz integral e arroz parboilizado integral, com variação de perda ou aumento em relação à parboilização.....	76
Tabela 16 - Teores de compostos solúveis e insolúveis em arroz integral e suas respectivas proporções antes e após a parboilização.	78
Tabela 17 – Atividade antioxidante total de arroz integral e arroz parboilizado integral medido pelo método de DPPH [•] , com porcentagem de perda em relação à parboilização.....	83
Tabela 18 – Atividade antioxidante pelo método DPPH [•] das frações solúveis e insolúveis de arroz integral e arroz parboilizado integral.....	85
Tabela 19 – Atividade antioxidante total de arroz integral e arroz parboilizado integral medido pelo método de ORAC, com porcentagem de perda em relação à parboilização.....	88
Tabela 20 – Atividade antioxidante pelo método ORAC das frações solúveis e insolúveis de arroz integral e arroz parboilizado integral.....	90
Tabela 21 – Correlação entre os compostos fenólicos totais, solúveis e insolúveis e a atividade antioxidante pelos métodos de DPPH [•] e ORAC.....	94

1. INTRODUÇÃO

O arroz (*Oryza sativa*, L.) é um alimento básico na dieta da população brasileira e de vários outros países. O Brasil encontra-se atualmente entre os dez maiores produtores mundiais deste cereal, e contribui com aproximadamente 2,17% da produção mundial, destinada principalmente ao mercado interno. O consumo habitual é na forma polida, porém o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, que têm promovido uma nova ferramenta de educação alimentar chamada “MyPlate”, recomenda ingerir ao redor de 50% dos cereais na forma integral, como parte de uma alimentação saudável. O arroz integral, além de suas qualidades nutricionais devido aos elevados teores de amido e de proteína, é uma excelente fonte de energia, fibras, sais minerais, vitaminas e diversos compostos bioativos (FAOSTAT, 2009; FAO, 2010; USDA, 2011).

Estudos epidemiológicos forneceram as bases científicas para acreditar que a ingestão regular de grãos integrais e produtos derivados reduz o risco de doenças cardiovasculares, câncer e desordens relacionadas com a idade, que estão associadas muitas vezes a danos oxidativos (SLAVIN, 2004; ARTS; HOLLMAN, 2005; HUANG; OU; PRIOR, 2005).

Pelo fato do arroz integral ainda conter ao redor de 10-12 % de farelo, faz supor que a sua ingestão diária na forma integral ou parboilizado integral poderá proporcionar os benefícios à saúde mencionados.

No arroz integral os compostos bioativos presentes compreendem principalmente, a vitamina E, o γ -orizanol e um amplo espectro de compostos fenólicos. Os primeiros são descritos por possuírem atividade antioxidante, e o γ -orizanol ainda por reduzir os níveis de colesterol sérico e lipoproteína de baixa densidade (LDL) e aumentar a concentração de HDL (CHOTIMARKORN; BENJAKUL; SILALAI, 2008; XU; GODBER, 2001).

Quanto aos compostos fenólicos, pesquisas conduzidas ao redor do mundo visando determinar o seu perfil, a sua concentração e a correlação com a atividade antioxidante quadruplicaram nos últimos 10 anos. As frutas e vegetais são conhecidos por serem as maiores fontes de fenólicos da dieta, mas o consumo de cereais integrais é também um excelente caminho para aumentar a ingestão desses compostos, se forem consumidos diariamente.

No arroz, os compostos fenólicos são metabólitos secundários intimamente associados às estratégias de defesa das plantas, porém muitos estudos reportam potenciais efeitos biológicos benéficos para a saúde humana, entre eles a propriedade antioxidante (TIAN; NAKAMURA; KAYAHARA, 2004; LIU, 2004; SOOBRATTEE et al., 2005).

Os fenólicos comumente encontrados no arroz não pigmentado são, principalmente, ácido ferúlico e derivados dos ácidos benzóicos e cinâmicos. No arroz pigmentado são encontrados majoritariamente flavonóides que englobam antocianinas e proantocianidinas. Estes últimos vêm recebendo atenção pelos pesquisadores por seus múltiplos efeitos biológicos (LIU, 2004; TIAN; NAKAMURA; KAYAHARA, 2004; CHUN et al., 2005; PRIOR; WU; SCHAICH, 2005; SOOBRATTEE et al., 2005).

Estudos *in vitro* atestam forte atividade antioxidante aos alimentos ricos em compostos fenólicos, que são hábeis no sequestro de substâncias reativas do oxigênio, nitrogênio e espécies de cloreto. Estes compostos também produzem outros efeitos biológicos podendo modular a atividade enzimática e inibir a proliferação celular, tornando-os candidatos potenciais para exercer ação anti-inflamatória, antimutagênica e anticarcinogênica (HALLIWELL; RAFTER; JENNER, 2005; ROSS; KASUM, 2002; LIU, 2004; PRIOR; WU; SCHAICH, 2005; CHUN et al., 2005; SOOBRATTEE et al., 2005).

Uma das dificuldades no estudo destas substâncias é a grande diversidade de estruturas químicas. Para fins analíticos, os fenólicos são divididos em solúveis (livres e conjugados) e insolúveis (ligados a glicosídeos da parede celular). Os compostos fenólicos solúveis encontram-se compartimentalizados dentro dos vacúolos celulares, enquanto os fenólicos insolúveis encontram-se ligados a estruturas da parede celular, esterificados com arabinose ou resíduos de galactose dos componentes pécticos ou hemicelulósicos (BECKMAN, 2000; FAULDS; WILLIAMSON, 1999; NACZK; SHAHIDI, 2004).

Dados quantitativos sobre fenólicos solúveis e insolúveis no arroz são limitados. Poucos trabalhos na literatura mencionam os teores presentes na fração insolúvel, sendo estes normalmente subestimados. Devido ao limitado número de análises realizadas, pouco se conhece sobre influências edafo-climáticas nos teores de compostos fenólicos no arroz (MILLER; ENGEL, 2006; NACZK; SHAHIDI, 2004).

Deste modo, tanto a concentração como o perfil dos compostos fenólicos podem ser influenciados por características genéticas, pela parte do grão analisada, e como também por fatores relacionados ao local e às condições de cultivo. Outro fator que pode alterar a concentração é a aplicação de processos como polimento, cozimento e parboilização do arroz (ADOM; LIU, 2002; ADOM; SORRELS; LIU, 2005).

A parboilização consiste num processo hidrotérmico, onde o arroz ainda em casca é submetido a um encharcamento, seguido de gelatinização do amido e secagem, em processo com elevado grau de automação. O arroz parboilizado pode ser comercializado na forma “parboilizado integral” quando apenas a casca for removida, que é o mais interessante sob ponto de vista nutricional, ou “parboilizado polido” com a remoção do farelo. Durante a parboilização ocorre mudança da estrutura do amido de cristalina para amorfa, migração de vitaminas hidrossolúveis e de minerais das camadas mais externas do grão para o endosperma e fixação dos mesmos. Este fato indica que o arroz parboilizado apresenta vantagens nutricionais além dos benefícios tecnológicos como maior rendimento de grãos inteiros devido à menor quebra dos grãos, inativação das enzimas, redução da infestação por insetos e microrganismos e prazo de armazenamento mais prolongado (AMATO; ELIAS, 2005).

Dados na literatura sobre o efeito da parboilização na composição química e nos compostos bioativos do arroz são escassos, de modo que pouco se sabe sobre o impacto do processamento nos nutrientes do grão. Tabelas de composição de alimentos apresentam valores referentes somente ao arroz integral e polido, o que demonstra a necessidade de incorporar dados sobre o arroz parboilizado, uma vez que seu consumo e aceitabilidade tem se tornado cada vez maior.

Cerca de 25% do total de consumo do arroz no mundo é sustentado pelo arroz parboilizado e que tem a Ásia como maior produtor deste tipo de arroz. No Brasil, o consumo de arroz parboilizado atinge cerca de 20% do total comercializado (AMATO; CARVALHO; SILVEIRA FILHO, 2002; VIEIRA; RABELO, 2006)

Atualmente, o mercado de arroz enfrenta desafios e oportunidades, entre os quais podemos destacar: o aumento de produtividade para atender a demanda aliada à redução dos impactos ambientais (uso racional da água e de pesticidas); direcionamento de recursos para o melhoramento genético da produção de

variedades com características desejáveis; desenvolvimento de novas tecnologias de produção para os pequenos agricultores além da oportunidade de diversificação do uso de arroz em outras formas de processamento, principalmente, integral e parboilizado integral, visando obter os benefícios para a saúde que os grãos integrais podem proporcionar.

A crescente demanda no mercado mundial por arroz de melhor qualidade, tanto nutricional como tecnológica, aliada à exigência de utilização de processos produtivos que garantam alta produtividade e resistência a doenças, e com preço de aquisição similar, deve ser vista como uma oportunidade para agregar valor aos produtos. Portanto, a estimativa do perfil de compostos bioativos e de sua variabilidade natural poderá auxiliar no desenvolvimento de cultivares com características químicas peculiares e na oferta de um produto diferenciado, passando a ter importância para a agricultura nacional.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a composição química do arroz integral e parboilizado integral e estudar variabilidade nos teores de compostos fenólicos e de suas frações em três cultivares de arroz economicamente interessantes, sob influência da região de plantio e de diferentes safras. Faz parte do escopo desta pesquisa avaliar o efeito da parboilização sobre a estabilidade dos compostos fenólicos e a capacidade antioxidante de extratos de arroz, antes e após a parboilização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Produção, cultivo e consumo do arroz

O arroz é um dos cereais mais importantes no mundo sendo consumido por mais da metade da população mundial. Originou-se na Ásia onde é cultivado há mais de 5.000 anos, sendo considerado a base da alimentação mundial e responsável por fornecer 20% do suprimento calórico diário necessário (FAO, 2004).

A produção mundial de três principais cereais básicos (arroz, trigo e milho) ultrapassou o crescimento populacional nos últimos 30 anos. A FAO (2011) estima que a produção mundial de arroz em casca deva alcançar aproximadamente 720 milhões de toneladas, sendo a Ásia a maior produtora no mundo, detentora de 91% da produção total, e a China correspondendo a quase 30% da produção mundial. A América Latina é o segundo maior continente produtor de arroz, contribuindo com 3,6% na produção mundial e ocupando 4,1% da área total para plantio deste cereal (FAOSTAT, 2009).

O Brasil está em 9º lugar no ranking mundial de produção de arroz e é o maior produtor da América Latina. A Região Sul é líder absoluta na produção nacional do cereal, sendo responsável por 72,5% da produção total, segundo dados obtidos da safra de 2010/2011 pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). Estima-se que a previsão de cultivo de arroz na safra 2011/12 no país poderá chegar a 2,7 milhões de hectares (FAOSTAT, 2009; EPAGRI/CEPA, 2010; CONAB^{a,b}, 2011).

Considerado o maior produtor nacional, o Rio Grande do Sul detém 66,4% da produção nacional de arroz, de acordo com dados obtidos da safra de 2010/2011. Santa Catarina é considerado o segundo maior produtor e alcançou em 2010, 150,5 mil hectares de área plantada, sendo responsável por 7,6% da produção brasileira. Em seguida encontra-se o estado do Maranhão, em terceiro lugar, detendo a fatia de 5,3%, pareado com o estado de Mato Grosso, responsável por 4,9%. A produção restante encontra-se distribuída pelo país (IBGE, 2011).

As estimativas iniciais de rendimento médio para o estado de Santa Catarina de 7.200 kg/hectare, no ano de 2010, não se confirmaram. O desenvolvimento da lavoura de arroz transcorria dentro das condições normais, com possibilidade de uma produção recorde e de qualidade. Entretanto, a ocorrência de intempéries (altas temperaturas, excesso de chuvas, alagamentos, enxurradas e frio

fora de época) durante o cultivo atingiu significativamente as plantações que se encontravam em estágio de floração (EPAGRI/CEPA^a, 2011).

Existem dois tipos de sistema de cultivo de arroz praticados no Brasil; o de várzeas, irrigado por inundação controlada, e o de terras altas (sequeiro) que engloba a irrigação suplementar por aspersão e a não irrigação, onde a disponibilidade de água para a cultura de arroz é totalmente dependente da precipitação pluvial. A maior parcela da produção de arroz no Brasil é proveniente do ecossistema de várzeas, onde a orizicultura é responsável por 69% da produção nacional, sendo este arroz considerado um estabilizador da safra nacional, uma vez que não é tão dependente das condições climáticas como no caso dos cultivos de sequeiro (EMBRAPA, 2005 e 2010).

O arroz irrigado em Santa Catarina é distribuído em cinco regiões distintas por suas condições geográficas e edafo-climáticas: Alto, Médio e Baixo Vale do Itajaí, Litoral Norte e região Sul. No Alto Vale do Itajaí encontram-se as áreas onde os produtores alcançam rendimentos próximos a 15 toneladas/hectare em um único cultivo, em lavouras comerciais. As condições de clima e de solo das regiões do Médio e Baixo Vale e Litoral Norte não permitem rendimentos tão altos em um único cultivo, entretanto, permitem que se faça o cultivo do rebrote ou cultivo da soca do arroz, definido como a regeneração da planta após a colheita e, com isso os produtores podem alcançar rendimentos de 10 a 12 toneladas/hectare em uma única safra (EPAGRI^a, 2008).

A ocorrência de fatores climáticos adversos como excesso ou falta de chuva, frio fora de época, queda de granizo e de ventos fortes em áreas localizadas (ocasionando, principalmente a debulha do produto) e algumas doenças são fatores limitantes para o bom desempenho da lavoura, influenciando o rendimento médio e consequentemente a quantidade produzida (EPAGRI/CEPA, 2010).

A ocorrência de chuva de forma regular é necessária, pois a maioria das propriedades produtoras de arroz do Litoral Norte, Alto Vale do Itajaí e Sul Catarinense não possui armazenamento de água, sendo que o trabalho de irrigação da lavoura é realizado com a água de rios pelo sistema de gravidade e bombeamento (EPAGRI/CEPA^a, 2011).

O consumo médio de arroz beneficiado por habitante em um ano no Brasil tem diminuído gradativamente. Há alguns anos, a média de consumo *per capita* era de 40-60 kg/ano, onde as pessoas priorizavam o preparo das refeições em seu

próprio domicílio. Com o decorrer dos anos surgiram os estabelecimentos chamados “fast food”, que oferecem alimentos e lanches de rápido preparo, ou a serem descongelados na hora do consumo e que muitas vezes não incluem arroz, feijão e hortaliças. Com essas mudanças no hábito alimentar da população brasileira, o consumo per capita de arroz beneficiado hoje no Brasil não parece ser superior a 30-40 kg/ano, demonstrando uma redução significativa (EMBRAPA, 2005; EPAGRI/CEPA^b, 2011).

Na maioria dos países, inclusive o Brasil, o arroz é consumido principalmente na forma polida, sendo esta a forma que consta nas estatísticas de produção, consumo e comércio globalizado. Da produção de arroz catarinense, 90% é para a industrialização do arroz parboilizado e o restante é de beneficiado branco. A maior parte dessa produção (70%) é exportada para outros estados como Paraná, São Paulo e, principalmente, para o Nordeste, além do Paraguai (EPAGRI/CEPA^a, 2011).

2.2. Estrutura do arroz

O grão de arroz *in natura* é constituído de casca e cariopse. A casca é uma camada externa protetora que corresponde cerca de 20% do peso do grão e possui minerais (sílica) e celulose, sendo composta por duas folhas modificadas denominadas pálea e lema. Após a retirada da casca obtêm-se a cariopse, que consiste em pericarpo (farelo), endosperma e embrião (JULIANO, 2003).

A cariopse é formada por diferentes camadas (Figura 1), sendo a mais externa composta por uma fina película denominada pericarpo, que representa de 8,5 a 14,8% do peso do grão. Esta camada é constituída por epicarpo (formado por seis ou sete camadas de textura esponjosa de células parenquimatosas parcialmente destruídas, mesocarpo, camada média) testa e exosperma (MATSUO; HOSHIKAWA, 1993).

Também na cariopse é encontrado o tegumento e a aleurona, que envolvem o endosperma. O pericarpo fornece proteção ao tegumento e proporciona a cor parda ao arroz integral, sendo rico em proteínas, lipídeos, vitaminas e sais minerais. Logo abaixo, encontra-se o tegumento, uma película fina e delicada (0,5µm), e a camada de aleurona que apresenta duas estruturas de armazenamento

proeminentes, os grãos de aleurona (corpos protéicos) e os corpos lipídicos (JULIANO, 2003; SIDHU; KABIR; HUFFMAN, 2007; ZHOU et al., 2002).

Aproximadamente 80% do grão corresponde ao endosperma, que é constituído de células ricas em grânulos de amido e por uma camada mais externa que contém proteínas, denominada subaleurona. No lado ventral da base do grão encontra-se o embrião ou gérmen, rico em proteínas e lipídios e que representa de 2 a 3% do arroz integral. Este contém estruturas essenciais para a produção de uma nova planta e perpetuação da espécie (VIEIRA; RABELO, 2006; SLAVIN, 2004).

Figura 1 – Corte longitudinal de um grão de arroz.

Fonte: Adaptado de ENCYCLOPEDIA BRITANNICA, 2010.

Quando submetido ao polimento o grão perde as camadas de pericarpo, aleurona, subaleurona, o embrião e um pouco do endosperma, restando apenas o endosperma amiláceo, sendo denominado arroz branco. Os grãos também podem ser submetidos à parboilização, um processo hidrotérmico por meio do qual se obtém o arroz parboilizado integral, porém, que ainda pode ser polido dando origem ao arroz parboilizado polido (JULIANO; BECHTEL, 1985; COFFMAN; JULIANO, 1987).

2.3. Beneficiamento e classificação do arroz

O arroz, antes de ser comercializado, passa por processos de beneficiamento. As três principais formas em que o arroz beneficiado é consumido são: polido, parboilizado polido e integral. A etapa de beneficiamento pode incluir somente o descasque, para o arroz integral, ou ir até o polimento, no caso do arroz branco. Anteriormente à etapa de beneficiamento, o arroz pode ser submetido a um processo chamado de parboilização.

O beneficiamento tem início com a separação da casca do resto do grão, denominado descascamento. Nesta etapa obtém-se o arroz integral, mantendo-se intacto o germe e as camadas interna e externa do grão, sendo obtido a partir do arroz em casca natural ou parboilizado. O descascamento deve ser precedido por uma operação de limpeza para eliminar os grãos disformes cujas cascas foram abertas, e também os grumos formados por grãos que grudaram uns nos outros. Após o descascamento não há necessidade de peneirar o produto para extrair o embrião e os grãos ligeiramente quebrados (AMATO; ELIAS, 2005).

O polimento é um processo posterior ao descascamento, onde o farelo é separado do grão através de uma série de cilindros que provocam a separação do germe e do pericarpo por abrasão, obtendo-se assim o arroz branco. Essa operação é dificultada devido à dureza e à compacidade da cariopse, pois estas camadas exteriores ficam firmemente aderidas ao endosperma (AMATO; ELIAS, 2005; BRASIL, 2009; KENNEDY; BURLINGAME; NGUYEN, 2002).

Na Tabela 1 estão descritas as principais formas de comercialização dos grãos de arroz e a descrição do beneficiamento, conforme estabelecido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

No Brasil o arroz é consumido e comercializado principalmente na forma polida, mas outras formas de beneficiamento são comercializadas em menor escala. Apesar de ser mais rico em nutrientes que o arroz polido, o arroz integral ainda é pouco consumido no Brasil. Todavia, observa-se uma tendência de aumento no consumo de grãos integrais, impulsionada pela contínua divulgação de seus benefícios à saúde, associados principalmente, à redução do risco de doenças

crônicas, tais como doenças cardíacas, câncer, diabetes e obesidade (AMATO; ELIAS, 2005; BEHRENS; HEINEMANN; LANFER-MARQUEZ, 2007; SLOAN, 2005).

Tabela 1 – Classificação, formas de comercialização do arroz e a descrição do beneficiamento segundo regulamento técnico no Brasil.

GRUPO	SUBGRUPO	DESCRIÇÃO
Arroz em casca	Natural	Produto que antes do beneficiamento não passou por qualquer preparo industrial ou processo tecnológico.
	Parboilizado	Produto que foi submetido ao processo de parboilização.
Arroz beneficiado	Integral	Produto do qual somente a casca foi retirada possuindo ainda ao redor de 10% farelo.
	Polido	Produto desprovido do germe e do pericarpo.
	Parboilizado integral	Produto submetido ao processo de parboilização e apenas descascado.
	Parboilizado polido	Produto submetido ao processo de parboilização, descascado e polido.

*Fonte: Adaptado da Instrução Normativa no. 6, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2009).

No caso do arroz parboilizado, embora não existam dados estatísticos oficiais, estima-se que, cerca de 170 milhões de toneladas de arroz em casca por ano sejam beneficiadas industrialmente em todo o mundo, ou seja, em média, um quinto de toda produção mundial (AMATO; ELIAS, 2005).

A parboilização do arroz é um processo hidrotérmico que consiste no encharcamento do grão em água a uma temperatura superior a 58°C, aquecimento em autoclave ou forno para gelatinização parcial ou total do amido e secagem, seguido ou não, de beneficiamento. Além dos benefícios tecnológicos, tais como maior rendimento devido ao soldamento dos grãos quebrados, inativação enzimática, menor taxa de infestação por microrganismos e maior “shelf-life”, os grãos se mantêm firmes e soltos durante o cozimento (AMATO; ELIAS, 2005; HEINEMANN et al., 2005).

A etapa de encharcamento tem a finalidade de intumescer o amido através da absorção de água. Normalmente, deixa-se o arroz imerso por cerca de

seis a nove horas, a temperaturas em torno de 65°C (estes parâmetros podem variar em função da variedade e grau de maturação). Nesta etapa, o grão deverá alcançar entre 30 a 32% de umidade, para facilitar a etapa de gelatinização do amido (SILVA et al., 2003).

O processo de gelatinização do amido é caracterizado por modificações nos grânulos de amido presentes nas células do endosperma. Após a gelatinização, com o esfriamento e secagem dos grãos ocorre o fenômeno chamado retrogradação, onde as moléculas de amido começam a se reassociar formando áreas cristalinas. Como a área cristalizada altera o índice de refração, o grão de arroz torna-se mais opaco à medida que a retrogradação progride (STORCK; SILVA; COMARELLA, 2005; AMATO; ELIAS, 2005).

Após a etapa de gelatinização, o arroz parboilizado ainda em casca, é seco visando reduzir o conteúdo de umidade até aproximadamente 12% e o subsequente armazenamento, para obter o máximo rendimento de grãos inteiros. Depois de concluída a secagem, é necessário aguardar 48 horas para que o grão diminua substancialmente a temperatura, que é importante para consolidar a textura do grão (AMATO; CARVALHO; SILVEIRA FILHO, 2002; AMATO; ELIAS, 2005).

No processo de parboilização também ocorrem mudanças nas propriedades organolépticas e químicas. Na fase de encharcamento, vitaminas hidrossolúveis e alguns minerais podem migrar parcialmente do pericarpo para o endosperma e durante o tratamento térmico o amido é gelatinizado passando de estrutura cristalina para amorfa. Nesta fase, pode ocorrer também a fixação das vitaminas e minerais no interior do grão (BELLO; BAEZA; TOLABA, 2006; LAMBERTS et al., 2008).

Alguns estudos mostram que durante a parboilização as variáveis do processo como temperatura e tempo estão diretamente relacionadas com a qualidade final dos grãos, havendo necessidade de otimização das condições ideais de operação para cada tipo de arroz, pois o comportamento e as alterações físico-químicas dos grãos podem ser diferentes (SILVA et al., 2005).

A palavra “parboilizado” tem origem na adaptação do termo inglês “parboiled”, proveniente da aglutinação dos termos “partial” e “boiled”, ou seja, “parcialmente fervido”. O processo hoje denominado de “parboilização” teve início em povoados da Ásia e África há cerca de dezenas de anos. Sua descoberta provavelmente ocorreu ao acaso, quando grãos foram acidentalmente encharcados

com água e, em seguida, secos ao sol na tentativa de reaproveitá-los. O procedimento passou a ser repetido de forma intencional depois da observação de que o descascamento dos grãos no pilão era facilitado. O químico inglês Eric Huzenlaub, ao percorrer a Índia e a África no início do século XX, descobriu populações que se alimentavam basicamente de arroz e que as tribos que parboilizavam o arroz não apresentavam incidência da doença beribéri causada por insuficiência da vitamina B1 (AMATO; CARVALHO; SILVEIRA FILHO, 2002; AMATO; ELIAS, 2005).

A introdução desta técnica no mundo ocidental ocorreu somente a partir de 1940, na Itália e nos EUA, difundindo-se rapidamente por outros países. No Brasil, a parboilização teve início em 1953 com a instalação de uma planta no Rio Grande do Sul, no município de Eldorado do Sul, baseada em uma patente norte-americana denominada “Malek”. O arroz proveniente deste processo recebeu o nome de “malekizado” ou amarelão, com coloração amarela e grãos macerados, com características sensoriais marcantes. A planta serviu de base para o desenvolvimento de tecnologia nacional, evoluindo para o que se pode chamar de “processo brasileiro”, produzido em conjunto pelos parboilizadores, indústrias de bens de capital, agregados aos conhecimentos dos centros de pesquisa do País, como a Embrapa (AMATO; ELIAS, 2005).

O processo hidrotérmico intensifica a cor dos grãos através da reação de escurecimento não enzimático, chamada reação de Maillard. Esta reação promove no arroz um escurecimento do grão que adquire coloração parda ou âmbar, distinta e mais escura do que a cor do arroz polido. A cor, o odor e as demais características sensoriais do arroz parboilizado e cozido têm especial importância na aceitação pelo consumidor. Existem padrões subjetivos estabelecidos quanto à aceitação e à preferência com relação à quase todos os alimentos. Enquanto o arroz polido é mais claro, de sabor neutro e tende a aglutinar durante o cozimento, o arroz parboilizado é mais escuro, com sabor mais pronunciado e fica “sempre soltinho” (AMATO; CARVALHO; SILVEIRA FILHO, 2002; AMATO; ELIAS, 2005; HEINEMANN; BEHRENS; LANFER-MARQUEZ, 2006).

Estima-se que o processamento do arroz parboilizado gire em torno de 25% das 13,3 milhões de toneladas produzidas no Brasil, o que corresponde a 3,3 milhões de toneladas no país e 152 milhões de toneladas no mundo inteiro. Porém

não existem dados estatísticos oficiais sobre este tipo de industrialização, nem no Brasil nem no exterior (AMATO; ELIAS, 2005).

Atualmente, o Brasil detém a tecnologia de parboilização mais avançada do mundo, o que proporcionou aumento significativo na qualidade tecnológica e mercadológica do arroz parboilizado, conquistando cada vez mais os diferentes nichos do mercado consumidor (AMATO; ELIAS, 2005).

Além dos tipos de beneficiamento, o arroz é classificado em função das dimensões do grão que variam de acordo com cada cultivar e subespécie, independentemente do sistema de cultivo. De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2009), os grãos podem ser classificados como longo fino, longo, médio, curto e misturado. Qualquer que seja o grupo e o subgrupo a que pertença, o arroz também é classificado em cinco tipos, expressos por números de 1 a 5, e definidos pelo percentual de ocorrência de defeitos graves, defeitos gerais agregados ou de grãos quebrados e quirera.

A classificação do arroz tem como função avaliar as condições do produto para aferição da qualidade. A comercialização do grão só pode ser realizada após a classificação em laboratórios credenciados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, sendo obrigatória para o arroz destinado diretamente à alimentação humana, na importação e na compra do poder público (BRASIL, 2009).

