

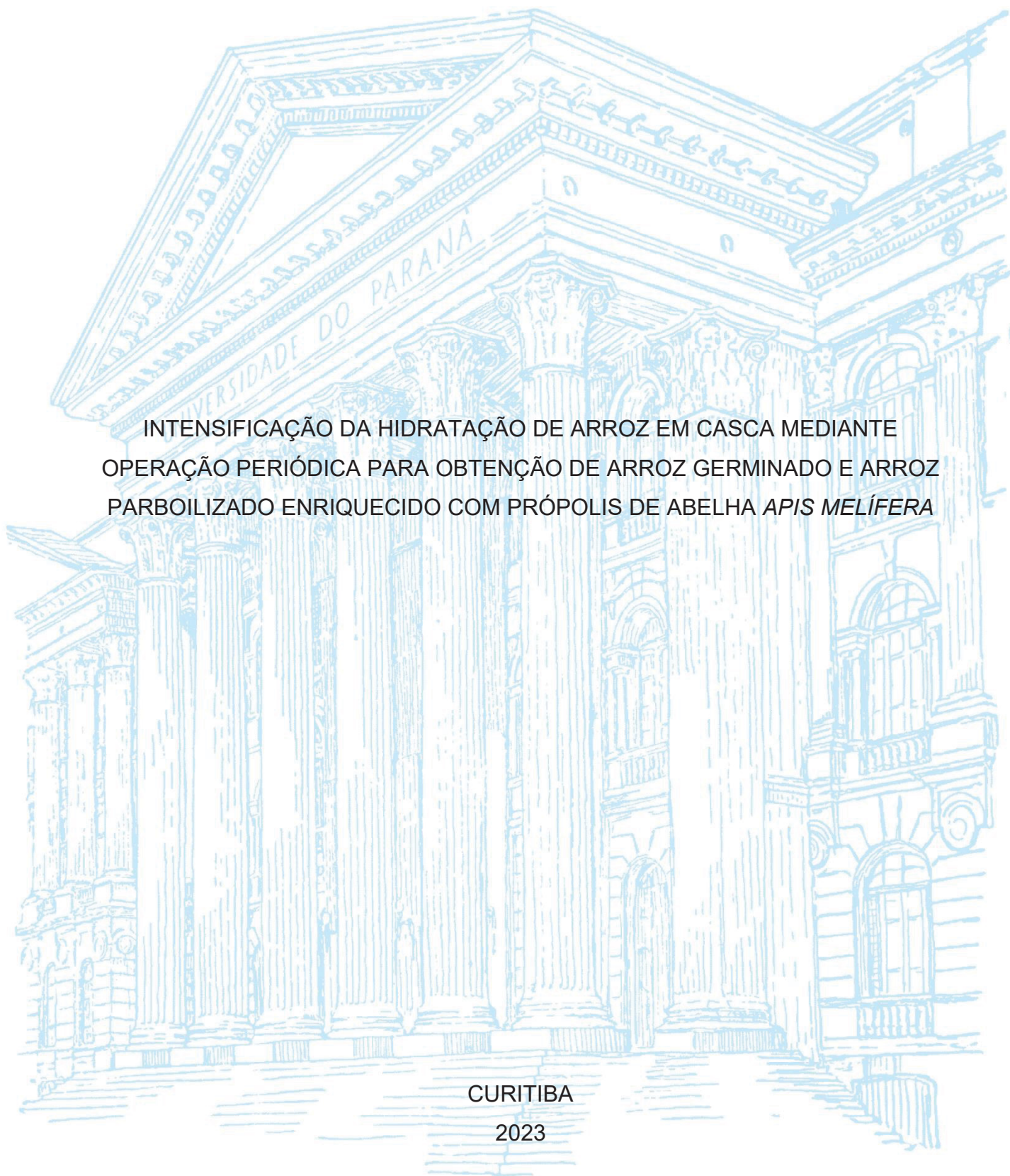
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

KAUYSE MATOS NASCIMENTO

INTENSIFICAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DE ARROZ EM CASCA MEDIANTE
OPERAÇÃO PERIÓDICA PARA OBTENÇÃO DE ARROZ GERMINADO E ARROZ
PARBOILIZADO ENRIQUECIDO COM PRÓPOLIS DE ABELHA *APIS MELÍFERA*

CURITIBA

2023



KAUYSE MATOS NASCIMENTO

INTENSIFICAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DE ARROZ EM CASCA MEDIANTE
OPERAÇÃO PERIÓDICA PARA OBTENÇÃO DE ARROZ GERMINADO E ARROZ
PARBOILIZADO ENRIQUECIDO COM PRÓPOLIS DE ABELHA *APIS MELÍFERA*

Tese apresentada como requisito à obtenção do grau de
Doutora em Engenharia de Alimentos, no Curso de Pós-
Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de
Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a Dr^a Regina Maria Matos Jorge.
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Nascimento, Kauyse Matos

Intensificação da hidratação de arroz em casca mediante operação periódica para obtenção de arroz germinado e arroz parboilizado enriquecido com própolis de abelha *Apis mellífera* / Kauyse Matos Nascimento. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Regina Maria Matos Jorge – Coorientador: Luiz Mario de Matos Jorge

1. Grãos – Hidratação. 2. Arroz. 3. Germinação. 4. Arroz parboilizado. 5. Modelagem matemática. 6. Compostos bioativos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Jorge, Regina Maria Matos. III. Jorge, Luiz Mario de Matos. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
ALIMENTOS - 40001016019P6

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **KAUYSE MATOS NASCIMENTO** intitulada: **INTENSIFICAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DE ARROZ EM CASCA MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA PARA OBTENÇÃO DE ARROZ GERMINADO E ARROZ PARBOILIZADO ENRIQUECIDO COM PRÓPOLIS DE ABELHA APIS MELÍFERA**, sob orientação da Profa. Dra. REGINA MARIA MATOS JORGE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 06 de Dezembro de 2023.

Assinatura Eletrônica
07/12/2023 19:59:05.0
REGINA MARIA MATOS JORGE
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
07/12/2023 17:03:11.0
FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
17/12/2023 16:11:52.0
ALVARO LUIZ MATHIAS
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
17/12/2023 15:59:22.0
THAISA CARVALHO VOLPE BALBINOTI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO DO SUL)

Assinatura Eletrônica
07/12/2023 21:59:26.0
LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI KANDA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
09/12/2023 11:01:46.0
ARION ZANDONÁ FILHO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
07/12/2023 21:28:42.0
FABIANE OLIVEIRA FARIAS
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho aos meus pais, Valdecir e
Genciana e minhas irmãs Maytê e Valkirea.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo, que me sustentou nesta difícil jornada, estando sempre comigo, me iluminando e me guiando.

Agradeço imensamente aos meus pais Valdecir e Genciana. As minhas irmãs Maytê e Valkirea por toda paciência, compreensão e amor.

A orientadora Regina Maria Matos Jorge e o coorientador Luiz Mário de Matos Jorge, pela paciência e incentivo.

Aos colegas e amigos de laboratório, em especial ao grupo de pesquisa do Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (LEPSP), pela amizade e convivência neste período.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) Clima Temperado, na pessoa do Sr. Elbio Treicha Cardoso pela doação das amostras.

À empresa EUROPE, representante da ICP DAS USA INC, pela doação do módulo de aquisição de dados ICP CON I-7018 (ICP DAS, Europe).

À UFPR e à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná (UFPR) pela realização desta pesquisa.

Por fim, e não menos importante, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudo concedida.

Minha sincera gratidão!

“Quem não pode fazer grande coisa,
faça ao menos o que estiver na medida de
suas forças; certamente não ficará sem
recompensa.”

Santo Antônio de Pádua.

RESUMO

O processo inovador de obtenção de arroz germinado e arroz parboilizado com a intensificação dos processos por operação periódica foi o objetivo desta tese. Assim, o **PRIMEIRO CAPÍTULO** aborda o estado da arte das etapas do processo de obtenção de arroz germinado e arroz parboilizado, tecnologias de intensificação de hidratação e alternativas de enriquecimento durante o processo. Aditivamente, a modelagem matemática como ferramenta de otimização de processo de ganho de umidade durante a hidratação foi revista. O **SEGUNDO CAPÍTULO** relata a hidratação do arroz em operação isotérmica (HI), sendo que a taxa de hidratação é diretamente proporcional à temperatura. No entanto, a hidratação a 55 ou 65°C provoca gelatinização do amido. A incorporação de umidade se deu por mecanismo de difusão e capilaridade conforme revelou o agente traçador utilizado no meio de hidratação. Diversos modelos matemáticos podem descrever o ganho de umidade. O modelo Miano-Ibarz-Augusto demonstrou melhor ajuste e previsão de umidade. O modelo generalizado obtido pode prever a umidade experimental com desvio máximo de 5%. O **TERCEIRO CAPÍTULO** descreve a operação periódica (HP) como técnica de intensificação do processo de hidratação do arroz, sendo que reduziu em média 41,47% do tempo da HI. A HP não alterou a microestrutura do grão ao comparar com a temperatura média com a temperatura da HI. O modelo de Difusão descreveu adequadamente o ganho de umidade. O coeficiente médio de difusão efetivo foi de $3,36 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para HI e $4,28 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para HP. As propriedades termodinâmicas dos processos de HP resultou em maiores valores médios de entalpia ($15,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) e menores valores de entropia ($-0,3864 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e energia livre de Gibbs ($138,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Modelos de Difusão generalizados podem prever a umidade experimental do processo de HI e HP, com desvio máximo de 10%. O **QUARTO CAPÍTULO** descreve o efeito da operação periódica ou isotérmica na germinação de arroz. Grãos germinados após HI a 25 e 35°C apresentaram maior potencial germinativo em comparação a HP, sendo que a 45°C não viabilizou germinação do grão. Formação de poros e erosões foram observadas na microestrutura do grão após a germinação. O arroz hidratado e posteriormente germinado exibiu teor de compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA) superiores ao grão “*in natura*”. No entanto, menores valores foram obtidos nas HP. Apesar desses resultados, a operação periódica se torna vantajosa na obtenção de arroz germinado, uma vez que reduziu em média 42,76% do tempo de hidratação para obter a umidade desejada do processo. Por fim, o **QUINTO CAPÍTULO** apresenta a operação periódica na obtenção de arroz parboilizado. Como estratégia de mitigação na perda de compostos bioativos (CB) durante o processo, própolis de abelha *Apis mellifera* foi adicionada no meio de hidratação. Parboilização mediante operação periódica (PP) apresentou menor redução (34,19%) de CB ao comparar com a condição isotérmica (PI). Nos processos com adição de própolis (PI+P e PP+P) ocorreu a compensação da perda dos compostos, sendo que a PP+P favoreceu o acréscimo de 3,12% de CFT ao arroz parboilizado. O modelo de Difusão foi ajustado aos dados experimentais de CFT e o coeficiente efetivo de difusão foi superior ao comparar com o coeficiente de transferência de umidade, indicando que a migração simultânea da água e dos compostos para o interior do grão foi por meio do mecanismo de difusão. A presença da própolis intensificou as cores vermelha (97,34 e 99,07%) e amarela (20,81 e 26,92%) do grão parboilizado (PI+P e PP+P). Micrografias via MEV permitiram confirmar a parboilização do arroz (gelatinização do amido) e espectros de FTIR sugeriram que as parboilizações não apresentaram formação de novos grupos

químicos e que ocorreu a incorporação de compostos oriundos da própolis. Conclui-se que o processo de germinação e parboilização podem ser intensificados com a hidratação mediante operação periódica. Além disso, verificou-se que a germinação do arroz e a parboilização enriquecida com própolis são tecnologias aplicáveis e promissoras para promover melhora no perfil de compostos bioativos do arroz.

Palavras-chave: Hidratação de Grãos; Germinação; Hidratação na Parboilização; Intensificação de processo; Modelagem matemática; Compostos Bioativos.

ABSTRACT

The objective of this thesis was the innovative process of obtaining germinated rice and parboiled rice with the intensification of processes through periodic operation. Thus, the **FIRST CHAPTER** addresses the state-of-the-art steps in obtaining germinated rice and parboiled rice, hydration intensification technologies and enrichment alternatives during the process. Additively, mathematical modeling as a tool for optimizing the moisture gain process during hydration was reviewed. The **SECOND CHAPTER** reports the hydration of rice in isothermal operation (HI), with the hydration rate directly proportional to the temperature. However, hydration at 55 or 65°C causes starch gelatinization. The moisture incorporation occurred through a diffusion and capillarity mechanism, as revealed by the tracer agent used in the hydration medium. Several mathematical models can describe moisture gain. The Miano-Ibarz-Augusto model demonstrated better fit and humidity prediction. The obtained generalized model can predict the experimental humidity with a maximum deviation of 5%. The **THIRD CHAPTER** describes periodic operation (HP) as a technique for intensifying the rice hydration process, which reduced the HI time on average by 41.47%. HP did not change the microstructure of the grain when comparing the average temperature with the HI temperature. The Diffusion model adequately described the moisture gain. The average effective diffusion coefficient was $3.36 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for HI and $4.28 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for HP. The thermodynamic properties of HP processes resulted in higher average enthalpy values ($15.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) and lower values of entropy ($-0.3864 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) and Gibbs free energy ($138.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Generalized diffusion models can predict the experimental humidity of the HI and HP processes with a maximum deviation of 10%. The **FOURTH CHAPTER** describes the effect of periodic or isothermal operations on rice germination. Grains germinated after HI at 25 and 35°C showed more significant germination potential than HP, with 45°C not enabling grain germination. Pore formation and erosions were observed in the grain microstructure after germination. The hydrated and subsequently germinated rice exhibited higher levels of total phenolic compounds (TPC) and antioxidant activity (AA) than the “in natura” grain. However, lower values were obtained in HP. Despite these results, periodic operation becomes advantageous in obtaining germinated rice, since it reduced 42.76% of the hydration time to obtain the desired process humidity on average. Finally, the **FIFTH CHAPTER** presents the periodic operation in obtaining parboiled rice. As a strategy to mitigate the loss of bioactive compounds (CB) during the process, Apis melliferous bee propolis was added to the hydration medium. Parboiling through periodic operation (PP) showed a minor reduction (34.19%) in CB when compared to the isothermal condition (PI). In processes with the addition of propolis (PI+P and PP+P), the loss of compounds was compensated, with PP+P favoring the addition of 3.12% of TPC to parboiled rice. The Diffusion model was adjusted to the experimental TPC data and the effective diffusion coefficient was higher when compared to the moisture transfer coefficient, indicating that the simultaneous migration of water and compounds into the grain was through the diffusion mechanism. The presence of propolis intensified the red (97.34 and 99.07%) and yellow (20.81 and 26.92%) colors of the parboiled grain (PI+P and PP+P). Micrographs via SEM allowed confirming the parboiling of rice (starch gelatinization) and FTIR spectra suggested that the parboilings did not show the formation of new chemical groups and that the incorporation of compounds from propolis occurred. It is concluded that the germination and parboiling process can be intensified with hydration through periodic operation. Furthermore, it was found that rice germination and parboiling enriched with

propolis are applicable and promising technologies to promote improvements in the profile of bioactive compounds in rice.

Keywords: Grains Hydration; Germination; Hydration in Parboiling; Process intensification; Mathematical modeling; Bioactive compounds.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: REVISÃO DE LITERATURA

FIGURA 1.1 - ESTRUTURA DO GRÃO DE ARROZ	31
FIGURA 1.2 - MUDANÇAS ESTRUTURAIS EM GRÃOS DE ARROZ (CULTIVAR BRS PAMPA) DURANTE O PROCESSO DE GERMINAÇÃO.....	37
FIGURA 1.3 - REPRESENTAÇÃO DA MODULAÇÃO DA TEMPERATURA DURANTE A HIDRATAÇÃO DE TRIGO MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA NA TEMPERATURA MÉDIA DE 30°C COM AMPLITUDE DE 10°C E PERÍODOS DE 30 MIN.....	51

CAPÍTULO 2: ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM MATEMÁTICA DA HIDRATAÇÃO DE ARROZ

FIGURA 2.1 - COMPORTAMENTO CINÉTICO (UMIDADE) E IDENTIFICAÇÃO DAS FASES DE HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE ARROZ EM DIFERENTES CONDIÇÕES TÉRMICAS (25 – 65°C), DURANTE 15 H.....	72
FIGURA 2.2 - VALORES MÉDIOS DA DISTRIBUIÇÃO DO GANHO DE UMIDADE NAS DIFERENTES FASES DURANTE O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS	73
FIGURA 2.3 - MICROGRAFIAS DO GRÃO DE ARROZ <i>IN NATURA</i> EM CORTE LONGITUDINAL NO NÍVEL DE AUMENTO DE 15X (a) E SEÇÃO TRANSVERSAL NOS NÍVEIS DE AMPLIAÇÃO DE 35X (b), 250X (c) E 1500X (d).....	75
FIGURA 2.4 - MONITORAMENTO DO MECANISMO DE TRANSPORTE DE ÁGUA AO LONGO DA HIDRATAÇÃO, MEDIANTE AO EMPREGO DE AGENTE TRAÇADOR. (A) GRÃOS INTEIROS DESCASCADOS E (B) GRÃOS CORTADOS LONGITUDINALMENTE COM CASCA.....	75
FIGURA 2.5 - ALTERAÇÃO DA MICROESTRUTURA DO GRÃO DE ARROZ COM DIFERENTES PROCESSOS HIDROTÉRMICOS COM AMPLIAÇÃO DE 1500x.....	77
FIGURA 2.6 - VALORES OBSERVADOS E ESTIMADOS PELO MODELO DE PELEG (A), OMOTO – JORGE (B) E MIANO-IBARZ-AUGUSTO (C) PARA A HIDRATAÇÃO DE ARROZ EM DIFERENTES CONDIÇÕES TÉRMICAS (25 – 65°C).....	79
FIGURA 2.7 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NOS PARÂMETROS U_{eq} (a), p (b), k_a (c) E k_b (d) DO MODELO MIANO-IBARZ-AUGUSTO NAS TEMPERATURAS DE 25 A 55°C.....	83

FIGURA 2.8 - AJUSTE DO MODELO DE MIANO-IBARZ-AUGUSTO GENERALIZADO PARA DIFERENTES CONDIÇÕES HIDROTÉRMICAS (25-55°C).	84
FIGURA 2.9 - CORRELAÇÃO ENTRE DADOS EXPERIMENTAIS E PREVISÃO DO MODELO DE MIANO-IBARZ-AUGUSTO GENERALIZADO.	84

CAPÍTULO 3: INTENSIFICAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DE ARROZ EM CASCA MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA

FIGURA 3.1 - INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL UTILIZADA NO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA.	91
FIGURA 3.2 - CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA NO GRÃO DE ARROZ EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (HI) E PERIÓDICA (HP) PARA AS TEMPERATURAS DE 25°C (a), 35°C (b), 45°C (c), 55°C (d) E 65°C (e), DURANTE 15 H.	97
FIGURA 3.3 - MICROGRAFIA DO CORTE LONGITUDINAL DO GRÃO <i>IN NATURA</i> (55X) E AMPLIAÇÃO EM 650X DA REGIÃO DA CAMADA DO FARELO (a) E EM 3000X DO ENDOSPERMA AMILÁCEO (b).	100
FIGURA 3.4 - MICROGRAFIA COM AMPLIAÇÃO DE 3000X DA REGIÃO INTERNA DOS GRÃOS DE ARROZ SUBMETIDOS A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (A) E PERIÓDICA (B) EM DIFERENTES TEMPERATURAS	101
FIGURA 3.5 - UMIDADE EXPERIMENTAL E AJUSTE DO MODELO DE DIFUSÃO NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (HI) E PERIÓDICA (HP) PARA AS TEMPERATURAS DE 25°C (a), 35°C (b), 45°C (c), 55°C (d) E 65°C (e).	103
FIGURA 3.6 - GRÁFICO DE ARRHENIUS DO MODELO DE DIFUSÃO EM DIFERENTES FAIXAS DE TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO (25 – 65°C) EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA.	106
FIGURA 3.7 - CORRELAÇÃO ENTRE DADOS EXPERIMENTAIS E PREVISÃO DO MODELO DE DIFUSÃO GENERALIZADO EM CONDIÇÃO ISOTÉRMICA (a) E PERIÓDICA (b)	109

CAPÍTULO 4: EFEITO DA HIDRATAÇÃO MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA NA OBTENÇÃO DE ARROZ GERMINADO

FIGURA 4.1 - INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL UTILIZADA NA ETAPA DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DO ARROZ EM CASCA PARA POSTERIOR GERMINAÇÃO.	117
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

FIGURA 4.2 - ASPECTO VISUAL DOS GRÃOS DE ARROZ EM CASCA GERMINADOS DURANTE 48 H, APÓS SEREM HIDRATADOS EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (A) E PERIÓDICA (B) EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	123
FIGURA 4.3 - MICROGRAFIAS DA REGIÃO INTERNA DO GRÃO <i>IN NATURA</i> E DOS GRÃOS GERMINADOS APÓS SEREM HIDRATADOS EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (GI) E PERIÓDICA (GP) EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	126

CAPÍTULO 5: EFEITO DO ENRIQUECIMENTO NUTRICIONAL DURANTE O PROCESSO DE PARBOILIZAÇÃO DE ARROZ MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA

FIGURA 5.1 - INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL UTILIZADA PARA PARBOILIZAÇÃO MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA.....	137
FIGURA 5.2 - PRÓPOLIS DE ABELHA <i>APIS</i>	138
FIGURA 5.3 – MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (a) E FLAVONOIDES TOTAIS (b) DA PARBOILIZAÇÃO MEDIANTE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (PI) E PERIÓDICA (PP); E DAS PARBOILIZAÇÕES COM ADIÇÃO DE PRÓPOLIS (PI+P E PP+P).	143
FIGURA 5.4 - AJUSTE DO MODELO DE DIFUSÃO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS OBTIDOS NA PARBOILIZAÇÃO COM PRÓPOLIS MEDIANTE OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (PI+P) E PERIÓDICA (PP+P).	145
FIGURA 5.5 – MONITORAMENTO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE PELOS MÉTODOS DE DPPH (a), ABTS (b) E FRAP (C) AO LONGO PROCESSO DA PARBOILIZAÇÃO MEDIANTE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (PI) E PERIÓDICA (PP); E DAS PARBOILIZAÇÕES COM ADIÇÃO DE PRÓPOLIS (PI+P E PP+P).	147
FIGURA 5.6 – MONITORAMENTO DOS PARÂMETROS L^* (a), a^* (b) e b^* (c) AO LONGO DA PARBOILIZAÇÃO MEDIANTE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (PI) E PERIÓDICA (PP); E DAS PARBOILIZAÇÕES COM ADIÇÃO DE PRÓPOLIS (PI+P E PP+P).	149
FIGURA 5.7 – MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DO GRÃO <i>IN NATURA</i> E DOS GRÃOS PARBOILIZADOS MEDIANTE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (PI) E PERIÓDICA (PP), E SUAS RESPECTIVAS PARBOILIZAÇÕES COM ADIÇÃO DE PRÓPOLIS (PI+P E PP+P)	151

FIGURA 5.8 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) NA REGIÃO DE 400 - 4000 CM^{-1} COMPARANDO O GRÃO *IN NATURA* COM OS GRÃOS PARBOILADOS (COM E SEM PRÓPOLIS) MEDIANTE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (A) E PERIÓDICA (B) 152

LISTA DE QUADROS

CAPÍTULO 1: REVISÃO DE LITERATURA

QUADRO 1.1 - CONDIÇÕES DO PROCESSO EMPREGADO NA OBTENÇÃO DE ARROZ GERMINADO.....	38
QUADRO 1.2 - CONDIÇÕES DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO E GELATINIZAÇÃO EMPREGADA NA PARBOILIZAÇÃO DE ARROZ.....	40
QUADRO 1.3 – TECNOLOGIAS UTILIZADAS PARA ACELERAR O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE GRÃOS	44
QUADRO 1.4 - MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS PARA DESCREVER A HIDRATAÇÃO DE DIFERENTES GRÃOS	53

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2: ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM MATEMÁTICA DA HIDRATAÇÃO DE ARROZ

TABELA 2.1 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DOS MODELOS SOB AS DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURAS ESTUDADAS.....	80
TABELA 2.2 - PARÂMETROS DOS MODELOS: PELEG (k_1 E k_2), OMOTO-JORGE (k_s) E MIANO-IBARZ-AUGUSTO (k_a E k_b) SOB DIFERENTES TEMPERATURAS.	81
TABELA 3.1 - PARÂMETRO E AJUSTE DO MODELO DE DIFUSÃO NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA DE ARROZ EM CASCA	104
TABELA 3.2 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DAS HIDRATAÇÕES EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA.....	106
TABELA 3.3 - ANÁLISE DE AJUSTE (R^2 , P E RMSE) DO MODELO DE DIFUSÃO GENERALIZADO	108
TABELA 4.1 - TEMPO NECESSÁRIO DAS HIDRATAÇÕES EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA NAS DIFERENTES TEMPERATURAS PARA OS GRÃOS ATINGIREM 30% DE UMIDADE.....	121
TABELA 4.2 - VALORES DA TAXA DE GERMINAÇÃO (TG), TAXA DE DORMÊNCIA (TD) E CAPACIDADE GERMINATIVA (CG) DOS GRÃOS DE ARROZ SUBMETIDOS A GERMINAÇÃO APÓS DIFERENTES CONDIÇÕES DE HIDRATAÇÃO MEDIANTE OPERAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA EM DIFERENTES TEMPERATURAS	123
TABELA 4.3 – TEOR DOS COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS GRÃOS DE ARROZ <i>IN NATURA</i> , HIDRATADOS EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (HI) E PERIÓDICA (HP) NAS DIFERENTES TEMPERATURAS E DOS GRÃOS GERMINADOS APÓS AS RESPECTIVAS HIDRATAÇÕES (GI E GP).....	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GI-25	- Germinação mediante hidratação isotérmica à 25°C
GI-35	- Germinação mediante hidratação isotérmica à 35°C
GI-45	- Germinação mediante hidratação isotérmica à 45°C
GP-25	- Germinação mediante hidratação periódica à 25°C
GP-35	- Germinação mediante hidratação periódica à 35°C
GP-45	- Germinação mediante hidratação periódica à 45°C
HI-25	- Hidratação isotérmica à 25°C
HI-35	- Hidratação isotérmica à 35°C
HI-45	- Hidratação isotérmica à 45°C
HI-55	- Hidratação isotérmica à 55°C
HI-65	- Hidratação isotérmica à 65°C
HP-25	- Hidratação periódica na temperatura média de 25°C
HP-35	- Hidratação periódica na temperatura média de 35°C
HP-45	- Hidratação periódica na temperatura média de 45°C
HP-55	- Hidratação periódica na temperatura média de 55°C
HP-65	- Hidratação periódica na temperatura média de 65°C
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
PI	- Parboilização mediante hidratação isotérmica
PP	- Parboilização mediante hidratação periódica
PI+P	- Parboilização mediante hidratação isotérmica com própolis
PP+P	- Parboilização mediante hidratação periódica com própolis

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Amplitude	(°C)
D _{ef}	Parâmetro do modelo de Difusão	(m ² .s ⁻¹)
D _o	Fator de frequência (constante de Arrhenius)	(m ² .s ⁻¹)
CG	Capacidade germinativa	(%)
E _a	Energia de ativação	(J.mol ⁻¹)
k _a	Parâmetro do modelo de Miano-Augusto-Ibarz	(min ⁻¹)
k _b	Parâmetro do modelo de Miano-Augusto-Ibarz	(min ⁻¹)
k _s	Parâmetro do modelo de Omoto-Jorge	(m.s ⁻¹)
k ₁	Parâmetro do modelo de Peleg	(min. % ⁻¹)
k ₂	Parâmetro do modelo de Peleg	(% ⁻¹)
N _A	Fluxo mássico	(kg (m ² min ⁻¹))
n	Número de termos utilizado no modelo de Difusão	(-)
nn	Número de observações experimentais	(-)
P	Erro médio relativo	(%)
R ²	Coeficiente de determinação	(-)
RMSE	Raiz quadrada média do erro	(%)
R	Constante universal dos gases	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
RU	Razão de umidade	(-)
r _o	Raio inicial	(m)
S	Split (razão entre os semi-períodos)	(-)
T	Temperatura absoluta	(K)
TD	Taxa de Dormência	(%)
TG	Taxa de Germinação	(%)
T _f	Temperatura do ciclo frio	(°C)
T _{fg}	Temperatura final da gelatinização	(°C)
T _q	Temperatura do ciclo quente	(°C)
T _i	Temperatura isotérmica	(°C)
T _{ig}	Temperatura inicial da gelatinização	(°C)
T _{pg}	Temperatura do pico da gelatinização	(°C)
T ₁	Temperatura de operação referente ao ciclo frio	(°C)
T ₂	Temperatura de operação referente ao ciclo quente	(°C)

t	Tempo	(h, min ou s)
U	Teor de umidade	(%)
$U_{(eq)}$	Umidade de equilíbrio	(%)
$U_{(t)}$	Umidade em função do tempo	(%)
U_o	Umidade inicial	(%)
U_{req}	Umidade requerida do processo	(%)
ΔH	Variação da entalpia	(kJ.mol ⁻¹)
ΔS	Variação da entropia	(kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs	(kJ.mol ⁻¹)
h_p	Constante de Planck	(J.s)
k_b	Constante de Boltzmann	(J.K ⁻¹)
X_{exp}	Valores observados experimentalmente	(-)
X_{pre}	Valores preditos pelos modelos	(-)
τ	Período (soma dos ciclos - operação periódica)	(min)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	25
OBJETIVOS	26
Objetivo Geral	26
Objetivos Específicos	26
CAPÍTULO 1: REVISÃO DE LITERATURA	29
1.1 O ARROZ	30
1.1.1 Estrutura e composição do arroz	30
1.1.2 Beneficiamento do arroz e consumo	32
1.1.2.1 Processo de parboilização.....	34
1.1.2.2 Processo de arroz germinado.....	36
1.2 HIDRATAÇÃO DO GRÃO DE ARROZ.....	38
1.2.1 Fortificação e enriquecimento nutricional do arroz durante a hidratação de arroz.....	41
1.2.2 Tecnologias utilizadas no processo de hidratação	43
1.2.2.1 Hidratação mediante operação periódica	49
1.3 ESTUDO DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO A PARTIR DE MODELOS MATEMÁTICOS	52
1.3.1 Modelo de Peleg.....	56
1.3.2 Modelo de Miano-Ibarz-Augusto.....	57
1.3.3 Modelo de Omoto-Jorge	58
1.3.4 Modelo de Difusão.....	59
1.4 CONCLUSÃO	61
CAPÍTULO 2: ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM MATEMÁTICA DA HIDRATAÇÃO DE ARROZ.....	63
2.1 INTRODUÇÃO.....	64
2.2 MATERIAL E MÉTODOS	67
2.2.1 Extração do amido para análise termogravimétrica.....	67
2.2.2 Caracterização térmica do grão de arroz.....	67
2.2.3 Caracterização morfológica do arroz	68
2.2.4 Comportamento da absorção de água no processo	68
2.2.5 Ensaio de hidratação	69
2.2.6 Modelagem matemática do processo de hidratação	69

2.2.6.1	Modelo de Peleg	69
2.2.6.2	Modelo de Omoto-Jorge	70
2.2.6.3	Modelo de Miano-Ibarz-Augusto.....	70
2.2.6.4	Modelo generalizado	71
2.2.6.5	Qualidade do Ajuste dos Modelos	71
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
2.3.1	Comportamento cinético da hidratação de arroz em casca.....	71
2.3.2	Morfologia e estudo do comportamento da absorção de água	74
2.3.3	Gelatinização do amido e mudança na microestrutura do grão.....	76
2.3.4	Modelagem matemática	78
2.3.4.1	Modelo generalizado de Miano-Ibarz-Augusto	82
2.4	CONCLUSÃO	85
CAPÍTULO 3: INTENSIFICAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DE ARROZ EM CASCA MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA		86
3.1	INTRODUÇÃO.....	87
3.2	MATERIAL E MÉTODOS	89
3.2.1	Ensaio de hidratação	90
3.2.1.1	Hidratação isotérmica	90
3.2.1.2	Hidratação periódica.....	90
3.2.2	Microestrutura do grão hidratado.....	93
3.2.3	Modelagem matemática dos processos de hidratação.....	93
3.2.4	Propriedades Termodinâmicas	94
3.2.5	Modelo generalizado de Difusão	95
3.2.5.1	Qualidade do Ajuste dos Modelos	95
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
3.3.1	Comparação do comportamento cinético da hidratação periódica e isotérmica.....	95
3.3.2	Alterações na microestrutura dos grãos hidratados.....	99
3.3.3	Modelagem matemática	102
3.3.4	Efeito da operação periódica na energia de ativação e nas propriedades termodinâmicas	105
3.3.4.1	Energia de ativação (E_a).....	105
3.3.4.2	Propriedades Termodinâmicas	106
3.3.5	Modelo Generalizado de Difusão.....	108

3.4	CONCLUSÃO.....	109
CAPÍTULO 4: EFEITO DA HIDRATAÇÃO MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA NA OBTENÇÃO DE ARROZ GERMINADO.....111		
4.1	INTRODUÇÃO.....	113
4.2	MATERIAL E MÉTODOS	115
4.2.1	Procedimento de germinação.....	115
4.2.1.1	Etapa de hidratação.....	115
4.2.1.2	Hidratação isotérmica	116
4.2.1.3	Hidratação periódica.....	116
4.2.1.4	Etapa de germinação.....	117
4.2.2	Determinação do potencial de germinação	118
4.2.3	Alteração da microestrutura dos grãos germinados	118
4.2.4	Extração dos compostos bioativos	119
4.2.5	Quantificação dos compostos fenólicos totais (CFT).....	119
4.2.6	Determinação da atividade antioxidante (AA).....	119
4.2.6.1	Captura do radical livre DPPH*	119
4.2.6.2	Captura do radical livre ABTS* ⁺	120
4.2.6.3	Poder antioxidante de redução do ferro (FRAP).....	120
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	121
4.3.1	Tempo de hidratação necessário	121
4.3.2	Germinação do arroz.....	122
4.3.3	Alterações na microestrutura interna do grão após germinação	125
4.3.4	Mudanças no teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante.....	127
4.4	CONCLUSÃO.....	130
CAPÍTULO 5: EFEITO DO ENRIQUECIMENTO NUTRICIONAL DURANTE O PROCESSO DE PARBOILIZAÇÃO DE ARROZ MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA.....132		
5.1	INTRODUÇÃO.....	133
5.2	MATERIAL E MÉTODOS	136
5.2.1	Parboilização do arroz mediante operação isotérmica e periódica.....	136
5.2.2	Parboilização do arroz com própolis mediante operação isotérmica e periódica.....	138
5.2.3	Monitoramento da cor.....	138
5.2.4	Extração dos compostos bioativos	139

5.2.5	Quantificação dos compostos fenólicos totais (CFT).....	139
5.2.5.1	Coeficiente efetivo de difusão dos compostos fenólicos totais	139
5.2.6	Quantificação do teor de Flavonoides totais (FT)	140
5.2.7	Determinação da atividade antioxidante (AA).....	140
5.2.7.1	Captura do radical livre DPPH*	140
5.2.7.2	Captura do radical livre ABTS*+	141
5.2.7.3	Poder antioxidante de redução do ferro (FRAP).....	141
5.2.8	Alteração na superfície do grão parboilizado.....	142
5.2.9	Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	142
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	142
5.3.1	Efeito dos tratamentos de parboilização no teor de compostos fenólicos totais (CFT) e flavonoides totais (FT).....	142
5.3.2	Coeficiente efetivo de difusão dos compostos fenólicos totais	145
5.3.3	Efeitos dos tratamentos de parboilização na atividade antioxidante	146
5.3.4	Monitoramento da cor.....	149
5.3.5	Efeito da parboilização na microestrutura do grão de arroz	150
5.3.6	Efeito da parboilização na composição química do grão de arroz.....	152
5.4	CONCLUSÃO	153
CAPÍTULO 6: CONSIDERAÇÕES FINAIS.....		155
CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS		157

INTRODUÇÃO

O arroz (*Oryza sativa* L.) é considerado uma das principais fontes alimentares do mundo, sendo que no Brasil, representa a base alimentar da população, juntamente com o feijão (BOTELHO et al., 2010). As formas de consumo do arroz incluem grãos inteiros (integral, polido ou parboilizado), farinha e produtos fermentados (OLI et al., 2014). Os diferentes tipos de processamento de grãos inteiros levam a variações em sua composição quanto às suas propriedades e constituintes químicos, produzindo grãos com características nutricionais distintas (HEINEMANN et al., 2005).