A quebra de grãos durante o beneficiamento é de grande importância econômica para a indústria do arroz, especialmente quando se atenta para as diferenças no valor econômico do grão inteiro e do produto quebrado. Assim, tem-se procurado o desenvolvimento de cultivares de elevado rendimento e boa resistência à quebra (VIEIRA; RABELO, 2006).

2.4. Composição química do grão

O arroz é uma excelente fonte de energia devido à alta concentração de amido, fornecendo também proteínas, vitaminas e minerais, e possui baixo teor de lipídios. Devido à importância do arroz na dieta de grande parte da população, sua qualidade nutricional afeta diretamente a saúde humana (WALTER; MARCHESAN; AVILA, 2008).

Entretanto, a composição do grão e de suas frações está sujeita a diferenças dependendo da variedade, de fatores ambientais, de manejo, de

processamento e de armazenamento, o que define grãos com características nutricionais diferenciadas. Além disso, os nutrientes não estão uniformemente distribuídos nas diferentes frações do grão, onde as camadas externas apresentam maiores concentrações de proteínas, lipídios, fibra, minerais e vitaminas, enquanto que o centro é rico em amido (KENNEDY; BURLINGAME; NGUYEN, 2002; ZHOU et al., 2002).

Deve-se salientar que a principal forma de consumo do grão, o arroz branco polido, apresenta, exceto o amido, reduzido teor da maioria dos nutrientes, afetando significativamente as características nutricionais (WALTER; MARCHESAN; AVILA, 2008).

O endosperma do arroz é composto basicamente de carboidratos, em sua maior parte sob a forma de amido (90%). O farelo e o gérmen apresentam principalmente fibra, contendo pequenas quantidades de outros carboidratos (MATSUO; HOSHIKAWA, 1993; JULIANO, 1993; WALTER; MARCHESAN; AVILA, 2008).

A fração de fibras do arroz tem sido amplamente estudada nos últimos anos devido aos seus efeitos benéficos sobre o organismo humano. O *Codex Committee on Nutrition and Foods for Special Dietary Uses* (CCNFSDU, 2008), que elaborou o Codex Alimentarius, descreve fibra alimentar como sendo “Fibra alimentar é constituída de polímeros de carboidratos com dez ou mais unidades monoméricas, que não são hidrolisados pelas enzimas endógenas no intestino delgado e que podem pertencer a três categorias: polímeros de carboidratos comestíveis que ocorrem naturalmente nos alimentos na forma como são consumidos; polímeros de carboidratos obtidos de material cru por meio físico, químico ou enzimático e que tenham comprovado efeito fisiológico benéfico sobre a saúde humana, de acordo com evidências científicas propostas e aceitas por autoridades competentes; polímeros de carboidratos sintéticos que tenham comprovado efeito fisiológico benéfico sobre a saúde humana, de acordo com evidências científicas propostas e aceitas por autoridades competentes”. O comitê recentemente deliberou sobre essa definição e optou por deixar a decisão de incluir o texto “carboidratos de 3 a 9 unidades monoméricas” a critério das autoridades nacionais.

A fibra alimentar é composta pelas frações insolúvel (celulose, hemicelulose, lignina e amido resistente) e solúvel (hemiceluloses solúveis, pectinas,

gomas, mucilagens), as quais exercem diferentes funções no organismo humano. A fibra insolúvel, por ter capacidade de reter mais água, causa aumento no volume fecal e na pressão osmótica, diminuindo o tempo de passagem do alimento pelo trato gastrointestinal. Já a fibra solúvel tem alta capacidade de fixar substâncias orgânicas e inorgânicas, sequestrando os sais biliares, o que acarreta em aumento de sua excreção e, conseqüentemente, em redução na circulação enteropática. Com isso, o organismo tenta suprir o déficit de sais biliares sintetizando-os a partir de suas reservas de colesterol (RODRÍGUEZ et al., 2006).

O maior consumo de fibra na dieta tem sido associado com a redução da pressão arterial, redução da concentração de colesterol total, de lipoproteínas de baixa densidade (colesterol LDL) de triglicerídeos e com o controle da glicose plasmática, fatores importantes na redução do risco e no controle de algumas doenças crônicas, como diabetes e doenças cardiovasculares. As relações entre DF e câncer de cólon, apesar de sua complexidade, são muito bem documentadas e permitem a confirmação de que existe uma relação inversa entre a ingestão de fibras e a incidência dessa patologia. Entretanto, em alguns casos, a fibra pode prejudicar a absorção de minerais devido a sua capacidade de ligação e/ou sequestro destes (BEHALL; SCHOLFIELD; HALLFRISCH, 2006; WALTER; MARCHESAN; AVILA, 2008; RODRÍGUEZ et al., 2006).

O arroz é um dos cereais comestíveis com os menores teores de proteína, em média 7%, porém, sendo esse grão um dos mais consumidos no mundo, é importante que pesquisas sejam desenvolvidas para o estudo do aumento do teor proteico e da sua qualidade neste cereal (ZHOU et al., 2002; JULIANO, 1993).

As proteínas podem ser classificadas de acordo com a sua solubilidade, em albuminas, globulinas, prolaminas e glutelinas, sendo as duas primeiras as de maior valor biológico. As proteínas estão organizadas em dois tipos de corpos protéicos no endosperma do grão: I e II. Os corpos protéicos I são grandes estruturas esféricas, com anéis concêntricos, ricos em prolamina; os corpos protéicos II são ricos em glutelina e globulina, porém não apresentam a mesma estrutura que os do tipo I. A glutelina corresponde a aproximadamente 80% das proteínas no endosperma, com menor concentração de albumina, globulina e prolamina. O farelo apresenta aproximadamente 60% de albumina, seguido por prolamina, glutelina e globulina (COFFMAN; JULIANO, 1987; ZHOU et al., 2002; JULIANO, 1993).

A qualidade da proteína depende de seu conteúdo em aminoácidos essenciais. O arroz apresenta a lisina como aminoácido limitante, porém, entre os cereais, o arroz apresenta uma das maiores concentrações desse aminoácido (JULIANO, 1993). Em relação à parboilização, Coffman e Juliano (1987) descrevem uma diminuição da digestibilidade das proteínas pela formação de complexos proteína-amido ou produtos de Maillard durante o processo hidrotérmico.

Os lipídios podem ser encontrados na camada de aleurona, no embrião e no endosperma, ou associados a grânulos de amido. Entretanto, a maior concentração ocorre no gérmen (1/3 do conteúdo total) e na camada de aleurona. Dessa forma, a concentração de lipídios é maior no arroz integral, sendo que o polimento reduz o seu teor a valores inferiores a 1% no arroz polido (LUMEN; CHOW, 1995).

Aproximadamente 4% do óleo do farelo de arroz correspondem a uma fração conhecida como lipídeos insaponificáveis, que consistem de fitosteróis, álcoois triterpênicos, ésteres do ácido ferúlico (γ -orizanol), tocóis (vitamina E, tocoferóis e tocotrienóis), entre outros compostos. Ao redor de 50% da matéria insaponificável é constituída por γ -orizanol, um mistura de ésteres de ácido ferúlico com fitosteróis e álcoois triterpênicos (QURESHI et al., 1997; RONG; AUSMAN; NICOLSI, 1997).

A concentração de minerais difere nas frações do grão de arroz. Enquanto que na casca o silício é o componente dominante, no grão de arroz destacam-se fósforo, potássio e magnésio (JULIANO; BECHTEL, 1985).

As condições de cultivo e de solo, fertilização e o processamento exercem influência no conteúdo mineral do arroz. De forma geral, os minerais apresentam-se em maior concentração nas camadas externas do grão, com aproximadamente 72% no farelo e 28% no endosperma. Embora o arroz integral tenha maior concentração de minerais do que o polido, isso não significa necessariamente maior quantidade de minerais absorvidos pelo organismo, visto que a biodisponibilidade pode ser afetada pela presença de maiores teores de fibra e ácido fítico no arroz integral (ITANI et al., 2002; JULIANO, 1993).

Durante a parboilização observa-se aumento no conteúdo mineral comparado ao arroz branco polido, que se deve à migração de alguns minerais das camadas externas para o endosperma durante o processo. Denardin et al. (2004) relataram que diferentes beneficiamentos influenciaram significativamente os teores

da maioria dos minerais analisados, exceto o ferro, sendo os grãos integrais aqueles que apresentaram maiores teores. A parboilização não aumentou o conteúdo de todos os minerais, sendo que, comparada ao branco, teve menor teor de Mn e Zn. David et al. (2003) também observaram perdas significativas de Zn e Mn no arroz parboilizado procedente de lavoura cultivada no Sul do Brasil.

Outros resultados foram observados em pesquisa realizada por Heinemann et al. (2005). Segundo estes autores, o arroz parboilizado polido apresentou maior conteúdo mineral comparado ao arroz branco polido devido à migração desses micronutrientes das camadas externas do grão para o endosperma, embora este efeito não seja uniforme para cada elemento. Estes trabalhos indicam que os minerais apresentam diferentes padrões de migração durante a parboilização, afetando diferentemente sua concentração. Esta diferença na migração depende principalmente da localização dos minerais no grão.

Além do processamento, o genótipo também afeta de forma expressiva o conteúdo de minerais e estudos têm demonstrado maior concentração de alguns minerais em grãos de arroz com pericarpo vermelho e preto (ITANI et al., 2002; MENG; WEI; YANG, 2005).

O arroz contém principalmente vitaminas do complexo B e E presentes no pericarpo e no farelo do grão. As vitaminas A, D e C são encontradas em concentrações muito pequenas, porém, da mesma forma que os minerais, os teores de vitaminas também podem ser afetados pelo fator genético e pelo processo de beneficiamento (JULIANO, 1993; KENNEDY; BURLINGAME; NGUYEN, 2002).

2.5. Compostos bioativos do arroz integral

O arroz integral contém diversos fitoquímicos que compreendem, além do γ -orizanol e da vitamina E, um amplo espectro de compostos fenólicos. Nos genótipos de arroz não pigmentado os principais compostos fenólicos são os ácidos fenólicos e flavonóides, sendo que o arroz pigmentado ainda possui antocianinas e proantocianidinas, responsáveis pela coloração dos grãos. Uma das principais atividades atribuídas aos compostos bioativos é a sua atividade antioxidante com potenciais benefícios, capaz de proteger o organismo dos danos causados pelos radicais livres. Inúmeras pesquisas atribuem a estes compostos um papel importante na redução dos riscos de doenças crônico-degenerativas, doenças cardiovasculares

e de alguns tipos de tumores (BRAMLEY et al., 2000; GOFFMAN; BERGMAN, 2002; HU et al., 2003; QURESHI et al., 2001; SLAVIN, 2004; SOOBRATTEE et al., 2005; XIA et al., 2003; ZHOU et al., 2004).

Recentemente evidências reforçam que os compostos bioativos não estão distribuídos uniformemente nos grãos de cereais e sim concentrados na casca e no farelo. Este fato tem sido observado em muitos estudos aplicados aos grãos integrais, uma vez que níveis de compostos bioativos em alimentos processados ou refinados são muito menores (BUTSAT; SIRIAMORNPUN, 2010).

Contudo, pouco se sabe sobre o perfil destes compostos em diferentes genótipos de arroz e o efeito do processamento sobre a sua estabilidade e características de solubilidade.

2.5.1. Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são metabólitos secundários e constituem a maior classe de fitoquímicos do reino vegetal. Possuem funções essenciais na reprodução e no crescimento das plantas, agindo como mecanismos de defesas contra patógenos, parasitas e predadores, além de contribuir com a coloração das plantas. Também estão envolvidos em propriedades sensoriais que caracterizam um vegetal, como no caso do aroma, sabor e adstringência. Caracterizam-se por possuírem um ou mais anéis aromáticos e ao menos, uma hidroxila e geralmente são subdivididos em ácidos fenólicos, flavonóides, estilbenos, cumarinas e taninos (Figura 2). No arroz integral os principais compostos fenólicos pertencem ao grupo dos ácidos fenólicos e dos flavonóides (ADOM; LIU, 2002; LIU, 2007).

A distribuição de compostos fenólicos na alimentação humana tem recebido muita atenção, sendo estudada a fim de verificar se os efeitos detectados *in vitro* podem ocorrer em sistemas biológicos. As principais fontes de fenólicos na dieta humana são alimentos vegetais (cereais, frutas e hortaliças) e os seus derivados (vinho, cerveja e chá).

Não existe uma recomendação diária de consumo de fenólicos pela população, como existe para outros tipos de nutrientes. A estimativa de consumo destes compostos é limitada pelas informações ainda recentes sobre o assunto e pela inexistente uniformidade de metodologia relacionada à extração dos fenólicos nos alimentos.

Figura 2 – Classificação dos compostos fenólicos e derivados.

Fonte: Adaptado de LIU, 2007; KARAKAYA, 2004; FULDA, 2010; ATMACA et al., 2011; LAGUI et al., 2010; HASLAM, 2007.

A concentração de fenólicos nos grãos é influenciada pelo genótipo e parte do grão estudada. Estes compostos são encontrados principalmente como glicosídeos associados a partes de açúcares ou complexados a ácidos orgânicos, aminas, lipídeos, carboidratos e outros fenólicos (LIU, 2007; ADOM; LIU, 2002; ADOM; SORRELS; LIU, 2005).

Do ponto de vista físico-químico, os fenólicos nos vegetais podem estar nas formas solúvel e insolúvel. Os fenólicos solúveis (livres e conjugados) se localizam compartimentalizados nos vacúolos celulares e frequentemente são encontrados sob a forma de ésteres e amidas, raramente ocorrendo como glicosídeos. São compostos de baixo peso molecular, solúveis em água, presentes no citosol, ou formas lipossolúveis, associadas às ceras da superfície da planta. Os insolúveis são os mais abundantes e representam aproximadamente,

respectivamente, 60 e 40% dos fenólicos totais. Estão associados covalentemente a estruturas da parede celular, esterificados com arabinose ou resíduos de galactose dos componentes pécicos ou hemicelulósicos, conforme pode ser observado na representação mostrada na Figura 3 (KARAKAYA, 2004; NACZK; SHAHIDI, 2004; MIRA et al., 2008).

Figura 3 – Representação da estrutura química dos compostos fenólicos insolúveis ligados à parede celular de um vegetal.

Fonte: Adaptado de KARAKAYA, 2004; ZHOU et al., 2002

São encontradas em abundância no arroz integral e polido os fenólicos solúveis, especialmente o ácido ferúlico, seguido do ácido p-cumárico e outras estruturas insolúveis (BUNZEL et al., 2002; TIAN; NAKAMURA; KAYAHARA, 2004).

Em estudo realizado no laboratório de Análise de Alimentos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo (FCF-USP), a contribuição dos fenólicos insolúveis em análise de dez diferentes genótipos de arroz não pigmentado produzidos no Brasil foi de 47% em média, com uma variação entre 28,5-65,8% do total (MIRA et al., 2009).

Os fenólicos têm recebido atenção pelos seus potenciais efeitos biológicos benéficos para a saúde humana. Na literatura são descritas propriedades antioxidante, antiinflamatória, antimutagênica e anticarcinogênica, além de sua

habilidade para modular algumas atividades enzimáticas no interior das células (LIU, 2004; CHUN et al., 2005; SOOBRATTEE et al., 2005).

A atividade biológica dos compostos fenólicos depende primariamente da sua absorção e metabolização, que, por sua vez, está relacionada com a solubilidade.

A biodisponibilidade dos compostos fenólicos ainda é regida por outras variáveis, tais como metabolismo pela microflora intestinal, cinética plasmática, natureza dos metabólitos circulantes, ligação à albumina, captação celular, metabolismo intracelular, acúmulo nos tecidos e excreção biliar e urinária. Todas essas variáveis dificultam a integração das informações e a relação de seus efeitos fisiológicos (MANACH et al., 2004).

Uma vez ingeridos, os compostos fenólicos são submetidos a três tipos de conjugação: metilação, sulfatação e glicuronidação. Cada uma dessas reações é catalisada por enzimas distintas. Algumas enzimas envolvidas apresentam polimorfismos e podem ser induzidas ou inibidas pela dieta. Os locais de expressão de cada enzima nos tecidos humanos determinam o metabolismo e a farmacocinética dos compostos fenólicos ingeridos (SCALBERT; WILLIAMSON, 2000; ZHAO; EGASHIRA; SANADA, 2004).

A identificação dos metabólitos circulantes na corrente sanguínea é ainda limitada a poucos polifenóis. Os metabólitos absorvidos circulam no organismo, ligados a proteínas plasmáticas, principalmente, albumina. A afinidade com a albumina é variável, de acordo com a estrutura de cada composto fenólico (DANGLES; DUFOUR; BRET, 1999).

Os metabólitos podem seguir duas vias de excreção: biliar ou urinária. A conjugação atua como uma destoxificação metabólica, comum a vários xenobióticos, facilitando a excreção biliar e urinária, pelo aumento do caráter hidrofílico das estruturas. Os metabólitos extensivamente conjugados são preferencialmente eliminados com a bile e passam novamente por ação da β -glicuronidase microbiana, nos segmentos distais do intestino, para serem posteriormente reabsorvidos. Essa reciclagem entero-hepática pode levar a uma permanência prolongada dos compostos fenólicos no organismo após a ingestão. Já os metabólitos pouco conjugados, como os monossulfatos, são preferencialmente excretados na urina (MANACH et al., 2004).

Em relação aos fenólicos ligados, os materiais da parede celular são mais difíceis de se digerir, podendo sobreviver a digestão gastrointestinal superior, e, finalmente, atingir o cólon. A digestão de tais materiais pela microflora intestinal pode liberar a maior parte dos fitoquímicos, e assim, proporcionar benefícios locais, além de facilitar a absorção. Por exemplo, esterase gastrointestinal (de mucosa intestinal e microflora) pode liberar ácido ferúlico e ácidos diferulic do farelo de cereais (LIU, 2007; ANDERSEN et al., 2001).

Na extração de fenólicos em alimentos, a solubilidade é governada pela polaridade do solvente utilizado, seu grau de polimerização, sua interação com outros constituintes do alimento e formação de complexos insolúveis. Assim, fatores como composição do solvente, tempo e temperatura de extração, relação solvente:amostra, tratamento da amostra, entre outros, tem influência significativa na eficácia de extração, refletindo na maior ou menor recuperação dos compostos fenólicos (LIYANNA-PATHIRANA; SHAHIDI, 2005; MIRA et al., 2008; NAM et al., 2005; PSZCOLA, 2001).

Poucos estudos com cereais têm sido realizados visando avaliar o efeito do processamento térmico. Hipotetiza-se que durante o processo de parboilização pode haver alteração nos teores de nutrientes e não nutrientes do arroz, podendo afetar também os compostos fenólicos.

2.5.1.1. Ácidos fenólicos

Os ácidos fenólicos caracterizam-se pela presença de um anel benzênico, um grupamento carboxílico e pelo menos uma hidroxila e/ou metoxila na molécula. Os compostos pertencentes a essa classe podem ser divididos em derivados do ácido hidroxibenzóico e derivados do ácido hidroxicinâmico (SOARES, 2002).

Estes ácidos são divididos em três grupos. O primeiro é composto pelos ácidos benzóicos, que possuem sete átomos de carbono (C6-C1) e são os ácidos fenólicos mais simples encontrados na natureza incluindo *p*-hidroxibenzóico, protocatecóico, vanilínico, siríngico e ácido gálico; suas fórmulas gerais e denominações estão representadas na Figura 4. Geralmente são encontrados na forma ligada e são componentes típicos de estruturas complexas como ligninas e taninos hidrolisáveis; também podem ser encontrados como derivados de açúcares e ácidos orgânicos em plantas destinadas ao consumo humano (LIU, 2007).

$R_1 = \text{OH} \rightarrow$ Ácido Salicílico; $R_1 = R_4 = \text{OH} \rightarrow$ Ácido Gentísico; $R_3 = \text{OH} \rightarrow$ Ácido *p*-Hidroxibenzoico; $R_2 = R_3 = \text{OH} \rightarrow$ Ácido Protocatecóico; $R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{OH} \rightarrow$ Ácido Vanílico; $R_2 = R_3 = R_4 = \text{OH} \rightarrow$ Ácido Gálico; $R_2 = R_4 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{OH} \rightarrow$ Ácido Siringico

Figura 4 – Estrutura química dos ácidos hidroxibenzoicos.
Fonte: SOARES, 2002.

O segundo é formado pelos ácidos cinâmicos, que possuem nove átomos de carbono (C6-C3), sendo os ácidos *o*-cumárico, *m*-cumárico, *p*-cumárico, caféico, ferúlico e sinápico os mais comumente encontrados no reino vegetal (Figura 5). Também podem ser encontrados na forma ligada, associadas a estruturas da parede celular como celulose, lignina e proteínas por ligações com ésteres (LIU, 2007). E o terceiro são as cumarinas, derivadas do ácido cinâmico por ciclização da cadeia lateral do ácido *o*-cumárico (SOARES, 2002).

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{H} \rightarrow$ Ácido Cinâmico; $R_1 = \text{OH} \rightarrow$ Ácido *o*-cumárico; $R_2 = \text{OH} \rightarrow$ Ácido *m*-cumárico; $R_3 = \text{OH} \rightarrow$ Ácido *p*-cumárico; $R_2 = R_3 = \text{OH} \rightarrow$ Ácido Caféico; $R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{OH} \rightarrow$ Ácido Ferúlico; $R_2 = R_4 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{OH} \rightarrow$ Ácido Sinápico

Figura 5 – Estrutura química dos ácidos hidroxicinâmicos.
Fonte: SOARES, 2002.

Estudos têm demonstrado que os ácidos ferúlico e cumárico podem ser liberados da matriz devido à natureza lábil da ligação éster no meio alcalino do

intestino delgado e também pela ação das bactérias fermentativas no íleo terminal. Este fato abre a possibilidade dos compostos fenólicos insolúveis serem absorvidos, ao menos parcialmente (BUCHANAN; WALLACE; FRY, 1996; BRAVO, 1998).

No arroz, os ácidos fenólicos compreendem principalmente derivados do ácido benzóico e hidroxicinâmico, em especial o ácido ferúlico e diferulatos, que podem estar na forma livre, conjugada e ligada (ADOM; LIU, 2002; MIRA et al., 2008).

O ácido ferúlico (Figura 6) é um dos metabólitos derivados da biossíntese da lignina, a partir da fenilalanina e tirosina em plantas. Pode ser absorvido ao longo de todo o trato gastrointestinal sendo metabolizado principalmente pelo fígado. A absorção e metabolismo dos ácidos ferúlicos parecem ser dose-dependente, fato observado somente em situações experimentais *in vivo* (ZHAO; MOGHADASIAN, 2008).

Figura 6 – Estrutura química do ácido ferúlico.
Fonte: Adaptado de NACZK & SHAHIDI, 2004.

Em grãos, o ácido ferúlico geralmente pode estar associado a esteróis, resultando em uma porcentagem de 0,1-0,5% de ácidos fenólicos livres (ZHAO; MOGHADASIAN, 2008; ADOM; LIU, 2002).

Estudos *in vitro* atestam forte atividade antioxidante aos alimentos ricos em ácidos fenólicos, que são hábeis no sequestro de substâncias reativas do oxigênio. O número de estudos realizados para determinar o papel destes antioxidantes, presentes em chás, frutos e vegetais e também em cereais integrais, na patogênese de várias doenças degenerativas vêm crescendo. No arroz, a maior atividade antioxidante é observada nos grãos integrais, devido à maior concentração de polifenóis (LIU, 2004; NAM et al., 2005; PRIOR; WU; SCHAICH, 2005; HALLIWELL; HAFTER; JENNER, 2005)

2.5.2. Flavonóides, γ -orizanol e homólogos da vitamina E

Os flavonóides são compostos amplamente distribuídos no reino vegetal. Estão presentes em diversas partes dos vegetais, nas formas de glicosídeos ou agliconas. De forma geral, são compostos de baixo peso molecular, consistindo em quinze átomos de carbono, organizados na disposição C6-C3-C6. A estrutura química básica dos flavonóides consiste em dois anéis aromáticos (A e B) ligados por três átomos de carbono (difênilpropano) que formam um anel heterocíclico oxigenado (anel C). A substituição desse anel C padrão, resulta em importantes classes de flavonóides, como flavonóis, flavonas, isoflavonas, flavanonas, antocianidinas e flavanóis (catequinas e proantocianidinas) (Figura 7). Substituições nos anéis A e B originam diferentes compostos dentro de cada classe de flavonóides (HOLLMAN; KATAN, 1999).

Figura 7 – Estrutura química das principais classes de flavonóides.
Fonte: Adaptado de MANACH et al., 2004.

Nos genótipos pigmentados de arroz integral, além dos ácidos fenólicos, também são encontrados flavonóides, principalmente antocianinas e proantocianidinas (MASSARETTO, 2009).

Para metabolização desses compostos, é necessária a remoção do açúcar por glicosidases. Após a hidrólise, as agliconas passam a ser metabolizadas em vários ácidos aromáticos. Assim, os flavonóis produzem principalmente ácido hidroxifenilacético, enquanto, flavonas e flavanonas, principalmente, ácido hidroxifenilpropionico. Já os flavanóis geram majoritariamente, fenilvalerolactonas e ácidos hidroxifenilpropionicos. Esses ácidos são posteriormente metabolizados em derivados do ácido benzóico (MANACH et al., 2004).

Os flavonóides compõem um grupo de antioxidantes potentes, que podem exercer propriedades biológicas, como a redução do risco de doenças cardiovasculares por meio da ação antioxidante na LDL, atividade antiplaquetária e anti-inflamatória, além da prevenção de diabetes e problemas neurológicos. Também têm grande importância quando investigados pela sua atividade na prevenção de doenças crônicas e câncer (ANDROUTSOPOULOS et al., 2010).

Dentre os compostos bioativos mais estudados no arroz destacam-se os homólogos da vitamina E e o γ -orizanol. Estas substâncias parecem exercer diversos efeitos benéficos à saúde (IQBAL; BHANGER; ANWAR, 2005).

O γ -orizanol é uma família de ésteres do ácido ferúlico com esteróis ou álcoois triterpênicos, conhecido por reduzir os níveis de colesterol, lipoproteínas totais e LDL e, elevar os níveis de HDL, demonstrado em experimentos com animais e humanos. Exerce ainda outros benefícios reduzindo o risco de incidência de tumores, inibindo a agregação plaquetária e tendo efeitos anti-inflamatórios. É composto por até 10 componentes, sendo os quatro mais importantes sob ponto de vista quantitativo os seguintes: 24-metileno cicloartanil ferulato, cicloartenil ferulato, campesteril ferulato e β -sitoesteril ferulato (Figura 8) (XU; GODBER, 1999; MILLER et al., 2003; IMSANGUAN et al., 2008; LERMA-GARCIA et al., 2009).

Alguns componentes do γ -orizanol também podem ser encontrados em pequena quantidade no interior do pericarpo de grãos de milho, trigo e centeio, principalmente os ferulatos de sitostanil e campestanil, e em menores quantidades os ferulatos de sitosteril e campesteril (SEITZ, 1989).

Figura 8 – Estrutura química dos principais componentes do γ -orizanol.
 Fonte: Adaptado de IMSANGUAN et al., 2008.