O arroz polido é o grão inteiro mais consumido, obtido através da remoção da casca externa e polimento do grão, sendo constituído essencialmente por amido. O arroz parboilizado, por sua vez, é obtido após tratamento hidrotérmico com o grão ainda coberto pela casca, com o objetivo de transferir para o endosperma a maior parte dos componentes nutricionais presentes no gérmen e na camada de farelo do grão (PASCUAL et al., 2013; CHO; LIM, 2016). Além do aumento dos compostos nutricionais, a parboilização proporciona benefícios ao grão, como melhora de rendimento (redução de grãos quebrados), inativação enzimática, resistência ao ataque de insetos e aumento de vida de prateleira do produto (BUGGENHOUT et al., 2013; DUTTA; MAHANTA, 2014; BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018b).

O arroz integral é obtido após a remoção da casca externa, apresentando alto valor nutricional devido aos diversos componentes nutricionais e bioativos contidos no farelo e no gérmen, incluindo fibras, lipídios funcionais, aminoácidos, vitaminas, minerais, compostos fenólicos, dentre outros (CHO; LIM, 2016). Apesar do alto teor de componentes biofuncionais, o arroz integral é menos consumido do que o arroz polido, devido à sua aparência escura e textura dura. Para superar essas características, a germinação dos grãos tem sido utilizada como estratégia de melhoraria na textura, além de aumentar o teor de compostos bioativos (OHTSUBO et al., 2005; CHO; LIM, 2016).

O processo de germinação tem sido estudado em diferentes tipos de grãos e seus efeitos benéficos têm sido relatados, como alterações significativas nas propriedades bioquímicas, nutricionais e sensoriais dos grãos (TI et al., 2014; MÜLLER et al., 2021). A germinação é geralmente iniciada pelo ganho de umidade dos grãos, que encontram as condições físicas desejáveis para que ocorra a

germinação. A umidade neste processo pode ser fornecida por dois procedimentos: simples imersão em água e imersão temporária seguida de germinação atmosférica (CHO; LIM, 2016). Durante o processo de germinação, ocorre síntese enzimática e modificação do grão, o que acarreta principalmente no aumento do teor de compostos bioativos (KAUKOVIRTA-NORJA; WIHELMSON; POUTANEN, 2004).

Nos últimos anos, tem aumentado o interesse pelo consumo de alimentos com maior valor nutricional, principalmente que contenham compostos bioativos, uma vez que promovem diversos benefícios à saúde (MÜLLER et al., 2021). Assim, o consumo de arroz parboilizado e de arroz germinado vêm ganhando preferência dos consumidores (TIAN; NAKAMURA; KAYAHARA, 2004; TI et al., 2014; OLI et al., 2014; MOONGNGARM; SAETUNG, 2010).

Devido a hidratação ser uma etapa essencial para a obtenção do arroz germinado e do arroz parboilizado, é importante estudar as características desta etapa do processo para a obtenção desses produtos (PASCUAL et al., 2013; CHO; LIM, 2016; KALITA et al., 2021). Assim como o arroz, muitos outros grãos passam pela etapa de hidratação durante seu beneficiamento, sendo uma etapa lenta e descontínua (MIANO; AUGUSTO, 2018a; YILDIRIM, 2021). Portanto, diante da importância da hidratação no processamento industrial de grãos, as pesquisas têm se concentrado em sua intensificação, utilizando novas tecnologias para acelerar o processo.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Estudar a intensificação do processo de hidratação do arroz em casca mediante operação periódica para obtenção de arroz germinado e arroz parboilizado enriquecido.

Objetivos Específicos

Capítulo 1:

- Revisar o processamento do arroz para obtenção de arroz germinado e arroz parboilizado;

- Identificar as novas técnicas e tecnologias para intensificar o processo de hidratação de grãos;
- Buscar trabalhos que estudaram a fortificação do arroz na etapa de hidratação;
- Pesquisar modelos matemáticos usados para descrever a hidratação de grãos.

Capítulo 2:

- Avaliar a cinética de hidratação em operação isotérmica;
- Avaliar as características do amido durante a hidratação, a partir das propriedades térmicas e morfológicas;
- Caracterizar o mecanismo de difusão de água durante o processo de hidratação empregando um agente traçador (corante azul de metileno);
- Ajustar modelos matemáticos aos dados experimentais da hidratação isotérmica, a fim de determinar os parâmetros dos modelos relacionados à taxa de transferência de massa;
- Generalizar a equação do modelo matemático que melhor descrever o comportamento cinético.

Capítulo 3:

- Comparar as cinéticas de hidratação isotérmica e periódica do arroz em casca;
- Identificar as alterações na microestrutura interna dos grãos hidratados;
- Ajustar o modelo de difusão aos dados experimentais da hidratação isotérmica e periódica para obtenção do coeficiente de difusão;
- Estimar as propriedades termodinâmicas (Entropia, Entalpia e Energia Livre de Gibbs) e a Energia de ativação do processo de hidratação isotérmica e periódica;
- Obter modelos generalizados de difusão para as hidratações isotérmicas e periódicas.

Capítulo 4:

- Determinar o tempo de hidratação em condição isotérmica e periódica para obtenção da umidade desejada do processo de germinação de arroz (30% base úmida);

- Germinar arroz em casca após serem hidratados mediante operação isotérmica e periódica em diferentes condições de temperatura;
- Determinar o potencial germinativo do arroz em casca submetido a germinação, bem como identificar as alterações na microestrutura interna dos grãos germinados;
- Avaliar a alteração dos compostos fenólicos totais e atividade antioxidante do arroz em casca hidratado e posteriormente germinado nas diferentes condições estudadas.

Capítulo 5:

- Obter arroz parboilizado mediante hidratação isotérmica e periódica;
- Enriquecer o arroz durante o processo de hidratação com compostos bioativos para obtenção de arroz parboilizado enriquecido;
- Comparar a alteração cor, do teor dos compostos fenólicos totais, flavonoides totais e atividade antioxidante do arroz parboilizado mediante hidratação isotérmica e periódica, bem como os processos com enriquecimento;
- Determinar o coeficiente de difusão efetivo dos compostos fenólicos totais para o arroz parboilizado enriquecido mediante hidratação isotérmica e periódica;
- Identificar as alterações na superfície dos grãos parboilizados nas diferentes condições estudadas;
- Avaliar a alteração química dos grãos parboilizados por meio de espectros de FTIR.

CAPÍTULO 1: REVISÃO DE LITERATURA

1.1 O ARROZ

O arroz é uma planta anual, da família das poáceas, antiga família das gramíneas, que possui em torno de vinte espécies, sendo a mais cultivada a *Oryza sativa*. O cultivar é considerado um dos mais antigos do mundo, onde há relatos que foi originário da região oeste da África e sudeste da Ásia, sendo cultivado há pelo menos cinco mil anos na China. No Brasil, foi introduzido no Século XVI pelos portugueses, tendo seu cultivo em território nacional relatado após o ano de 1530, na capitania de São Vicente (CARNEY, 2004; KOVACH et al., 2007; FULLER et al., 2010).

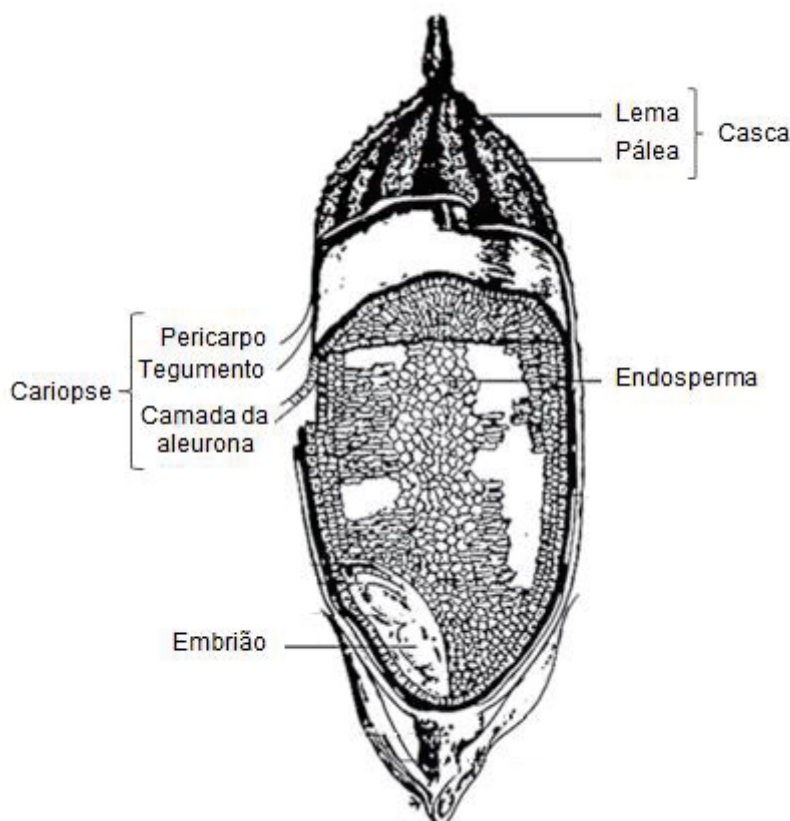
O arroz é um dos alimentos mais importante para a nutrição humana, sendo a base alimentar de mais de três bilhões de pessoas. É a segunda maior cultura cerealífera cultivada no mundo, ocupando uma área aproximada de 161 milhões de hectares e correspondendo uma produção de cerca de 756,5 milhões de toneladas de grãos em casca (SOSBAI, 2018). No Brasil, a produção anual de arroz na safra 2022-2023 foi de 10,80 milhões de toneladas, estando a maior parte da produção concentrada na Região Sul do país, que é responsável por quase 80% da oferta nacional (CONAB, 2023).

1.1.1 Estrutura e composição do arroz

O grão de arroz (Figura 1.1) é composto por uma cariopse (camada do farelo) e uma camada protetora, denominada de casca. A casca é composta de duas folhas modificadas, a pálea e a lema, correspondendo cerca de 20% do peso bruto do grão. A cariopse representa 5 a 8% da massa do arroz integral, constituída por várias camadas, sendo o pericarpo, o tegumento e a aleurona. O pericarpo é a camada mais externa da cariopse e proporciona a cor parda ao arroz integral, o qual é rico em proteínas, lipídeos, vitaminas e sais minerais. Logo abaixo, tem-se o tegumento, uma película fina e delicada (0,5 μm), e a camada de aleurona que possui duas estruturas de armazenamento proeminentes, os grãos de aleurona (corpos proteicos) e os corpos lipídicos. O embrião ou gérmen representa de 2 a 3% do arroz integral e está localizado no lado ventral na base do grão, sendo rico em proteínas e lipídios. A maior parte do grão é o endosperma, representando 89 a 94% do arroz integral e consiste

de células ricas em grânulos de amido e com alguns corpos proteicos (ABBAS et al., 2011; JULIANO; TUAÑO, 2018).

FIGURA 1.1 - ESTRUTURA DO GRÃO DE ARROZ



FONTE: Adaptado de Juliano e Tuaño (2018).

Quanto à composição química do grão de arroz, os carboidratos é o componente majoritário, presente no endosperma na maior parte em forma de amido (90%); no farelo e no gérmen, está presente nas fibras e pequenas quantidades de açúcares solúveis, estes localizados principalmente nas camadas externas do arroz integral (WALTER; MARCHEZAN; DE AVILA, 2008).

O teor proteico no arroz é considerado baixo (7%), sendo as albuminas, globulinas, prolaminas e glutelinas as principais proteínas presentes no grão. A composição de proteínas pode ser encontrada no farelo e no endosperma. No endosperma estão organizadas em dois diferentes tipos de corpos proteicos: corpos proteicos com estruturas esféricas grandes e anéis concêntricos, ricos em prolamina; e corpos proteicos que não apresentam a estrutura em anéis, ricos em glutelina e globulina (LUMEN; CHOW, 1991; ZHOU et al., 2002).

O conteúdo de lipídeos do grão é relativamente baixo. Embora, também seja encontrado no pericarpo, a maior concentração ocorre no gérmen (75% do conteúdo total) e na camada de aleurona, podendo constituir cerca de 20% da massa seca do farelo de arroz (LUMEN; CHOW, 1991; WALTER; MARCHEZAN; DE AVILA, 2008). Dentre os principais ácidos graxos presente nos lipídios totais do arroz, destacam-se o palmítico (21-26%), linoléico (31-33%) e oléico (37-42%). Tais ácidos graxos possuem papel importante em vários processos fisiológicos e, devido não serem sintetizados pelo organismo humano, devem ser supridos pela alimentação (QURESHI, A. A.; BRADLOW, B. A.; SALSER, W. A.; BRACE, 1997; WALTER; MARCHEZAN; DE AVILA, 2008). Além disso, fração insaponificável de lipídios também é encontrada no arroz. Estes lipídeos são considerados substâncias bioativas, uma vez que proporcionam efeitos benéficos à saúde, sendo os mais estudados a vitamina E, γ -orizanol e compostos fenólicos (LLOYD; SIEBENMORGEN; BEERS, 2000; ROHRER; SIEBENMORGEN, 2004).

Nas camadas externas do grão estão presentes principalmente vitaminas e minerais. O fósforo, o potássio e o magnésio são os principais minerais encontrados em maiores concentrações, sendo encontrado em menores quantidades o ferro, zinco, cobre, sódio, cálcio e manganês. Em relação às vitaminas, em maiores quantidades estão presentes as do complexo B e α -tocoferol (vitamina E) e concentrações extremamente baixas as vitaminas A, D e C (HEINEMANN et al., 2005).

A composição nutricional dos grãos de arroz é afetado por variações fenotípicas e ambientais, manuseio, processamento e armazenamento (ZHOU et al., 2002; STORCK; DA SILVA; FAGUNDES, 2005; WALTER et al., 2008). Os diferentes processamentos pelos quais o arroz é submetido durante seu beneficiamento (remoção da casca, polimento ou parboilização) podem provocar alterações na concentração nutricional de minerais e vitaminas (STORCK; DA SILVA; FAGUNDES, 2005; FULLER et al., 2010).

1.1.2 Beneficiamento do arroz e consumo

Conforme o Regulamento Técnico do Arroz no Brasil, aprovado pelo Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento e descrito na Instrução Normativa N° 6 (IN 6/2009), arroz beneficiado é o produto maduro que foi submetido a algum processo de beneficiamento e se encontra desprovido, no mínimo, da sua casca. Dependendo

das etapas do processo de beneficiamento submetido, o arroz é classificado como integral, polido e parboilizado.

O arroz integral é o grão sem casca, que preserva a integridade do gérmen e das camadas interna e externa do grão. O grão integral é o tipo de arroz mais nutritivo em comparação com outras formas de beneficiamento, uma vez que ao retirar apenas a casca, conserva a camada de farelo, proporcionando maiores níveis nutricionais de fibras, vitaminas e minerais (KENNEDY, G.; BURLINGAME, B.; NGUYEN, 2002; HUANG; NG, 2011; MONKS et al., 2013).

O arroz polido, contudo, visa à remoção do germe, da camada externa e da maior parte da camada interna do tegumento, por meio de diferentes graus de polimento do grão, reduzindo assim o seu peso total em 5 a 10% (HEINEMANN et al., 2005; PASCUAL, 2010; HUANG; NG, 2011). Após o polimento dos grãos, resta apenas o endosperma, que quase não contém minerais e vitaminas (ABBAS et al., 2011).

O arroz parboilizado é obtido através da imersão e tratamento térmico do grão ainda com casca. Este procedimento é responsável pela liberação de micronutrientes presentes na casca ou cariopse para o endosperma e, conseqüentemente, aumento da qualidade nutricional do grão (DEMONT et al., 2012; PASCUAL et al., 2013). Após a parboilização, o grão é descascado e comercializado na forma integral ou polida.

Nos últimos anos, os benefícios do arroz integral para a saúde têm recebido atenção considerável. O arroz integral contém compostos que promovem benefícios à saúde, incluindo fibra alimentar, ácido γ -aminobutírico (GABA), vitaminas, compostos fenólicos e γ -orizanol, que são encontrados principalmente no gérmen e camada do farelo (WU et al., 2013; CHO; LIM, 2016; KHAN et al., 2017). Apesar de seu valor nutricional e efeitos benéficos à saúde, o arroz integral não é amplamente consumido devido possuir baixa qualidade organoléptica e textura dura (WU et al., 2013a). Uma estratégia que vem sendo utilizada para amenizar tais características é a germinação. Diversos estudos têm demonstrado que a germinação melhora a textura e aceitabilidade do grão, bem como aumenta a biodisponibilidade de compostos bioativos (TIAN; NAKAMURA; KAYAHARA, 2004; CÁCERES et al., 2014).

1.1.2.1 Processo de parboilização

A palavra “parboilizado” teve origem por meio da adaptação da expressão em inglês “parboiled” que por sua vez se refere a “partial boiled”, parcialmente fervido (AMATO; ELIAS, 2005; PASCUAL et al., 2013). O processo teve origem em povoados da Ásia e África provavelmente ao acaso, quando grãos acidentalmente foram encharcados com água e secos ao sol na tentativa de reaproveitá-los. O procedimento passou a ser repetido de forma intencional, depois da averiguação da facilidade da remoção da casca dos grãos (AMATO; ELIAS, 2005; DEMONT et al., 2012). Anos mais tarde, com o início da escala industrial, alterações químicas, físicas, físico-químicas, bioquímicas, estruturais e sensoriais provocadas no grão foram consideradas importantes (DEMONT et al., 2012). No Brasil, o processo de parboilização teve início no começo da década de 50, com a instalação de uma planta no Rio Grande do Sul, baseada numa patente norte-americana, denominada Malek (AMATO; ELIAS, 2005).

As principais vantagens tecnológicas e nutricionais do processo de parboilização sobre as outras formas de beneficiamento são: aumento no rendimento industrial, esterilização do grão, aumento da vida de prateleira; menor lixiviação durante a cozedura; maior retenção dos nutrientes (vitaminas e minerais); facilidade de digestão; menor absorção de gordura ao cozinhar e inativação de enzimas lipolíticas presentes no óleo e no farelo (BHATTACHARYA, 1996; AMATO; ELIAS, 2005; HEINEMANN et al., 2005; DEMONT et al., 2012; DORS; PINTO; BADIALE-FURLONG, 2009).