Os mecanismos de ação do γ -orizanol no organismo humano não estão totalmente elucidados, mas há muitos estudos na literatura científica que atribuem a este composto atividade antioxidante e ação hipocolesterolêmica. A redução dos níveis de colesterol pela ingestão de γ -orizanol parece ser devido à semelhança estrutural com a do colesterol (Figura 9). Desta forma, o organismo entenderia a presença do γ -orizanol como sendo colesterol, reduzindo a sua síntese. A elevada ação antioxidante também poderia ser responsável, ao menos potencialmente na inibição da oxidação do colesterol pelos principais componentes do γ -orizanol, embora em grau variável (SCAVARIELLO; ARELLANO, 1998; XU; GODBER, 2001).

Colesterol

Figura 9 – Estrutura química do colesterol.
 Fonte: Adaptado de SCAVARIELLO; ARELLANO, 1998.

Além disso, a concentração do γ -orizanol parece influenciar na intensidade da ação bioativa (MILLER; ENGEL, 2006).

A vitamina E presente na fração lipídica insaponificável em cereais (tocoferóis e tocotrienóis), além de exercer atividade antioxidante, parece exercer também efeitos potencialmente anticarcinogênicos e proteção contra doenças cardiovasculares (THERIAULT et al., 1999).

Os principais homólogos da vitamina E são o α -, β -, γ - e δ -tocoferol e α -, β -, γ - e δ -tocotrienol (Figura 10). Todos os componentes da vitamina E são classificados conforme o número e posição dos grupos metil ligados ao anel aromático (RYYNANEN et al., 2004; BERGMAN; XU, 2003).

Figura 10 – Estrutura química dos isômeros do tocoferol e tocotrienol.
Fonte: Adaptado de QURESHI et al., 2001.

Sua estrutura básica inclui um grupo 6-cromanol e uma cadeia lateral fitol composta por unidades de isoprenos. O grupo cromanol pode estar metilado em diferentes posições, originando diferentes compostos com atividade vitamínica. Tocoferol e tocotrienol possuem estruturas semelhantes, porém tocoferóis contêm fitil saturado na cadeia lateral e tocotrienóis possuem três carbonos duplamente ligados na cadeia lateral fitil (LIU, 2007).

Alguns dados da literatura afirmam que os tocotrienóis são mais efetivos na ação antioxidante do que os tocoferóis e que possuem maior proteção contra alguns radicais livres (KHOR; NG, 2000; CICERO; GADDI, 2001).

O grupo hidroxila do anel aromático é responsável pela propriedade antioxidante, na qual o hidrogênio presente no grupo é quem reage com o radical

livre, resultando em uma ressonância estável entre a vitamina E e o radical. Esta vitamina também atua na função imune, na reparação do DNA e em outros processos metabólicos (LIU, 2007).

2.6. Radical livre e atividade antioxidante

O termo radical livre é definido como qualquer átomo ou molécula que apresente um ou mais elétrons desemparelhados em sua órbita externa. Esta configuração faz dos radicais livres moléculas altamente instáveis, de meia-vida curta e quimicamente muito reativas, capazes de reagir com qualquer composto situado próximo à sua órbita externa, passando a ter uma função oxidante ou redutora. São formados durante processos fisiológicos de oxidação, podendo ser produzidos no citoplasma, nas mitocôndrias e nas membranas celulares e seu alvo celular está relacionado com seu local de formação (HALLIWELL; GUTTERIDGE, 2007; MANACH et al., 2004).

Os radicais livres são formados por fontes endógenas, originando-se de processos biológicos que normalmente ocorrem no organismo: redução de flavinas e tióis, como resultado da atividade de oxidases, cicloxigenases, lipoxigenases, desidrogenases e peroxidases; presença de metais de transição no interior da célula, sistemas de transporte de elétrons. Também há fontes exógenas geradoras de radicais livres que incluem tabagismo, poluição do ar, exercício físico intenso, consumo excessivo de álcool, utilização de anestésicos, ingestão de pesticidas e radiações (SOARES, 2002).

Em organismos vivos, as espécies reativas de oxigênio ou radicais livres (radical hidroxila, ânion superóxido e oxigênio singlet) reagem com biomoléculas como proteínas e lipídios. Uma produção exacerbada de radicais livres leva a importantes alterações em nível molecular que estão associadas a danos às macromoléculas biológicas, causando sérias lesões na membrana celular e em seu DNA. Existem indícios de que estes processos estejam fortemente associados à carcinogênese, doenças neurodegenerativas, artrite reumatoide, cataratogênese, doenças cardiovasculares e aos processos degenerativos da idade (MADHUJITH; SHAHIDI, 2005; HALLIWELL; GUTTERIDGE, 2007).

Um efetivo sistema de defesa capaz de neutralizar a ação tóxica dos radicais livres é encontrado no corpo humano. Este sistema inclui enzimas com ação

antioxidante, como superóxido dismutase, glutathione peroxidase, glutathione reductase e catalase. O sistema de defesa ainda inclui antioxidantes de alto peso molecular, como albumina e ferritina, e antioxidantes de baixo peso molecular como glutathione e ácido úrico. Alguns nutrientes encontrados em alimentos, como os compostos fenólicos (flavonóides, derivados do ácido cinâmico, cumarinas, tocoferóis e ácidos orgânicos polifuncionais) possuem capacidade antioxidante e atuam como coadjuvantes neste sistema de defesa (ISSA; VOLATE; WARGOVICH, 2006; MENDIS; RAJAPAKSE; KIM, 2005).

Mais de 90% do oxigênio disponível no organismo é consumido pelas mitocôndrias, sendo o principal local de formação de espécies reativas de oxigênio. A maior parte dos radicais livres é derivada do metabolismo do oxigênio molecular (O_2) utilizado na cadeia respiratória, que ocorre na membrana interna da mitocôndria para a produção de energia (ATP), sendo, portanto chamados de espécies reativas do metabolismo do oxigênio (ERO).

Durante o processo de obtenção de energia, a enzima citocromo oxidase adiciona 4 elétrons à molécula de oxigênio e a reduz em água, em quatro passos sequenciais que liberam sucessivas espécies reativas como o ânion superóxido ($O_2^{\bullet-}$), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o radical hidroxila ($OH^{\bullet}$) (VALKO et al., 2006):

O ânion superóxido é formado no organismo principalmente através da cadeia de transporte de elétrons ou por ação de células fagocitárias (neutrófilos, monócitos, macrófagos e eosinófilos) para defesa contra microorganismos invasores na via metabólica catalisada por NADPH oxidase. É formado pela adição de um elétron na molécula de O_2 em seu estado fundamental, podendo gerar outras espécies de maior reatividade, como peróxido de hidrogênio, hidroxila e peroxinitrito (HALLIWELL; GUTTERIDGE, 2007).

Apesar de não ser um radical livre pela ausência de elétrons desemparelhados na última camada, o peróxido de hidrogênio é um metabólito do oxigênio extremamente deletério, pois participa da produção do radical $OH^{\bullet}$. As

mitocôndrias são importantes fontes de ânion superóxido, entretanto, a presença deste ânion-radical pode causar sérios danos, sendo necessária a sua conversão a H_2O_2 de modo enzimático pela ação da superóxido dismutase. O peróxido de hidrogênio também pode ser gerado por conversão espontânea resultante da redução bivalente do O_2 na terceira etapa da respiração, que ocorre no interior da mitocôndria (HALLIWELL; GUTTERIDGE, 2007)

O radical hidroxila ($OH^\bullet$) é o mais reativo em sistemas biológicos. Sua formação *in vivo* pode estar relacionada com a decomposição do peroxinitrito, do peróxido de hidrogênio e com reações catalisadas por metais de transição, como o ferro, pela reação de Fenton. Os íons de metais de transição também podem catalisar a reação entre H_2O_2 e ânion superóxido, conduzindo à produção de radical $OH^\bullet$ pela chamada Reação de Haber-Weiss (HALLIWELL; GUTTERIDGE, 2007).

Outra fonte endógena de radicais livres são os fagócitos, que destroem células infectadas por bactérias ou vírus liberando oxidantes como óxido nítrico, ânion superóxido e peróxido de hidrogênio (VALKO et al., 2006).

Óxido nítrico ($NO^\bullet$) e o peroxinitrito ($ONOO^\bullet$) fazem parte das espécies reativas do metabolismo de nitrogênio (ERN). O óxido nítrico é gerado *in vivo* a partir do aminoácido arginina e está relacionado à formação de outras espécies altamente reativas, como o radical hidroxila e o peroxinitrito. Este último por sua vez é também uma espécie potencialmente tóxica e age diretamente sobre moléculas biológicas, podendo ser encontrado na fumaça gerada pela queima do cigarro e de materiais orgânicos (HALLIWELL et al., 1995).

O termo antioxidante refere-se a qualquer substância que, presente em baixas concentrações quando comparada a do substrato oxidável, retarda ou inibe a oxidação deste substrato, impedindo ou diminuindo o estresse oxidativo e o consequente dano celular (HALLIWELL; GUTTERIDGE, 2007).

As características de um bom antioxidante são a presença de substituintes doadores de elétrons ou de hidrogênio ao radical livre em função do seu potencial de redução, a capacidade de deslocamento do radical formado em sua estrutura, a capacidade de quelar metais de transição implicados nos processos oxidativos e acesso ao local de ação dependendo de sua hidrofília ou lipofília e de seu coeficiente de partição (MANACH et al., 2004).

Existem diversas formas de defesas antioxidantes - enzimáticas e não-enzimáticas – conforme a estrutura do agente antioxidante. Os antioxidantes

também são classificados de acordo com seu mecanismo de ação, em duas categorias: antioxidantes preventivos e antioxidantes que interceptam a cadeia reativa. Os sistemas que previnem a formação de ERO são considerados biomoléculas ligantes de metais (Fe^{+2} e Cu^{+2}), que são os quelantes. Em termos de interceptação dos radicais formados temos as enzimas superóxido dismutase, catalase e glutathione peroxidase, além de compostos de baixo peso molecular. Também são conhecidos como *chain-breaking*, ou seja, seqüestram os radicais importantes na etapa de propagação, como alcóxila e peróxila, para que não haja produção de radical hidroxila. Os antioxidantes do tipo *chain-breaking* mais conhecidos são vitamina E e compostos fenólicos, entre outros (FERRARI et al., 1985; OU; FREI, 1999; HAMPSCH-WOODILL; PRIOR, 2001; MATTHÄUS, 2002).

A superóxido dismutase (SOD) age transformando dois ânions radicais superóxidos em um peróxido de hidrogênio, a qual é uma reação normal em pH fisiológico porém muito acelerada através desta enzima. Possui meia vida curta (menos de 10 minutos) e não penetra nas células. A SOD pode ocorrer de três formas, dependendo do metal associado à mesma (Cu e Zn no citoplasma de eucariontes, Mn na matriz mitocondrial e Fe em bactérias). Os peróxidos de hidrogênio são destruídos pela catalase, glutathione peroxidase ou pela ascorbato peroxidase (KIN et al., 2008)

A catalase localiza-se principalmente nos peroxissomos, onde catalisa a dismutação do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio molecular. A catalase tem a função também de detoxificação de diferentes substratos, como fenóis e alcoóis pela redução do peróxido de hidrogênio. Esta enzima liga-se com NADPH, o qual protege a enzima da inativação e aumenta assim sua eficiência (KIRKMAN; GAETANI, 1984; KIRKMAN et al., 1999).

Já a glutathione peroxidase (GPx) é uma selenoenzima localizada primariamente no citosol e na matriz mitocondrial. É reconhecida como o principal sistema protetor contra a peroxidação lipídica induzida endógena e exogenamente. Catalisa a redução de peróxido de hidrogênio dependendo de glutathione. (WANG et al., 2005).

A glutathione (GSH) é um tripeptídeo sendo o mais proeminente tiol de baixo peso molecular presente nas células. Os níveis celulares de GSH são controlados por diversos sistemas enzimáticos - glutamyltranspeptidase (GT), transportador de aminoácidos, glutathione sintase (GS), GPx e glutathione redutase

(GR). Em condições de estresse oxidativo, as ERO são reduzidas pelo GSH com formação concomitante de GSSG (dissulfido oxidado). O GSH reage rapidamente e não enzimaticamente com o radical hidroxila, com N_2O_3 e peroxinitrito, indicando a sua ação antioxidante química. A glutathione age como um co-fator do GPx mediando a redução de peróxido resultando na formação de GSSG e em condições normais o GSSG é reduzido para GSH pela glutathione redutase (GR) na presença de NADPH, formando o ciclo redox. Para manter o balanço redox, o GSSG é exportado da célula por proteínas transportadoras dependentes de ATP, implicando que em condições severas de estresse oxidativo ocorre a depleção dos níveis de GSH (ISHIKAWA, et al., 1997; GRIFFITH, 1999; LEIER, et al., 1996; CNUBBEN, et al., 2001; LU, 2000).

As enzimas catalase, superóxido dismutase e a glutathione peroxidase são consideradas as principais defesas antioxidantes endógenas no organismo, tanto no combate à produção de radicais livres, como na degradação destes.

Também é considerada uma terceira classificação de antioxidantes, que são aqueles que reparam as lesões causadas pelas ERO. Esse processo está relacionado com a remoção de danos da molécula de DNA e a reconstituição das membranas celulares danificadas (THOMAS, 2000; VANDENBROUCKE et al., 2001).

Outra classificação divide os antioxidantes em sintéticos e naturais. Os sintéticos são comumente utilizados na indústria alimentícia para aumentar a vida de prateleira dos alimentos. Alguns exemplos de antioxidantes sintéticos: butilhidroxitolueno (BHT), butilhidroxianisol (BHA), propilgalato (PG) e o terciobutilhidroxinona (TBHQ). Estes antioxidantes têm sido associados ao desenvolvimento de alguns tipos de cânceres em ratos quando relacionado com a ingestão. Estes fatos têm levado as indústrias a reduzir ou substituir seu uso por antioxidantes naturais provenientes de alecrim e orégano, por exemplo. (BARREIROS; DAVID, 2006; GUNDUC; EL, 2003; SVILAAS et al., 2004).

Devido a uma parcial eficiência dos sistemas de defesa endógenos e à existência de diversas situações fisiopatológicas (tabagismo, exposição a poluentes e à radiação ultravioleta, dieta rica em lipídeos saturados etc.), em que as ERO são produzidas excessivamente, antioxidantes provindos da dieta são necessários para reduzir os efeitos cumulativos dos danos oxidativos. Por isso, tem sido expressivo o interesse na busca por substâncias antioxidantes naturais, especialmente a partir de alimentos. Frutas, hortaliças e cereais contêm uma ampla variedade dessas substâncias, que inclui o ácido cinâmico, cumarinas, diterpenos, flavonóides,

lignanas, monoterpenos, fenilpropanóides, fenóis, ácidos fenólicos, taninos e os triterpenos. Recebem especial atenção devido a sua potencial função quimiopreventiva contra danos oxidativos. As vitaminas e os compostos fenólicos, cujas evidências se somam a cada dia, têm se destacados como importantes antioxidantes (WU; NG, 2008; PIETTA, 2000).

2.7. Metodologias de avaliação da atividade antioxidante

Os métodos de avaliação da capacidade antioxidante são divididos em ensaios baseados nas reações de transferência de elétrons e de átomos de hidrogênio, de acordo com as reações químicas envolvidas. Os ensaios baseados na transferência de elétrons envolvem uma reação de redução, com o agente oxidante, como indicador da reação final. Os ensaios baseados na transferência de hidrogênio geralmente utilizam um gerador sintético de radicais livres, um agente oxidante (marcador) e um antioxidante doador de átomos de hidrogênio. Devido às particularidades dos métodos, não é possível a comparação entre os resultados dos diferentes ensaios, tanto pela ordem de grandeza quando a atividade antioxidante é expressa, quanto pelo tipo de reação entre o radical livre e o antioxidante (HUANG; OU; PRIOR, 2005).

Não existem metodologias universais para a análise da atividade antioxidante em cereais, sendo necessária a aplicação de diversas metodologias que possam se complementar e trazer diferentes informações sobre o tipo de antioxidante presente na amostra, de acordo com princípio de reação e condições experimentais.

2.7.1. DPPH[•] (1,1-difenil-2-picril-hidrazil)

A medida da atividade antioxidante pelo método de DPPH[•] é baseada na reação do radical livre instável, 1,1-difenil-2-picril-hidrazil, com compostos doadores de H. Esta reação promove a descoloração do radical de coloração violeta, atuando no decréscimo da absorbância a 517nm, como pode ser observado na Figura 11 (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995; BONDET; BRAND-WILLIAMS; BERSET, 1997; MOLYNEUX, 2004).

Figura 11 - Reação do radical 1,1-difenil-2-picril-hidrazil (DPPH $\cdot$) com o antioxidante. Fonte: Adaptado de HALLIWELL; GUTTERIDGE, 2007.

É considerada uma metodologia fácil e rápida, além de utilizar um radical estável que pode ser adquirido comercialmente. É comumente empregada na avaliação da atividade antioxidante de compostos fenólicos, contudo, não pode ser aplicada em ensaios biológicos devido à precipitação de proteínas quando em contato com meio alcoólico (metanol ou etanol utilizado na reação) (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; Berset, 1995).

2.7.2. Método ORAC (Oxygen radical absorbance capacity)

A análise pelo método ORAC foi baseada no estudo realizado por Glazer (1990) e adaptado por Cao e Prior (1999) e Ou, Hampsch-Woodill e Prior (2001). É uma análise amplamente empregada e avalia a habilidade do antioxidante de proteger a fluoresceína da oxidação pelo radical livre AAPH [2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihidroclorídrico]. O AAPH, em contato com o oxigênio, gera radicais peróxil que oxidam o indicador fluorescente, resultando em produtos não fluorescentes. Com o antioxidante presente no meio, proveniente da amostra, os radicais livres irão reagir primeiramente com este antioxidante, doando átomos de hidrogênio. Após o decréscimo da atividade antioxidante, o radical irá reagir com a fluoresceína degradando sua estrutura química e levando à perda da sua conformação inicial. Consequentemente, ocorre a redução da emissão de fluorescência da fluoresceína (OU; HAMPSCH-WOODILL; PRIOR, 2001).

A utilização da fluoresceína substituiu a ficoeritrina, que foi utilizada inicialmente nos ensaios de ORAC. A ficoeritrina é uma proteína isolada derivada de espécies de algas roxas e cianobactérias, altamente fluorescente, fotosensível e de

alto custo; do outro lado, a fluoresceína é um marcador sintético que também emite fluorescência, tem baixo custo em relação à ficoeritrina, é um composto termo e fotoestável e que não reage com compostos antioxidantes da amostra, além de exercer o mesmo mecanismo que a proteína, e até introduzindo sensíveis melhoras na metodologia (OU; HAMPSCH-WOODILL; PRIOR, 2001; PÉREZ-JIMÉNEZ; SAURA-CALIXTO, 2006; HUANG; OU; PRIOR, 2005; HUANG et al., 2002).

Uma vantagem na utilização deste ensaio em relação aos demais métodos de análise de atividade antioxidante que utilizam medida de absorbância é o uso da fluorescência como mensurador do dano oxidativo. Com este princípio, compostos pigmentados não influenciam na metodologia. Outra vantagem é a proximidade do tipo de reação com os sistemas biológicos, onde há utilização de temperatura para reação em 37°C e meio em tampão com pH 7,4 semelhante ao encontrado fisiologicamente.

Também pode-se considerar que é o único método que mede a reação completa, diferentemente das outras metodologias que medem a inibição do radical livre por um antioxidante em um tempo fixo e pontual.

O método de ORAC utiliza a AUC (sigla em inglês de área abaixo da curva) para calcular a capacidade antioxidante das amostras. A vantagem é que esta metodologia pode ser aplicada em amostras que apresentam fase lag distintas e para amostras que não apresentam a fase lag. A fase lag ocorre quando as alterações ainda não foram suficientes para promover mudanças espectrofotométricas visíveis no marcador. A AUC torna este método muito útil na análise dos alimentos, já que estes possuem muitos ingredientes e reações cinéticas complexas (HUANG; OU; PRIOR, 2005; HUANG et al., 2002).

2.8. Fatores antinutricionais

Existem compostos presentes em alimentos que possuem uma propriedade chamada de antinutricional, que podem provocar efeitos fisiológicos adversos ou diminuir a biodisponibilidade de certos nutrientes. Um elevado número de compostos de origem vegetal apresenta essa propriedade, dentre estes o ácido fítico que foi considerado por muitos anos um antinutriente devido a sua capacidade de se ligar a proteínas, amido e principalmente a cátions bivalentes (JENAB; THOMPSON, 2002).

O ácido fítico forma complexos com o zinco, ferro, cálcio, magnésio, apresentando baixa solubilidade e a disponibilidade desses minerais no organismo. O complexo de ácido fítico e elementos minerais, na forma de fitato, leva a uma redução acentuada na biodisponibilidade desses nutrientes, ocasionando um problema de saúde pública consequente da deficiência de ferro e zinco para as populações que vivem principalmente à base de cereais e leguminosas (WINDISCH, 2002; LOPEZ et al., 2002; WU et al., 2007).

No arroz, o elemento fósforo (P) é estocado principalmente na forma de fitato (myo-inositol 1,2,3,4,5,6-hexaqui-fosfato), localizado nas camadas externas do grão e associado principalmente à camada de aleurona. Porém esta forma de armazenamento do fósforo não é metabolizada pelos seres humanos e alguns animais, pois estes não possuem a enzima digestiva chamada fitase, que hidrolisa o complexo e libera o fósforo para absorção (KUMAR et al., 2010; LIU; CHENG; ZHANG, 2005).

Alguns tipos de processamento como cocção, fermentação e imersão, principalmente quando adicionados de enzimas exógenas, reduzem expressivamente o teor de fitato nos alimentos. A hidrólise do fitato ocorre quando há a remoção do grupo fosfato no anel inositol (desfosforilação) promovida pela atividade da fitase, encontrada no próprio alimento e em microrganismos. O processamento ativa estas enzimas endógenas, mas não promove a degradação completa do fitato, necessitando de fontes enzimáticas exógenas de fitase (KUMAR et al., 2010).

No caso do arroz, o polimento resulta em redução significativa do fitato, como analisado por Hunt, Johnson e Juliano (2002), que observaram teor 12 vezes menor de ácido fítico no arroz branco polido, comparado ao arroz integral. Também são observadas diferenças genótípicas na sua concentração.

Outro efeito negativo do fitato nos alimentos é a complexação, além dos minerais, com proteínas, carboidratos e lipídeos. Estudos mostram que essa complexação reduz a solubilidade destes componentes. No caso das proteínas, estas são complexadas de forma não-específica, o que dificulta a hidrólise pelas enzimas proteolíticas (KUMAR et al., 2010).

Do outro lado, efeitos benéficos na saúde humana foram estudados em pesquisas recentes. É reportado que o ácido fítico pode ter propriedades anticancerígenas e antioxidantes, além de prevenir doenças coronárias. Até o momento ainda não está claro se o teor de ácido fítico deve ser reduzido ao nível mais baixo em cereais e legumes destinados à alimentação humana (LIU; CHENG; ZHANG, 2005; NING et al., 2009).

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

Avaliar a composição química do arroz parboilizado integral em comparação ao arroz integral e a variabilidade natural dos teores de compostos fenólicos e suas frações em três cultivares de arroz, promissores do ponto de vista comercial, sob influência da região de plantio em duas safras. Fez parte do escopo do trabalho avaliar a estabilidade dos compostos fenólicos após a parboilização, bem como correlacionar os teores com a atividade antioxidante.

3.2. Específicos

- Avaliar a composição química do arroz integral e arroz parboilizado integral;
- Quantificar os compostos fenólicos livres, conjugados e ligados em 54 amostras de arroz integral que fazem parte do delineamento experimental;
- Avaliar o efeito das cultivares, região de plantio e safra nos teores de compostos fenólicos;
- Avaliar o efeito da parboilização do arroz sobre a estabilidade dos compostos fenólicos;
- Avaliar a capacidade antioxidante dos extratos de arroz pelos métodos DPPH[•] e ORAC;
- Verificar o grau de correlação entre os teores de fenólicos e a atividade antioxidante.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Delineamento experimental da coleta de arroz

O delineamento experimental para a seleção de três cultivares de arroz e a região de plantio foi elaborado em parceria com a Epagri (Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina), Estação Experimental de Itajaí, e encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Delineamento da coleta de arroz das cultivares SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109 cultivadas em três regiões do Estado de Santa Catarina, nas safras de 2007/2008 e 2008/2009.

REGIÃO DE PRODUÇÃO	CULTIVAR	PRODUTOR
Região Sul	SCS 114 Andosan	Albemor Giusti/lote 23
		**/lote 159
		**/lote 155
Região Sul	SCSBRS Tio Taka	Albenor Giusti/lote 132
		**/lote 146
		**/lote 151
Região Sul	Epagri 109	Albenor Giusti/lote 26
		Josemir Fernandes/lote 1
		Ricardo Tonetto/lote 32
Alto Vale do Itajaí	SCS 114 Andosan	Antonio F. Venturi/lote 21
		Veronil Prada/ lote10
		Valmir da Silva/lote 7
Alto Vale do Itajaí	SCSBRS Tio Taka	Silvério Tomazeli/lote 526
		Ivanor Venturi/ lote 43
		Veronil Prada/ lote 520
Alto Vale do Itajaí	Epagri 109	João Prada/ lote 70
		Otávio da Silva/ lote 65
		Miguel Venturi/ lote 55
Litoral Norte	SCS 114 Andosan	Evair Belegante/ lote 54
		Wilmar Voigt/ lote 78
		João Feldmann/ lote 88
Litoral Norte	SCSBRS Tio Taka	Geomar Rausisse/ lote 82
		Ivo Voigt/ lote 74
		Gilmar Jacobi/ lote 72
Litoral Norte	Epagri 109	Antenor Borgonha/ lote 56
		Acyr Tassi/ lote 20
		Jorge Feldmann/ lote 26

**Não foi possível identificar o produtor.

Foram selecionadas as cultivares de arroz SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109 da subespécie *indica*, da classe de grãos longo-finos, produzidos simultaneamente em três regiões do Estado de Santa Catarina (SC) em sistema irrigado por três diferentes agricultores em cada uma das regiões. Foram escolhidos os locais: Região Sul (29° S e 49° e 30" W), Alto Vale do Itajaí (27° S e 49° e 30" W)

e Litoral Norte (26° S e 49° W), conforme Anexo A. Analisou-se duas safras consecutivas nos anos de 2007/2008 e 2008/2009, totalizando 27 amostras de arroz em cada uma das safras.

As principais diferenças entre as regiões são edafo-climáticas, ou seja, diferenças em tipos de solo e clima, sobretudo temperatura e altitude. Enquanto as regiões Sul e Norte se situam na faixa litorânea (altitude média de 1 a 50 metros), o Alto Vale do Itajaí está numa altitude média de 300 a 400 m.

No Litoral Norte a semeadura concentra-se no período de agosto a outubro e a colheita, de janeiro a março. Na Região Sul e Alto Vale do Itajaí o plantio concentra-se nos meses de setembro a novembro e a colheita, de fevereiro a abril. No Alto Vale, devido à maior altitude, a temperatura é mais baixa, especialmente no período reprodutivo do arroz, o que contribui com o aumento da fotossíntese e consequente aumento na produtividade. Esta região apresenta a maior produtividade média de SC (superior a 9 toneladas/hectare), enquanto a média do estado é de 7 t/ha.

4.2. Cultivares estudadas

As cultivares SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109 cultivadas na Região Sul, Alto Vale do Itajaí e Litoral Norte apresentaram características físicas semelhantes quanto ao aspecto do grão (Figura 11).

As características das plantas e dos grãos das cultivares selecionadas como forma, comprimento, espessura, largura e peso de mil grãos são similares (Tabela 3). A altura máxima das plantas varia de 99 a 110 cm e os ciclos desde a semeadura até a maturação dos grãos oscila entre 140 a 142 dias.

Figura 11 - Amostras de grão de arroz integral das cultivares SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109 cultivadas na Região Sul, Alto Vale do Itajaí e Litoral Norte, antes e após a parboilização.

Tabela 3 – Especificações das cultivares SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109 cultivadas em três regiões do Estado de Santa Catarina.

ESPECIFICAÇÕES		CULTIVAR		
		SCS 114 Andosan	SCSBRS Tio Taka	Epagri 109
Grão	Forma	Alongada	Alongada	Alongada
	Comprimento (mm)	7,7	7,5	7,6
	Espessura (mm)	1,8	1,8	1,8
	Largura (mm)	2,3	2,3	2,2
	Peso de mil grãos (g)	29,3	30	28,5
Altura da planta (cm)		110	99	101
Ciclo (dias)		140	141	142

*Fonte: EPAGRI^b, 2008.

4.3. Beneficiamento das amostras

Parte das 27 amostras da safra de 2007/2008 foi descascada em engenho de provas da marca SUZUKI obtendo-se o arroz integral e outra parte submetida ao processo de parboilização seguido de descascamento, obtendo-se o arroz parboilizado integral. Todas as amostras foram identificadas e enviadas ao laboratório de Análise de Alimentos do Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental da Faculdade de Ciências Farmacêuticas/USP.

4.4. Parboilização das amostras

A parboilização e o descascamento das amostras foram realizados em na Epagri/Estação Experimental de Itajaí, em escala laboratorial nas seguintes condições: o arroz em casca foi imerso em banho-maria à 65°C por 6 horas, na proporção água:arroz de 1:1,5 (p/v) etapa na qual ocorreu o encharcamento dos grãos. Em seguida, o arroz foi autoclavado à 110°C, com pressão manométrica de 0,5 kgf.cm⁻² por 7 minutos para gelatinização do amido e seco em estufa ventilada a 95°C por 24 horas. Após 48 horas da secagem, os grãos foram descascados, embalados, identificados e enviados também ao laboratório de Análise de Alimentos do Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental da Faculdade de Ciências

Farmacêuticas/USP. O fluxograma do processo de parboilização é apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Fluxograma da parboilização aplicada às amostras de arroz.

4.5. Métodos Analíticos

4.5.1. Preparo das amostras

As amostras de arroz foram moídas em moinho analítico (Analytical Mill A10, Kinematica GAC, Luzern, Switzerland) e tamisadas em peneira com abertura de 80 mesh (<0,177 mm). As amostras de arroz integral foram moídas imediatamente antes das análises, enquanto as amostras de arroz parboilizado integral foram moídas e acondicionadas em recipientes herméticos e armazenadas em câmara fria à 4°C por no máximo até três dias antes das análises. Todos os parâmetros foram avaliados em triplicata.

4.5.2. Composição Centesimal

4.5.2.1. Umidade

Cinco gramas de farinha de arroz exatamente pesados em cápsulas de porcelana previamente taradas. As amostras foram secas em estufa a 105°C por aproximadamente 5 horas, até peso constante (AOAC, 1995).

4.5.2.2. Resíduo mineral

Cinco gramas de farinha de arroz foram colocados em cadinho de porcelana calcinado e tarado. A amostra foi previamente incinerada em chapa elétrica até total carbonização e, posteriormente, os cadinhos foram colocados em mufla a 550°C por 5 horas para combustão completa da matéria orgânica (AOAC,1995).

4.5.2.3. Extrato etéreo

Os lipídeos foram extraídos a partir de cinco gramas de amostra pesados em cartucho feito com papel filtro. Na extração utilizou-se extrator de Soxhlet acoplado a um balão previamente tarado e éter etílico como solvente, onde o fluxo se manteve constante durante 8 horas. O solvente foi evaporado em capela e o balão contendo resíduo foi submetido pesado até atingir peso constante, conforme AOAC (1995).

4.5.2.4. Proteínas

O teor de nitrogênio total foi analisado pelo método de Kjeldahl e o resultado multiplicado pelo fator 5,75 proposto pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) para alimentos de origem vegetal. Este fator é aplicado no cálculo de conversão de nitrogênio em proteína (BRASIL, 2003).

O método baseia-se na digestão da amostra com ácido sulfúrico (H_2SO_4) na presença de mistura catalisadora contendo sulfato de cobre ($CuSO_4$) e sulfato de potássio (K_2SO_4). O carbono e hidrogênio são oxidados a gás carbônico e água e o nitrogênio da proteína reduzido e transformado em sulfato de amônio. Em papel manteiga foram pesados cerca de 100 mg de farinha de arroz e em seguida as amostras foram colocadas em tubos apropriados e adicionadas de aproximadamente 2g de K_2SO_4 , 50 mg de $CuSO_4$ e 5 mL de H_2SO_4 . Os tubos foram colocados em bloco digestor a uma temperatura de 350°C por efetivamente 4 horas. Destilou-se a amostra digerida após adição de 15 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 40% para a liberação da amônia. A amônia foi recolhida em erlenmeyers contendo 10 mL de solução de ácido bórico e indicador de Kjeldahl, que contém vermelho de metila e azul de metileno. Houve a formação de borato de amônio que foi

quantificado por titulação com ácido clorídrico 0,01M padronizado com carbonato de sódio (AOAC, 1995).

4.5.2.5. Carboidratos

Os carboidratos totais foram determinados por diferença: calculou-se a soma das porcentagens de umidade, proteínas, lipídeos, resíduo mineral e fibra alimentar, sendo o restante considerado carboidrato, de acordo com método descrito pela AOAC (1995).

4.5.2.6. Fibra Alimentar

A fibra alimentar solúvel foi quantificada segundo o método enzimico-gravimétrico descrito por PROSKY et al. (1984 e 1992) e adotado pela AOAC (1995). Foi pesado exatamente 1 g de amostra em quadruplicata e, em paralelo, também foi analisada uma prova em branco (sem amostra). A amostra foi submetida à digestão enzimática sequencial com α -amilase termoestável, protease e amiloglicosidase para a remoção do amido e proteínas, e em seguida foram filtradas em cadinhos filtrantes de placa porosa forrados com lã de vidro, onde a fração insolúvel das fibras é separada da fração solúvel e retida na lã de vidro. O filtrado também é recolhido e adicionado de etanol 98% (v/v) para precipitação das fibras solúveis e posteriormente também passado em cadinho filtrante forrado com lã de vidro. Neste caso, o resíduo retido na lã de vidro corresponde à fração solúvel da fibra contida na amostra. Ambos os resíduos solúvel e insolúvel foram lavados com etanol 78 e 95% e acetona, posteriormente foram secos em estufa a 105°C durante uma noite e esfriados em dessecador para serem pesados. Finalmente foram determinados o conteúdo de proteínas e o resíduo mineral presente nos resíduos aderidos à lã de vidro, de acordo com os métodos descritos anteriormente. A fibra alimentar foi obtida pela soma das frações insolúvel e solúvel.

4.5.3. Extração e análise dos compostos fenólicos

4.5.3.1. Extração de compostos fenólicos solúveis

Os compostos fenólicos solúveis foram submetidos a uma extração conforme método descrito na literatura por MIRA et al. (2008, 2009).

Os compostos fenólicos livres e conjugados (solúveis) foram extraídos a partir de 2 g de farinha de arroz com 10 mL de EtOH 80% e os extratos centrifugados a 7000 x g por 10 minutos. O sobrenadante foi recolhido em balão de 25 mL e o resíduo submetido a mais duas re-extrações, com uma de 10 mL e outra de 5 mL, utilizando EtOH 80%. Os sobrenadantes foram combinados e o volume completado para 25 mL com EtOH 80%.

A extração foi realizada em triplicata genuína e os extratos armazenados em congelador à -4°C, em frasco hermético até o momento da análise, que ocorreu em até duas semanas após a extração.

4.5.3.2. Extração de compostos fenólicos insolúveis

Os compostos fenólicos insolúveis foram extraídos de acordo com metodologia descrita por MIRA et al., 2008 e 2009.

O resíduo obtido após extração dos fenólicos solúveis foi desengordurado com 10 mL de hexano e centrifugado a 7.000 x g por 10 minutos para remoção de interferentes de origem lipídica. O sobrenadante foi descartado e o resíduo submetido à hidrólise alcalina em temperatura ambiente por 4 horas, em frasco tampado, com 60 mL de NaOH 4M, sob atmosfera modificada com N₂ para prevenir possível oxidação dos compostos.

Em seguida, a mistura foi resfriada em banho de gelo e acidificada com HCl até pH próximo a 1,5 e centrifugada a 10.000 x g por 30 minutos. O resíduo foi descartado e o sobrenadante recolhido para extração com acetato de etila. Foram realizadas cinco extrações com 30 mL cada de acetato de etila em funil de separação, sendo a fração orgânica recolhida e evaporada em evaporador rotatório até secura. O resíduo foi ressuspensão em balão de 10 mL com EtOH 80% e armazenado em congelador à 4°C em frasco hermético, até o momento da análise, que ocorreu em até duas semanas após extração. Um esquema da extração dos compostos fenólicos solúveis e insolúveis pode ser observado na Figura 13.

Figura 13 - Fluxograma da extração de compostos fenólicos solúveis (livres, conjugados) e fenólicos insolúveis (ligados).

4.5.3.3. Quantificação dos compostos fenólicos

Os compostos fenólicos totais de todos os extratos de arroz foram quantificados pela reação com o reagente Folin-Ciocalteau, de acordo com o método descrito por Singleton, Orthofer e Lammela-Ravenson (1999), com pequena modificação, onde a neutralizando da solução foi feita com NaOH 0,5M ao invés de Na₂CO₃.

Diluições apropriadas dos extratos de arroz foram adicionadas de reagente de Folin-Ciocalteau e alcalinizadas com NaOH 0,5M. O produto da reação foi incubado em temperatura ambiente e em local escuro por duas horas. Após a reação completa, foi medida a absorbância em espectrofotômetro a 760 nm contra um branco de reagentes. O teor de fenólicos foi calculado utilizando curva padrão de ácido ferúlico (Sigma Aldrich, St. Louis, MO), com concentrações variando entre 12,5 e 75 mg/L em triplicata, que está apresentada na Figura 14. Os resultados foram expressos em mg equivalentes de ácido ferúlico/kg arroz em base seca.

Figura 14 - Curva de calibração do ácido ferúlico (µg/mL) para quantificação de compostos fenólicos, com pontos em triplicata.

4.5.4. Avaliação da atividade antioxidante

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

A reação foi feita em microplaca transparente de poliestireno de fundo chato, composta por 96 poços e capacidade de 300 µL por poço. Alíquotas de 50 µL do extrato de arroz foram pipetadas em cada cavidade e, imediatamente antes da primeira leitura de absorbância no leitor de placas (Synergy HT, Bio Tek Instruments, Inc., USA, Figura 15), adicionou-se 150 µL de solução metanólica de DPPH[•] (Sigma Aldrich, St. Louis, MO) $7 \times 10^{-5} \text{M}$. Para o controle da reação, utilizou-se 50 µL de MeOH 80% ao invés da amostra. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

A cinética da reação foi monitorada medindo-se o decréscimo da absorbância em 517 nm a cada 10 minutos, até a absorbância permanecer constante. A partir dos valores de absorbância nos tempos de 0 e 10 minutos, foram determinados os percentuais de DPPH[•] remanescentes (% DPPH[•]_{REM}), conforme a equação:

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

onde $\text{Abs}_{\text{T=t}}$ é a média das absorbâncias da triplicata das amostras após 10 minutos de reação e $\text{Abs}_{\text{controle}}$ é a média das absorbâncias do controle.

A atividade antioxidante foi calculada por regressão linear a partir da curva de calibração determinada por regressão linear com concentrações variando de 0 a 100 µM, sendo cada ponto medido em triplicata (Figura 16). Cada ponto foi realizado em triplicata. Os resultados foram expressos em equivalentes de Trolox

(ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico, Sigma Aldrich, St. Louis, MO) por grama de arroz em base seca.

Figura 15 – Leitor de microplaca Synergy HT, BioTek Instruments, Inc., USA.

Figura 16 - Curva de calibração do Trolox (µM) para DPPH', com pontos em triplicata.

4.5.4.2. Método ORAC (*Oxygen radical absorbance capacity*)

A análise pelo método ORAC foi baseada no estudo realizado por Glazer (1990) e adaptado por Cao e Prior (1999). Alíquotas de 25 µL de extratos de arroz adequadamente diluídos foram pipetadas em uma microplaca preta de fundo chato de poliestireno transparente, composta de 96 poços com capacidade de 300 µL por poço. As amostras foram homogeneizadas com 150 µL de fluoresceína (Sigma Aldrich, St. Louis, MO) 40×10^{-9} M e após 30 minutos, foi adicionado 25 µL de AAPH (Sigma Aldrich, St. Louis, MO) 0,15 M à reação. A placa foi previamente termostatzada antes do início das reações na temperatura de 37°C e o pH mantido em 7,4 pelo emprego de tampão fosfato, com o intuito de simular condições fisiológicas.

A reação dos radicais livres com a fluoresceína e a perda da fluorescência foi monitorada a cada minuto durante 1 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, BioTek Instruments, Inc., USA).

A atividade antioxidante foi calculada com base na área entre a curva de decaimento do branco e da amostra, denominada Net AUC, em relação a uma curva padrão de Trolox na faixa de concentração de 0 a 100 µM. O resultado foi expresso em µmol de equivalentes de Trolox por grama de arroz em base seca. Este método que permite combinar tanto a porcentagem da perda da fluorescência como o tempo necessário para o sequestro total do radical livre pelo antioxidante, conforme Figura 17 e 18.

Figura 17 - Ilustração da determinação de atividade antioxidante expressa como a área entre as curvas do decréscimo da fluorescência (AUC).

Figura 18 - Curva de calibração do Trolox para ORAC, com pontos em triplicata.

4.6. Análise estatística

Todos os dados foram tratados estatisticamente com o auxílio do programa STATISTICA 7.0, adotando-se nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

Todos os dados analisados neste trabalho (composição química, teores de compostos fenólicos e atividade antioxidante) foram testados quanto à distribuição normal (teste de Shapiro-Wilk) e homogeneidade das variâncias (testes de Levene e Brown-Forsythe).

Para avaliação da influência das regiões de plantio sobre os compostos fenólicos nas frações solúvel e insolúvel, foi aplicado o teste Two-way ANOVA (Análise de Variância), seguido do teste Tukey para comparação de médias quando os dados apresentavam distribuição normal e homogeneidade de variância.

O efeito da parboilização na composição química e nos compostos fenólicos e atividade antioxidante foi avaliado empregando o teste *t*-Student para amostras dependentes.

No conjunto de dados em que não se observou distribuição normal e, principalmente, homogeneidade das variâncias, foram adotados testes estatísticos não paramétricos. Para a comparação de dois grupos independentes foi utilizado o teste de Mann-Whitney e para mais de dois grupos utilizou-se o teste de Kruskal-Wallis.

O coeficiente de correlação entre os compostos fenólicos totais, solúveis e insolúveis, e a atividade antioxidante foi determinado pelo teste de Pearson. Neste teste são avaliados os parâmetros de intensidade (0 a 1, sendo 1 indicativo de correlação máxima) e natureza (diretamente ou inversamente proporcional) da correlação. No conjunto de dados em que não se observou distribuição normal e, principalmente, homogeneidade das variâncias, foram adotados testes estatísticos não paramétricos, neste caso, também foi utilizado o teste de Spearman.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Composição química do arroz parboilizado integral

Nove amostras de arroz integral e arroz parboilizado integral foram selecionadas dentre as cultivares estudadas (SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109), onde 3 amostras foram provenientes da safra de 2007/2008 (sendo 1 amostra de cada cultivar) e 6 da safra de 2008/2009 (sendo 2 amostras de cada cultivar). Foram analisados os teores de umidade, resíduo mineral, lipídeos, proteínas, fibras e carboidratos, este último calculado por diferença, para comparação com dados de literatura.

O arroz integral e o arroz parboilizado integral não apresentaram diferenças significativas quanto aos teores de resíduo mineral, lipídeos e carboidratos, exceto as proteínas e a fibra alimentar, tanto na fração solúvel quanto na insolúvel. Os valores encontrados estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Teores de umidade, cinzas, proteínas, lipídeos, carboidratos e fibra alimentar, tanto nas frações solúvel e insolúvel, de arroz integral e arroz parboilizado integral.

Composição	Arroz integral (%)	Arroz parboilizado integral (%)
Resíduo mineral	$1,5 \pm 0,1^a$	$1,4 \pm 0,1^a$
Variação	1,3-1,6	1,2-1,4
Proteínas (Nx5,75)	$8,6 \pm 0,5^a$	$8,7 \pm 0,6^b$
Variação	7,6-9,3	7,7-9,3
Lipídeos	$2,8 \pm 0,2^a$	$2,8 \pm 0,1^a$
Variação	2,6-3,1	2,7-3,1
Carboidratos Disponíveis	$80,6 \pm 1,3^a$	$80,1 \pm 1,1^a$
Variação	79,2-82,6	78,1-81,4
Fibra Alimentar	$4,1 \pm 0,6^a$	$4,5 \pm 0,7^a$
Variação	3,1-4,8	4,0-5,6
Fibra Solúvel	$0,7 \pm 0,3^a$	$0,5 \pm 0,3^a$
Variação	0,2-1,1	0,2-0,9
Fibra Insolúvel	$2,9 \pm 0,3^a$	$3,5 \pm 0,4^b$
Variação	2,1-3,2	2,8-4,1

*Resultados expressos como média $\pm$ desvio padrão; letras diferentes na mesma linha indicam diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) pelo teste t-Student para amostras dependentes; n=9; resultados expressos em base seca.

Nenhuma das amostras de arroz, integral ou parboilizado integral, apresentou teor de umidade acima de 13%. O teor de umidade limite estabelecido

pela legislação brasileira vigente é de 14%, que assegura estocagem segura contra desenvolvimento de insetos e crescimento de microrganismos (BRASIL, 2009).

O arroz integral e o arroz parboilizado integral apresentaram teores médios de resíduo mineral total estatisticamente semelhantes, 1,5% e 1,4%, respectivamente, indicando que a parboilização não ocasionou perda significativa de minerais, como observado por Heinemann et al. (2005) e Doesthale et al. (1979).

Alguns minerais presentes no pericarpo do grão podem migrar durante a fase de encharcamento para o endosperma amiláceo resultando em enriquecimento do grão após a parboilização. Porém, outros autores sugerem que parte dos minerais mais solúveis, como Zn e Mn, seja solubilizada e difundida para a água usada no encharcamento, especialmente quando são empregados tempos longos. É possível que tenha ocorrido uma retenção não uniforme de minerais no arroz parboilizado, possivelmente devido à maior ou menor migração e fixação destes em função de variáveis do processo hidrotérmico. (JULIANO, 1993; HEINEMANN et al., 2005; DAVID et al., 2003; DENARDIN et al., 2004)

O reduzido teor de minerais totais e a sua variação entre as amostras não permitiu verificar variação no teor total de minerais antes e após a parboilização, sendo necessário analisar individualmente cada microelemento para avaliar a efetiva taxa de migração.

O teor de lipídios também não variou com a parboilização e os teores médios foram de 2,8% no arroz integral e no parboilizado integral. Tabelas de composição de alimentos descrevem variações de 1,9 a 2,9% de lipídios para arroz integral, valores estes comparáveis aos obtidos neste estudo (UNICAMP, 2006; USDA, 2006; USP, 2008). Heinemann et al. (2005) também não encontraram diferenças entre o teor de lipídios após a parboilização.

A fração fibra do arroz é composta aproximadamente por 2/3 de fibra insolúvel e 1/3 de fibra solúvel e foi observado que a parboilização não alterou estatisticamente os teores de fibra solúvel, sendo encontrado teor médio de 0,7% no arroz integral e 0,5% no arroz parboilizado integral.

Aventou-se a hipótese de que no arroz parboilizado possa ter havido solubilização parcial da fibra solúvel na água de encharcamento.

Outra explicação para a redução da fibra solúvel no arroz parboilizado seria a insolubilização de uma parte das fibras solúveis, uma vez que a quantidade de fibra insolúvel aumentou após o tratamento térmico, passando de 2,9 para 3,5%.

Estes dados devem ser confirmados com a análise de um maior número de amostras.

Storck, Silva e Comarella (2005) analisaram a composição química de 9 amostras de arroz arroz polido e parboilizado polido, sendo 8 cultivares pertencentes a subespécie *indica* e 1 *japônica*. Entre o arroz polido e parboilizado polido, os autores observaram teores mais elevados de fibra no arroz submetido ao processamento, sugerindo a formação de amido resistente durante a parboilização. Esta explicação pode ser atribuída ao aumento no teor de fibra insolúvel encontrado no presente trabalho.

O teor protéico médio foi de 8,6% e 8,7% no arroz integral e no arroz parboilizado integral, respectivamente, sendo que essa diferença não deve representar importância nutricional.

Durante o processo de descascamento do arroz integral, o embrião frequentemente é perdido, passando a fazer parte do farelo, o que resulta em pequena redução do teor protéico uma vez que o embrião é rico em proteína. Já com a parboilização, o embrião tende a aderir ao grão devido à gelatinização do amido que também pode fixar outras estruturas. Assim, o embrião não seria perdido durante o descascamento, e que poderia explicar a diferença encontrada entre o teor de proteína no arroz integral antes e após o processamento térmico.

Storck, Silva e Comarella (2005) também encontraram teor de proteínas mais elevado no arroz parboilizado polido, em relação ao arroz polido não parboilizado. Como a parboilização é aplicada ainda no arroz em casca, o embrião pode aderir ao grão e dificultar a remoção parcial ou total durante o processo de polimento.

Existe divergência na literatura quanto ao fator de conversão do nitrogênio em proteína utilizado, que varia de 5,26 até 6,25. Em outros casos, os autores não mencionam o fator, de modo que a comparação entre os teores proteicos com a literatura fica dificultada (FUJIHARA et al., 2008; MARIOTTI; TOMÉ; MIRAND, 2008; GREENFIELD; SOUTHGATE, 2003).

A FAO/WHO, em 1973, preconizou o fator 5,95, porém, há muitos anos se sabe que as proteínas de origem vegetal possuem uma composição em aminoácidos diferente das proteínas de origem animal, tendo-se adotado no Brasil o fator de conversão de N para proteína de 5,75 para vegetais em geral. Estão

excluídos o milho e a soja cujo fator continua sendo 6,25, possivelmente por facilitar o comércio internacional dessas *commodities* (BRASIL, 2003).

A literatura disponibiliza dados com teores proteicos variando de 6 a 15%, aproximadamente. Esta variação extrema nos teores pode ser observada em algumas cultivares de arroz dentre a biodiversidade encontrada ao redor do mundo, além de possíveis influências edafo-climáticas (KENNEDY; BURLINGAME, 2003).

Derycke et al., (2005) analisaram seis cultivares de arroz integral e encontraram entre 6,3 a 9,5% de proteínas utilizando o fator de conversão de 5,95. Estas mesmas amostras quando parboilizadas mantiveram os mesmo teores. Foram submetidas ao processo de parboilização e não houve diferença significativa, uma vez que os teores protéicos apresentaram variação entre 6,6 e 9,6% após o processamento.

Em estudos anteriores realizados por Heinemann et al. (2005) no Laboratório de Análise de Alimentos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, foram analisadas 20 amostras de arroz da subespécie *indica*, dentre elas uma de arroz parboilizado integral. Foram encontrados teores médios de umidade de 12 a 13%, lipídeos de 2 a 3% e resíduo mineral de 1,10 a 1,29%, teores estes comparáveis ao descritos na Tabela 4. Os autores concluíram que não houve alteração significativa nos teores de macronutrientes do arroz integral submetido ao processo de parboilização, semelhantemente ao resultado encontrado neste estudo.

Já Sujatha, Ahmad e Bhat (2004) encontraram diferenças entre o arroz integral e parboilizado integral. Foram estudadas 48 amostras de arroz da subespécie *indica*, de duas diferentes cultivares provenientes da Índia e colhidas em três diferentes épocas do ano. Verificaram que a parboilização elevou os teores de proteína, lipídios, minerais e fibras no arroz integral, entretanto as condições de parboilização não foram descritas.

Em relação ao polimento do arroz, processo este que transforma o arroz integral em arroz polido, estudos apontaram significativa redução nos teores de cinzas e lipídeos. O polimento remove as camadas mais externas do pericarpo do grão, ricas em óleo, minerais, fibra, vitaminas e diversos compostos bioativos, reduzindo assim, os benefícios nutricionais proporcionado pelo consumo do arroz (STORCK; SILVA; COMARELLA, 2005; HEINEMANN et al., 2005).

Pode-se concluir que a composição química em macro nutrientes entre o arroz integral e o parboilizado integral é similar. Entretanto, a parboilização,

proporciona benefícios tecnológicos, aumentando a vida de prateleira do arroz. Já com relação aos micronutrientes, embora não tenham sido estudados neste trabalho, a literatura é unânime em afirmar que o arroz parboilizado integral possui maior teor de alguns micronutrientes, nutricionalmente importantes. Assim, a melhor opção nutricional é o consumo de arroz integral ou parboilizado integral.

5.2. Teores de compostos fenólicos

As 54 amostras de arroz integral pertencentes a três cultivares (SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109) produzidas em três regiões do Estado de Santa Catarina, por diferentes produtores, foram analisadas quanto aos teores de compostos fenólicos totais, solúveis e insolúveis sendo os resultados apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Os teores de compostos fenólicos totais (somatória das frações solúvel e insolúvel) variaram em função da cultivar e da safra e os teores se situaram entre 844 e 1839 mg equivalentes de ácido ferúlico por kg de arroz em base seca (mg eq. AF/kg) nas safras de 2007/2008 e 2008/2009. O valor médio geral das duas safras foi de 1357 ± 262 mg eq. AF/kg.

Estes teores são da mesma ordem de grandeza aos descritos em estudos anteriores realizados no Laboratório de Análise de Alimentos da FCF-USP, onde foram estudadas 25 amostras de arroz integral da subespécie *indica* provenientes dos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Naqueles estudos os teores variaram de 749 a 1349 mg eq. de AF/kg e um teor médio de 1050 mg eq. de AF/kg de arroz (MIRA et al., 2008 e 2009; MASSARETTO, 2009).

Assim, a partir da análise das amostras descritas anteriormente e das amostras analisadas neste trabalho (total de 79 amostras de arroz) da subespécie *indica* cultivadas no Brasil em sistema irrigado, parece lícito afirmar que o teor médio de compostos fenólicos totais situa na ordem de 1300 mg eq. de AF/kg de arroz.

Adom e Liu (2002) analisaram uma única amostra de arroz não pigmentado e encontraram teor médio de fenólicos totais de 946 mg eq. AF/kg, valor inferior ao encontrado neste trabalho. Não foi citada a subespécie e nem a cultivar estudada.

Tabela 5 - Teores de compostos fenólicos totais, solúveis e insolúveis em arroz integral das cultivares SCS 114 Andosan, Epagri 109 e SCSBRS Tio Taka, de diferentes regiões de cultivo da safra de 2007/2008.