Apesar das inúmeras vantagens, o processo de parboilização possui algumas desvantagens, podendo ser física e/ou nutricional. Dentre as desvantagens físicas, podem ser mencionadas: alteração de cor, aumento do volume e aumento da dureza dos grãos (BUGGENHOUT et al., 2013; DERYCKE et al., 2005; LAMBERTS et al., 2008; PATINDOL; NEWTON; WANG, 2008). Quanto às desvantagens nutricionais, autores tem verificado que o processo de parboilização causa a redução dos compostos fenólicos presentes nos grãos integrais, devido a utilização de temperaturas elevadas durante o processo (MIN; MCCLUNG; CHEN, 2014; PAIVA et al., 2016; HU et al., 2017).

O processo de parboilização constitui-se de três etapas distintas: hidratação, gelatinização do amido e secagem do grão. Desta forma, a parboilização é um

processo hidrotérmico onde o arroz ainda com casca é imerso em água potável aquecida para o encharcamento, seguido de gelatinização e retrogradação do amido, adequando suas propriedades físicas, químicas e nutricionais (AMATO; ELIAS, 2005; PASCUAL et al., 2013).

Na hidratação, o grão de arroz com casca é mantido embebido em água quente até atingir umidade adequada (30% em base úmida) para que ocorra a segunda etapa do beneficiamento (BUGGENHOUT et al., 2013; XU et al., 2019). A temperatura e o tempo a serem utilizados na etapa de hidratação dependem do comportamento hidrotérmico de cada variedade de arroz (AMATO; ELIAS, 2005; MIAH et al., 2002). Nesta etapa, a água se adere na superfície da casca, penetra nos microporos até atingir o interior do grão. Parte das moléculas de água é absorvida pelos grânulos do amido, enquanto outras ocupam os espaços vazios, acarretando aumento do volume. O gradiente entre a pressão da água de hidratação e a absorvida pelo grão, é o que regula a difusão de água para o interior do arroz (TAVARES et al., 1998; FAGUNDES, 2010).

Durante a hidratação ocorre migração parcial dos nutrientes hidrossolúveis do pericarpo para o endosperma do grão, tais como minerais (cálcio, fósforo, magnésio e ferro) e vitaminas do complexo B. Entretanto, é por meio da gelatinização e retrogradação do amido que se tem a retenção das concentrações de nutrientes no grão (ABBAS et al., 2011; AMATO; ELIAS, 2005; HEINEMANN et al., 2005; STORCK; DA SILVA; FAGUNDES, 2005; JULIANO; TUAÑO, 2018).

A segunda etapa do processo é a gelatinização, que ocorre em paralelo com a hidratação. Geralmente, para essa etapa, utiliza sistemas a altas pressões por curto período de tempo. A relação tempo e pressão utilizada nesta etapa depende do cultivar de arroz, sendo que normalmente utiliza-se de 8 a 10 bar por 15 min (AMATO; ELIAS, 2005; BUGGENHOUT et al., 2013; PASCUAL et al., 2013).

A gelatinização provoca mudanças irreversíveis na estrutura do amido. Ao introduzir calor ao sistema, ligações de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina são enfraquecidas, favorecendo a entrada de moléculas de água aos grânulos de amido. Essas mudanças que ocorrem com o amido, durante a gelatinização, proporcionam uma compactação do grão e até mesmo colapso da estrutura granular. A temperatura em que isto ocorre depende da origem do amido e chama-se temperatura de gelatinização (BUGGENHOUT et al., 2013; DORS; PINTO; BADIALE-FURLONG, 2009; PASCUAL, 2010).

Atingida a condição ótima de gelatinização, o grão é deixado arrefecer, proporcionando a retrogradação do amido. Este fenômeno proporciona um realinhamento dos polímeros de amido, particularmente, da amilose, favorecendo o aumento de rigidez, sendo possível observar o preenchimento de rachaduras e fissuras presentes na superfície do alimento (BOTELHO et al., 2010).

A última das três etapas do processo de parboilização consiste na secagem. O arroz apresenta elevado teor de umidade (30 a 35%) após a etapa de hidratação/gelatinização. Desta maneira, antes do armazenamento e/ou beneficiamento o arroz deve ser seco até umidade máxima de 13%. O grão seco é então descascado, polido opcionalmente e selecionado, podendo ser comercializado na forma “parboilizado integral” ou “parboilizado polido” (ALI & PANDYA, 1974; BRASIL, 1988).

1.1.2.2 Processo de arroz germinado

O arroz ao ser submetido à germinação sofre mudanças significativas em suas características bioquímicas, nutricionais e sensoriais, resultando na degradação de proteínas de armazenamento e de carboidratos, promovendo a síntese e o acúmulo de compostos bioativos (REN et al., 2020; NGUYEN et al., 2021).

O processo de germinação é iniciado pela absorção de água dos grãos secos, que encontram as condições físicas desejáveis para germinar. A umidade no processo pode ser fornecida por dois procedimentos: simples imersão em água e imersão temporária seguida de germinação atmosférica (CHO; LIM, 2016).

Durante o processo de germinação, enzimas endógenas dos grãos de arroz são ativadas. As principais enzimas envolvidas na germinação são as amilases e proteases, as quais degradam os nutrientes de reserva do grão e fornece energia para o completo funcionamento do organismo vegetal, incluindo respiração e síntese de novos compostos (OHTSUBO et al., 2005; SRISANG et al., 2011). Estas enzimas são responsáveis pela quebra de compostos moleculares grandes, como proteínas, amido e polissacarídeos não amiláceos, em compostos moleculares menores, gerando o aumento de oligossacarídeos e aminoácidos (OHTSUBO et al., 2005). A quebra de compostos maiores em menores provocam alterações nas propriedades nutricionais e funcionais do arroz, bem como nas características texturais, promovendo o aumento

da qualidade sensorial e levando a uma maior biodisponibilidade dos nutrientes presentes no arroz (CHAROENTHAIKIJ et al., 2010).

Durante os processos bioquímicos da germinação, o rompimento das interações entre amido e proteínas são provocados, o que facilita a digestão destes nutrientes, além de ocorrer formação de novos tecidos com altos teores de fibras e de compostos bioativos (OHTSUBO et al., 2005; TI et al., 2014). Devido às inúmeras reações, a composição química do arroz germinado também é afetada, uma vez que após a germinação, os teores de proteína bruta e de aminoácidos livres aumentam devido à produção de ácido nucleico e à degradação da proteína por protease, respectivamente (CHINMA et al., 2020; MOONGNGARM; SAETUNG, 2010). Além disso, uma redução dos conteúdos de amido e amilose após a germinação é favorecida, devido à degradação do amido por enzimas amilolíticas (CHINMA et al., 2020; WU et al., 2013a).

Todas as transformações durante germinação dos grãos se dá pelo desenvolvimento do embrião o qual acarreta no surgimento da radícula da semente após romper os tecidos circundantes, como o endosperma, tegumento e pericarpo (KALITA; SARMA; SRIVASTAVA, 2017), as quais podem ser observadas na figura 1.2. Conforme He et al. (2021), um comprimento de 0,5 a 1,0 mm da radícula é considerado ótimo, uma vez que apresenta valor nutricional e propriedades biológicas em nível máximo.

FIGURA 1.2 - MUDANÇAS ESTRUTURAIS EM GRÃOS DE ARROZ (CULTIVAR BRS PAMPA) DURANTE O PROCESSO DE GERMINAÇÃO.



FONTE: O autor (2023).

Após a período de germinação, o arroz germinado é tratado para limitar o crescimento de microrganismos, e posteriormente submetido à secagem (KOMATSUZAKI et al., 2007; SRISANG et al., 2011). O arroz seco é então descascado e selecionado.

1.2 HIDRATAÇÃO DO GRÃO DE ARROZ

A hidratação é uma das etapas importantes no processo de germinação e parboilização do arroz. No processo de obtenção do arroz germinado, a presença de umidade é essencial para que ocorra a germinação (CHO; LIM, 2016). Assim, diferentes condições de hidratação para obtenção de arroz germinado são encontradas na literatura (Quadro 1.1).

QUADRO 1.1 - CONDIÇÕES DO PROCESSO EMPREGADO NA OBTENÇÃO DE ARROZ GERMINADO

(continua)

Cultivar	Hidratação		Condição atmosférica		Referência
	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	
Não identificada	35	72	-	-	Oh e Choi (2000)
Koshihikari	30	24 48 72 96	-	-	Ohtsubo et al. (2005)
Não identificada	30	24	-	-	Miura et al. (2006)
Keunnunbyeol, Ipumbyeol	30	4	30	24 e 48	Choi et al. (2006)
Koshihikari, Nipponbare, Yumetsukushi, Oou 359, Haiminori	35	3	35	21	Komatsuzaki et al. (2007)
Ilpum, Goami2, Keunnun	15	72	-	-	Lee et al. (2007a)
Hwachung	26	72	-	-	Lee et al. (2007b)
Não identificada	18	20	30	24	An et al. (2010)
Yu Ying 6	37 37	84 12	- 37	- 72	Lu et al. (2010)
RD-6 (waxy)	28	12	28	24 e 48	Moongngarm e Saetung (2010)
RD-8*	Ambiente	48	30	24, 48, 72 e 96	Moongngarm e Khomphiphatkul (2011)
MRQ74, MR84 e MR232	30	24 48 72 96	-	-	Roohinejad et al. (2012)
INIAP 14, INIAP 15, INIAP 17 e GO39839	28	24	28 34	48 96	Cáceres et al. (2014)
Tianyou 998*	Ambiente	5,5	20	48	Ti et al. (2014)
Taiwan e Taichung	26 e 36	24 48 72	-	-	Lin et al. (2015)
Chai Nat 1**	35	60 64 68 84	-	-	Chungcharoen et al. (2015)
SLF09	28	24	28 34	48 96	Cáceres et al. (2017)

(conclusão)					
ET-23466, Dhan-201, IET-23448, MAS-946, IET-23445, IET-3463, IET-23455, PR-123, PR-115 e IET-23449 *	Ambiente	12	28	48	Kaur, Asthir e Mahajan (2017)
Ilpum	25	20	30	48	Li et al. (2017)
Inpari 42, Inpari 43, Situ Bagendit, Inpari 17 e IPB 3S*	33	24 48 72 96 120	-	-	Munarko et al. (2021)
Aijung e Chakhao	25, 30, 35 e 40	24	35	24, 48, 72, 96, 120, 144 e 168	Kalita et al. (2021)
FARO 57	30	24	35	12, 24 e 36	Ukpong et al. (2021)
Jinyou 402	30	24	30	18, 36, 54 e 72	Wu et al. (2022)
FARO 44, FARO 57 e NERICA-8*	30	24	35	12, 24 e 36	Ukpong, Onyeka e Oladeji (2023)

Nota: () com casca; (*) sem casca; (**) com e sem casca.

FONTE: O autor (2023).

Embora existam diferenças entre as pesquisas quanto aos processos de germinação (apenas por imersão e processos com germinação atmosférica), verifica-se que frequentemente é utilizada a temperatura de 30°C na etapa de hidratação, necessitando de tempo prolongado. É importante ressaltar que o período prolongado de germinação pode estimular o crescimento microbiano e causar o crescimento excessivo de raízes e brotos, muitas vezes tornando o arroz germinado impróprio para consumo humano (CHO; LIM, 2016).

Quanto ao processo de parboilização do arroz, a hidratação favorece a migração de compostos hidrossolúveis para o interior do grão. Nessa etapa é muito importante que a absorção de água aconteça de forma rápida e uniforme para evitar proliferação de microrganismos e deformação dos grãos pelo excesso de água absorvida (AMATO; ELIAS, 2005; MIAH et al., 2002). Diferentes condições de hidratação para obtenção de arroz parboilizado são encontrados na literatura (Quadro 1.2).

QUADRO 1.2 - CONDIÇÕES DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO E GELATINIZAÇÃO EMPREGADA NA PARBOILIZAÇÃO DE ARROZ

Cultivar	Hidratação		Gelatinização		Referência
	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Método	Tempo	
BR16*	Ambiente	36	Vapor a pressão atmosférica	25 a 30 min	Larsen et al. (2000)
Don Juan*	70	2	Vapor a pressão de 198,53 kPa	10 min	Elbert, Tolaba e Suárez, (2001)
Belle Patna*	65	6	Autoclave a 110 e 120°C	-	Islam et al. (2002)
IR-20	35 a 75	24	Vapor a pressão atmosférica	10 min	Sridhar e Manohar (2003)
Puntal*; Jacinto*	65,8	2,5	vapor a 112,8°C	90 s	Derycke et al. (2005)
IRGA	65 e 70	6 e 7	Autoclave a 0,7 kgf cm ⁻²	10 min	Helbig, Romano e Rutz (2008)
Cocodrie; Puntal; XL8; Jacinto; Koshihikari; Basmati; Loto; SisR215; Puntal.*	50	0,5	Vapor: 80°C 100°C 105°C 125°C	10 min 2 min 10 min 17 min	Lamberts e Delcour (2008)
Supanburi 1	80	5	Vapor saturado a 102°C	70 s	Swasdisevi et al. (2010)
Ranjit; Kola chowkua; Aghoni bora; Bhogali bora.	70	18	Autoclave a 0 psig e 15 psig	10, 15 e 20 min	Dutta e Mahanta (2012)
SCS 114 Andosam; SCSBRS Tio Taka; Epagri 109.	65	6	Vapor a 110°C sob pressão de 50,7 kPa	7 min	Pascual et al. (2013)
Kechengnuo-4; Cocodrie; DV123; IITA119; IAC600; HB-1.*	60	4	Autoclave a 121°C (15 psig)	20 min	Min, Mcclung e Chen (2014)
Fajr*	55 60 65 70 75	8 4 3 2 1,3	Água fervente	2, 4, 6, 8 e 10 min	Taghinezhad et al. (2015)
NERICA1	60	16	Água fervente	12,5 min	Graham-Acquaah et al. (2015)
BR-IRGA 409	35 a 60	15	Na etapa de hidratação	-	Balbinoti, Jorge e Jorge (2018a)
BG 358	70 e 80# 70 28	2 e 1# 4 30	- Vapor a pressão atmosférica	- 5 min	Gunathilake Champathi (2018)
Jingliangyou	70	4	Vapor a 110°C	20 min	Xu et al. (2019)
Não identificado	55	7	Vapor a 120°C sob pressão a 103 kPa	14, 22 e 30 min	Martins et al. (2021)

Nota: () com casca; (*) sem casca; (#) hidratação em dois estágios.

FONTE: O autor (2023).

Ao utilizar baixas temperaturas no processo (temperatura ambiente, por exemplo), a hidratação é muito lenta, podendo favorecer a proliferação de microrganismos. Contudo, ao utilizar temperaturas superiores a 75°C, pode ocorrer o rompimento da casca, situação totalmente indesejável, por permitir a migração de sólidos solúveis para a água e promover o amolecimento do produto (BHATTACHARYA, 1996; BOTELHO et al., 2010). Apesar das variações entre as pesquisas, verifica-se que a condição de 60-70°C por 4-6 horas (arroz em casca) foi frequentemente utilizada nas hidratações para obtenção de arroz parboilizado. Além disso, uma etapa de gelatinização se faz necessário, o que usualmente é alcançado submetendo o arroz ao vapor em determinada temperatura e pressão. Entretanto, Gunathilake Champathi (2018) e Balbinoti, Jorge e Jorge (2018a) em seus estudos, alcançaram a gelatinização na etapa de hidratação. Os autores sugeriram ser um método promissor para a intensificação do processo de arroz parboilizado, uma vez que não necessitou de uma etapa subsequente, o que favorece a redução de tempo e energia de processo.

1.2.1 Fortificação e enriquecimento nutricional do arroz durante a hidratação de arroz

A hidratação é um processo demorado no processamento de grãos e pode ser usada para fins de fortificação ou enriquecimento (MIANO; ROJAS, 2023). A incorporação de nutrientes na etapa de hidratação do processo de parboilização é um método eficiente e recomendado para produzir arroz fortificado, apresentando alta retenção de nutrientes após a lavagem e cozimento do arroz (RAMLI et al., 2021). Além disso, apresenta uma boa relação custo-benefício para fornecer nutrientes à população em massa, uma vez que não é necessário nenhum custo com infraestrutura (KAM; ARCOT; WARD, 2012; PROM-U-THAI et al., 2008, 2010b; SAHA; ROY, 2020).

A fortificação durante a etapa de hidratação no processo de parboilização tem sido estudada, uma vez que o processo viabiliza a difusão de substâncias de interesse (HEINEMANN et al., 2005; PAIVA et al., 2016; STORCK; DA SILVA; FAGUNDES, 2005). A primeira abordagem de fortificação de arroz parboilizado teve início com cálcio. Hettiarachchy, Gnanasambandam e Lee (1996) realizaram a fortificação do arroz adicionando solução de lactato de cálcio em concentrações variáveis durante a etapa de hidratação do processo de parboilização. Com seus estudos, os autores relataram um aumento de 2 vezes no conteúdo de cálcio da cultivar estudada e

permanência suficiente no grão após enxágue vigoroso. Tulyathan, Laokuldilok e Jongkaewwattana (2007) realizaram a fortificação do arroz com iodo durante a parboilização, e os autores relataram que aproximadamente 19% do iodo penetrou no grão.

Nos estudos de Prom-u-thal et al. (2008) e Prom-u-thai et al. (2010b), arroz parboilizado foi fortificado com ferro, e os autores observaram que a concentração de ferro aumentou de 20 a 50 vezes em comparação com o arroz parboilizado não fortificado. Prom-u-thai et al. (2010a) avaliaram desta vez a fortificação do arroz durante a parboilização com o zinco, e observaram um aumento de 1,3 a 4,5 vezes da concentração de zinco em comparação ao arroz parboilizado sem fortificação. Devido as observações anteriores, Prom-u-thai et al. (2011) avaliaram a fortificação simultânea de ferro e zinco no arroz em um ambiente ácido, e encontraram aumento destes dois constituintes no arroz, sendo 45-100% para o ferro e 88-97% para o zinco.