Diferentes regiões de cultivo da safra de 2007/2008.				
Região de cultivo	Cultivares	Total	Solúvel	Insolúvel
		mg equivalentes	de ácido ferúlico/kg base seca*	
Região Sul	SCS 114 Andosan	1361	656	706
		1446	763	683
		1039	515	524
	SCSBRS Tio Taka	1096	565	531
		1420	687	733
		1090	624	467
	Epagri 109	1294	609	685
		1134	648	486
		1254	696	557
Alto Vale do Itajaí	SCS 114 Andosan	893	448	445
		844	428	416
		864	486	378
	SCSBRS Tio Taka	961	516	445
		1170	624	546
		1054	574	480
	Epagri 109	893	592	301
		1151	720	431
		1213	684	529
Litoral Norte	SCS 114 Andosan	1140	709	431
		1074	656	418
		1084	590	494
	SCSBRS Tio Taka	1338	771	568
		1354	788	567
		1342	780	562
	Epagri 109	1211	625	585
		1231	697	534
		1151	606	545
Média**		1152±170	632±98	520±102

*Média de análises em triplicata.

**Resultados expressos como média ± desvio padrão; n=27.

Analisando cada safra individualmente, o teor médio de fenólicos totais na safra 07/08 foi de 1152±170 mg eq. de AF/kg de arroz (Tabela 5), enquanto que na safra 08/09 observou-se uma média superior de 1557±161 mg eq. de AF/kg de arroz (Tabela 6).

Tabela 6 - Teores de compostos fenólicos totais, solúveis e insolúveis em arroz integral das cultivares SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109, de diferentes regiões de cultivo da safra de 2008/2009.

Região de cultivo	Cultivares	Total	Solúvel	Insolúvel
		mg equivalentes de ácido ferúlico/kg base seca*		
Região Sul	SCS 114 Andosan	1350	756	593
		1444	814	630
		1563	792	771
	SCSBRS Tio Taka	1516	815	701
		1686	921	765
		1044	554	490
	Epagri 109	1625	827	798
		1817	966	851
		1839	966	872
	Alto Vale do Itajaí	1708	943	765
		1584	744	840
		1569	834	736
		1536	715	821
		1573	815	758
		1539	829	710
		1520	855	665
		1448	826	623
		1492	813	678
Litoral Norte	SCS 114 Andosan	1525	837	688
		1573	867	706
		1507	785	722
	SCSBRS Tio Taka	1475	765	710
		1423	736	687
		1498	805	693
	Epagri 109	1614	889	725
		1733	883	851
		1827	979	848
	Média**	1557±161	827±90	729±89

*Média de análises em triplicata.

**Resultados expressos como média ± desvio padrão; n=27.

Em relação aos compostos fenólicos solúveis e insolúveis, analisando simultaneamente as duas safras, o teor médio encontrado foi de 729±135 e 625±142 mg eq. AF/kg, respectivamente, com uma pequena predominância dos compostos solúveis.

Na safra de 2007/2008, os teores de compostos fenólicos solúveis e insolúveis apresentaram teores médios de 632 ± 98 e 520 ± 102 mg eq. AF/kg arroz em base seca, respectivamente, enquanto em 2008/2009, os teores médios foram de 827 ± 90 e 729 ± 89 mg eq. AF/kg nas frações solúvel e insolúvel, respectivamente, salientando que a relação entre solúveis:insolúveis se manteve praticamente constante.

Mira et al. (2008 e 2009) evidenciaram que a fração solúvel pode variar consideravelmente, de 250 a 902 mg eq. AF/kg ao estudar 19 amostras de arroz integral das subespécies *indica* e *japônica*, provenientes da região Sul do Brasil. Quanto aos fenólicos solúveis, o teor médio foi de 625 mg eq. AF/kg arroz, valor este muito semelhante ao observado neste estudo, possivelmente devido ao mesmo local de origem de algumas cultivares e mesma subespécie (*indica*) estudada.

Dados da literatura mostram que a fração solúvel pode variar consideravelmente. Vichapong et al. (2010) analisaram quatro cultivares de arroz integral da subespécie *indica*, cultivadas na Tailândia e colhidas em 2007. Os resultados encontrados variaram de 123 a 369 mg eq. AF/kg na fração solúvel, valores estes inferiores aos encontrados no presente estudo.

Em um experimento de triagem de 320 genótipos de arroz integral, agrupados de acordo com a cor do pericarpo, Goffman & Bergman (2002) analisaram os teores de fenólicos solúveis. Linhagens de coloração marrom apresentaram teor médio de fenólicos solúveis de 690 mg eq. AF/kg, enquanto que nas linhagens de pericarpo mais claro foram encontrados teores variando de 230 a 620 mg eq. AF/kg.

A ampla variação nos teores de compostos fenólicos solúveis e totais encontrados na literatura pode ser atribuída ao menos parcialmente ao método de extração aplicado. Diferentes tipos de solventes, tempo, temperatura e relação solvente:amostra podem alterar significativamente a eficiência da extração. A presença e concentração de polifenóis é influenciada também por fatores genéticos e ambientais, o que pode contribuir com a sua flutuação. Outro fator que pode resultar em diferentes teores de compostos fenólicos totais é o fato de que muitos pesquisadores extraem apenas a fração solúvel, referindo-se, porém, de forma equivocada, a fenólicos totais (WU et al., 2004; LIYANA-PATHIRANA; SHAHIDI, 2005; NAM et al., 2005; SU et al., 2007).

As frações, solúvel e insolúvel, correspondem a 55% e 45% dos compostos fenólicos totais do arroz integral, respectivamente; ao contrário de frutas e hortaliças, o arroz possui uma elevada concentração de compostos fenólicos na forma insolúvel, representados por ácidos fenólicos ligados aos resíduos de açúcares da parede celular e a fenólicos não extraídos em meio hidroalcoólico, como flavonóides, cumarinas, estilbenos e taninos (NACZK; SHAHIDI, 2004).

A partir deste estudo e de dados encontrados na literatura conclui-se que a fração insolúvel do arroz pode contribuir com até 50% no total de compostos fenólicos indicando que esta fração representa uma parte importante dos compostos bioativos no arroz. Este fato estimula pesquisas de caracterização química individual das substâncias que compõem esta fração e de avaliação de sua eventual atividade biológica.

5.3. Efeito da região de plantio nos teores de compostos fenólicos

O delineamento de coleta das amostras incluiu um estudo do efeito da região de plantio para avaliar a influência de condições edafo-climáticas nos teores destes compostos.

Na Figura 19 estão apresentados os teores médios de fenólicos totais das safras de 2007/2008 e 2008/2009, divididos por região de plantio: Região Sul, Alto Vale do Itajaí e Litoral Norte.

Entre as regiões de plantio na safra de 07/08, o teor médio encontrado na região do Alto Vale do Itajaí foi semelhante ao encontrado nas demais regiões, porém, entre a Região Sul e o Litoral Norte houve diferença significativa. Os teores médios da Região Sul e Litoral Norte foram de 1237 e 1214 mg eq. AF/kg, respectivamente, enquanto no Alto Vale do Itajaí o teor médio foi de 1005 mg eq. AF/kg.

Na safra de 08/09 os valores médios de fenólicos foram significativamente maiores se comparados à safra anterior, porém não houve diferença entre as regiões estudadas. Os teores médios das regiões Região Sul, Alto Vale do Itajaí e Litoral Norte foram 1543, 1552 e 1575 mg eq. AF/kg arroz, respectivamente.

Foram analisadas também as frações, solúvel e insolúvel, com o intuito de verificar se as frações mantêm a proporção entre elas, independente da concentração de fenólicos totais

Figura 19 - Teores de compostos fenólicos totais segundo região de plantio e safra.
 *Barras de variação representam o desvio padrão das amostras; letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) pelo teste ANOVA seguida de Tukey; $n=27$.

Em 2007/2008, os menores teores de fenólicos solúveis foram encontrados nas amostras da região do Alto Vale do Itajaí, cujo teor médio de 563 mg eq. AF/kg diferiu do observado para o Litoral Norte (691 mg eq. AF/kg). A Região Sul apresentou variação de 515 a 763 mg eq. AF/kg, mas não se mostrou estatisticamente diferente das outras regiões (Figura 20). Não foi observada diferença entre as regiões de plantio em relação aos teores de fenólicos na fração solúvel da safra de 2008/2009, embora seus teores foram significativamente maiores que os da safra anterior.

Com relação aos fenólicos insolúveis, a região do Alto Vale do Itajaí apresentou novamente os menores teores, sendo o teor médio (441 mg eq. AF/kg), estatisticamente diferente do teor médio da Região Sul (597 mg eq. AF/kg). Já o Litoral Norte não demonstrou diferença entre as demais regiões, apresentando variação entre 418 e 585 mg eq. AF/kg, como mostra a Figura 21. Como esperado, os teores de compostos fenólicos da fração solúvel da safra de 2008/2009 não diferiram em função das regiões de plantio, mas foram significativamente maiores em relação à safra anterior.

Figura 20 – Teores de compostos fenólicos solúveis, conforme região de plantio.

*Barras de variação representam o desvio padrão das amostras; letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) pelo teste ANOVA seguida de Tukey; $n=27$.

Figura 21 - Teores de compostos fenólicos insolúveis segundo região de plantio.

*Barras de variação representam o desvio padrão das amostras; letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) pelo teste ANOVA seguida de Tukey; $n=27$.

Os dados foram analisados verificando as proporções de fenólicos solúveis:insolúveis e estas relacionadas com os teores de compostos fenólicos totais de cada região, conforme Tabela 7. A proporção entre fenólicos solúveis e insolúveis nas três regiões e nas duas safras variou de 52:48 a 57:43.

Tabela 7 - Teores de compostos fenólicos totais, solúveis e insolúveis em arroz integral e suas respectivas proporções em cada região de cultivo (Região Sul, Alto Vale do Itajaí e Litoral Norte) da safra de 2007/2008 e 2008/2009.

Safr	Fenólicos	Solúvel		Insolúvel		Total	
		mg eq. AF/kg*	%	mg eq. AF/kg*	%	mg eq. AF/kg*	%
2007 / 2008	Litoral Sul (n=9)	640	52	597	48	1237	100
	Alto Vale do Itajaí (n=9)	563	56	441	44	1005	100
	Litoral Norte (n=9)	691	57	523	43	1214	100
2008 / 2009	Litoral Sul (n=9)	824	53	719	47	1543	100
	Alto Vale do Itajaí (n=9)	819	53	733	47	1552	100
	Litoral Norte (n=9)	838	53	734	47	1575	100

*Média dos teores de fenólicos solúveis e insolúveis por região de cultivo.

A relação entre fenólicos solúveis:insolúveis manteve-se constante também nas outras regiões, indicando que talvez a proporção entre os diferentes tipos de compostos fenólicos seja governada geneticamente. Em média, os compostos fenólicos solúveis representam mais da metade (55%) dos fenólicos totais, enquanto que os insolúveis representam 45%. Estudos realizados em nosso laboratório e já publicados por Mira et al. (2008 e 2009) e Massaretto (2009) indicam proporções similares entre as frações de fenólicos com as observadas neste trabalho. A relação média foi de 60:40 entre solúveis:insolúveis em amostras de arroz integral da subespécie *indica*.

Assim, pode-se dizer que as regiões não apresentaram diferenças quanto à proporção de compostos fenólicos das frações solúvel e insolúvel, independentemente do teor médio de fenólicos.

Butsat & Siriamornpun (2010) analisaram compostos bioativos de uma cultivar de arroz plantada em três regiões distintas da Tailândia, onde cada local

apresentou condições de solo, drenagem e características químicas e físicas diferentes. Os teores de compostos fenólicos variaram de acordo com a localidade de plantio, sugerindo que pode existir influência da região de cultivo nos compostos bioativos. Porém, o estudo contemplou somente uma safra, o que não permite tirar conclusões definitivas.

Alguns estudos descrevem que, diversos fatores podem estar relacionados com as variações na concentração de compostos bioativos, como diferenças genéticas entre as cultivares e subespécies, regiões e safras, bem como condições do solo (BERGMAN; XU, 2003, HEINEMANN et al., 2005).

Uma pesquisa realizada por Aboubacar et al. (2006) nos Estados Unidos com 27 diferentes cultivares de arroz mostrou que a relação amilose:amilopectina também pode variar dependendo do local de cultivo. As amostras foram cultivadas no ano de 2000, em três diferentes regiões do país escolhidas com base nas variações de temperatura. O trabalho descreve que, além dos fenólicos, outros componentes do arroz também podem ser afetados pelo local de cultivo, porém entendemos que a confirmação depende da análise de outras safras.

Com o intuito de averiguar se as variações climáticas das regiões de plantio exerceram influência nos teores de fenólicos do arroz, foi realizada uma análise de temperatura média e precipitação dos locais de cultivo. Na Tabela 8 estão relacionados os dados climáticos referentes ao período de plantio das três regiões de cultivo estudadas.

A temperatura média não variou nem entre as regiões de plantio, nem mesmo entre os anos estudados. A média é de 21°C, sendo a mínima de 16°C e a máxima de 27°C em todas as regiões. Porém houve diferença na precipitação pluvial entre os dois anos estudados sendo observado maiores valores no ano de 2009. A região do Litoral Norte apresentou valor médio superior às demais regiões em 2008 e 2009.

Quanto aos compostos fenólicos, os teores foram maiores na safra de 2008/2009, em relação à anterior, como visto anteriormente.

Pode-se dizer que os compostos fenólicos são influenciados pela precipitação pluvial (Figura 22). Em temperaturas mais baixas e alta precipitação pluvial foram encontrados maiores teores de fenólicos. Isso pode significar que os compostos fenólicos, por serem estruturas pertencentes ao sistema de defesa da

planta, sejam produzidos em maior quantidade quando submetidos a condições climáticas atípicas, como forma de sobrevivência e resistência da planta.

Tabela 8 – Temperatura média, mínima e máxima e precipitação pluvial média das três regiões de cultivo (Região Sul, Alto Vale do Itajaí e Litoral Norte) dos meses referentes ao cultivo do arroz, nas safras de 2007/2008 e 2008/2009.

Dados	Região Sul (setembro-abril)		Alto Vale do Itajaí (setembro-abril)		Litoral Norte (agosto-março)	
	2007/2008	2008/2009	2007/2008	2008/2009	2007/2008	2008/2009
Temperatura média (°C)	22	21	20	20	22	22
Temperatura mínima média (°C)	17	17	15	15	18	17
Temperatura máxima média (°C)	27	28	27	27	27	27
Precipitação pluvial média (mm)	157	185	160	174	254	365
Compostos Fenólicos Totais (mg eq. AF/kg)	1237	1543	1005	1552	1214	1575

*Fonte: Epagri/Ciram; dados base desta tabela se encontram no Anexo B.

Figura 22 – Representação tridimensional: influência da precipitação pluvial e da temperatura nos teores de compostos fenólicos totais do arroz.

5.4. Características da cultivar nos teores de compostos fenólicos

Foi avaliada a existência de diferenças entre as cultivares de arroz em relação aos teores de compostos fenólicos, independente da região de plantio. Foram estudados os compostos fenólicos totais e as frações, solúvel e insolúvel das safras de 2007/2008 e 2008/2009.

A análise das 9 amostras de cada uma das três cultivares SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109 cultivadas na safra de 07/08 apresentou variação entre 844 e 1446 mg eq. AF/kg, mas não foi observada diferença estatística nos teores médios de cada cultivar, como mostra a Figura 23. Em 08/09 também não foram observadas diferenças significativas entre as cultivares, apesar dos teores de fenólicos serem superiores aos do ano anterior.

Figura 23 - Teores de compostos fenólicos totais para cada uma das cultivares de arroz nas safras de 2007/2008 e 2008/2009.

*Barras de variação representam o desvio padrão das amostras; letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) pelo teste ANOVA seguida de Tukey; $n=27$.

Os teores de fenólicos solúveis variaram de 428 a 788 mg eq. AF/kg na primeira safra (2007/2008). Na segunda safra (2008/2009) observou-se variação de 554 a 979 mg eq. AF/kg, significativamente superior à anterior. Porém não foi encontrada diferença entre as cultivares nas duas safras, como pode ser observado

na Figura 24, que apresenta os teores médios de fenólicos solúveis das cultivares estudadas.

Em relação aos fenólicos insolúveis, também não foi observada diferença estatística entre as cultivares (Figura 25). A variação encontrada foi de 301 a 733 mg eq. AF/kg em 2008 e 490 a 872 mg eq. AF/kg em 08/09, sendo significativamente maior nesta última safra.

Figura 24 - Teores de compostos fenólicos solúveis para cada uma das cultivares de arroz nas safras de 2007/2008 e 2008/2009.

*Barras de variação representam o desvio padrão das amostras; letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) pelo teste ANOVA seguida de Tukey; $n=27$.

Assim, como era de se esperar, não foram encontradas diferenças significativas nos teores de fenólicos solúveis e insolúveis dentre as cultivares SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109, de modo que os fenólicos totais também permaneceram constantes. Entretanto, foi encontrada diferença entre as safras, sendo que os teores de fenólicos em todas as cultivares foram superiores em 2008/2009.

Avaliou-se também a proporção entre os teores médios de fenólicos das frações solúvel e insolúvel em cada cultivar, como pode ser observado na Tabela 9. Nas três cultivares estudadas, a proporção entre fenólicos solúveis e insolúveis foi semelhante, correspondendo em média a 55% e 45%, respectivamente, embora os

teores absolutos de fenólicos tenham sido significativamente diferentes entre as duas safras.

Figura 25 - Teores de compostos fenólicos insolúveis para cada uma das cultivares de arroz nas safras de 2007/2008 e 2008/2009.

*Barras de variação representam o desvio padrão das amostras; letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) pelo teste ANOVA seguida de Tukey; $n=27$.

Tabela 9 - Teores de compostos fenólicos totais, solúveis e insolúveis em arroz integral e suas respectivas proporções em cada cultivar (SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109) nas safras de 2007/2008 e 2008/2009.

Safra	Fenólicos	Solúvel		Insolúvel		Total	
		mg eq. AF/kg*	%	mg eq. AF/kg*	%	mg eq. AF/kg*	%
2007 / 2008	SCS 114 Andosan (n=9)	583	54	499	46	1083	100
	SCSBRS Tio Taka (n=9)	659	55	544	45	1203	100
	Epagri 109 (n=9)	653	56	517	44	1170	100
2008 / 2009	SCS 114 Andosan (n=9)	819	53	717	47	1536	100
	SCSBRS Tio Taka (n=9)	773	52	704	48	1477	100
	Epagri 109 (n=9)	889	54	768	46	1657	100

*Média das frações por cultivar.

A semelhança, tanto na proporção, pode ser atribuída a características genéticas semelhantes entre as cultivares, que são oriundas de materiais selecionados e melhorados geneticamente nos Institutos Agrônômicos do Sul do Brasil e recomendados para o plantio.

5.5. Efeito da região de plantio x cultivar nos teores de compostos fenólicos

Na safra de 2007/2008, quando avaliadas as cultivares (SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109) em relação a cada região de plantio (Região Sul, Alto vale do Itajaí e Litoral Norte), apenas na região do Litoral Norte foram observados teores significativamente maiores de fenólicos. Quando analisadas as regiões de plantio em relação a cada cultivar, a SCS 114 Andosan foi a única cultivar a apresentar diferença significativa entre as regiões Sul e Alto Vale do Itajaí (Tabela 10 e 11).

Entretanto, o desvio padrão observado em todos os dados das tabelas de 10 a 13 não foi homogêneo, resultando nas diferenças estatísticas encontradas em alguns parâmetros.

Na safra de 2008/2009, não se observou a mesma distribuição entre as cultivares e as regiões de plantio, porém em geral, todos os teores de compostos fenólicos foram superiores em relação à safra anterior (Tabela 12 e 13).

Tabela 10: Teores de compostos fenólicos totais do arroz integral das cultivares SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109, conforme região de plantio e colhidos na safra de 2007/2008.

Cultivar	Região Sul	Alto Vale do Itajaí	Litoral Norte
		mg eq. AF/kg	
SCS 114 Andosan	1282,3±214,6 ^a	866,8±24,7 ^a	1099,2±35,9 ^a
SCSBRS Tio Taka	1202,0±188,7 ^a	1061,5±104,8 ^a	1344,9±8,3 ^c
Epagri 109	1227,3±82,9 ^a	1085,5±169,9 ^a	1197,6±41,6 ^b

*Resultados expressos como média ± desvio padrão; n=27; letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatisticamente significativas (p<0,05) pelo teste ANOVA seguida de Tukey.

Tabela 11: Teores de compostos fenólicos totais do arroz integral provenientes das regiões Sul, Alto Vale do Itajaí e Litoral Norte, cultivados na safra de 2007/2008, conforme cultivares.

Região de plantio	SCS 114 Andosan	SCSBRS Tio Taka	Epagri 109
	mg eq. AF/kg		
Região Sul	1282,3±214,6 ^a	1202,0±188,7 ^a	1227,3±82,9 ^a
Alto Vale do Itajaí	866,8±24,7 ^b	1061,5±104,8 ^a	1085,5±169,9 ^a
Litoral Norte	1099,2±35,9 ^{a,b}	1344,9±8,3 ^a	1197,6±41,6 ^a

*Resultados expressos como média ± desvio padrão; n=27; letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatisticamente significativas (p<0,05) pelo teste ANOVA seguida de Tukey.

Tabela 12: Teores de compostos fenólicos totais do arroz integral das cultivares SCS 114 Andosan, SCSBRS Tio Taka e Epagri 109, conforme região de plantio e colhidos na safra de 2008/2009.

Cultivar	Região Sul	Alto Vale do Itajaí	Litoral Norte
	mg eq. AF/kg		
SCS 114 Andosan	1452,2±107,0 ^a	1620,2±76,1 ^a	1534,8±34,5 ^b
SCSBRS Tio Taka	1415,3±332,5 ^a	1549,1±20,4 ^{a,b}	1465,4±38,5 ^b
Epagri 109	1760,0±117,6 ^a	1486,6±36,1 ^b	1724,6±106,6 ^a

*Resultados expressos como média ± desvio padrão; n=27; letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatisticamente significativas (p<0,05) pelo teste ANOVA seguida de Tukey.

Tabela 13: Teores de compostos fenólicos totais do arroz integral provenientes das regiões Sul, Alto Vale do Itajaí e Litoral Norte, cultivados na safra de 2008/2009, conforme cultivares.

Região de plantio	SCS 114 Andosan	SCSBRS Tio Taka	Epagri 109
	mg eq. AF/kg		
Região Sul	1452,2±107,0 ^a	1415,3±332,5 ^a	1760,0±117,6 ^a
Alto Vale do Itajaí	1620,2±76,1 ^a	1549,1±20,4 ^a	1486,6±36,1 ^b
Litoral Norte	1534,8±34,5 ^b	1465,4±38,5 ^a	1724,6±106,6 ^a

*Resultados expressos como média ± desvio padrão; n=27; letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatisticamente significativas (p<0,05) pelo teste ANOVA seguida de Tukey.

Em relação à Figura 26, ressalta-se que a safra de 2008/2009 apresentou teores de fenólicos mais elevados em todas as cultivares estudadas quando

comparado à safra anterior. Mas as cultivares não apresentaram o mesmo comportamento em relação à região de plantio, o que sugere que fatores como as condições climáticas anuais influenciam os teores de fenólicos, independentemente da cultivar.

Figura 26 - Teores de compostos fenólicos totais com relação às regiões de plantio e cultivares nas safras de 2007/2008 e 2008/2009.

*Barras de erro representam o desvio padrão das amostras.

Ao investigar cada safra individualmente, observou-se que em 2007/2008 os compostos fenólicos foram influenciados principalmente pelas regiões de cultivo, como dito anteriormente, onde as regiões litorâneas se destacaram apresentando maior teor de fenólicos quando comparado à região do Alto Vale do Itajaí. Já as cultivares apresentaram comportamento semelhante em todas as regiões de cultivo, com exceção da cultivar SCS 114 Andosan, que apresentou menor teor de fenólicos dentre as demais na região do Alto Vale do Itajaí (Figura 27).

Na safra de 2008/2009, a cultivar Epagri 109 se destacou com elevado teor de fenólicos nas três regiões estudadas, se comparada às demais cultivares, conforme Figura 28. Já a cultivar SCSBRS Tio Taka apresentou os menores teores

de fenólicos, o que mostra que nesta safra as cultivares demonstraram maior influência no teor de fenólicos do que as regiões.

Safra 2007/2008

Figura 27 – Representação tridimensional: influência da cultivar e região de plantio nos teores de compostos fenólicos totais do arroz na safra de 2007/2008.

Safra 2008/2009

Figura 28 – Representação tridimensional: influência da cultivar e região de plantio nos teores de compostos fenólicos totais do arroz na safra de 2008/2009.

Portanto, foi possível observar que em cada safra as cultivares apresentaram comportamento diferente, possivelmente devido às condições climáticas e de solo, uma vez que estes compostos são metabólitos secundários intimamente associados à estratégias de defesa das plantas. Também se concluiu que a influência da região de plantio e safra foi maior nos teores de fenólicos do que o tipo de cultivar do arroz.

Hansen et al. (2004) estudaram a influência do genótipo e da safra nas características, composição química e nas propriedades funcionais do grão de centeio, em 19 cultivares provenientes da Dinamarca e cultivados em um único local durante 3 anos. Os resultados revelaram que em todos os parâmetros estudados houve influências tanto do genótipo quanto da safra, sendo esta última também observada neste trabalho.

Já outro trabalho realizado com arroz foi analisado o efeito ambiental e do genótipo em 12 amostras de arroz cultivadas na Índia, no período de três safras. As condições climáticas foram monitoradas durante todo o cultivo e observou-se que também houve influências climáticas e da própria cultivar nas características físicas e químicas do grão (KRISHNAN e RAO, 2005).

Desse modo, o presente estudo reforça que as influências edafo-climáticas podem ser de grande importância na produção de grãos de qualidade.

A análise de duas safras não permite que os dados sejam conclusivos, uma vez que o estudo deve ser confirmado com uma terceira safra. Não foi possível a análise de outra safra devido à falta de tempo hábil para a execução das análises propostas em função do período disponível para conclusão da pós-graduação. O presente estudo possibilitou que fossem observados indícios de influência, tanto de condições edafo-climáticas, quanto de cultivar nos teores de compostos fenólicos do arroz, porém são necessários mais estudos com outras safras.

5.6. Efeito da parboilização sobre os teores de fenólicos

O efeito da parboilização foi avaliado a partir da comparação dos teores de compostos fenólicos totais antes e após o processo, considerando as 27 amostras de arroz integral como replicatas, da safra de 2007/2008.

O teor médio de fenólicos totais antes da parboilização foi de 1152 mg eq. AF/kg, sendo que após o processo houve redução do teor médio para 783 mg eq.

AF/kg, que corresponde a uma perda média de 31%. Porém, a perda de fenólicos totais não foi uniforme, tendo sido observada redução entre 8 e 52%, como pode ser visualizado na Tabela 14.

Tabela 14 – Teores de compostos fenólicos totais de arroz integral e arroz parboilizado integral, com porcentagem de perda em relação à parboilização.

Amostras	Fenólicos Totais		
	Integral	Parboilizado	% Perda
	mg eq. AF/kg*		
1	1361±12	751±11	-45
2	1446±16	831±6	-43
3	1039±11	724±11	-30
4	1096±5	640±5	-42
5	1420±6	686±9	-52
6	1090±7	879±12	-19
7	1294±20	1008±1	-22
8	1134±15	653±10	-42
9	1254±9	631±11	-50
10	893±2	646±17	-28
11	844±7	775±9	-8
12	864±11	582±5	-33
13	961±4	654±2	-32
14	1170±13	667±9	-43
15	1054±9	690±8	-35
16	893±13	748±7	-16
17	1151±13	841±3	-27
18	1213±8	787±10	-35
19	1140±20	872±3	-24
20	1074±17	557±10	-48
21	1084±11	883±13	-19
22	1338±7	1023±13	-24
23	1354±16	1050±12	-22
24	1342±3	921±12	-31
25	1211±13	941±8	-22
26	1231±16	847±21	-31
27	1151±7	850±5	-26
Média	1152±170 ^a	783±137 ^b	-31

*Média das análises em triplicata; resultados expressos como média ± desvio padrão; n=27; letras diferentes na mesma linha indicam diferenças estatisticamente significativas (p<0,05) pelo teste t-Student para amostras dependentes; safra 2007/2008.

Com o intuito de verificar se a perda observada no arroz parboilizado está relacionada especificamente com compostos presentes da fração solúvel, insolúvel ou ambas, foram analisados os teores de fenólicos em cada uma das frações. Os resultados estão apresentados na Tabela 15, que inclui também a porcentagem de perda observada em cada uma das amostras.

A parboilização afetou uniformemente os teores de fenólicos solúveis, ocasionando perda média de 59%. O teor médio de 632 mg eq. AF/kg arroz antes da parboilização, caiu para 261 mg eq. AF/kg arroz após o processo. Esta fração, que representa ao redor de 55% dos compostos fenólicos totais no arroz integral, foi a mais afetada pela parboilização. A Figura 29 ilustra de forma clara a diferença entre os teores de fenólicos antes e após a parboilização em cada amostra, evidenciando a perda na fração solúvel.

Já na fração insolúvel, observaram-se resultados variáveis dependendo da amostra. Em alguns casos foram observadas perdas de até 37%, mas na maioria das amostras verificou-se, ganhos. Na média, houve aumento de 2% nos teores de compostos fenólicos desta fração, apresentando teores médios de 520 e 522 mg eq. AF/kg arroz no arroz integral e parboilizado integral, respectivamente.

Tabela 15 - Teores de compostos fenólicos solúveis e insolúveis de arroz integral e arroz parboilizado integral, com variação de perda ou aumento em relação à parboilização.

Amostras	Fração Solúvel			Fração Insolúvel		
	Integral	Parboilizado	Varição	Integral	Parboilizado	Varição
	mg eq. AF/kg*		%	mg eq. AF/kg*		%
1	656±9	248±10	-62	706±4	503±9	-29
2	763±9	245±5	-68	683±8	586±3	-14
3	515±10	231±11	-55	524±9	492±1	- 6
4	565±5	197±4	-65	531±5	444±8	-17
5	687±8	252±2	-63	733±10	435±9	-41
6	624±9	313±5	-50	467±4	565±11	+21
7	609±11	235±11	-61	685±10	773±10	+13
8	648±5	195±3	-70	486±10	458±8	-6
9	696±10	193±2	-72	557±10	438±9	-21
10	448±8	233±6	-48	445±9	413±11	-7
11	428±4	190±6	-56	416±4	585±6	+41
12	486±3	161±3	-67	378±10	421±8	+11
13	516±8	195±10	-62	445±10	459±11	+3
14	624±4	179±11	-71	546±11	488±2	-11
15	574±11	183±10	-68	480±11	506±7	+6
16	596±8	369±8	-38	301±5	379±8	+26
17	720±11	292±10	-59	431±10	549±10	+27
18	684±6	270±1	-61	529±4	517±10	-2
19	709±10	396±9	-44	431±11	475±7	+10
20	656±11	292±9	-56	418±10	266±4	-37
21	590±10	283±6	-52	494±10	600±8	+21
22	771±10	408±10	-47	568±7	615±11	+8
23	788±8	326±7	-59	567±8	724±8	+28
24	780±9	328±2	-58	562±9	592±10	+5
25	625±10	310±2	-51	585±7	631±11	+8
26	697±9	283±11	-59	534±10	564±11	+6
27	606±4	241±7	-60	545±7	609±11	+12
Média	632±98^a	261±67^b	-59	520±102^x	522±107^x	+2

*Média das análises em triplicata; resultados expressos como média ± desvio padrão; n=27; letras diferentes na mesma linha indicam diferenças estatisticamente significativas (p<0,05) pelo teste t-Student para amostras dependentes; safra 2007/2008.

Figura 29 – Teores de compostos fenólicos das frações solúvel e insolúvel em 27 amostras de arroz integral e 27 de arroz parboilizado integral expressos em mg eq. AF/kg em base seca.

Na Figura 30, é possível observar os teores de fenólicos nas frações solúvel e insolúvel do arroz, antes e após a parboilização.

Figura 30 – Teores de compostos fenólicos das frações solúvel e insolúvel do arroz integral e parboilizado integral.

*Barras de variação representam o desvio padrão das amostras; n=27.

Assim, concluindo, a perda de cerca de 30% dos compostos fenólicos totais se deve principalmente à degradação dos compostos solúveis.

Avaliou-se também a proporção entre as médias das frações solúvel e insolúvel de fenólicos antes e após a parboilização, como pode ser observado na Tabela 16.

Tabela 16 - Teores de compostos solúveis e insolúveis em arroz integral e suas respectivas proporções antes e após a parboilização.

Fenólicos	Arroz integral		Arroz parboilizado integral	
	mg eq. AF/kg*	%	mg eq. AF/kg*	%
Solúveis	632	55	261	33
Insolúveis	520	45	522	67
Total	1152	100	783	100

*Média das frações.

Antes da parboilização, a proporção média entre fenólicos solúveis:insolúveis foi quase equitativa (55:45), confirmando dados obtidos em estudos anteriores. Após o processamento, com a redução dos teores de fenólicos na fração solúvel, a proporção média foi de 33:67, indicando que os compostos fenólicos da fração insolúvel representam uma parte importante da totalidade.

A análise quantitativa dos fenólicos insolúveis envolve vários passos analíticos, além do tratamento alcalino drástico que pode causar alterações químicas nos compostos fenólicos e eventualmente prejudicar a recuperação, explicando assim as variações de aumento e/ou redução, encontradas na Tabela 13. Esta dificuldade analítica possivelmente também contribui com o número reduzido de publicações acerca da quantificação dos compostos fenólicos insolúveis.

Os teores aumentados na fração insolúvel reforçam a ideia de que ocorre uma interação dos fenólicos solúveis com outros componentes da matriz, especialmente proteínas, durante o processo de parboilização. Esta reação pode ocorrer na etapa de aquecimento, que também pode favorecer a polimerização dos fenólicos solúveis e contribuir com a redução da sua solubilidade.

Em estudos realizados por Mira et al. (2008), foram analisados o perfil de ácidos fenólicos nos extratos contendo compostos fenólicos da fração solúvel e insolúvel de 5 genótipos de arroz (*Oryza sativa* L.) de pericarpo não pigmentado, cultivados na região sul do Brasil. Observou-se que os ácidos fenólicos predominantes nas duas frações são constituídas principalmente por ésteres de dois ácidos, o ferúlico e o *p*-cumárico. A fração insolúvel representou uma parte importante, contribuindo com cerca de 80% da totalidade dos ácidos. Além disso, 78% do total de ácidos fenólicos são constituído por ácido ferúlico, seguido de 22% de ácido *p*-cumárico. Esta distribuição é reportada também por Adom e Liu (2002).

Pouco se conhece sobre a biodisponibilidade e atividade biológica dos compostos fenólicos insolúveis no arroz, apesar desta fração corresponder a aproximadamente 45% dos compostos fenólicos totais do arroz integral. Sua passagem pelo trato gastrointestinal pode resultar eventualmente na liberação destes fenólicos com atividade antioxidante *in situ*.

Rondini et al. (2004) realizaram estudos *in vivo* para avaliar a biodisponibilidade do ácido ferúlico ligado (insolúvel) comparado ao livre e conjugado (solúvel) no farelo de trigo e concluíram que, embora o mecanismo de liberação no plasma do ácido ferúlico solúvel e insolúvel seja diferente, a rapidez na

absorção é a mesma. Este resultado suporta a hipótese que os ácidos fenólicos ligados podem tornar-se biodisponíveis no trato gastrointestinal. Os autores observaram que o ácido ferúlico livre e/ou conjugado permanece no plasma por 4,5 horas, enquanto que o ácido ferúlico ligado é liberado mais lentamente pela ação de enzimas intestinais ou excretado pela bile e reabsorvido pelo intestino, permitindo que a concentração plasmática permaneça constante por um período maior, de 1 hora e meia a 24 horas.

Assim, sugerem-se estudos mais aprofundados sobre as estruturas químicas desses compostos, sua atividade biológica e possíveis alterações estruturais e de reatividade sofridas durante o tratamento térmico.

Com relação ao efeito da parboilização, hipotetiza-se que uma pequena parte da fração solúvel dos fenólicos presentes na parte externa do grão tenha sido solubilizada na água de encharcamento, uma vez que uma das características químicas destes compostos é a sua solubilidade em água, e outra parte tenha se difundido para o interior do grão na etapa de encharcamento. Estima-se que houve, principalmente, degradação com a exposição à temperatura e pressão.

Foram encontrados na literatura dois trabalhos avaliando o efeito do cozimento nos teores de fenólicos no arroz integral. Finocchiaro et al. (2007) analisaram dois genótipos, um não pigmentado e outro pigmentado (pericarpo vermelho), antes e após o cozimento. Os teores dos ácidos ferúlico e sináptico foram significativamente reduzidos com o cozimento, tanto na amostra pigmentada como na não pigmentada. No Laboratório de Análise de Alimentos da FCF-USP, Massaretto (2009) avaliou 17 genótipos de arroz integral, sendo sete com pericarpo pigmentado e dez genótipos não-pigmentados e constatou que o cozimento do arroz provocou redução nos teores de fenólicos totais e alteração na proporção entre fenólicos solúveis e insolúveis. Em todos os genótipos foi observada redução pronunciada nos teores de fenólicos, afetando principalmente a fração solúvel. No arroz de pericarpo não-pigmentado, os teores de fenólicos da fração insolúvel não foram significativamente afetados. Estes resultados se assemelham com os encontrados no presente estudo, independentemente do tipo de processamento em que o arroz é submetido.

O cozimento também pode promover a degradação ou alterações na estrutura química dos fenólicos, promovendo a redução de seus teores devido ao aquecimento. Porém os estudos ainda são muito limitados sobre o efeito do

cozimento no perfil dos compostos fenólicos presentes nos cereais e na sua capacidade antioxidante e demais atividades biológicas. O cozimento pode causar reações químicas e alterações físicas complexas, incluindo a liberação de ácidos fenólicos livres a partir de suas formas ligadas, degradação de polifenóis, polimerização de fenólicos e formação de produtos complexos a partir da interação de fenólicos com outros componentes do grão, como por exemplo proteínas. (TOWO; SVANBERG; NDOSSI, 2003; LI; PICKARD; BETA, 2007; MASSARETTO, 2009).

Soares, Mateus e Freitas (2007) mencionam que a interação entre compostos fenólicos e proteínas vem sendo amplamente estudada, sendo proporcional ao peso molecular, ou seja, quanto maior a molécula mais forte a interação. Outros estudos relatam que essa interação pode influenciar na biodisponibilidade desses polifenóis e na sua atividade antioxidante, devido à formação de complexos solúveis e insolúveis (PAPADOPOULOU; FRAZIER, 2004).

Dors e colaboradores (2009) avaliaram a composição química da casca com farelo e do endosperma de uma amostra de arroz verde (imaturo), submetido a diversas condições de parboilização. Os autores observaram no endosperma um aumento 9% dos compostos fenólicos em relação ao grão não parboilizado ao aplicar 6 horas de encharcamento associado a 15 minutos de autoclavagem. Na análise da casca moída juntamente com o farelo do grão, observaram aumento de 12% quando submetida a 6 horas de encharcamento e 30 minutos de autoclavagem. Ficou demonstrado assim, que tanto a parboilização como também as diferentes condições do processo podem afetar a concentração de compostos fenólicos.

5.7. Efeito da parboilização sobre a atividade antioxidante

Existe uma grande diversidade de métodos para se avaliar a capacidade antioxidante total *in vitro* de compostos fenólicos dos alimentos.

Cada método possui sua especificidade e na maioria das vezes os resultados não podem ser comparados entre si. Na avaliação da atividade antioxidante de cereais os métodos mais comumente usados são: sequestro do radical ABTS⁺; sequestro do radical estável DPPH[•], a redução do ferro no método denominado FRAP (*Ferric reducing ability of plasma*), bem como avaliação da capacidade de absorção do radical de oxigênio - ORAC (CHUN et al., 2005; IQBAL;

BHANGER; ANWAR, 2005; PÉREZ-JIMÉNEZ; SAURA-CALIXTO, 2005; CHUNG; SHIN, 2007; LIYANA-PATHIRANA; SHAHIDI, 2005; PRIOR; WU; SCHAICH, 2005; GALLARDO; JIMÉNEZ; GARCÍA-CONESA, 2006).

Para a pesquisa sobre a atividade antioxidante dos compostos fenólicos presentes em arroz foi escolhido o método do radical 1,1,-difetil-2-picrilhidrazil (DPPH[•]), por ser uma reação que utiliza meio metanólico, solvente com características semelhantes ao etanol utilizado neste trabalho para extração das amostras, além de ser um método simples, rápido para análise de elevado número de amostras e com boa reprodutibilidade de resultados. A escolha de um segundo método teve como objetivo complementar as informações obtidas pelo método de DPPH[•] e comparar as metodologias.

O outro método escolhido foi o ORAC, selecionado por já existir uma tabela com alimentos e sua respectiva atividade antioxidante, elaborado pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 2010). O método é baseado na medida da fluorescência emitida pela fluoresceína e a reação entre o antioxidante e o radical livre ocorre em condições semelhantes ao de sistemas fisiológicos, utilizando temperatura e pH controlado, diferentemente de mecanismos baseados em reações de óxido-redução, conhecidos como métodos indiretos (o DPPH[•] é um exemplo).

Foram analisados os extratos de arroz obtidos a partir da extração de compostos fenólicos solúveis e insolúveis do arroz integral e parboilizado integral. A soma da atividade das frações solúvel e insolúvel corresponde à atividade antioxidante total.

No presente trabalho, a capacidade antioxidante analisada pelo método de DPPH[•] diminuiu após a parboilização; nas 27 amostras de arroz integral a atividade antioxidante total variou entre 0,83 e 1,61 mmol equivalentes de Trolox/kg de arroz em base seca e o valor médio foi de 1,27 mmol eq. Trolox/kg. Após a parboilização a atividade antioxidante variou entre 0,67 e 1,06 mmol eq. Trolox/kg e a atividade média foi de 0,85 mmol/kg, o que representa uma perda da capacidade antioxidante de 33% (vide Tabela 17).

Qiu e colaboradores (2010) encontraram valores de DPPH[•] em arroz branco de aproximadamente 0,3 µmol eq. Trolox/g de arroz. Assim, o arroz integral apresenta capacidade antioxidante significativamente maior do que o arroz polido por possuir maior quantidade de compostos bioativos.

Tabela 17 – Atividade antioxidante total de arroz integral e arroz parboilizado integral medido pelo método de DPPH', com porcentagem de perda em relação à parboilização.

Atividade Antioxidante Total			
Amostras	Integral	Parboilizado	% Perda
	mmol eq. Trolox/kg *		
1	1,56±0,03	0,96±0,03	-38
2	1,61±0,02	0,95±0,02	-41
3	1,21±0,01	0,87±0,02	-28
4	1,43±0,00	0,84±0,01	-41
5	1,50±0,01	0,92±0,02	-39
6	1,37±0,02	1,06±0,01	-23
7	1,47±0,02	1,03±0,02	-30
8	1,43±0,01	0,85±0,02	-41
9	1,43±0,03	0,78±0,02	-45
10	1,05±0,02	0,83±0,01	-21
11	1,26±0,04	0,80±0,01	-36
12	1,15±0,02	0,74±0,03	-35
13	1,14±0,00	0,76±0,03	-33
14	1,33±0,01	0,74±0,01	-44
15	1,27±0,02	0,69±0,02	-46
16	1,15±0,01	0,94±0,02	-18
17	1,15±0,01	0,87±0,02	-24
18	1,20±0,01	0,69±0,02	-43
19	1,26±0,00	0,88±0,03	-30
20	0,99±0,03	0,81±0,01	-18
21	1,08±0,01	0,78±0,01	-28
22	1,25±0,02	0,91±0,02	-27
23	1,34±0,02	0,88±0,02	-34
24	1,23±0,01	0,85±0,01	-31
25	1,36±0,01	0,87±0,01	-36
26	1,29±0,03	0,67±0,02	-48
27	1,26±0,03	0,78±0,02	-38
Média	1,27±0,18 ^a	0,85±0,09 ^b	-33

*Média das análises em triplicata; resultados expressos como média ± desvio padrão; n=27; letras diferentes na mesma linha indicam diferenças estatisticamente significativas (p<0,05) pelo teste t-Student para amostras dependentes; safra 2007/2008.

Foram analisadas individualmente as frações solúvel e insolúvel do arroz integral e do arroz parboilizado integral, com o intuito de avaliar se a perda dos

compostos fenólicos solúveis observada anteriormente é acompanhada de perda da atividade antioxidante.

A atividade antioxidante média do extrato contendo compostos solúveis no arroz parboilizado integral foi de 0,47 mmol eq. Trolox/kg, sendo este valor inferior em relação ao arroz integral, que apresentou média de 0,92 mmol/kg.

Desse modo, a fração contendo fenólicos solúveis do arroz após parboilização demonstrou redução significativa na atividade antioxidante avaliada por DPPH[•], com diminuição de aproximadamente 49% em relação à atividade do arroz integral não parboilizado. Essa perda foi relativamente uniforme, variando entre 26 e 62%.

A atividade antioxidante da fração solúvel, que antes do processamento correspondia a 72% da atividade antioxidante total, foi reduzida a 55%, demonstrando que foi a mais afetada pela parboilização, como mostra a Figura 31.

Figura 31 - Capacidade antioxidante por DPPH[•] nas frações solúvel e insolúvel, antes e após a parboilização do arroz.

*Barras de variação representam o desvio padrão das amostras; n=27.

Com relação aos fenólicos insolúveis, a atividade antioxidante medida antes da parboilização foi de aproximadamente 0,36 mmol eq. Trolox/kg, com variação entre 0,22 e 0,47 mmol/kg. O processamento provocou alteração na

capacidade antioxidante, apresentando média de 0,38 mmol eq. Trolox/kg, como pode ser observado na Tabela 18.

Tabela 18 – Atividade antioxidante pelo método DPPH[•] das frações solúveis e insolúveis de arroz integral e arroz parboilizado integral.

Amostr as	Fração Solúvel			Fração Insolúvel		
	Integral	Parboilizado	Variaçã o %	Integral	Parboilizado	Variação %
	mmol eq. Trolox/kg*			mmol eq. Trolox/kg*		
1	1,08±0,01	0,51±0,01	-53	0,47±0,02	0,45±0,02	-4
2	1,16±0,01	0,54±0,01	-54	0,46±0,02	0,42±0,02	-8
3	0,89±0,01	0,45±0,02	-50	0,32±0,01	0,42±0,01	+32
4	1,15±0,01	0,46±0,02	-60	0,28±0,01	0,38±0,02	+39
5	1,06±0,00	0,55±0,02	-49	0,45±0,02	0,37±0,01	-18
6	0,98±0,02	0,64±0,01	-35	0,38±0,01	0,42±0,01	+10
7	1,04±0,01	0,56±0,02	-46	0,43±0,01	0,47±0,02	+10
8	1,02±0,00	0,42±0,01	-59	0,41±0,01	0,43±0,01	+3
9	1,05±0,02	0,40±0,02	-62	0,38±0,01	0,39±0,01	+1
10	0,71±0,02	0,40±0,00	-44	0,34±0,01	0,43±0,01	+29
11	0,93±0,03	0,42±0,01	-54	0,33±0,00	0,38±0,01	+14
12	0,83±0,03	0,38±0,02	-54	0,32±0,01	0,36±0,01	+14
13	0,85±0,01	0,42±0,01	-51	0,29±0,01	0,35±0,02	+18
14	0,98±0,01	0,41±0,01	-58	0,35±0,01	0,33±0,01	-4
15	0,92±0,00	0,37±0,01	-60	0,35±0,01	0,32±0,02	-9
16	0,84±0,01	0,62±0,01	-26	0,31±0,01	0,32±0,01	+1
17	0,82±0,00	0,52±0,01	-37	0,33±0,01	0,35±0,02	+6
18	0,80±0,01	0,33±0,01	-59	0,40±0,01	0,36±0,02	-3
19	0,94±0,01	0,60±0,02	-37	0,32±0,01	0,28±0,01	-10
20	0,77±0,02	0,45±0,02	-42	0,22±0,00	0,36±0,02	+65
21	0,75±0,02	0,37±0,01	-51	0,33±0,01	0,41±0,02	+23
22	0,90±0,01	0,52±0,01	-42	0,35±0,02	0,39±0,01	+12
23	0,98±0,00	0,47±0,01	-52	0,36±0,01	0,41±0,01	+14
24	0,85±0,01	0,44±0,01	-48	0,38±0,01	0,40±0,01	+7
25	0,96±0,01	0,52±0,02	-46	0,40±0,02	0,35±0,02	-14
26	0,90±0,02	0,25±0,00	-73	0,39±0,01	0,42±0,02	+9
27	0,93±0,02	0,40±0,02	-57	0,33±0,01	0,38±0,01	+15
Média	0,92±0,15 ^a	0,47±0,09 ^b	-51	0,36±0,06 ^x	0,39±0,04 ^y	+8

*Média das análises em triplicata; resultados expressos como média ± desvio padrão; n=27; letras diferentes na mesma linha indicam diferenças estatisticamente significativas (p<0,05) pelo teste t-Student para amostras dependentes; safra 2007/2008.

Na Figura 32 é apresentada a atividade antioxidante obtida pelo método de DPPH[•], correspondendo à soma da atividade dos extratos de fenólicos da fração solúvel e insolúvel das 27 amostras de arroz integral e 27 amostras de arroz parboilizado integral. Observa-se que a perda dos fenólicos ocorreu exclusivamente na fração de fenólicos solúveis.

A fração insolúvel apresentou resultados variáveis dependendo da amostra. Em alguns casos foram observadas perdas de até 18%, mas na maioria das amostras verificaram-se ganhos, com aumento de até 65%. Porém, na média, houve aumento de 8% na atividade antioxidante desta fração.

Este aumento pode estar associado à mesma explicação atribuída aos fenólicos insolúveis, onde compostos fenólicos solúveis com atividade antioxidante parecem interagir com outras estruturas durante o processo de parboilização, tornando-se insolúveis. Além disso, possivelmente pode ocorrer polimerização dos fenólicos solúveis, reduzindo sua solubilidade, e, conseqüentemente, formando compostos fenólicos insolúveis com atividade antioxidante.

Dados publicados na literatura sobre a atividade antioxidante pelo método DPPH[•] em alimentos são variáveis, uma vez que o tempo de leitura da absorbância dos extratos não tem padrão definido. Isto dificulta a comparação entre os trabalhos publicados.

Pela metodologia de ORAC, o arroz integral apresentou atividade antioxidante total média de 33 mmol eq. Trolox/kg, com variação entre 19 e 45 mmol eq. Trolox/kg de arroz. Já no arroz parboilizado integral, a atividade apresentou valores entre 11 e 32 mmol, com valor médio de 22 mmol eq. Trolox/kg (Tabela 19).

Figura 32 - Atividade antioxidante medida pelo método de DPPH $\cdot$ expresso em $\mu\text{mols eq. Trolox/g}$ base seca nas frações solúvel e insolúvel em 27 amostras de arroz integral e 27 de arroz parboilizado integral.

Tabela 19 – Atividade antioxidante total de arroz integral e arroz parboilizado integral medido pelo método de ORAC, com porcentagem de perda em relação à parboilização.

Atividade Antioxidante Total			
Amostras	Integral	Parboilizado	% Perda
	mmol eq. Trolox/kg *		
1	31,2±0,7	15,5±0,4	-51
2	36,1±0,9	18,4±0,4	-49
3	33,7±0,1	21,5±0,4	-36
4	39,9±0,6	20,2±0,4	-49
5	30,2±0,7	22,0±0,7	-27
6	26,3±0,5	19,0±0,3	-28
7	34,6±0,7	27,5±0,3	-21
8	35,7±1,3	15,6±0,2	-56
9	36,6±0,4	17,5±0,4	-52
10	30,0±0,5	27,7±0,5	-8
11	26,2±0,2	11,1±0,4	-58
12	36,4±1,1	21,2±0,1	-42
13	28,3±0,5	17,2±0,6	-39
14	18,9±0,6	23,4±0,1	+23
15	29,9±0,2	16,3±0,6	-46
16	23,7±0,2	19,9±0,6	-16
17	35,8±0,5	25,4±0,1	-29
18	38,3±1,1	23,2±0,9	-39
19	24,0±0,8	18,6±0,2	-23
20	25,3±0,2	21,9±0,5	-13
21	33,0±1,3	18,8±0,4	-43
22	41,5±0,6	30,1±1,0	-28
23	38,6±1,0	28,4±0,6	-27
24	38,2±0,7	23,7±0,6	-38
25	38,0±1,0	26,9±0,2	-29
26	44,7±0,7	31,7±1,1	-29
27	41,1±0,2	26,1±0,7	-37
Média	33,2±6,4 ^a	21,8±5,0 ^b	-34

*Média das análises em triplicata; resultados expressos como média ± desvio padrão; n=27; letras diferentes na mesma linha indicam diferenças estatisticamente significativas (p<0,05) pelo teste t-Student para amostras dependentes; safra 2007/2008.

Na fração de fenólicos solúveis, a atividade antioxidante média encontrada foi de 21 mmol eq. Trolox/kg no arroz integral, variando entre 10 e 28 µmol/g. Já no arroz parboilizado, encontrou-se atividade média de 8 mmol eq.

Trolox/kg, com teores variando entre 5 e 15 mmol/kg, como pode ser observado na Figura 33.

Figura 33 - Atividade antioxidante por ORAC nas frações solúvel e insolúvel, antes e após a parboilização do arroz.

*Barras de variação representam o desvio padrão das amostras; n=27.

Os fenólicos insolúveis, por sua vez, apresentaram variação entre 7 e 18 mmol eq. Trolox/kg e média de 12 mmol/kg de atividade antioxidante no arroz integral. Após a parboilização, o teor médio foi de 13 mmol eq. Trolox/kg, variando de 4 a 20 mmol eq. Trolox/kg. Os valores obtidos pelo método de ORAC podem ser encontrados na Tabela 20.

A Figura 34 corresponde à atividade antioxidante obtida pelo método de ORAC, correspondendo à soma da atividade dos extratos de fenólicos da fração solúvel e insolúvel das 27 amostras de arroz integral e 27 amostras de arroz parboilizado integral. É possível observar de forma clara a redução da atividade antioxidante após a parboilização, sendo afetada, principalmente, a fração solúvel.

A perda da atividade antioxidante avaliada pelo método de ORAC após a parboilização ocorreu principalmente na fração solúvel. Foi observada variação de redução entre 16 e 79%, o que resultou em uma diminuição média de 59% da atividade antioxidante da fração solúvel, sendo esta a fração mais afetada pela parboilização.

Tabela 20 – Atividade antioxidante pelo método ORAC das frações solúveis e insolúveis de arroz integral e arroz parboilizado integral.