No estudo de Hotz et al. (2015) também avaliaram a fortificação simultânea de ferro e zinco. Segundo os autores, a adição de ferro-EDTA não resultou em aumento de ferro no arroz parboilizado, enquanto que a adição de sulfato de zinco na água de hidratação resultou no aumento crescente de zinco.

Kam, Arcot e Ward (2012) e Kam, Arcot e Adesina (2012) utilizaram a técnica da parboilização para fortificar arroz com ácido fólico. Os autores verificaram o aumento de 30 a 300 vezes de concentração de ácido fólico nos grãos comparado aos que não foram fortificados. Além disso, os autores verificaram que quanto maior o tempo de imersão, maior era a absorção de ácido fólico pelo grão.

Sirisoontaralak et al, (2016) variaram a concentração de lactato de cálcio e a temperatura da solução de imersão. Os autores observaram o aumento da concentração de cálcio, porém a aceitação do arroz quanto à cor foi reduzida. Além disso, a fortificação com cálcio aumentou a firmeza do arroz cozido, enquanto reduziu o tempo de cozimento pela formação de fissuras. Em uma abordagem recente, nos estudos de Wahengbam et al, (2019), o arroz integral embebido em solução de ferro e ácido fólico favoreceu o aumento da bioacessibilidade dos compostos na faixa de 57,6-65,8% e 55,1-91,9%, respectivamente.

Jannasch e Wang (2020) utilizaram a técnica de parboilização para fortificar arroz com cálcio e ferro simultaneamente. Imersão em água limitada foi estudada pelos autores, os quais verificaram o aumento significativo do conteúdo de cálcio e

ferro no arroz parboilizado, com permanência de cálcio e ferro após lavagem simulada de 66 e 71%, respectivamente.

Devido à busca de consumo de produtos com maior valor nutricional e constituídos de compostos que proporcionam benefícios à saúde, fontes de compostos bioativos foram utilizadas para a fortificação do arroz. Estudos realizaram a hidratação do arroz na presença de extratos de hortelã, canela em pó, flor de ervilha borboleta, folhas de louro e pandan (YULIANTO et al., 2015; IGOUMENIDIS et al., 2019). Os autores verificaram aumento no teor de compostos bioativos (fenólicos totais e flavonoides), o que contribuiu para a fortificação do arroz.

Balbinoti et al. (2020) e Ramli et al. (2021) investigaram a fortificação do arroz parboilizado ao adicionar uma fonte de compostos bioativos durante a etapa de hidratação do processo de parboilização. Resíduo agroindustrial (bagaço de uva) e extrato de ervilha-borboleta foram adicionados ao meio de hidratação do arroz nos estudos de Balbinoti et al. (2020) e Ramli et al. (2021), respectivamente. Os autores verificaram que o teor de compostos fenólicos, flavonoides e a atividade antioxidante das variedades de arroz estudadas foram significativamente reduzidos com o tratamento de parboilização e recuperados parcialmente, quando o arroz foi parboilizado na presença das fontes de compostos bioativos.

1.2.2 Tecnologias utilizadas no processo de hidratação

O processo de hidratação é de grande importância no processamento de grãos. Assim como o arroz germinado e o arroz parboilizado, muitos grãos requerem uma etapa de hidratação durante o processamento. Na indústria, essa etapa é realizada em bateladas e, além de utilizar grandes quantidades de água, também pode levar muito tempo, por isso precisa ser otimizada (MIANO; AUGUSTO, 2018a; YILDIRIM, 2021).

Tecnologias têm sido estudadas para acelerar a hidratação dos grãos e intensificar o processo, incluindo o uso de altas temperaturas de imersão, ultrassom, variação de pressão, irradiação, variação de pH, campo elétrico pulsado, imersão intermitente, combinação de temperatura e hidratação mediante operação periódica (Quadro 1.3).

QUADRO 1.3 – TECNOLOGIAS UTILIZADAS PARA ACELERAR O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE GRÃOS

Tecnologia	Grão/Autoria
Altas temperaturas	Trigo (Maskan, 2002; Vengaiah et al., 2012; Paquet-Durand et al., 2015; Yildirim, 2017; Miano et al., 2018a; Mattioda, Jorge e Jorge, 2018b), arroz (Bello, Tolaba e Suarez, 2004; Thakur e Gupta, 2006; Kashaninezhad e Kashiri, 2008; Botelho et al., 2010; Cheevitsopon e Noomhorm, 2011; Perez, Tanaka, Uchino, 2011; Taghinezhad et al., 2015; Nicolin et al., 2017; Balbinoti, Jorge e Jorge, 2018a, 2018b, 2018c, 2020; Saleh, Akash e Ondier, 2018; Ejebe, Kwofie e Ngadi, 2019; Martins et al., 2020; Aruva et al., 2020; Balbinoti et al., 2022; Nascimento et al., 2022), amaranto (Resio, Aguerre e Suarez, 2006), grão de bico (Gowen et al., 2007; Prasad, Vairagar e Bera, 2010; Johnny, Razavi e Khodaei, 2015; Miano et al., 2018a; Dibagar, Kowalski e Chayjan, 2019; Kumar et al., 2021), soja (Wardhani, Vázquez e Pandiella, 2008; Coutinho et al., 2010; Quicazán, Caicedo e Cuenca, 2012; Fracasso et al., 2014, 2015; Borges, Jorge e Jorge, 2017; Miranda et al., 2019), gergelim (Khazaei e Mohammadi, 2009), ervilha (Omoto et al., 2009; Mercier et al., 2015), tremço (Solomon, 2009; Miano et al., 2018; Berrou, Saleh e Al-Ismael, 2022), feijão (Jideani e Mpotokwana, 2009; Kaptso et al., 2008; Piergiovanni, 2011; Oliveira et al., 2013; Miano et al., 2018a; Sharanagat, Kansal e Kumar, 2018; Isa et al., 2019; Kwofie, Mba e Ngadi, 2019; Franco Junior et al., 2020; Gargiulo, Sorrentino e Mele, 2020), sorgo (Kashiri, Kashaninejad e Aghajani, 2010; Miano et al., 2018a; Silva, Jorge e Jorge, 2019), cevada (Montanuci, Jorge e Jorge, 2013, 2015; Miano et al., 2018a; Borsato et al., 2018; Li et al., 2022), milho (Botelho et al., 2013; Agarry, Afolabi e Tty, 2014; Marques, Jorge e Jorge, 2016; Nicolin et al., 2017; Miano et al., 2018a; Miranda et al., 2019; Uriarte-Aceves, Rangel-Peraza e Sopade, 2020; Uriarte-Aceves e Sopade, 2021), quinoa (Ramos et al., 2016), lentilha (Oroian, 2017; Kumar et al., 2018; (Miano et al., 2018a), aveia (Anthero et al., 2019; Oladele et al., 2019) e triticale (De Oliveira et al., 2023).
Ultrassom	Grão de bico (Yildirim, Öner e Bayram, 2011a, 2011b), feijão (Ghafoor et al., 2014; Ulloa et al., 2015; Miano et al., 2016; López et al., 2017; Miano, Sabadoti e Augusto, 2018, 2019; Yildirim, 2021), sorgo (Patero e Augusto, 2015), cevada (Miano et al., 2015; Carvalho et al., 2018, Shafaei, Nourmohamadi-Moghadami e Kamgar, 2019; Borsato et al., 2019), milho (Miano, Ibarz e Augusto, 2017), trigo (Shafaei, Nourmohamadi-Moghadami e Kamgar, 2018; Guimarães et al., 2020; Yildirim, 2022), tremço (Miano, Rojas e Augusto, 2019) e arroz (Li et al., 2019; Kalita et al., 2021; Aires et al., 2023).
Variação de pressão	Feijão (Sangronis et al., 2002; Ramaswamy, Balasubramaniam e Sastry, 2005; Naviglio et al., 2013; Zanella-Díaz et al., 2014; Uleno et al., 2015; Pramui et al., 2018; Belmiro, Tribst e Cristianini, 2018), grão de bico (Ibarz, González e Barbosa-Cánovas, 2004; Pramui et al., 2015) e arroz (Sridhar e Manohar, 2003; Bello, Tolaba e Suárez, 2008; Tian et al., 2014; Yu et al., 2017; Ravichandran, Purohit e Rao, 2018).
Irradiação	Feijão (Ramaswamy, Balasubramaniam e Sastry, 2005; Castanha et al., 2019).
Variação de pH	Feijão (Haladjian et al., 2003; Oladele et al., 2018) e milho (Pineda-Gomez et al., 2020).
Campo elétrico pulsado	Feijão (Devkota et al., 2022) e trigo (Polachini et al., 2023).
Micro-ondas	Arroz (Panda e Shrivastava, 2019; Panda et al., 2021) e trigo (Khuntia, Panda e Shrivastava, 2022).
Imersão intermitente	Sorgo (Munson-Mcgee, 2014).
Combinação de temperatura	Arroz (Igathinathane, Chattopadhyay e Pordesimo, 2005; Gunathilake Champathi, 2018).
Operação periódica	Trigo (Mattioda, Jorge e Jorge, 2018a, 2019), cevada (Chacón Alvarez, Jorge e Jorge, 2019), triticale (De Oliveira, Jorge e Jorge, 2020) e feijão (Carvalho et al., 2022).

FONTE: O autor (2023)

Um método tradicional para acelerar a hidratação inclui o uso de altas temperaturas de imersão (KHAZAEI; MOHAMMADI, 2009). Existem muitos estudos sobre a hidratação de grãos submetidos a diferentes temperaturas (Quadro 1.3). Em geral, os estudos verificaram que quando são utilizadas temperaturas mais altas, o ganho de umidade dos grãos aumenta, resultando em tempos de hidratação reduzidos. O uso de altas temperaturas de imersão resulta em aumento das taxas de hidratação e do teor de umidade de equilíbrio (MIANO; AUGUSTO, 2018a). Isso deve-se a redução da viscosidade da água e a dilatação dos poros das partículas, o que facilita a movimentação da água no interior do grão por meio de mecanismos de difusão e capilaridade (OLIVEIRA et al. 2013).

Nos últimos anos, a tecnologia do ultrassom tem sido utilizada para a melhorar o processo de hidratação (MIANO; IBARZ; AUGUSTO, 2016). O ultrassom é uma onda acústica com frequência superior a 20 kHz (YILDIRIM; ÖNER; BAYRAM, 2011a). Essa tecnologia melhorara o fluxo de água para o interior dos grãos por meio de efeitos diretos e indiretos. Os efeitos diretos estão relacionados ao “efeito esponja”. Quando as ondas acústicas passam pelos grãos, provocam compressão e expansão alternadas da matriz tecidual, mantendo micro canais e poros abertos e promovendo a absorção de umidade. Os efeitos indiretos estão relacionados à cavitação acústica. O fenômeno da cavitação da água para dentro e para fora dos grãos provoca ruptura de células e tecidos, resultando na formação de cavidades e micro canais, o que também facilitam a incorporação de umidade (MIANO; IBARZ; AUGUSTO, 2016).

A tecnologia de ultrassom foi aplicada na hidratação de feijão (GHAFOOR et al., 2014; ULLOA et al., 2015; MIANO et al., 2016), sorgo (PATERO; AUGUSTO, 2015; MIANO; IBARZ; AUGUSTO, 2016), milho (MIANO; IBARZ; AUGUSTO, 2017), cevada (BORSATO et al., 2019) e arroz (AIRES et al., 2023). Os estudos apresentaram resultados positivos, obtendo a redução de tempo de processo ao utilizar o ultrassom. Além disso, Li et al. (2019) ao estudarem a hidratação de arroz assistida por ultrassom verificaram que quanto maior a potência ultrassônica, maior o ganho de umidade.

Recentemente, pesquisadores investigaram a aplicação intermitente de ultrassom. Carvalho et al. (2018) avaliou o efeito da temperatura e da aplicação intermitente de ultrassom na hidratação da cevada. A hidratação foi realizada em diferentes temperaturas (10-25°C) com e sem a aplicação de ultrassom (0,75 e 1,5 W/mL de densidade de potência nominal a 20 kHz). As ondas acústicas de ultrassom foram aplicadas continuamente por 30 min toda vez que a amostra era colocada no

tanque de hidratação, e então interrompidas até que fosse retirada para pesagem, resultando em um total de 4,5 h de aplicação de ultrassom durante 24 h de processo. Guimarães et al. (2020) estudaram a hidratação assistida por ultrassom de grãos de trigo em diferentes potências (0-1500 W) e temperaturas (15-25°C), sendo que o ultrassom era ligado por 1 s e desligado por 4 s repetidamente durante 12 h de processo. Por fim, Kalita et al., (2021) hidrataram arroz em casca com e sem ultrassom. A frequência de operação (40 kHz) e a potência ultrassônica (50 W) foram fixadas e a temperatura de imersão variou de 25 a 40°C. O ultrassom foi aplicado por 10 min a cada uma hora durante 12 h de hidratação. Em geral, os autores verificaram que a aplicação intermitente do ultrassom melhorou a absorção de água e o teor de umidade de equilíbrio. Guimarães et al. (2020) em seus estudos constataram que o aumento da temperatura, bem como o uso de maior densidade acústica, causou uma melhora na taxa de hidratação quando ambas as variáveis foram combinadas.

A influência da pressão na hidratação de grãos tem sido estudada. A tecnologia de alta pressão hidrostática é usada para melhorar muitos processos, porém o efeito na hidratação de grãos é pouco explorado (MIANO; AUGUSTO, 2018a). Altas pressões foram aplicadas como pré-tratamento na hidratação de feijão (SANGRONIS et al., 2002; RAMASWAMY; BALASUBRAMANIAM; SASTRY, 2005; UENO et al., 2015; BELMIRO; TRIBST; CRISTIANINI, 2018), grão de bico (IBARZ; GONZÁLEZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2004) e arroz (WU et al., 2021). Os estudos verificaram que o pré-tratamento em alta pressão hidrostática aumentou a taxa de hidratação.

Naviglio et al. (2013) exploraram a pressão na hidratação em um processo de imersão pressurizada ciclicamente à temperatura ambiente. Diferente da alta pressão hidrostática, na imersão pressurizada ciclicamente são aplicados ciclos de pressão durante todo o processo e não são necessariamente utilizadas pressões elevadas. Naviglio et al. (2013) submeteram os grãos imersos em água à ciclos de pressurização com valores de pressão variando de 0 (pressão atmosférica) e 10 bar. Os autores verificaram um aumento na transferência de umidade para o interior do grão devido as diferenças de pressão dentro dos grãos. Zanella-Díaz et al. (2014) avaliaram o efeito do uso de pressões altas e baixas durante a hidratação de feijão, e afirmaram que a utilização da pressão implica na retirada dos gases retidos no interior do grão, facilitando o processo de hidratação.

Outra técnica que é bastante utilizada em outros processos, porém pouco explorada no processo de hidratação de grãos é a irradiação. Ramaswamy,

Balasubramaniam e Sastry (2005) e Castanha et al. (2019) investigaram a irradiação como pré-tratamento na hidratação de feijão. Os grãos foram irradiados com diferentes doses de radiação de até 5kGy e submetidos à hidratação. Os autores concluíram que a aplicação de irradiação melhorou a hidratação dos grãos, afetando significativamente a velocidade do ganho de umidade. Castanha et al. (2019) sugeriram que a razão mais provável para o aumento da taxa de hidratação são as alterações induzidas pela irradiação nos componentes do tegumento do feijão, que alteram a permeabilidade do grão e aumentam a incorporação de umidade.

O efeito do pH da água de imersão durante o processo de hidratação foi estudado para determinar a capacidade de intensificar este processo. Haladjian et al. (2003) e Oladele et al. (2018) hidrataram grãos de feijão em diferentes pH's e os autores verificaram que os grãos embebidos em pH alcalino apresentaram maiores taxas de hidratação, demonstrando uma abordagem simples de melhorar a hidratação dos grãos de feijão. Segundo Oladele et al. (2018), o pH da água de imersão afeta o comportamento de transferência de massa devido a mudanças de componentes tanto do tegumento quanto do cotilédone do grão. Pineda-Gomez et al. (2020) estudaram a hidratação de grãos de milho durante o tratamento termoalcalino com diferentes concentrações de hidróxido de cálcio. Os pesquisadores verificaram que a hidratação alcalina aumenta a taxa de hidratação, representando economia no tempo de processo.

Recentemente, a hidratação assistida por campo elétrico pulsado foi estudada para grãos de feijão (DEVKOTA et al., 2022) e trigo (POLACHINI et al., 2023). Esta técnica consiste em expor os grãos em meio aquoso a pulsos curtos de alta voltagem gerados por dois eletrodos condutores. A exposição dos grãos a esse meio provoca alterações na estrutura celular dos grãos, aumentando assim a permeabilidade das membranas celulares (ANDREOU et al., 2021). Devkota et al. (2022) constataram que a hidratação assistida por campo elétrico pulsado de feijão alcançou valores de umidade de equilíbrio mais elevados e reduziu o tempo de hidratação três vezes em comparação com a hidratação convencional. Polachini et al. (2023) investigaram a aplicação de campo elétrico pulsado para a hidratação e germinação do trigo no processo de maltagem. Os autores verificaram que os tratamentos mais intensos aumentaram a taxa de hidratação dos grãos de trigo e os parâmetros de germinação, melhorando assim o processo de maltagem e a qualidade do malte.

A hidratação assistida por micro-ondas foi estudada para arroz (PANDA; SHRIVASTAVA, 2019; PANDA et al., 2021) e trigo (KHUNTIA; PANDA; SHRIVASTAVA, 2022) no processo de parboilização. Os autores verificaram que a potência de micro-ondas e o tempo de imersão afetam significativamente o teor de umidade dos grãos. O interior do forno micro-ondas emite ondas eletromagnéticas com frequência de 2,45 GHz, fazendo com que moléculas de água e íons girem e colidam dentro do alimento, provocando o aumento da temperatura (FAN et al., 2012). Panda e Shrivastava (2019) sugeriram que com o fornecimento contínuo de energia de micro-ondas, a temperatura no interior dos grãos hidratados aumenta rapidamente, causando ruptura dos grânulos de amido, promovendo a gelatinização do amido na etapa de hidratação.

Com o intuito de aumentar a taxa de hidratação, modulações das variáveis do processo foram utilizadas. Munson-Mcgee (2014) utilizou a modulação do volume de hidratação para avaliar a hidratação de grãos de sorgo. Neste estudo foram utilizados intervalos alternados de imersão em água e drenagem durante o processo. O autor constatou que a umidade no interior do grão foi mais uniforme quando comparado com a hidratação convencional.

A hidratação convencional é geralmente realizada a uma temperatura constante (hidratação isotérmica) durante todo o processo. Igathinathane, Chattopadhyay e Pordesimo (2005) e Gunathilake Champathi (2018) estudaram a combinação de duas temperaturas durante a hidratação de grãos de arroz no processo de parboilização. Igathinathane, Chattopadhyay e Pordesimo (2005) hidrataram o arroz em casca por meio de dois estágios de imersão, o primeiro a 80°C por 45 min e o segundo a 70°C até completar 4 h de processo. Os autores constataram que a taxa de hidratação foi aumentada, o que favoreceu a intensificação do processo, com redução de aproximadamente 67% do tempo quando comparado com a hidratação isotérmica a 70°C. A redução do tempo de hidratação foi baseada na taxa de hidratação aumentada para obtenção da umidade desejada do processo. Gunathilake Champathi (2018) hidratou arroz em casca em dois estágios, o primeiro a 80°C durante 2 h, e o segundo a 70°C até completar 3 h de processo. Os autores verificaram uma redução de tempo de 37,5% em comparação com um processo de parboilização com 4 h de hidratação a 70°C; e 87,5% em comparação com parboilização de 30 h de hidratação a 28°C.

A modulação contínua da temperatura da água de hidratação foi recentemente investigada para grãos de trigo (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018b, 2019), cevada (CHACÓN ALVAREZ; JORGE; JORGE, 2019), triticale (DE OLIVEIRA; JORGE; JORGE, 2020) e feijão (CARVALHO et al., 2022). Conforme Silveston (1987), a modulação contínua de uma ou mais variáveis de um processo pode ser denominada de operação periódica quando a variável modulada permanece em regime transiente. Em estudos de hidratação mediante operação periódica, os autores verificaram a intensificação do processo de hidratação, onde o tempo do processo foi significativamente reduzido em comparação com a hidratação em temperatura constante (hidratação isotérmica) (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018b, 2019; CHACÓN ALVAREZ; JORGE; JORGE, 2019; DE OLIVEIRA; JORGE; JORGE, 2020; CARVALHO et al., 2022). Segundo Mattioda, Jorge e Jorge (2019), o gradiente de temperatura pode ser um fator que aumenta a taxa de transferência de massa, conhecido como efeito de Soret, o que contribui para a intensificação do processo.

1.2.2.1 Hidratação mediante operação periódica

O termo operação periódica refere-se a uma técnica na qual uma ou mais variáveis de um sistema são moduladas periodicamente em torno de seus valores estacionários correspondentes durante um determinado período e amplitude, (SILVESTON; HUDGINS, 2013; DEFENDI; PARAÍSO; JORGE, 2016). O período é o tempo entre as repetições de uma mudança decorrente da modulação da variável do processo, e a amplitude é a alteração no valor de uma condição inicial em relação ao seu valor médio (SILVESTON; HUDGINS, 2013). A determinação do período e da amplitude é muito importante para processos que operam periodicamente, uma vez que a variável modulada (como a temperatura) deve permanecer em regime transiente nas condições estabelecidas.

A técnica de operação periódica advém de reatores catalíticos heterogêneos, no qual o catalisador necessita ser regenerado *in situ* operando periodicamente durante todo o tempo do processo (SILVESTON, 1987). A investigação de operações periódicas no campo da engenharia de reatores é um tema atraente para pesquisadores em todo o mundo, uma vez que diversos estudos mostraram que diferentes desempenhos de reatores (conversão, seletividade, produtividade) podem ser melhorados pela implementação da operação periódica (NIKOLIĆ et al., 2021).

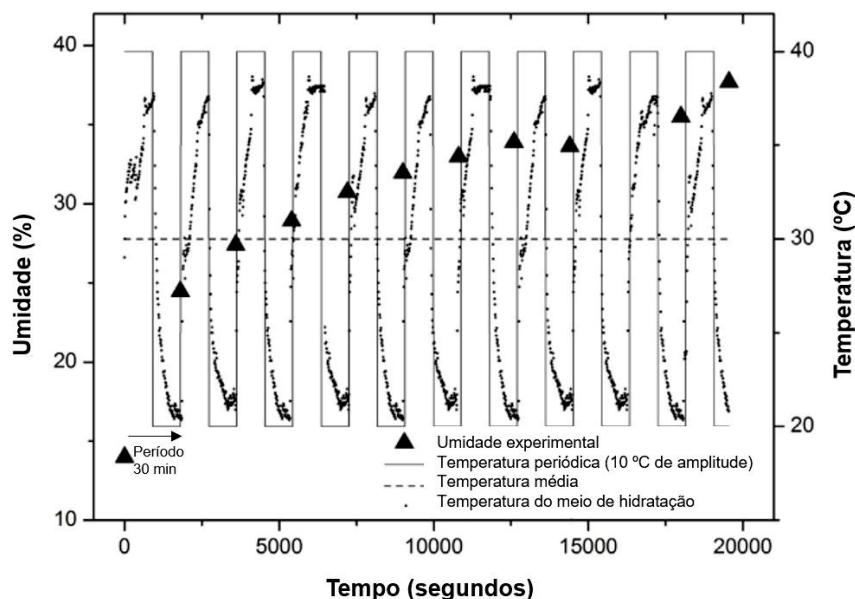
Conforme Silveston e Hudgins (2013), processos em operação periódica é uma forma de intensificação de processo, visto que ao perturbar o sistema periodicamente pode resultar em melhor desempenho de processo, quando comparado em operação em estado estacionário ideal.

Esta técnica começou a ser estudada em grãos no processo de secagem intermitente de soja (DEFENDI; PARAÍSO; JORGE, 2016, 2017; PARK; YOON, 2019), arroz (GHASEMI; SADEGHI; MIREEI, 2018) e cevada (ALBINI; FREIRE; FREIRE, 2018). Os pesquisadores modularam a temperatura do ar de secagem, submetendo os grãos à ação de ar quente de secagem em intervalos regulares, intercalados com período sem ar aquecido, permitindo certa equalização da umidade e resfriamento do grão. Todos os estudos verificaram que a modulação da temperatura do ar de secagem atingiu níveis mais elevados de porcentagem de água evaporada, reduzindo o tempo de processo e consequentemente melhorando o desempenho do secador. Segundo Kumar, Karim e Joardder (2014), esta operação visa reduzir o consumo de energia, melhorar a conservação dos produtos secos, bem como diminuir o tempo efetivo de processo.

Diante dos resultados positivos da operação periódica na secagem de grãos, tornou-se interessante a investigação dessa técnica na hidratação. Recentemente, a hidratação de grãos mediante operação periódica foi investigada para grãos de trigo (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018b, 2019), cevada (CHACÓN ALVAREZ; JORGE; JORGE, 2019), triticale (DE OLIVEIRA; JORGE; JORGE, 2020) e feijão (CARVALHO et al., 2022).

A operação periódica nos estudos de hidratação de grãos foi inserida, a partir da modulação contínua da temperatura da água de imersão. Segundo Mattioda, Jorge e Jorge (2019), a modulação deve ocorrer com a alternância da temperatura máxima e mínima em torno da temperatura média do processo (em determinada amplitude), sendo conduzida repetidamente em períodos de tempo, mantendo a temperatura do meio de hidratação em regime transiente (Figura 1.3).

FIGURA 1.3 - REPRESENTAÇÃO DA MODULAÇÃO DA TEMPERATURA DURANTE A HIDRATAÇÃO DE TRIGO MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA NA TEMPERATURA MÉDIA DE 30°C COM AMPLITUDE DE 10°C E PERÍODOS DE 30 MIN.



FONTE: Adaptado de Mattioda, Jorge e Jorge (2019).

Mattioda, Jorge e Jorge (2018a) hidrataram grãos de trigo em operação periódica na temperatura média de 40°C utilizando duas combinações de amplitude e período (10°C-30 min e 20°C-40 min) e compararam com a hidratação isotérmica a 40°C. Os autores constataram que nas condições avaliadas ocorreu aumento da taxa de hidratação e redução no tempo do processo. Além disso, verificaram que ao utilizar maior amplitude e período (20°C e 40 min) proporcionou aumento da taxa de transferência de massa.

Em um segundo estudo, Mattioda, Jorge e Jorge (2019) hidrataram grãos de trigo em operação periódica considerando as temperaturas de hidratação isotérmica (22, 30 e 40°C), com amplitude de 10 e 20°C e período fixo de 30 min. Os autores observaram que o processo de hidratação a 30 e 40°C com amplitude de 20°C intensificou o processo de hidratação, com redução de 40% do tempo de processo quando comparado com suas respectivas periódicas.

Chacón Alvarez, Jorge e Jorge (2019) avaliaram o processo de hidratação periódica para grãos de cevada a partir da hidratação isotérmica de 20°C. Um planejamento fatorial completo 2^2 (dois fatores em dois níveis) foi utilizado para investigar a influência do fator de amplitude (7,5 e 15°C) e período (16 e 30 min), no processo de hidratação periódica. Os autores observaram que a modulação da temperatura mediante operação periódica intensificou o processo de hidratação,

apresentando redução de 40-82,88% no tempo de processo ao comparar com a hidratação isotérmica. Além disso, os autores verificaram que maior intensificação do processo foi obtida ao utilizar maior amplitude (15°C) e maior período (30 min).

De Oliveira, Jorge e Jorge (2020) hidrataram duas cultivares de triticle mediante operação periódica com temperatura média de 30°C, com amplitude de 10°C e período de 30 min, e compararam com a hidratação isotérmica a 30°C. Os autores verificaram que a operação periódica intensificou o processo de hidratação, reduzindo o tempo em aproximadamente 50%.

Por fim, Carvalho et al. (2022) hidrataram feijão em operação periódica na temperatura média de 40°C, com amplitude de 10°C e período de 5 min. Os autores verificaram que o uso da operação periódica reduz 64% do tempo de processo ao comparar com a hidratação isotérmica a 40°C.

1.3 ESTUDO DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO A PARTIR DE MODELOS MATEMÁTICOS

A hidratação de grãos é um fenômeno de transferência de massa e modelos matemáticos são usados para prever e simular mudanças nos grãos quando imersos em água (RAMOS et al., 2016). Os modelos podem prever o teor de umidade ao longo do tempo durante a hidratação, bem como estudar as características do processo. Devido a hidratação ser uma etapa importante no processamento de grãos, diferentes modelos matemáticos vêm sendo utilizados para descrever este processo (Quadro 1.4).

QUADRO 1.4 - MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS PARA DESCREVER A HIDRATAÇÃO DE DIFERENTES GRÃOS

(continua)

Modelo Matemático	Equação	Descrição	Grão/Autoria
Peleg	$U(t) = U_o + \frac{t}{(k_1 + k_2 t)}$	<p>U(t): concentração de água para dado tempo; U_o: concentração de água inicial; k₁: taxa de transferência de massa; k₂: capacidade máxima de absorção de água; t: tempo.</p>	<p>Arroz (Botelho et al., 2010; Perez, Tanaka, Uchino, 2011; Balbinoti, Jorge e Jorge, 2018b, 2020; Saleh, Akash e Ondier, 2018; Martins et al., 2020; Aruva et al., 2020; Kalita et al., 2021; Nascimento et al., 2022; Aires et al., 2023), aveia (Anthero et al., 2019; Oladele et al., 2019), trigo (Maskan, 2002; Vengaiiah et al., 2012; Yildirim, 2017; Miano et al., 2018; Shafaei, Nourmohamadi-Moghadami e Kamgar, 2018; Mattioda, Jorge e Jorge, 2019, 2018b; Guimarães et al., 2020), tremço (Solomon, 2009; Miano et al., 2018; Berrou, Saleh e Al-Ismaïl, 2022), amaranto (Resio, Aguerre e Suarez, 2006), cevada (Montanuci; Jorge; Jorge, 2013, 2015; Miano et al., 2018; Carvalho et al., 2018; Borsato et al., 2019, 2018; Chacón Alvarez, Jorge e Jorge, 2019; Shafaei, Nourmohamadi-Moghadami e Kamgar, 2019; Li et al., 2022), feijão (Ramaswamy, Balasubramaniam e Sastry, 2005; Jideani e Mpotokwana, 2009; Kaptso et al., 2008; Piergiovanni, 2011; Naviglio et al., 2013; Oliveira et al., 2013; Ghafoor et al., 2014; Zanella-Díaz et al., 2014; Ulloa et al., 2015; López et al., 2017; Miano et al., 2018; Belmiro, Tribst e Cristianini, 2018; Sharanagat, Kansal e Kumar, 2018; Isa et al., 2019; Kwofie, Mba e Ngadi, 2019; Franco Junior et al., 2020; Carvalho et al., 2022), lentilha (Oroian, 2017; Kumar et al., 2018; Miano et al., 2018), milho (Agarwal, Afolabi e Tty, 2014; Marques, Jorge e Jorge, 2016; Miano et al., 2018; Miranda et al., 2019; Uriarte-Aceves, Rangel-Peraza e Sopade, 2020; Uriarte-Aceves e Sopade, 2021), sorgo (Kashiri, Kashaninejad e Aghajani, 2010; Patero e Augusto, 2015; Miano et al., 2018; Silva, Jorge e Jorge, 2019), grão de bico (Prasad, Vairagar e Bera, 2010; Johny, Razavi e Khodaei, 2015; Miano et al., 2018; Dibagar, Kowalski e Chayjan, 2019; Kumar et al., 2021; Pathan et al., 2023), soja (Wardhani, Vázquez e Pandiella, 2008; Quicazán, Caicedo e Cuenca, 2012; Fracasso et al., 2014, 2015; Borges, Jorge e Jorge, 2017; Miranda et al., 2019), triticale (Alvarez et al., 2019; De Oliveira, Jorge e Jorge, 2020), ervilha (Mercier et al., 2015).</p> <p>Arroz (Cheevitsopon e Noomhorm, 2011; Balbinoti, Jorge e Jorge, 2020), feijão (Ghafoor et al., 2014; Ulloa et al., 2015; López et al., 2017; Isa et al., 2019), milho (Miano, Ibarz e Augusto, 2017; Miranda et al., 2019), soja (Miranda et al., 2019); grão de bico (Gowen et al., 2007; Prasad, Vairagar e Bera, 2010; Kumar et al., 2021), cevada (Montanuci, Jorge e Jorge, 2015), gergelim (Khazaei e Mohammadi, 2009), tremço (Berrou, Saleh e Al-Ismaïl, 2022).</p>
Primeira ordem	$RU = \exp(-k.t)$	<p>k: taxa de absorção de água no grão; t: tempo.</p>	

(continuação)				
Weibull	$RU = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\beta}\right)^{\alpha}\right)$	β : parâmetro de escala (define a velocidade do processo de absorção de umidade); α : parâmetro de forma (índice de comportamento); t: tempo	Arroz (Balbinoti, Jorge e Jorge, 2018a, 2020), trigo (Guimarães et al., 2020; Polachini et al., 2023), cevada (Montanuci, Jorge e Jorge, 2015; Carvalho et al., 2018), feijão (Ghafoor et al., 2014; Demirhan e Özbek, 2020; López et al., 2017; Isa et al., 2019; Gargiulo, Sorrentino e Mele, 2020), grão de bico (Prasad, Vairagar e Bera, 2010; Kumar et al., 2021), lentilha (Oroian, 2017), gergelim (Khazaei e Mohammadi, 2009), milho (Miranda et al., 2019), soja (Miranda et al., 2019), tremoço (Berrou, Saleh e Al-Ismaïl, 2022).	
Page	$RU = \exp(-k \cdot t^N)$	k: taxa de absorção de água no grão; N: parâmetro de imersão; t: tempo.	Arroz (Cheevitsopon e Noomhorm, 2011; Taghinezhad et al., 2015; Balbinoti, Jorge e Jorge, 2018c), feijão (Isa et al., 2019), sorgo (Silva, Jorge e Jorge, 2019), tremoço (Berrou, Saleh e Al-Ismaïl, 2022), grão de bico (Kumar et al., 2021), milho (Miano, Ibarz e Augusto, 2017).	
Henderson e Pabis	$RU = B \cdot \exp(-kt)$	k: coeficiente de difusividade efetiva; B: coeficiente que depende da forma da amostra; t: tempo.	Arroz (Kashaninezhad e Kashiri, 2008; Cheevitsopon e Noomhorm, 2011; Balbinoti, Jorge e Jorge, 2018a), tremoço (Berrou, Saleh e Al-Ismaïl, 2022), lentilha (Kumar et al., 2018).	
Exponencial de dois termos	$RU = \alpha(e^{-kt}) + (1 - \alpha)(e^{-kt})$	k e α : são coeficientes de regressão que representam constantes de absorção de água; t: tempo.	Arroz (Kashaninezhad e Kashiri, 2008; Cheevitsopon e Noomhorm, 2011; Saleh, Akash e Ondier, 2018), lentilha (Kumar et al., 2018).	
Singh e Kulsreshtha	$U(t) = U_0 + \frac{k_1 k_2 t}{k_2 t + 1}$	U(t): concentração de água para dado tempo; U ₀ : concentração de água inicial; k ₁ : capacidade de absorção; k ₂ : tempo de hidratação; t: tempo.	Arroz (Balbinoti, Jorge e Jorge, 2020).	