Amostr s	Fração Solúvel			Fração insolúvel		
	Integral	Parboilizado	Varição	Integral	Parboilizado	Varição
	mmol eq. Trolox/kg*		%	mmol eq. Trolox/kg*		%
1	17,8±0,5	6,1±0,1	-66	13,4±0,3	9,3±0,4	-31
2	21,3±0,7	6,5±0,2	-70	14,8±0,3	11,9±0,3	-20
3	18,5±0,6	9,4±0,1	-49	15,3±0,5	12,1±0,4	-21
4	28,1±0,1	5,9±0,2	-79	11,8±0,5	14,3±0,5	+22
5	13,6±0,4	5,0±0,1	-64	16,5±0,3	17,0±0,7	+3
6	16,1±0,3	7,5±0,3	-54	10,2±0,2	11,5±0,2	+13
7	22,8±0,7	7,3±0,2	-68	11,8±0,3	20,2±0,3	+68
8	28,0±1,1	11,3±0,2	-60	7,7±0,2	4,3±0,1	-44
9	20,8±0,6	5,3±0,1	-74	15,8±0,7	12,2±0,4	-23
10	14,2±0,2	6,6±0,1	-54	15,9±0,3	21,1±0,4	+33
11	14,8±0,5	6,2±0,2	-58	11,4±0,4	4,9±0,2	-57
12	25,8±0,8	10,5±0,4	-59	10,6±0,4	10,8±0,3	+1
13	18,1±0,5	6,7±0,3	-63	10,2±0,4	10,5±0,4	+3
14	10,2±0,3	8,5±0,2	-16	8,7±0,3	14,8±0,2	+70
15	16,2±0,3	4,9±0,2	-70	13,7±0,5	11,4±0,4	-17
16	14,5±0,5	8,9±0,3	-39	9,2±0,3	11,0±0,4	-19
17	27,7±0,5	14,5±0,2	-48	8,1±0,2	10,9±0,3	+34
18	15,9±0,5	5,5±0,1	-65	11,6±0,2	12,5±0,3	+8
19	17,1±0,6	7,8±0,2	-55	6,9±0,3	10,8±0,3	+57
20	16,9±0,2	7,4±0,2	-57	8,3±0,3	14,5±0,3	+74
21	26,4±1,0	9,5±0,2	-64	6,7±0,2	9,3±0,3	+40
22	26,0±1,0	12,3±0,4	-53	15,5±0,5	17,8±0,6	+15
23	26,9±0,6	11,1±0,3	-59	11,7±0,4	17,2±0,2	+47
24	21,1±0,6	9,4±0,3	-56	17,0±0,6	14,4±0,4	-16
25	22,9±0,8	10,9±0,2	-53	15,0±0,3	16,0±0,3	+7
26	28,3±0,6	12,2±0,4	-57	16,5±0,5	19,4±0,8	+18
27	23,1±0,7	5,8±0,1	-75	17,9±0,5	20,3±0,7	+13
Média	20,8±5,3^a	8,4±2,5^b	-59	12,4±3,4^x	13,4±4,3^x	+3

*Média das análises em triplicata; resultados expressos como média ± desvio padrão; n=27; letras diferentes na mesma linha indicam diferenças estatisticamente significativas (p<0,05) pelo teste t-Student para amostras dependentes; safra 2007/2008.

Figura 34 - Atividade antioxidante medida pelo método de ORAC expresso em $\mu\text{mols eq. Trolox/g}$ base seca nas frações solúvel e insolúvel em 27 amostras de arroz integral e 27 de arroz parboilizado integral.

Já na fração insolúvel observou-se resultados variáveis dependendo da amostra. Em alguns casos foram observadas perdas de até 57%, mas na maioria

das amostras verificaram-se ganhos. Porém, na média, houve aumento de 3% na atividade antioxidante desta fração.

Na capacidade antioxidante do grão, a parboilização promoveu uma perda de 34%, similar à perda de compostos fenólicos totais com o processo, sugerindo-se que esta perda esteja relacionada principalmente à degradação dos fenólicos solúveis, como explanado anteriormente.

No arroz integral, a fração insolúvel contribuiu com 37% da capacidade total. Após a parboilização, a fração passou a corresponder a 56% do total, sendo este aumento justificado pela redução da capacidade antioxidante observada na fração solúvel. Apesar da fração insolúvel apresentar variações na atividade antioxidante, observou-se alteração de 3% após a parboilização do arroz. A hipótese tende a ser semelhante ao dos compostos fenólicos, onde a variação de perda e ganho na fração insolúvel se deve à migração de compostos solúveis com capacidade antioxidante para a parte interna do grão, ocasionando a insolubilização dos mesmos, e degradação de parte destes compostos diante do aumento de temperatura e pressão.

No Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 2010), pesquisadores do Laboratório de Dados de Nutrientes avaliaram a capacidade antioxidante do arroz pelo método de ORAC. Foi encontrada atividade de 88 μmol eq. Trolox/g de arroz, valor superior ao encontrado em nosso estudo, porém, não foi descrita a variedade e a subespécie de arroz estudada. Além disso, a metodologia de extração também não foi informada, sendo outro fator que poderia influenciar na diferença entre os valores.

Em um estudo publicado recentemente com arroz selvagem, observou-se redução da capacidade antioxidante pelo método de ORAC após cocção, indicando que o processamento afeta, não só os compostos fenólicos presentes no arroz, como também sua atividade antioxidante, de modo que as nossas observações estão de acordo com resultados obtidos no exterior (QIU; LIU; BETA, 2010).

No caso deste estudo, os valores de ORAC e DPPH[•] forneceram resultados semelhantes, apesar dos valores absolutos entre os métodos DPPH[•] e ORAC diferirem em mais de 20 vezes, com perda de atividade antioxidante de 33% e 34%, respectivamente, conforme mostra a Figura 35. Os teores de compostos fenólicos apresentaram perda muito semelhante, de aproximadamente 32%, o que

demonstra que a parboilização pode afetar diretamente os compostos fenólicos reduzindo seus teores e, conseqüentemente, a atividade antioxidante do arroz.

Figura 35 - Atividade antioxidante pelos métodos de DPPH^{*} e ORAC antes e após a parboilização do arroz.

*Barras de variação representam o desvio padrão das amostras; n=27.

Porém não é possível afirmar que a atividade antioxidante é exclusivamente originada pelos compostos fenólicos, uma vez que a extração aplicada também pode arrastar outras substâncias presentes no arroz com atividade antioxidante, como homólogos de vitamina E e γ -orizanol, devido ao solvente utilizado que solubiliza substâncias lipofílicas.

5.8. Correlação entre compostos fenólicos e atividade antioxidante

Com o intuito de avaliar a relação entre os teores de compostos fenólicos e a atividade antioxidante do arroz integral e parboilizado integral, aplicou-se um teste de correlação. Neste caso, os extratos de arroz parboilizado integral foram considerados como diluições dos extratos de arroz integral. Na Tabela 21 estão apresentados os índices de correlação obtidos pela aplicação do teste de Pearson.

O coeficiente de correlação (r) mostra a intensidade da associação entre as duas variáveis envolvidas, do ponto de vista estatístico. O valor de r entre 0,9-1,0 apresenta uma correlação muito forte, entre 0,6-0,9 correlação forte, entre 0,3-0,6 correlação regular e entre 0,0-0,3 fraca correlação (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Tabela 21 – Correlação entre os compostos fenólicos totais, solúveis e insolúveis e a atividade antioxidante pelos métodos de DPPH[•] e ORAC.

	Fenólicos Totais	Fenólicos Solúveis	Fenólicos Insolúveis
DPPH[•]	0,795*	0,855*	0,547*
ORAC	0,744*	0,825*	0,366**

*significativo a $p < 0,001$ pelo teste de Pearson ou pelo seu equivalente não paramétrico quando apropriado;

**significativo a $p < 0,01$ pelo teste de Pearson.

Os compostos fenólicos totais apresentaram forte correlação positiva e estatisticamente significativa ($r=0,795$) com a atividade antioxidante pelo método de DPPH[•]. A atividade antioxidante medida pelo método ORAC apresentou também uma forte correlação positiva e significativa ($r=0,744$) com os fenólicos, embora um pouco menor em relação ao método DPPH[•].

Esta forte correlação observada indica que, em ambos os métodos estudados, a atividade antioxidante está fortemente relacionada aos teores compostos fenólicos, de modo que quanto maior os teores de fenólicos, maior a atividade antioxidante.

Na fração de fenólicos solúveis do arroz, tanto no arroz integral como no arroz parboilizado integral, a correlação entre os teores de fenólicos e a atividade antioxidante foi alta e estatisticamente significativa ($r=0,855$) pelo método DPPH[•], porém, regular nos fenólicos insolúveis ($r=0,547$).

Pelo método de ORAC, observou-se também uma forte correlação positiva e significativa entre os compostos fenólicos solúveis e atividade antioxidante ($r=0,825$) e uma correlação média na fração insolúvel ($r=0,366$), sendo esta menor que a encontrada pelo método de DPPH[•].

A relação entre fenólicos e capacidade antioxidante é relatada na literatura muitas vezes como uma relação positiva, ou seja, relacionando estes compostos com a atividade antioxidante do alimento, especialmente ácidos ferúlicos e flavonóides (ADOM e LIU, 2002; CHOI; JEONG; LEE, 2007; XU & GODBER, 2001).

Entretanto Shen et al. (2009) elucidam que outros compostos fitoquímicos como os tocóis, γ -orizanol e carotenóides também podem contribuir com a atividade antioxidante do arroz.

Apesar dos dois métodos apresentarem forte correlação entre a atividade antioxidante com os compostos fenólicos, eles não podem ser comparados entre si, pois cada metodologia possui um mecanismo diferente de ação, e demonstrando maior ou menor sensibilidade para certas substâncias. Tabart et al. (2009) relatam que diferentes métodos de avaliação de atividade antioxidante devem ser aplicados.

Aguilar-Garcia et al. (2007) avaliaram a correlação entre compostos bioativos, incluindo compostos fenólicos, em três variedades de arroz por três diferentes métodos de análise de atividade antioxidante, sendo eles o FRAP (ferric reducing antioxidant power), o método de ABTS (2,20-azinobis-3-ethylbenzotiazoline-6-sulphonic acid), e ORAC. A análise estatística de componentes principais e regressão múltipla identificou que os métodos ORAC e FRAP possuem maior sensibilidade para fenólicos, enquanto que o método ABTS foi o menos sensível. Concluíram que os três métodos avaliados não são equivalentes em virtude da sensibilidade em relação aos diferentes fenólicos presentes e que são regidos pelas interações entre o antioxidante e o radical livre.

Qiu e colaboradores (2010) salientam que a utilização de diversas metodologias pode compor informações exclusivas sobre as múltiplas habilidades de captura de diferentes radicais livres.

6. CONCLUSÕES

- O arroz integral e o arroz parboilizado integral apresentaram composição similar em macro nutrientes;
- As cultivares de arroz integral estudadas possuem teores de compostos fenólicos totais da ordem de 1300 mg eq. de ácido ferúlico/kg arroz.
- Os teores de compostos fenólicos totais variam em função da safra, porém a proporção entre fenólicos solúveis:insolúveis se mantêm constante;
- A parboilização reduz os teores de fenólicos totais no arroz, principalmente da fração solúvel, além de alterar a proporção entre fenólicos solúveis e insolúveis;
- Os métodos de DPPH[•] (1,1-difenil-2-picril-hidrazil) e ORAC (*Oxygen radical absorbance capacity*) se mostraram adequados para avaliar a capacidade antioxidante dos extratos de arroz e a perda causada pela parboilização;
- Os teores de compostos fenólicos apresentam forte correlação com a atividade antioxidante medida pelas metodologias de DPPH[•] e ORAC;
- No arroz integral, a atividade antioxidante se deve majoritariamente aos fenólicos solúveis, enquanto no arroz parboilizado integral, as frações, solúvel como insolúvel, contribuem quase equitativamente com a capacidade antioxidante.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUBACAR, A.; MOLDENHAUER, K.A.K.; McCLUNG, A.M.; BEIGHLEY, D.H.; HAMAKER, B.R. Effect of growth location in the United States on amylose content, amylopectin fine structure, and thermal properties of starches of long grain rice cultivars. **Cereal Chemistry**, v.83, n.1, p.93–98, 2006.
- ABOUBACAR, A.; MOLDENHAUER, K.A.K.; McCLUNG, A.M.; BEIGHLEY, D.H.; HAMAKER, B.R. Effect of growth location in the United States on amylose content, amylopectin fine structure, and thermal properties of starches of long grain rice cultivars. **Cereal Chemistry**, v.83, n.1, p.93–98, 2006.
- ADOM, K.K.; LIU, R. Antioxidant activity of grains. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, n.21, p.6182-6187, 2002.
- ADOM, K.K.; SORRELS, M.E.; LIU, R.H. Phytochemicals and antioxidant activity of milled fractions of different wheat varieties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, p.2297-2306, 2005.
- AGUILAR-GARCIA, C.; GAVIANO, G.; BARAGAÑO-MOSQUEDA, M.; HEVIA, P.; GAVINO, V.C. Correlation of tocopherol, tocotrienol, γ -oryzanol and total polyphenol content in Rice bran with different antioxidant capacity assays. **Food Chemistry**, v.102, n.4, p.1228–1232, 2007.
- AMATO, G.W.; CARVALHO, J.L.V.; SILVEIRA FILHO, S. **Arroz parboilizado: tecnologia limpa, produto novo**. Porto Alegre: Ricardo Lenz, 240 p., 2002.
- AMATO, G.W.; ELIAS, M.C. **Parboilização do arroz**. Porto Alegre: Editora Ricardo Lenz Ziede, 160 p., 2005.
- ANDERSEN, M.F.; KROON, P.A.; WILLIAMSON, G.; GARCIA-CONESA, M.T. Intestinal release and uptake of phenolic antioxidant diferilic acids. **Free Radical Biology and Medicine**, n.31, p.304–314, 2001.
- ANDROUTSOPOULOS, V.P.; PAPAKYRIAKOU, A.; VOURLOUMIS, D.; TSATSAKIS, A.M.; SPANDIDOS, D.A. Dietary flavonoids in cancer therapy and prevention: substrates and inhibitors of cytochrome P450 CYP1 enzymes. **Pharmacology & Therapeutics**, v.126, n.1, p.9-20, 2010.
- AOAC. **Official methods of analysis of AOAC**, 16th ed., Arlington, VA: AOAC International, 1995.
- ARTS, I.; HOLLMAN, P. Polyphenols and disease risk in epidemiologic studies. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.81, n.1, p.317S-325S, 2005.
- ATMACA, M.; BILGIN, H.M.; OBAY, B.D.; DIKEN, H.; KELLE, M.; KALE, E. The hepatoprotective effect of coumarin and coumarin derivatives on carbon tetrachloride-induced hepatic injury by antioxidative activities in rats. **Journal of Physiology and Biochemistry**, v.67, n.4, p.569-576, 2011.

- BARREIROS, A.L.B.S.; DAVID, M. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Química Nova**, v.29, n.1, p.113-123, 2006.
- BECKMAN, C.H. Phenolic-storing cells: keys to programmed cell death and periderm formation in wilt disease resistance and in general defence responses in plants? **Physiological and Molecular Plant Pathology**, v.57, n.3, p.101-110, 2000.
- BEHRENS, J. H.; HEINEMANN, R. J. B.; LANFER-MARQUEZ, U. M. Parboiled rice: a study about attitude, consumer liking and consumption in São Paulo, Brazil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.87, n.6, p.992-999, 2007.
- BELLO, M.; BAEZA, R.; TOLABA, M.P. Quality characteristics of milled and cooked rice affected by hydrothermal treatment. **Journal of Food Engineering**, v.72, p.124-133, 2006.
- BEHALL, K.M.; SCHOLFIELD, D. J.; HALLFRISCH, J. Whole-grain diets reduce blood pressure in mildly hypercholesterolemic men and women. **Journal of the American Dietetic Association**, v.106, n.9, p.1445-1449, 2006.
- BERGMAN, C.J.; XU, Z. Genotype and environment effects on tocopherol, tocotrienol, and γ -oryzanol contents of Southern U.S. rice. **Cereal Chemistry**, v. 80 p.446-449, 2003.
- BONDET, V.; BRAND-WILLIAMS, W.; BERSET, C. Kinetics and mechanisms of antioxidant activity using the DDPH* free radical method. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie (LWT)**, v.30, p.609-615, 1997.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.28, p.25-30, 1995.
- BRAMLEY, P.M.; ELMADFA, I.; KAFATOS, A.; KELLY, F.J.; MANIOS, Y.; ROXBOROUGH, H.E.; SCHUCH, W.; SHEEHY, P.J.A.; WAGNER, K.H. Vitamin E. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.80, p.913-938, 2000.
- BRASIL. Instrução Normativa no. 6, de 16 de fevereiro de 2009. Normas de classificação, embalagem e apresentação do arroz. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2009.
- BRASIL. Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003. Dispõe em aprovar o Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados, tornando obrigatória a Rotulagem Nutricional. Ministério da Saúde - MS. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Disponível em http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/489a5d0045b9b1ea8da38d8215f63995/RDC_360.pdf?MOD=AJPERES. Acesso em 30 out 2010.
- BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. **Nutrition Reviews**, v.56, n.11, p.317-333, 1998.

- BUCHANAN, C.J.; WALLACE, G.; FRY, S.C. In vivo release of ¹⁴C-labeled phenolic groups from intact dietary spinach cell walls during passage through the rat intestine. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.71, p.459-469, 1996.
- BUNZEL, M.; ALLERDINGS, E.; SINWELL, V.; RALPH, J.; STEINHART, H. Cell wall hydroxycinnamates in wild rice (*Zizania aquatica* L.) insoluble dietary fibre. **European Food Research and Technology**, v.214, p.482-488, 2002.
- BUTSAT, S.; SIRIAMORNpun, S. Antioxidant capacities and phenolic compounds of the husk, bran and endosperm of Thai rice. **Food Chemistry**, v.119, n.2, p.606-613, 2010.
- CAO, G.; PRIOR, R.L. Measurement of oxygen radical absorbance capacity in biological samples. **Methods of Enzymology**, v.299, p.50-62, 1999.
- CCNFSDU - Codex Committee on Nutrition and Foods for Special Dietary Uses, 30th Session of the Committee, Cape Town, South Africa, November 3-7, 2008.
- CHOI, Y.; JEONG, H.S.; LEE, J. Antioxidant activity of methanolic extracts from some grains consumed in Korea. **Food Chemistry**, v.103, n.1, p.130-138, 2007.
- CHOTIMARKORN, C.; BENJAKUL, S.; SILALAI, N. Antioxidant components and properties of five long-grained rice-bran extracts from commercial available cultivars in Thailand. **Food Chemistry**, v.111, n.3, p.636-641, 2008.
- CHUN, O.K.; KIM, D.O.; SMITH, N.; SCHROEDER, D.; HAN, J.T.; LEE, C.Y. Daily consumption of phenolics and total antioxidant capacity from fruit and vegetables in the American diet. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.85, p.1715-1724, 2005.
- CHUNG, H. S.; SHIN, J. C. Characterization of antioxidant alkaloids and phenolic acids from anthocyanin-pigmented rice (*Oryza sativa* cv. *Heugjinjubyeo*). **Food Chemistry**, v.104, n.4, p.1670-1677, 2007.
- CICERO, A.F.G.; GADDI A. Rice bran oil and γ -oryzanol in the treatment of hyperlipoproteinaemias and other conditions. **Phytotherapy Research**, v.15, p.277-289, 2001.
- CNUBBEN, N.H.P.; RIETJENS, I.M.C.M.; WORTELBOER, H.; ZANDEN, J.; BLADEREN, P.J. The interplay of glutathione-released process in antioxidant defense. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.10, p.141-152, 2001.
- COFFMAN, W.R.; JULIANO, B.O. Rice. In: OLSON, R.A.; FREY, K.J. **Nutritional quality of cereal grains: Genetic and agronomic improvement**. Madison: American Society of Agronomy, cap. 5, 1987.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento^a. **Acompanhamento de safra brasileira: grãos, safra 2010/2011, nono levantamento, junho 2011**, 2011. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_07_04_14_46_46_graos_-_boletim_junho-2011..pdf. Acesso em 27 nov 2011.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento^b. **Acompanhamento de safra brasileira: grãos, safra 2011/2012, intenção de plantio, segundo levantamento, novembro 2011**, 2011. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_11_09_11_49_48_boletim_2o_levantamento_safra_2011_12.pdf. Acesso em 27 nov 2011.

DANGLES, O.; DUFOUR, C.; BRET, S. Flavonol–serum albumin complexation: two-electron oxidation of flavonols and their complexes with serum albumin. **Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 1**, v.2, p.737–744, 1999.

DAVID, B.D.; NORBERG, J.L.; SILVA, L.P.; FAGUNDES, C.A.A. Concentração de minerais em grãos polidos e parboilizados de diferentes cultivares de arroz. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 3., Reunião da cultura de arroz irrigado, 25., 2003, Balneário Camboriú. **Anais...** Itajaí: EPAGRI, 2003. p.644–646.

DENARDIN, C.C.; SILVA, L.P.; STORCK, C.R.; NÖRNBERG, J.L. Composição mineral de cultivares de arroz integral, parboilizado e branco. **Alimentos e Nutrição**, v.15, n.2, p.125-130, 2004.

DERYCKE, V.; VERAVERBEKE, W.S.; VANDEPUTTE, G.E.; DE MAN, W.; DELCOUR, J.A. Role of proteins in the pasting and cooking properties of nonparboiled and parboiled rice. **Cereal Chemistry**, v.82, p.468–474, 2005.

DOESTHALE, Y.G.; DEVARA, S.; RAO, S.; BELAVADY, B. Effect of milling on mineral and trace element composition of raw and parboiled rice. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.30, n.1, p.40–46, 1979.

DORS, G.C.; PINTO, R.H.; BADIALE-FURLONG, E. Influência das condições de parboilização na composição química do arroz. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.29, n.1, p.219-224, 2009.

ELLEUCH, M.; BEDIGIAN, D.; ROISEUX, O.; BESBES, S.; BLECKER, C.; ATTIA, H. Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterisation, technological functionality and commercial applications: A review. **Food Chemistry**, v.124, n.2, p.411-421, 2011.

EMBRAPA. **Cultivo do Arroz Irrigado no Brasil**, 2005. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/index.htm>. Acesso em 22 set 2010.

EMBRAPA. **Sistema de cultivo**, 2010. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/index.htm>. Acesso em 22 set 2010.

- ENCYCLOPEDIA BRITANNICA, Inc Disponível on-line em:
<http://www.britannica.com/EBchecked/topic-art/502259/164/the-outer-layer-and-internal-structures-of-a-rice-grain>. Acesso em 22 set 2010.
- EPAGRI^a. **Histórico da produção de arroz irrigado**, 2008. Disponível em:
http://www.epagri.sc.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=84.
 Acesso em 22 set 2010.
- EPAGRI^b. **Projeto Arroz**, 2008. Disponível em:
http://www.epagri.sc.gov.br/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=32&Itemid=47. Acesso em 10 abr 2011.
- EPAGRI/CEPA. **Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina 2008-2009**, 2010. Disponível em:
http://cepa.epagri.sc.gov.br/Publicacoes/sintese_2009/sintese_2009.pdf. Acesso em 09 out 2010.
- EPAGRI/CEPA^a. **Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina 2009-2010**, 2011. Disponível em:
http://cepa.epagri.sc.gov.br/Publicacoes/Sintese_2010/sintese_2010_inteira.pdf.
 Acesso em 15 jun 2011.
- EPAGRI/CEPA^b. **Situação da rizicultura catarinense**, 2011. Disponível em:
http://cepa.epagri.sc.gov.br/Informativos_agropecuarios/arroz/Arroz_10.03.2011.pdf. Acesso em 07 dez 2011.
- FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Internation Year of Rice**, 2004. Disponível em: <http://www.fao.org/rice2004/en/f-sheet/factsheet3.pdf>. Acesso em 22 set 2010.
- FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Rice Market Monitor**, 2010. Disponível em:
<http://www.fao.org/docrep/013/am016e/am016e00.pdf>. Acesso em 15 jun 2011.
- FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Rice Market Monitor, November 2011, Volume XV – Issue No. 4**, 2011. Disponível em:
<http://www.fao.org/docrep/014/am945e/am945e00.pdf>. Acesso em 07 dez 2011.
- FAOSTAT – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Statistical databases**, 2009. Disponível em: <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>. Acesso em 22 set 2010.
- FAULDS, C.B.; WILLIAMSON, G. The role of hydroxycinnamates in the plant cell wall. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.79, n.3, p.393-395, 1999.
- FERRARI, R.; CECONI, C.; CURELLO, S.; GUARNIERI, C.; CALDARERA, M.; ALBERTINI, A.; VISIOLI, O. Oxygen-mediated myocardial damage during ischaemia and reperfusion: role of the cellular defenses against oxygen toxicity. **Journal of Molecular and Cellular Cardiology**, v.17, n.10, p.937-45, 1985.

- FINOCCHIARO, F.; FERRARI, B.; GIANIETI, A.; DALL'ASTA, C.; GALAVERNA, G.; SCAZZINA, F.; PELLEGRINI, N. Characterization of antioxidant compounds of red and white rice and changes in total antioxidant capacity during processing. **Molecular Nutrition & Food Research**, v.51, n.8, p.1006–1019, 2007.
- FREI, B. On the role of vitamin C and other antioxidants in atherogenesis and vascular dysfunction. **Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine**, v.222, p. 196-204, 1999.
- FUJIHARA, S.; SASAKI, H.; AOYAGI, Y.; SUGAHARA, T. Nitrogen-to-protein conversion factors for some cereal products in japan. **Journal of Food Science**, v.73, n.3, p.204-209, 2008.
- FULDA, S. Resveratrol and derivatives for the prevention and treatment of cancer. **Drug Discovery Today**, v.15, n.17-18, p.757-765, 2010.
- GALLARDO, C.; JIMÉNEZ, L.; GARCÍA-CONESA, M.T. Hydroxycinnamic acid composition and in vitro antioxidant activity of selected grain fractions. **Food Chemistry**, v.99, n.3, p.455-463, 2006.
- GLAZER, A.N. Phycoerythrin fluorescence-based assay for reactive oxygen species. **Methods of Enzymology**, v.186, p.161-168, 1990.
- GOFFMAN, F.D.; BERGMAN, C. Phenolics in rice: genetic variation, chemical characterization and antiradical efficiency. **American Association of Cereal Chemists Meetings**, 2002. Disponível em: http://www.ars.usda.gov/research/publications/publications.htm?seq_no_115=139613. Acesso em 15 mar. 2008.
- GREENFIELD, H.; SOUTHGATE, D.A.T. **Food composition data: production, management and use**. 2 ed., Rome: FAO, 2003.
- GRIFFITH, O.W. Biologic and pharmacologic regulation of mammalian glutathione synthesis. **Free Radical Biology and Medicine**, v.27, p.922-925, 1999.
- GUNDUC, N.; EL, S.N. Assessing antioxidant activities of phenolic compounds of common Turkish food and drinks on *in vitro* low-density lipoprotein oxidation. **Journal of Food Science**, v.68, n.8, p.2591-2595, 2003.
- HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J.M.C. **Free Radicals in Biology and Medicine**. 4 ed., Oxford University Press, p.268–340, 2007.
- HALLIWELL, B.; MURCIA, M.A.; CHIRICO, S.; ARUOMA, O.I. Free radicals and antioxidants in food and *in vivo*: what they do and how they work. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.35, n.1/2, p.7-20, 1995.
- HALLIWELL, B.; RAFTER, J.; JENNER, A. Health promotion by flavonoids, tocopherols, tocotrienols and other phenols: direct or indirect effects? Antioxidant or Not? **American Journal of Clinical Nutrition**, v.81, n.1, p.268S-276S, 2005.

- HANSEN, H.B.; MOLLER, B.; ANDERSEN, S.B.; JORGENSEN, J.R.; HANSEN, A. Grain characteristics, chemical composition, and functional properties of rye (*Secale cereale* L.) as influenced by genotype and harvest year. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p.2282-2291, 2004.
- HASLAM, E. Vegetable tannins – Lessons of a phytochemical lifetime. **Phytochemistry**, v.68, n.22-24, p.2713-2721, 2007.
- HEINEMANN, R.J.B.; BEHRENS, J.H.; LANFER-MARQUEZ, U.M. A study on the acceptability and consumer attitude towards parboiled rice. **International Journal of Food Science and Technology**, v.41, n.6, p.627-634, 2006.
- HEINEMANN, R.J.B.; FAGUNDES, P.L.; PINTO, E.A.; PENTEADO, M.V.C.; LANFER-MARQUEZ, U.M. Comparative study of nutrient composition of commercial brown, parboiled and milled rice from Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.18, n.4, p.287-296, 2005.
- HOLLMAN, P.C.H.; KATAN, M.B. Dietary flavonoids: intake, health effects and bioavailability. **Food and Chemical Toxicology**, v.37, n.9, p. 937-942, 1999.
- HU, C.; ZAWISTOWSKI, J.; LING, W.; KITTS, D.D. Black rice (*Oryza sativa* L. indica) pigmented fraction suppresses both reactive oxygen species and nitric oxide in chemical and biological model systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, n.18, p.5271-527, 2003.
- HUANG, D.; OU, B.; HAMPSCH-WOODILL, M.; FLANAGAN, J.; PRIOR, R. High-throughput assay of oxygen radical absorbance capacity (ORAC) using a multichannel liquid handling system coupled with microplate fluorescence reader in 96-well format. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p.4437-4444, 2002.
- HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R.L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, n.6, p.1841-1856, 2005.
- HUNT, J.R., JOHNSON, L.K., JULIANO, B.O. Bioavailability of zinc from cooked Philippine milled, undermilled, and brown rice, as assessed in rats by using growth, bone zinc and zinc-65 retention. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, n.18, p.5229-5235, 2002.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **LSPA – Levantamento Sistemático da Produção Agrícola: Pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil – Outubro 2011**, 2011. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201110.pdf. Acesso em 07 dez 2011.

- IMSANGUAN, P.; ROAYSUBTAWEE, A.; BORIRAK, R.; PONGAMPHAI, S.; DOUGLAS, S.; DOUGLAS, P. L. Extraction of α -tocopherol and γ -oryzanol from rice bran. **LWT– Food Science and Technology**, v.41, p.1417–1424, 2008.
- IQBAL, S.; BHANGER, M.I.; ANWAR, F. Antioxidant properties and components of some commercially available varieties of rice bran in Pakistan. **Food Chemistry**, v.93, n.2, p.265-272, 2005.
- ISHIKAWA, T.; LI, Z.S.; LU, Y.P.; REA, P.A. The GS-X pump in plant, yeast, and animal cells: structure, function, and gene expression. **Bioscience Reports**, v.17, p.189–207, 1997.
- ISSA, A.Y.; VOLATE, S.R.; WARGOVICH, M.J. The role of phytochemicals in inhibition of cancer and inflammation: New directions and perspectives. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.19, n.5, p.405-419, 2006.
- ITANI, T.; TAMAKI, M.; ARAI, E.; HORINO, T. Distribution of amylose, nitrogen, and minerals in rice kernels with various characters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p.5326-5332, 2002.
- JENAB, M.; THOMPSON, L.U. Role of phytic acid in cancer and other Diseases. In: REDDY, N. R., SATHE, S. K. **Food Phytates**, Florida: CRC Press, p.25-51, 2002.
- JULIANO, B.O. **Rice Chemistry and Quality**. Philippines: Island Publishing House, 2003.
- JULIANO, B.O. **Rice in human nutrition**. Rome: FAO, 1993. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/t0567e/t0567e00.htm>. Acesso em: 15 nov 2010.
- JULIANO, B.O.; BECHTEL, D.B. The rice grain and its gross composition. In: JULIANO, B. O. (Ed.). **Rice: chemistry and technology**. Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1985. Cap. 2, p.17-57.
- KARAKAYA, S. Bioavailability of phenolic compounds. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.44, p.453-464, 2004.
- KENNEDY, G.; BURLINGAME, B. Analysis of food composition data on rice from a plant genetic resource perspective. **Food Chemistry**, v.80, p.589–596, 2003.
- KENNEDY, G.; BURLINGAME, B.; NGUYEN, V.N. **Nutritional Contribution of rice: impact of biotechnology and biodiversity in rice-consuming countries**. Bangkok: The International Rice Commission – Twentieth Session, 2002.
- KHOR, H.T.; NG, T.T. Effects of administration of α -tocopherol and tocotrienols on serum lipids and liver HMGCoA reductase activity. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v.51, Suppl.: S3-11, 2000.

- KIM, K.W.; KIM, K.S.; PARK, S.D.; KIM, J.K.; CHUNG, K.H.; KIM, D.S.; LEE, Y.C.; KIM, C.H. Effect of Cervus korean TEMMINCK var. mantchuricus Swinhoe on protease activities, antioxidant and free radical damages in rheumatis arthritis rats. **Toxicology in vitro**, v.22, n.1, p.80-86, 2008.
- KIRKMAN, H.N.; GAETANI, G.F. Catalase: a tetrameric enzyme with four tightly bound molecules of NADPH. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.81, p.4343 – 4347, 1984.
- KIRKMAN, H.N.; ROLFO, M.; FERRARIS, A.M.; GAETANI, G.F. Mechanism of protection of catalase by NADPH. Kinetics and stoichimetry. **Journal of Biological Chemistry**, v.274, p.13908–13914, 1999.
- KRISHNAN, P.; RAO, A.V.S. Effects of genotype and environment on seed yield and quality of rice. **Journal of Agricultural Science**, v.143, p.283-292, 2005.
- KUMAR, V.; SINHA, A.K.; MAKKAR, H.P.S.; BECKER, K. Dietary roles of phytate and phytase in human nutrition: a review. **Food Chemistry**, v.120, p.945–959, 2010.
- LAGUI, L.; PARPINELLO, G.P.; DEL RIO, D.; CALANI, L.; MATTIOLI, A.U.; VERSARI, A. Fingerprint of enological tannins by multiple techniques approach. **Food Chemistry**, v.121, n.3, p. 783-788, 2010.
- LAMBERTS, L.; ROMBOUTS, I.; BRIJS, K.; GEBRUERS, K.; DELCOUR, J.A. Impact of parboiling conditions on Maillard precursors and indicators in long-grain rice cultivars. **Food Chemistry**, v.110, n.4, p.916-922, 2008.
- LEIER, I.; JEDLITSCHKY, G.; BUCHHOLZ, U.; CENTER, M.; COLE, S.P.; DEELEY, R.G.; KEPLER, D. ATP-dependent glutathione disulphide transport mediated by the MRP gene-encoded conjugate export pump. **Biochemical Journal**, v.314, p.433–437, 1996.
- LERMA-GARCIA, M.J.; HERRERO-MARTINEZ, J.M.; SIMÓ-ALFONSO, E.F.; MENDONÇA, C.R.B.; RAMIS-RAMOS, G. Composition, industrial processing and applications of rice bran γ -oryzanol. **Food Chemistry**, v.115, p.389-404, 2009.
- LI, W.; PICKARD, M.; BETA, T. Effect of thermal processing on antioxidant properties of purple wheat bran, **Food Chemistry**, n.104, p.1080–1086, 2007.
- LIU, R.H. Potencial synergy of phytochemicals in câncer prevention: mechanism of action. **The Journal of Nutrition**, v.134, p.3479S-3485S, 2004.
- LIU, R.H. Whole grain phytochemicals and health. **Journal of Cereal Science**, v.46, n.3, p.207-219, 2007.
- LIU, Z.; CHENG, F.; ZHANG, G. Grain phytic acid content in japonica rice as affected by cultivar and environment and its relation to protein content. **Food Chemistry**, v.89, p.49– 52, 2005.

- LIYANA-PATHIRANA, C.; SHAHIDI, F. Optimization of extraction of phenolic compounds from wheat using response surface methodology. **Food Chemistry**, v.93, n.1, p.43-56, 2005.
- LOPEZ, H. W.; LEENHARDT, F.; COUDRAY, C.; REMESY, C. Minerals and phytic acid interactions: is it a real problem for human nutrition? **International Journal of Food Science and Technology**, v.37, p.727-739, 2002.
- LU, S.C. Regulation of glutathione synthesis. **Current Topics in Cellular Regulation**, v.36, p.95-116, 2000.
- LUMEN, B.O.; CHOW, H. Nutritional quality of rice endosperm. In: LUH, B.S. **Rice utilization**, 2.ed., New York: Van Nostrand Reinhold, v.2, cap.15, p.363-395, 1995.
- MADHUJITH, T.; SHAHIDI, F. Antioxidant potencial of pea beans (*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Food Science**, v.70, n.1, p.s85-s90, 2005.
- MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMENEZ, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.79, p.727-747, 2004.
- MARIOTTI, F.; TOMÉ, D.; MIRAND, P.P. Converting nitrogen into protein – beyond 6.25 and Jones' factors. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.48, n.2, p.177-184, 2008.
- MASSARETTO, I. L. **Efeito do cozimento e ação dos compostos fenólicos de arroz integral na inibição da enzima conversora de angiotensina I e da alfa-amilase**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 103 f., 2009.
- MATTHÄUS, B. Antioxidant activity of extracts obtained from residues of different oilseeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, n.12, p.3444-3452, 2002.
- MATSUO, T.; HOSHIKAWA, K. **Science of the rice plant – Morphology**. v.1, Tokyo: Food and Agriculture Policy Research Center, 1993.
- MENDIS, E.; RAJAPAKSE, N.; KIM, S.K. Antioxidant properties of a radicalscavenging peptide purified from enzymatically prepared fish skin gelatin hydrolysate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, n.3, p.581-587, 2005.
- MENG, F.; WEI, Y.; YANG, X. Iron content and bioavailability in rice. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v.18, p.333–338, 2005.
- MILLER, A.; ENGEL, K.-H. Content of γ -oryzanol and composition of steryl ferulates in brown rice (*oryza sativa* L.) of European origin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, n.21, p. 8127-8133, 2006.

- MILLER, A.; FRENZEL, T.; SCHMARR, H.G.; ENGEL, K.H. Coupled liquid chromatography–gas chromatography for the rapid analysis of γ -oryzanol in rice lipids. **Journal of Chromatography A**, v.985, p.403–410, 2003.
- MIRA, N.V.M.; BARROS, R.M.C.; SCHIOCCHET, M.A.; NOLDIN, J.A.; LAFER-MARQUEZ, U.M. Extração, análise e distribuição dos ácidos fenólicos em genótipos pigmentados e não pigmentados de arroz (*Oryza sativa* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.4, p.995-1003, 2008.
- MIRA, N.V.M.; MASSARETTO, I.L.; PASCUAL, C.S.C.I.; LANFER-MARQUEZ, U.M. 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.
- MOLYNEUX, P. The use of the stable free radical diphenylpicryl-hydrazil (DPPH $\cdot$) for estimating antioxidant activity. **Journal of Science and Technology**, v.26, n.2, p.211-219, 2004.
- NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v.1054, p.95-111, 2004.
- NAM, S.H; CHOI, S.P.; KANG, M.Y.; KOZUKUE, N.; FRIEDMAN, M. Antioxidative, antimutagenic and anticarcinogenic activities of rice bran extracts in chemical and cell assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, p.816-822, 2005.
- NING, H; LIU, Z.; WANG, Q.; LIN, Z.; CHEN, S.; LI, G.; WANG, S.; DING, Y. Effect of nitrogen fertilizer application on grain phytic acid and protein concentrations in japonica rice and its variations with genotypes. **Journal of Cereal Science**, v.50, p.49–55, 2009.
- OU, B.; HAMPSCH-WOODILL, M.; PRIOR, R. Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, p.4619-4626, 2001.
- PAPADOPOULOU, A.; FRAZIER, R.A. Characterization of protein–polyphenol interactions. **Food Science and Technology**, v.15, p.186–190, 2004.
- PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. **Food Research International**, v.39, n.7, p.791-800, 2006.
- PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Literature data may underestimate the actual antioxidant capacity of cereals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, n.12, p.5036-5040, 2005.
- PIETTA, P.G. Flavonoids as antioxidants. **Journal of Natural Products**, v.63, p.1035 -1042, 2000.

- 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.
- PROSKY, L. What is fiber? Current controversies. **Trends in Food Science & Technology**, v.10, p. 271-275, 1999.
- PROSKY, L.; ASP, G.N.; SCHEWEIZER, T.F.; DEVRIES, J.W.; FURDA, I. Determination of insoluble and soluble dietary fiber in foods and food products: Collaborative Study. **Journal of Association of Official Analytical Chemistry**, v.75, n.2, p.360-367, 1992.
- PROSKY, L.; ASP, G.N.; FURDA, I.; DEVRIES, J.W.; SCHWEIZER, T.F.; HARLAND, B.F. Determination of total dietary fiber in foods, food products, and total diets: Interlaboratory Study. **Journal of Association of Official Analytical Chemistry**, v.67, n.6, p.1044-1052, 1984.
- PSZCZOLA, D.E. Rice: not just for throwing. **Food Technology**, v.55, n.2, p.53-59, 2001.
- QIU, Y.; LIU, Q.; BETA, T. Antioxidant properties of commercial wild rice and analysis of soluble and insoluble phenolic acids. **Food Chemistry**, v.121, p.140– 147, 2010.
- QURESHI, A.A.; BRADLOW, B.A.; SALSER, W.A.; BRACE, L.D. Novel tocotrienols of rice bran modulate cardiovascular disease risk parameters of hypercholesterolemic humans. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v.8, p.290-298, 1997.
- QURESHI, A.A.; SALSER, W.A.; PARMAR, R.; EMESON, E.E. Novel tocotrienols of rice bran inhibit atherosclerotic lesions in C57BL/6 ApoE-deficient mice. **Journal of Nutrition**, v.131, p.2606-2618, 2001.
- RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. 1 ed., Campinas: Casa do Pão Editora, 326p., 2005.
- RODRÍGUEZ, R.; JIMÉNEZ, A.; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J.; GUILLÉN, R.; HEREDIA, A. Dietary fibre from vegetable products as source of functional ingredients. **Trends in Food Science & Technology**, v.17, n.1, p.3-15, 2006.
- RONDINI, L.; PEYRAT-MAILLARD, M.N.; MARSSET-BAGLIERI, A.; FROMENTIN, G.; DURAND, P.; TOME, D.; PROST, M.; BERSET, C. Bound ferulic acid from bran is more bioavailable than the free compound in rat. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p.4338– 4343, 2004.
- RONG, N.; AUSMAN, L.M.; NICOLosi, R.J. Oryzanol decreases cholesterol absorption and aortic fatty streaks in hamsters. **Lipids**, v.32, n.3, p.303-309, 1997.

- ROSS, J.A.; KASUM, C.M. Dietary flavonoids: bioavailability, metabolic effects, and safety. **Annual Review of Nutrition**, v.22, p.19-34, 2002.
- RYYNANEN, M.; LAMPI A.M.; SALO-VAANANEN, P.; OLLILAINEN, V.; PIIRONEN, V. A small-scale sample preparation method with HPLC analysis for determination of tocopherols and tocotrienols in cereals. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.17, p.749–765, 2004.
- SCALBERT, A.; WILLIAMSON, G. Dietary intake and bioavailability of polyphenols. **Journal of Nutrition**, v.130 (suppl.), p. 2073S-2085S, 2000.
- SCAVARIELLO, E.M.S.; ARELLANO, D.B. γ -orizanol: um importante componente del aceite de salvado de arroz. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v.48, n.1, p.7-12, 1998.
- SEITZ, L.M. Stanol and sterol esters of ferulic and *p*-coumaric acids in wheat, corn, rye, and triticale. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.37, p.662-667, 1989.
- SHEN, Y.; JIN, L.; XIAO, P.; LU, Y.; BAO, J. Total phenolics, 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.
- SIDHU, J.S.; KABIR, Y.; HUFFMAN, F.G. Functional foods from cereal grains. **International Journal of Food Properties**, v.10, p.231–244, 2007.
- SILVA, L.P.; NÖRNBERG, J.L.; EMANUELLI, T.; FAGUNDES, C.A.A.; DENARDIN, C.C.; ORTOLAN, F. Efeito da parboilização do arroz em medidas bromatológicas de interesse nutricional. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL DE ARROZ DE CLIMA TEMPLADO, 3., 2003, Punta Del Este. **Anais em CD...** Punta Del Este, 2003.
- SILVA, L.H.; COSTA, P.F.P.; DIAS, A.R.G.; ELIAS, M.C. Temperatura de encharcamento no grau de gelatinização e no rendimento do arroz parboilizado. **Tecnológica**, v.9, p.9-18, 2005.
- SINGLETON, V.L.; ORTHOFER, R.; LAMMELA-RAVENSON, R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods of Enzymology**, v.299, p.152-178, 1999.
- SLAVIN, J. Whole grains and human health. **Nutrition Research Reviews**, v.17, p.99-110, 2004.
- SLOAN, A.E. Wholly grain! **Food Technology**, v.59, n.6, p.16, 2005.
- SOARES, S.E. Ácidos Fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v.15, n.1, p.71-81, 2002.

- SOARES, S.; MATEUS, N.; FREITAS, V. Interaction of different polyphenols with bovine serum albumin (BSA) and human salivary alpha-amylase (HSA) by fluorescence quenching. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, n.16, p.6726–6735, 2007.
- SOOBRAATTEE, M.A.; NEERGHEEN, V.S.; LUXIMON-RAMMA, A.; ARUOMA, O. I.; BAHORUN, T. Phenolics as potential antioxidant therapeutic agents: Mechanism and actions. **Mutation Research**, v.579, p.200-213, 2005.
- STORCK, C. R.; SILVA, L. P.; COMARELLA, C. G. Influência do processamento na composição nutricional de grãos de arroz. **Alimentos e Nutrição**, v.16, n.3, p.259-264, 2005.
- SU, L.; YIN, J.J.; CHARLES, D.; ZHOU, K.; MOORE, J.; YU, L. Total phenolic contents, chelating capacities, and radical-scavenging properties of black peppercorn, nutmeg, rosehip, cinnamon and oregano leaf. **Food Chemistry**, v.100, n.3, p.990-997, 2007.
- SUJATHA, S.J.; AHMAD, R.; BHAT, P.R. Physicochemical properties and cooking qualities of two varieties of raw and parboiled rice cultivated in the coastal region of Dakshina Kannada, India. **Food Chemistry**, v.86, p.211-216, 2004.
- SVILAAS, A.; SAKHI, A.K.; ANDERSEN, L.F.; SVILLAS, T.; STROM, E.C.; JACOBS Jr., D.R.; OSE, L.; BLOMHOFF, R. Intakes of antioxidants in coffee, and vegetables are correlated with plasma carotenoid in humans. **Journal of Nutrition**, v.3, n.134, p.562-567, 2004.
- TABART, J.; KEVERS, C.; PINCEMAIL, J.; DEFRAIGNE, J.O.; DOMMES, J. Comparative antioxidant capacities of phenolic compounds measured by various tests. **Food Chemistry**, v.113, p.1226–1233, 2009.
- THERIAULT, A.; CHAO, J.; WANG, Q.; GAPOR, A.; ADELI, K. Tocotrienol: A review of its therapeutic potential. **Clinical Biochemistry**, v.32, n.5, p.309-319, 1999.
- TIAN, S.; NAKAMURA, K.; KAYAHARA, H. Analysis of phenolic compounds in white rice, brown rice, and germinated brown rice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, n.15, p.4808–4813, 2004.
- THOMAS, M.J. The role of free radicals and antioxidants. **Nutrition**, n.16, v.7/8, p.16-18, 2000.
- TOWO, E.E.; SVANBERG, U.; NDOSSI, G.D. Effect of grain pre-treatment on different extractable phenolic groups in cereals and legumes commonly consumed in Tanzania. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.83, p.980–986, 2003.

- UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP. Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação – NEPA, 2006. **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos - TACO**. 2 ed. Disponível em: http://www.unicamp.br/nepa/taco/contar/taco_versao2.pdf. Acesso em 15 set 2010.
- 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 15 set 2010.
- USDA – United States Department of Agriculture. Agricultural Research Service. **USDA Nutrient Database for Standard Reference**, 2006. Disponível em: <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/Data/SR16/sr16.html>. Acesso em 15 set 2010.
- USDA – United States Department of Agriculture. Agricultural Research Service. **Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC) of Selected Foods**, Release 2, 2010. Disponível em: <http://www.ars.usda.gov/nutrientdata/orac>. Acesso em 20 out 2010.
- USDA – United States Department of Agriculture. **MyPlate**, 2011. Disponível em: <http://www.choosemyplate.gov/foodgroups/grains.html>. Acesso em 07 dez 2011.
- VALKO, M.; LEIBFRITZ, D.; MONCOL, J.; CRONIC, M.T.D.; MILAN, M.; TELSER, J. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. **International Journal of Biochemistry & Cell Biology**, v.32, n.3, p.3-41, 2006.
- VANDENBROUCKE, I.D.; VERICEL, E.; JANIEL, C.; CARRERAS, M.; LECOMTE, M.; LAGARDE, M. Dual regulation of glutathione peroxidase by docosahexaenoic acid in endothelial cells depending on concentration and vascular bed origin. **Free Radical Biology and Medicine**, v.30, n.8, p.895-904, 2001.
- VICHAPONG, J.; SOOKSERM, M.; SRIJESDARUK, V.; SWATSITANG, P.; SRIJARANAI, S. High performance liquid chromatographic analysis of phenolic compounds and their antioxidant activities in rice varieties. **LWT - Food Science and Technology**, v.43, n.9, p.1325-1330, 2010.
- VIEIRA, N.R.A.; RABELO, R.R. Qualidade tecnológica. In: SANTOS, A.B.; STONE, L.F.; VIEIRA, N.R.A. **A cultura do arroz no Brasil**. 2. ed., Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 2006.
- XIA, M.; LING, W.H.; MA, J.; KITTS, D.; ZAWISTOWSKI, J. Supplementation of diets with the black rice pigment fraction attenuates atherosclerotic plaque formation in apolipoprotein E deficient mice. **Journal of Nutrition**, v.133, p.744-751, 2003.
- XU, Z.; GODBER, J.S. Antioxidant activities of major components of gamma-oryzanol from rice bran using a linoleic acid model. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.78, n.6, p.645-649, 2001.

- XU, Z., GODBER, J.S. Purification and identification of components of γ -oryzanol in rice brain oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47, p.2724 – 2728, 1999.
- WALTER, M.; MARCHESAN, E.; AVILA, L.A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v.38, p.1184-1192, 2008.
- WANG, S.Y.; FENG, R.; LU, Y.; BOWMAN, L.; DING, M. Inhibitory Effect on Activator Protein-1, Nuclear Factor-KappaB, and Cell Transformation by Extracts of Strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, n.10, p.4187-93, 2005.
- WINDISCH, W. Interaction of chemical species with biological regulation of the metabolism of essential trace elements. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.372, p.421-425, 2002.
- WU, S.J.; NG, L.T. Antioxidant and free radical scavenging activities of wild bitter melon (*Momordica charantia* Linn. var. *abbreviata* Ser.) in Taiwan. **LWT - Food Science and Technology**, v.41, p.323-330, 2008.
- WU, X.; GU, L.; HOLDEN, J.; HAYTOWITZ, D.B.; GEBHARDT, S.E.; BEECHER, G.; PRIOR, R.L. Development of a database for total antioxidant capacity in foods: a preliminary study. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.17, p.407-422, 2004.
- WU, W., CHENG, F., LIU, Z., WEI, K. Difference of phytic acid content and its relation to four protein composition contents in grains of twenty-nine japonica rice varieties from Jiangsu and Zhejiang provinces, China. **Rice Science**, v.14, n.4, p.311-314, 2007.
- ZHAO, Z.; EGASHIRA, Y.; SANADA, H. Ferulic acid is quickly absorbed from rat stomach as the free form and then conjugated mainly in liver. **Journal of Nutrition**, v.134, p.3083-3088, 2004.
- ZHAO, Z.; MOGHADASIAN, M.H. Chemistry, natural sources, dietary intake and pharmacokinetic properties of ferulic acid: A review. **Food Chemistry**, v.109, n.4, p.691-702, 2008.
- 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.
- ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. The distribution of phenolic acids in rice. **Food Chemistry**, v.87, n.3, p.401-406, 2004.

ANEXOS

ANEXO A – Mapa do estado de Santa Catarina com destaque das regiões de plantio do arroz: Região Sul (1), Litoral Norte (2) e Alto Vale do Itajaí (3)

ANEXO B – Dados mensais de temperatura média, mínima, máxima e precipitação nas principais localidades correspondentes às regiões do Alto Vale do Itajaí, Região Sul e Litoral Norte do estado de Santa Catarina, nos anos de 2007, 2008 e 2009.

Período	Itaporanga - Alto Vale do Itajaí				Urussanga - Região Sul				Joinville - Litoral Norte				
	T°C Média	T°C Mín.	T°C Máx.	Precip.(mm)	T°C Média	T°C Mín.	T°C Máx.	Precip.(mm)	T°C Média	T°C Mín.	T°C Máx.	Precip.(mm)	
2007	Janeiro	23	19	30	131	24	20	30	163	25	21	30	335
	Fevereiro	23	18	30	132	24	19	30	172	25	21	30	238
	Março	23	19	31	210	25	20	31	237	26	22	32	185
	Abril	20	17	26	49	22	17	28	104	23	20	28	114
	Maio	14	10	20	186	16	11	22	192	18	14	23	225
	Junho	13	9	20	45	15	11	22	24	18	14	24	22
	Julho	11	7	18	234	13	8	20	150	15	11	21	72
	Agosto	14	10	19	114	15	10	21	111	17	13	21	58
	Setembro	18	14	24	151	19	15	26	118	20	17	25	108
	Outubro	19	15	25	217	21	17	27	89	22	18	26	160
	Novembro	20	15	26	117	20	16	26	134	22	18	27	235
	Dezembro	22	17	30	191	23	19	29	264	24	20	30	301
2008	Janeiro	21	17	28	216	23	19	28	220	24	20	29	478
	Fevereiro	22	16	30	147	23	19	29	163	25	21	30	416
	Março	21	16	28	83	23	19	29	175	25	20	29	274
	Abril	18	13	25	160	20	15	27	94	22	18	28	186
	Maio	14	9	23	68	16	11	24	127	19	13	26	75
	Junho	12	7	18	143	14	9	20	75	16	10	22	81
	Julho	14	9	22	37	16	12	23	15	18	13	24	27
	Agosto	16	12	22	89	17	12	23	41	18	13	23	123
	Setembro	15	9	21	165	16	11	23	165	18	13	23	123
	Outubro	18	14	24	386	20	16	24	254	20	16	24	370
	Novembro	19	15	25	200	21	17	25	230	21	16	25	974
	Dezembro	21	17	28	109	22	18	28	144	23	18	28	305
2009	Janeiro	22	17	29	140	23	19	28	190	24	19	29	404
	Fevereiro	23	19	30	164	24	20	29	214	25	19	30	270
	Março	22	17	30	140	24	20	29	175	25	21	31	351
	Abril	19	14	27	88	21	16	27	107	23	18	28	82
	Maio	15	11	22	sem dados	18	13	25	sem dados	20	15	25	55
	Junho	11	6	19	sem dados	14	9	21	sem dados	17	12	21	77
	Julho	12	8	18	sem dados	13	9	19	sem dados	16	13	20	245
	Agosto	15	9	23	sem dados	16	11	25	sem dados	19	15	23	159

Fonte: Epagri/Ciram