(continuação)			
Pilosof, Boquet e Batholomai	$U(t) = U_0 + \frac{k_1 t}{k_2 + t}$	<p>U(t): concentração de água para dado tempo; U₀: concentração de água inicial; k₁: capacidade de absorção; k₂: tempo de hidratação; t: tempo.</p>	<p>Arroz (Balbinoti, Jorge e Jorge, 2020).</p>
Omoto-Jorge	$\frac{d(\rho_A)}{dt} = \frac{3k_s}{r_0} (\rho_{Aeq} - \rho_{A0})$	<p>K_s: coeficiente de transferência de massa por convecção; ρ_{A0}: concentração de água inicial; ρ_{Aeq}: concentração de água em equilíbrio; r₀: raio inicial; t: tempo.</p>	<p>Arroz (Balbinoti, Jorge e Jorge, 2018a, 2018c; Nascimento et al., 2022), ervilha (Omoto et al., 2009), soja (Borges, Jorge e Jorge, 2017), trigo (Mattioda; Jorge; Jorge, 2018b), sorgo (Silva; Jorge; Jorge, 2019), cevada (Borsato et al., 2018; Chacón Alvarez, Jorge e Jorge, 2019).</p>
Difusão	<p>Geometria cilíndrica:</p> $RU = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda^2} \exp\left(\frac{-D_{ef} \lambda^2 t}{r^2}\right)$	<p>D_{ef}: coeficiente efetivo de difusão; r: raio equivalente de um cilindro; λ: fator de forma geométrica.</p>	<p>Arroz (Thakur e Gupta, 2006; Balbinoti, Jorge e Jorge, 2018a, 2018b, 2018c, 2020; Ejebe, Kwofie e Ngadi, 2019; Kalita et al., 2021).</p>
	<p>Geometria esférica:</p> $RU = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-D_{ef} \pi^2 n^2 t}{r^2}\right)$	<p>D_{ef}: coeficiente efetivo de difusão; r: raio equivalente de uma esfera; λ: fator de forma geométrica; t: tempo.</p>	<p>Arroz (Bello, Tolaba e Suarez, 2004; Cheevitsopon e Noomhorm, 2011; Nascimento et al., 2022), amaranto (Resio, Aguerre e Suarez, 2006), aveia (Anthero et al., 2019), trigo Vengaiyah et al., 2012; Mattioda, Jorge e Jorge, 2018a, 2019; Yildirim, 2022), ervilha (Mercier et al., 2015), gergelim (Khazaei e Mohammadi, 2009), sorgo (Silva, Jorge e Jorge, 2019), cevada (Montanuci, Jorge e Jorge, 2015; Chacón Alvarez, Jorge e Jorge, 2019), lentilha (Oroian, 2017; Kumar et al., 2018), feijão (Naviglio et al., 2013; Ghafoor et al., 2014; Ueno et al., 2015; Ulloa et al., 2015; Demirhan e Özbek, 2015; Sharanagat, Kansal e Kumar, 2018; Yildirim, 2021; Carvalho et al., 2022), soja (Borges, Jorge e Jorge, 2018), grão de bico (Prasad, Vairagar e Bera, 2010; Pramitu et al., 2015; Dibagar; Kowalski; Chayjan, 2019), triticale (De Oliveira et al., 2023).</p>

(conclusão)		
Miano-Ibarz- Augusto	$U(t) = U_o + (U_{eq} - U_o) \cdot [p \cdot (1 - e^{-k_a t}) + (1 - p) \cdot (1 - e^{-k_b t})]$	<p>U(t): concentração de água para dado tempo; U_o: concentração de água inicial; U_{eq}: umidade de equilíbrio; p: fração de água absorvida pelo grão no processo rápido ou curto; k_a e k_b: capacidade de transferência de massa na primeira e segunda fase do processo; t: tempo.</p> <p>Milho (Miano, Ibarz e Augusto, 2017), aveia (Oladele et al., 2019), arroz (Nascimento et al., 2022).</p>

$$*RU = \frac{U_t - U_{eq}}{U_o - U_{eq}}$$

FONTE: O autor (2023).

Os modelos matemáticos podem ser empíricos, semi-empíricos ou fenomenológicos (MASKAN, 2002; KHAZAEI; MOHAMMADI, 2009; MIANO; AUGUSTO, 2018a). Os modelos empíricos são considerados práticos e fáceis de aplicar por serem obtidos através de equações matemáticas ajustadas a dados experimentais, não considerando as leis da física ou teorias de transferência de massa ocorridas ao longo do processo (PELEG, 1988). Os modelos fenomenológicos geralmente possuem equações complexas e de difícil resolução, uma vez que envolvem funções e parâmetros numéricos que dificultam a descrição do processo de hidratação (ABU-GHANNAM; MCKENNA, 1997; MASKAN, 2002; SOPADE; AJISEGIRI; BADAU, 1992). Esses modelos consideram a transferência de massa por difusão e/ou convecção podendo ser de parâmetros concentrados ou distribuídos, e geralmente representam as principais tendências do processo (COUTINHO et al., 2005). No entanto, dada à complexidade da maioria dos modelos fenomenológicos, alguns pesquisadores estudaram a cinética de hidratação usando modelos semi-empíricos, que oferece um meio termo entre teoria e facilidade de uso (CHEEVITSOPON; NOOMHORM, 2011).

Os modelos empíricos mais utilizados para descrever o processo de hidratação de grãos são: Peleg, Weibull e modelo de primeira ordem. Quanto aos modelos fenomenológicos, destacam-se o modelo de Difusão e Omoto-Jorge (Quadro 1.4).

1.3.1 Modelo de Peleg

O modelo de Peleg foi desenvolvido para descrever a absorção da água em alimentos mediante a uma equação não exponencial (PELEG, 1988). O modelo é empírico e apresenta dois parâmetros (k_1 e k_2) (Equação 1.1).

$$U(t) = U_0 + \frac{t}{k_1 + k_2 * t} \quad (1.1)$$

em que, $U(t)$ é a umidade do produto em qualquer temperatura (%); U_0 é a umidade inicial do produto (%); t é o tempo do processo de hidratação (min); k_1 é o parâmetro relacionado a taxa de absorção ($\text{min} \cdot \%^{-1}$); e k_2 é o parâmetro relacionado a constante de capacidade de equilíbrio (%).

Dentre os modelos empíricos, o modelo de Peleg (1988) é um dos mais utilizados na hidratação de grãos (Quadro 1.3). Sua vasta aplicação está relacionada a simplicidade e capacidade de descrever adequadamente o processo de hidratação

para a maioria dos grãos estudados (MASKAN, 2002; BOTELHO et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2013; SHAFAEI; MASOUMI; ROSHAN, 2014). Mesmo sendo empírico, os dois parâmetros do modelo de Peleg apresentam explicações físicas para o processo de hidratação, sendo que o inverso do valor de k_1 corresponde à taxa de hidratação e, a soma do teor inicial de umidade mais o inverso do valor de k_2 é o teor de umidade de equilíbrio (MIANO; AUGUSTO, 2018a).

O modelo se ajustou bem aos dados experimentais de hidratação de grãos como o arroz (ARUVA et al., 2020; BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018c; BOTELHO et al., 2010; KALITA et al., 2021; MARTINS et al., 2020; SALEH; AKASH; ONDIER, 2018), aveia (ANTHERO et al., 2019; OLADELE et al., 2019), trigo (GUIMARÃES et al., 2020; MASKAN, 2001; YILDIRIM; YILDIRIM, 2017), cevada (BORSATO et al., 2019, 2018; CARVALHO et al., 2018; MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2013; SHAFAEI; NOURMOHAMADI-MOGHADAMI; KAMGAR, 2019), dentre outros grãos.

1.3.2 Modelo de Miano-Ibarz-Augusto

O modelo de Miano-Ibarz-Augusto foi desenvolvido para descrever a hidratação de grãos de milho, considerando o processo de hidratação com duas etapas de incorporação de água (MIANO; IBARZ; AUGUSTO, 2017). O modelo é semi-empírico e apresenta dois parâmetros (k_a e k_b) (Equação 1.2).

$$U(t) = U_o + (U_{eq} - U_o) \cdot [p \cdot (1 - e^{-k_a t}) + (1 - p) \cdot (1 - e^{-k_b t})] \quad (1.2)$$

em que $U(t)$ é o teor de umidade do grão em função do tempo (t); U_o é o teor de umidade inicial do grão; U_{eq} é o teor de umidade de equilíbrio do grão; p é a fração de água absorvida pelo grão na primeira etapa de hidratação; e k_a e k_b são parâmetros globais de transferência de massa na primeira e segunda etapa do processo, respectivamente (min^{-1}).

Ao desenvolverem o modelo, os autores consideraram que o processo de hidratação do milho ocorre em duas etapas, sendo a primeira etapa predominantemente impulsionada pela ação capilar, com alta taxa de hidratação característica; e a segunda etapa impulsionada principalmente pela ação de difusão,

caracterizando a redução na taxa de hidratação. As diferenças entre as etapas foram relacionadas aos espaços “vazios” característicos na estrutura do grão.

Este modelo ainda é pouco explorado na literatura, porém Oladele et al. (2019) em seus estudos, ao considerar os espaços vazios presentes no grão de aveia, utilizou o modelo Miano-Ibarz-Augusto para descrever a hidratação dos grãos, e verificou que o modelo foi capaz de representar as principais características da cinética de hidratação, o qual apresentou bom ajuste.

1.3.3 Modelo de Omoto-Jorge

Omoto et al. (2009) desenvolveram um modelo de parâmetros concentrados com volume constante para hidratação de grãos de ervilha a partir das etapas elementares de transferência de massa. Apesar de ser um modelo fenomenológico, possui aplicação e solução simples, e foi capaz de representar as principais características da cinética de hidratação de soja (FRACASSO et al., 2014; BORGES; JORGE; JORGE, 2017, 2019), milho (MARQUES; JORGE; JORGE, 2014), cevada (BORSATO et al., 2019), trigo (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018a) e arroz (BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018c, 2018b).

No modelo é obtido a partir de um balanço de massa em regime transiente a volume constante com concentração de água uniforme no interior do grão. Desta forma, inicialmente obtém-se a variação da massa de água no interior do grão (m_A) em função do tempo (t) (Equação 1.3).

$$\frac{dm_A}{dt} = N_A \cdot A \quad (1.3)$$

em que, A (cm^2) é a área superficial da partícula; e N_A ($\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$) é fluxo mássico de água.

Sabendo que N_A pode ser representado como o produto do coeficiente de transferência de massa pela diferença entre a concentração de água no equilíbrio e a concentração de água em um determinado tempo, obtém-se a Equação 1.4.

$$N_A = k_s (\rho_{Aeq} - \rho_A) \quad (1.4)$$

em que, k_s ($m s^{-1}$) é o coeficiente de transferência de massa; ρ_{Aeq} ($g cm^{-3}$) é a concentração de água no equilíbrio; e ρ_A ($g cm^{-3}$) é a concentração de água na partícula em um determinado tempo.

Sabendo que a massa de água no interior da partícula é o produto de sua concentração (ρ_A) pelo seu volume e substituindo a Equação 1.4 na variável fluxo mássico presente na Equação 1.3, obtém-se a Equação 1.5.

$$\frac{d(\rho_A \cdot V)}{dt} = K_s (\rho_{Aeq} - \rho_A) \cdot A \quad (1.5)$$

Derivando a Equação 1.5, chega-se à Equação 1.6.

$$V \frac{d\rho_A}{dt} + \rho_A \frac{dV}{dt} = K_s (\rho_{Aeq} - \rho_A) \cdot A \quad (1.6)$$

Sabendo que para o desenvolvimento analítico do modelo de Omoto-Jorge, o volume da partícula deve ser constante ao longo do processo de hidratação, ou seja, $\frac{dV}{dt} = 0$ e considerando também que o sistema opera em coordenadas esféricas é possível obter uma solução analítica (Equação 1.7), a partir da inserção do volume e a área da esfera na Equação 1.6. Além disso, a concentração do produto (ρ_A) deve ser igual a concentração inicial do produto (ρ_{A0}) no instante $t=0$. Logo, a partir da Equação 1.7 é possível rearranjar os termos dessa equação com intuito de se obter o parâmetro do modelo (k_s) (Equação 1.8).

$$\frac{d(\rho_A(t))}{dt} = \frac{3K_s}{r} (\rho_{Aeq} - \rho_{A0}) \quad (1.7)$$

$$\rho_A(t) = -\exp\left(\frac{-3k_s t}{r}\right) (\rho_{Aeq} - \rho_{A0}) + \rho_{Aeq} \quad (1.8)$$

1.3.4 Modelo de Difusão

O modelo de difusão (CRANK, 1975) é considerado o modelo fenomenológico mais utilizado para descrever o processo de hidratação de grãos, principalmente por

conter em sua solução analítica apenas um parâmetro, o coeficiente de difusividade (MIANO; AUGUSTO, 2018a). A difusividade é representada pelo parâmetro do modelo (D_{ef}), que representa a quantidade de água difundida através de uma área unitária em uma unidade de tempo ($m^2.s^{-1}$) (CRANK, 1975). O modelo é aplicado para regime transiente em diferentes geometrias (placa, cilindro e esfera) e considera as variáveis de tempo, temperatura, dimensão característica e difusividade efetiva (RAMOS et al., 2016).

A limitação ao utilizar este modelo é que algumas considerações devem ser considerada: (i) a geometria do grão deve ser aproximada de uma geometria regular (placa, cilindro ou esfera); (ii) o grão é um material isotrópico, com composição e estrutura homogênea; (iii) as mudanças no volume e no comprimento característico durante o processamento devem ser insignificantes; (iv) a transferência de água ocorre somente por difusão; (v) a difusividade ou difusividade efetiva, é uma propriedade constante do grão (em cada condição de temperatura, por exemplo), que não muda durante o processamento e é o mesmo em cada parte do grão; (vi) dependendo da forma e das condições do processo, a solução da Segunda Lei de Fick se torna uma soma de termos infinitos, e um número significativo deles deve ser selecionado para estimar a difusividade (PRASAD; VAIRAGAR; BERA, 2010; MIANO; AUGUSTO, 2018a).

O modelo de difusão proposto por Crank (1975) é baseado na segunda lei de Fick, o qual relata que a taxa de difusão da água ocorre na direção do fluxo da superfície para o interior do material e deve ser proporcional ao gradiente de concentração de umidade entre essas duas regiões (OLI et al., 2014) (Equação 1.9).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right) \quad (1.9)$$

em que, C é a concentração, o qual trata-se de uma função do t (s) que é o tempo e de r (m) que é a coordenada radial; e D_{ef} ($m^2 s^{-1}$) é o coeficiente de difusão efetivo.

Sabendo que a distribuição inicial é uma função do raio $f(r)$ e considerando $U = C.r$, obtém-se a umidade em função do tempo (Equação 1.10).

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right) \quad (1.10)$$

em que, U (%_{b.u.}) é a umidade.

A partir da Equação 1.10, com a aplicação de algumas hipóteses simplificadoras, como por exemplo: considerar a geometria teórica do material uma esférica; presumir que o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) é independente da concentração; e pressupor que a umidade inicial da partícula deve ser homogênea em toda área do grão; é possível obter a solução analítica do modelo de difusão para coordenadas esféricas (Equação 1.11).

$$U(t) = U_{eq} + (U_o - U_{eq}) \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{D_{ef} n^2 \pi^2 t}{r^2}\right) \quad (1.11)$$

em que, r (m) é o raio da partícula; n é o número de termos que serão utilizados na série; U_o (%) é a condição inicial de umidade; e U_{eq} (%) é a condição de contorno, a qual considera que a superfície do grão mantém a umidade de equilíbrio ao longo de todo o processo; e $U(t)$ é a condição de umidade em função do tempo.

O modelo de difusão se ajustou bem aos dados experimentais da hidratação de grãos como o arroz (BELLO; TOLABA; SUAREZ, 2004; KALITA et al., 2021), trigo (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018b), aveia (ANTHERO et al., 2019), tritcale (DE OLIVEIRA et al., 2023), dentre outros grãos.

1.4 CONCLUSÃO

A hidratação é um processo importante para o arroz e demais grãos, uma vez que a maioria dos grãos necessitam esta etapa no processamento industrial. O processo varia dependendo do grão e do produto final desejado.

No processo de arroz parboilizado, a hidratação ocorre em altas temperaturas, permitindo que os nutrientes da camada do farelo e da casca sejam incorporados para o interior do grão. No entanto, o processo de germinação normalmente requer

temperaturas moderadas para favorecer o desenvolvimento do gérmen, favorecendo assim o enriquecimento nutricional e melhorando as propriedades organolépticas.

Embora a etapa de hidratação para a obtenção do produto final possa variar, é interessante investigar métodos que intensifique este processo. Para isto, várias tecnologias têm sido utilizadas para a intensificação deste processo, como a utilização de temperatura elevada, uso de ultrassom, alteração de pressão hidrostática, dentre outras, além da técnica da hidratação em operação periódica, que até o momento ainda não foi explorada para a hidratação de arroz.

CAPÍTULO 2: ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM MATEMÁTICA DA HIDRATAÇÃO DE ARROZ

Este capítulo faz parte do artigo intitulado “Microstructure of rice (*Oryza sativa* L.) and kinetics in hydrothermal process” publicado na revista Journal of Food Process Engineering. <https://doi.org/10.1111/jfpe.14131>

RESUMO

A hidratação do arroz é a principal operação unitária nas indústrias de arroz parboilizado e germinado. Apesar de sua importância, poucos estudos investigam seus princípios básicos, relacionados aos fenômenos e alterações físico-químicas do arroz durante a etapa de hidratação em cada um desses processos. Desta forma, foi realizado um estudo da cinética de transferência de massa associado à identificação dos mecanismos de incorporação de umidade e alterações no amido durante a hidratação do arroz em casca. A transferência de massa observada no processo foi influenciada diretamente pela temperatura do sistema, mostrando mudanças na capacidade de absorção ao longo do tempo. Um agente traçador adicionado ao meio de hidratação revelou que o mecanismo de entrada da água no grão se deu por difusão através da superfície do grão e por capilaridade através das fissuras. A análise térmica e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que a hidratação a 55 e 65 °C apresentaram gelatinização parcial e total do amido, respectivamente. Os modelos abordados permitiram descrever o ganho de umidade para diversas condições térmicas. O modelo generalizado obtido foi capaz de prever a umidade experimental em qualquer tempo de processo para qualquer uma das temperaturas investigadas com desvio máximo de 5%. Esta pesquisa contribui significativamente para a compreensão dos fenômenos envolvidos na hidratação do arroz, auxiliando no desenvolvimento de parâmetros operacionais; também apontam para um modelo matemático capaz de representar os dados experimentais de forma simples, rápida e barata, principalmente para uso industrial.

2.1 INTRODUÇÃO

O arroz (*Oryza sativa* L.) é uma das principais culturas alimentares do mundo (ARUVA et al., 2020). As formas de consumo do arroz incluem grãos inteiros (integral, polido ou parboilizado), farinhas e produtos fermentados (OLI et al., 2014). Os diferentes tipos de processamento de grãos inteiros levam a variações na composição dos grãos quanto às suas propriedades e constituintes químicos, produzindo grãos com características nutricionais distintas (HEINEMANN et al., 2005).

O arroz integral é obtido após a remoção da casca externa e possui alto valor nutricional devido aos componentes nutricionais e bioativos contidos no farelo e no

gérmen, incluindo fibras, lipídios funcionais, aminoácidos, vitaminas, minerais, compostos fenólicos, dentre outros componentes (CHO; LIM, 2016). Apesar do elevado teor de componentes bioativos, o arroz integral é menos consumido do que o arroz polido, devido à sua aparência escura e textura dura; uma estratégia para superar essa característica sensorial, é utilizar a germinação com a finalidade de melhorar a textura (CHO; LIM, 2016; HU et al., 2019; OHTSUBO et al., 2005). O arroz polido, também denominado arroz branco, é obtido pela remoção da casca e camada do farelo (CHO; LIM, 2016). O arroz parboilizado, por sua vez, é obtido após um tratamento hidrotérmico ainda em casca, com o objetivo de transferir para o endosperma componentes nutricionais presentes no gérmen e camada do farelo, aumentando o valor nutricional do arroz (KWOFIE; MBA; NGADI, 2019; PASCUAL et al., 2013). Além disso, a parboilização proporciona benefícios ao grão, como aumento do rendimento pela redução de grãos quebrados, inativação enzimática, resistência ao ataque de insetos, aumento do prazo de validade e retenção de vitaminas e minerais (BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018c; BUGGENHOUT et al., 2013; DUTTA; MAHANTA, 2014).

No processo de arroz parboilizado e arroz germinado, a etapa de hidratação é necessária (HU et al., 2019). O arroz em casca é imerso em água potável aquecida. Para o arroz parboilizado, o processo de imersão é necessário para que ocorra a gelatinização total ou parcial do amido (BIAN; CHUNG, 2016). A gelatinização ocorre devido ao aumento da umidade de aproximadamente 30% e do calor utilizado no processo. Para o processo de arroz germinado, é necessário imersão em temperaturas amenas para fornecer umidade ao grão e posteriormente submetê-lo a condições de germinação. O conteúdo de aproximadamente 30% de umidade nos grãos também se faz necessário nesse processo, o que favorece a germinação do grão e o acúmulo de compostos bioativos (CHEEVITSOPON; NOOMHORM, 2011). Desta forma, estudar o processo de hidratação do arroz, torna-se fundamental para entender a dinâmica do ganho de umidade e identificar a influência das variáveis do processo, visto que esta etapa determina em grande parte as características do produto desejado.

Modelos matemáticos são amplamente utilizados para descrever a absorção de água em grãos, podendo ser divididos em modelos empíricos, semi-empíricos e fenomenológicos. A utilização de modelos empíricos torna-se interessante devido à rápida solução das equações, nas quais não é necessário representar as leis básicas

de fenômenos físicos como a transferência de massa (BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018c). Dentre esses modelos, o modelo de Peleg (PELEG, 1988) é um dos mais utilizados na literatura, apresentando bom ajuste aos dados experimentais, conforme observado em estudos com arroz (ARUVA et al., 2020), trigo (MATTIODA; JORG; JORGE, 2018b) e aveia (ANTHERO et al., 2019).

Por outro lado, os modelos fenomenológicos muitas vezes contêm equações complexas e de difícil resolução por envolverem funções e parâmetros numéricos de difícil descrição no processo de hidratação (ABU-GHANNAM; MCKENNA, 1997; SOPADE; AJISEGIRI; BADAU, 1992). O modelo de Omoto-Jorge (OMOTO et al., 2009), embora seja um modelo fenomenológico, possui aplicação e solução simples. Os autores desenvolveram um modelo de parâmetros concentrados para a hidratação de grãos de ervilha obtido a partir de um balanço de massa transiente, considerando a etapa elementar da transferência de massa por convecção (BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018b). O modelo foi capaz de representar as principais características de absorção de água de grãos de milho (MARQUES; JORGE; JORGE, 2014), soja (BORGES; JORGE; JORGE, 2017; FRACASSO et al., 2014) e cevada (BORSATO et al., 2018; CHACÓN ALVAREZ; JORGE; JORGE, 2019).

Dada à complexidade da maioria dos modelos fenomenológicos, alguns pesquisadores estudaram a cinética de hidratação usando modelos semi-empíricos, que oferece um meio termo entre teoria e facilidade de uso (CHEEVITSOPON; NOOMHORM, 2011). Miano, Ibarz e Augusto (2017) propuseram um modelo semi-empírico ao estudarem o processo de hidratação de grãos de milho. Os autores verificaram que o processo era dividido em dois estágios. Mediante equações simples, a diferença do ganho de umidade entre os estágios foi correlacionada com a estrutura do grão. Tais correlações foram feitas com a permeabilidade superficial e a presença de espaços vazios característicos da estrutura do grão. Este modelo ainda é pouco explorado na literatura, porém apresentou bom ajuste aos dados experimentais no estudo de Oladele et al. (2019) com aveia.

Devido à importância da etapa de hidratação tanto no processo de obtenção de arroz parboilizado, quanto do arroz germinado, este capítulo teve como objetivo investigar o processo de hidratação do arroz em casca quando submetido a diferentes condições hidrotérmicas, avaliando aspectos cinéticos e morfológicos. Para isto, o modelo empírico de Peleg (PELEG, 1988), o modelo semi-empírico de Miano–Ibarz–Augusto (MIANO; IBARZ; AUGUSTO, 2017), e o modelo fenomenológico de Omoto-

Jorge (OMOTO et al., 2009) foram ajustados aos dados experimentais para obter parâmetros relacionados ao processo de hidratação. O modelo que apresentou melhor ajuste foi generalizado, possibilitando assim prever a umidade experimental para qualquer tempo e temperatura durante o processo de hidratação. Além disso, o amido extraído dos grãos de arroz *in natura* foi estudado por análise térmica para investigar o evento de gelatinização e a existência de mudanças na microestrutura dos grãos submetidos à hidratação foi investigada por microscopia eletrônica de varredura.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo utilizou arroz em casca da variedade longa-fina (BRS PAMPA), pertencente à safra 2017/2018 do estado do Rio Grande do Sul, doado pela Embrapa Clima Temperado, localizada na cidade de Pelotas, no Rio Grande do Sul. Os grãos apresentaram umidade inicial média de 13,37% (base úmida).

2.2.1 Extração do amido para análise termogravimétrica

A metodologia de extração de amido de grãos *in natura* foi adaptada de Mattioda, Jorge e Jorge (2018). Grãos de arroz sem casca foram triturados e suspensos em água destilada em uma proporção de 1:2 (grão: água), em seguida os sólidos foram separados em peneira (150 mesh). O filtrado foi suspenso em 100 mL de água destilada e mantido em repouso sob refrigeração durante 12 h para promover a decantação do amido. Após este período o sobrenadante foi removido e a fração decantada foi novamente suspensa em 100 mL de água destilada que por sua vez foi posteriormente removida para favorecer a separação do amido. Feito isso, o amido foi seco em estufa (NOVA ÉTICA, modelo 400/6ND, Brasil) com circulação de ar forçado durante 24 h a uma temperatura de aproximadamente 38°C. O amido obtido foi moído com pistilo, passado em peneira (200 mesh) e armazenado em dessecador até a análise.

2.2.2 Caracterização térmica do grão de arroz

A gelatinização do amido extraído foi caracterizada pelo uso da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (DSC 8500, Perkin Elmer, EUA), conforme

metodologia adaptada por Mattioda, Jorge e Jorge (2018a). Amido foi suspenso em água numa proporção mássica de 1:4 (amido: água), mantido em repouso por 1 h em temperatura ambiente antes da análise. A solução obtida foi homogeneizada mediante agitação com vórtex (Vortéx 772, Fisatom, Brazil) durante 10 s e acondicionada em panela de alumínio de 50 μL , hermeticamente fechada com uma prensa. A temperatura variou de 25 a 100°C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. O equipamento foi calibrado com índio (99,99% de pureza, ponto de fusão 156,6°C, DH=28,56 μg^{-1}), e uma panela vazia foi utilizada como referência. As temperaturas: inicial (T_0), pico (T_p) e final (T_f) de gelatinização (°C) foram obtidas, e a entalpia de gelatinização (ΔH_g) foi determinada pela curva endotérmica gerada pelo programa Pyris.

2.2.3 Caracterização morfológica do arroz

A fim de caracterizar a morfologia do grão *in natura* e investigar as mudanças estruturais dos grãos hidratados em diferentes temperaturas, micrografias dos grãos cortados foram obtidas com uso de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (JEOL JSM 6360-LV), com aceleração de voltagem de 15kV. Os grãos cortados foram fixados em suporte metálico com fita de carbono e metalizados (Bal-Tec, SCD.050, Liechtenstein) com ouro.

2.2.4 Comportamento da absorção de água no processo

O comportamento da absorção de água no arroz foi investigado a partir das características morfológicas do grão e de teste de hidratação com corante. Amostras de arroz em casca foram submetidas à hidratação com 1g.100 ml⁻¹ de corante azul de metileno em banho termostático (Warmnest, HH-S14, Brasil) a 45°C por 15 h, conforme metodologia adaptada de Miano et al (2015). As amostras foram coletadas em tempos pré-determinados e os grãos foram removidos da solução com corante. Imagens de grãos inteiros descascados e grãos com casca cortados longitudinalmente foram registradas por meio de fotografia digital com resolução de 16 MP.

2.2.5 Ensaio de hidratação

Grãos foram acondicionados em béquer de vidro de 600 mL contendo água, com proporção mássica de 1:3 (grão:água). Os béqueres foram inseridos em um banho termostático (Warmnest, HH-S14, Brasil) nas temperaturas de 25, 35, 45, 55 e $65 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Amostras foram coletadas em triplicata após 15 min do início do processo e depois a cada 30 min até completar 3 h, e por fim, a cada 1 h até completar 15 h de hidratação. O teor de umidade foi determinado pela correlação de massa (Shimadzu, ScaleAY220, Japão) úmida e seca a 105°C por 24 h (ESTUFA C.B. Retilnia, 002/2, Brasil) conforme metodologia descrita pela AOAC (1995).

2.2.6 Modelagem matemática do processo de hidratação

Modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais de ganho de umidade dos grãos. Os parâmetros dos modelos foram obtidos por regressão não linear, utilizando o algoritmo de Levenberg–Marquardt. A análise de regressão foi realizada para cada réplica, obtendo assim valor médio e desvio padrão.

Os modelos utilizados foram: Peleg, Omoto-Jorge e Miano-Ibarz-Augusto.

2.2.6.1 Modelo de Peleg

O modelo de Peleg (PELEG, 1988) é empírico e possui dois parâmetros (k_1 e k_2) (Equação 2.1).

$$U(t) = U_0 + \frac{t}{k_1 + k_2 * t} \quad (2.1)$$

em que, $U(t)$ é a umidade em base úmida (%) em função do tempo t (min), e U_0 é o teor de umidade inicial do grão; k_1 ($\text{min } \%^{-1}$) e k_2 ($\%^{-1}$) são os parâmetros do modelo, que estão relacionados à taxa de transferência de massa e à capacidade máxima de absorção de água, respectivamente (PELEG, 1988).

2.2.6.2 Modelo de Omoto-Jorge

O modelo Omoto-Jorge foi proposto por Omoto et al. (2009). Este modelo é fenomenológico e foi desenvolvido a partir do balanço de massa, durante o estado de transição da água para grãos de soja.

Adaptando este modelo para as condições do arroz hidratado, a Equação 2.2 foi obtida.

$$U(t) = \exp\left(\frac{-3k_s}{r_0}t\right) \cdot (U_{eq} - U_o) + U_{eq} \quad (2.2)$$

em que, $U(t)$ é a umidade em base úmida (%) em função do tempo t (min), U_o é o teor de umidade inicial do grão; U_{eq} é o teor de umidade de equilíbrio do grão em base úmida (%); k_s é o parâmetro do modelo, sendo o coeficiente de transferência de massa ($m.s^{-1}$).

2.2.6.3 Modelo de Miano-Ibarz-Augusto

O modelo Miano-Ibarz-Augusto foi ajustado aos dados experimentais (MIANO; IBARZ; AUGUSTO, 2017). Este modelo foi inicialmente desenvolvido para descrever a hidratação de grãos de milho, um processo com duas etapas de incorporação de água simultâneos. O modelo é semi-empírico com dois parâmetros (k_a e k_b) (Equação 2.3).

$$U(t) = U_o + (U_{eq} - U_o) \cdot [p \cdot (1 - e^{-k_a t}) + (1 - p) \cdot (1 - e^{-k_b t})] \quad (2.3)$$

em que $U(t)$ é o teor de umidade do grão em base úmida (%) em função do tempo t (min); U_o é o teor de umidade inicial do grão em base úmida (%); U_{eq} é o teor de umidade de equilíbrio do grão em base úmida (%); p é a fração de água absorvida pelo grão no processo rápido ou curto (nos primeiros 30 min); e k_a e k_b são parâmetros globais de transferência de massa na primeira e segunda fase do processo, respectivamente (min^{-1}).

2.2.6.4 Modelo generalizado

Um modelo generalizado foi obtido a partir do modelo que melhor representou o perfil do ganho de umidade do arroz submetido aos ensaios de hidratação. Para tanto, a influência dos parâmetros com a temperatura foi representada por equações matemáticas lineares e substituídas na equação original do modelo.

2.2.6.5 Qualidade do Ajuste dos Modelos

A qualidade do ajuste dos modelos matemáticos foi averiguada segundo magnitude do coeficiente de determinação (R^2) obtido por regressão linear, do erro médio relativo (P) obtido pela Equação 2.4 e da raiz quadrada média do erro (RMSE), pela Equação 2.5.

$$P(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|X_{Exp} - X_{Pre}|}{X_{Exp}} \quad (2.4)$$

$$RMSE (\%) = \sqrt{\frac{\sum (X_{Exp} - X_{Pre})^2}{n}} \quad (2.5)$$

em que X_{Exp} é o valor observado experimentalmente, X_{Pre} é o valor predito pelo modelo e n é o número de observações experimentais.

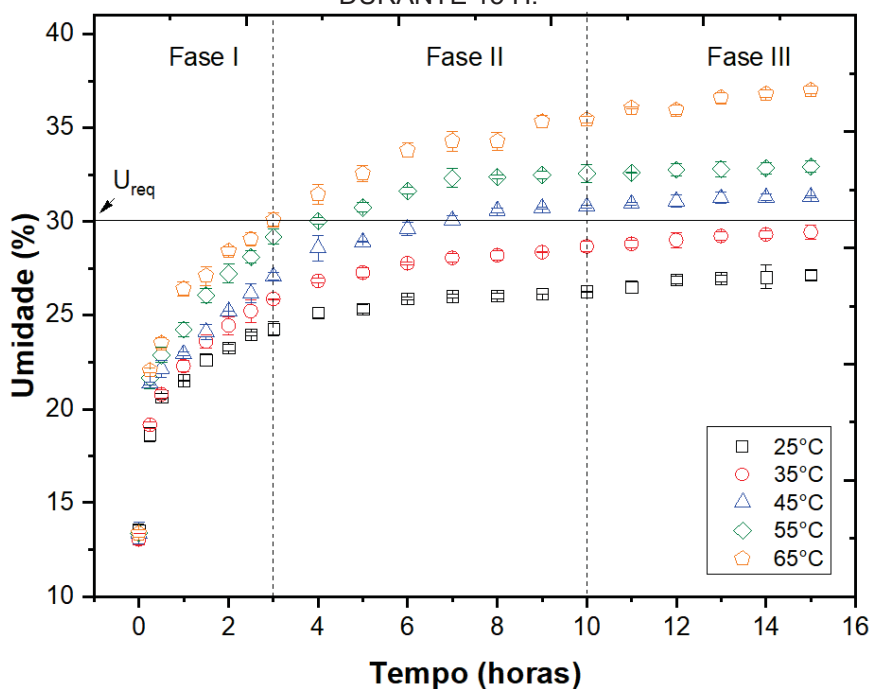
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Comportamento cinético da hidratação de arroz em casca

A curva cinética do ganho de umidade ao longo do tempo, para as diferentes condições térmicas, apresentou um formato côncavo para baixo (Figura 2.1). Este comportamento reproduz a transferência de massa ao longo da hidratação, a qual é caracterizada por uma alta taxa de difusão de água nos instantes iniciais (fase I: 0-3 h), devido ao gradiente de concentração entre o sólido e o meio ser alto. Após este intervalo, a força motriz vai reduzindo gradativamente com o tempo, o que reflete na redução de quantidade de água incorporada (fase II: 3-10 h). Por fim, o teor de umidade alcança condição de saturação (fase III: 10-15 h). Este mesmo comportamento é observado na maioria das hidratações de cereais como sorgo

(PATERO; AUGUSTO, 2015), cevada (MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2015) e aveia (OLADELE et al., 2019).

FIGURA 2.1 - COMPORTAMENTO CINÉTICO (UMIDADE) E IDENTIFICAÇÃO DAS FASES DE HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE ARROZ EM DIFERENTES CONDIÇÕES TÉRMICAS (25 – 65°C), DURANTE 15 H.

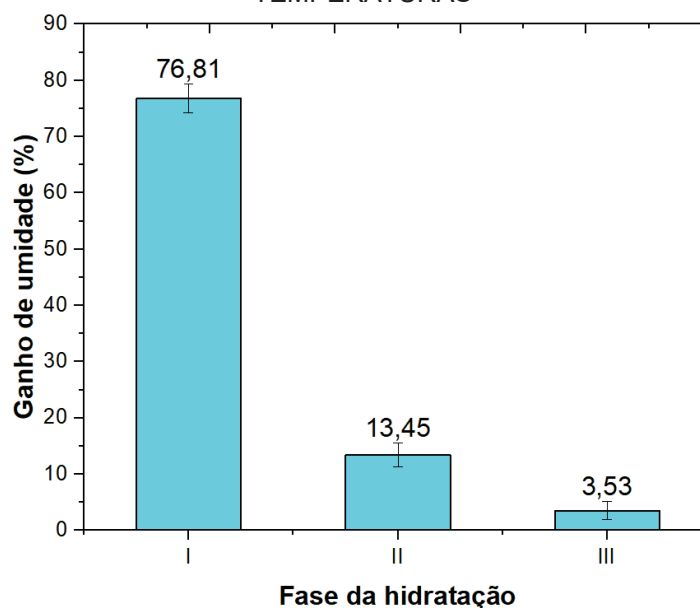


FONTE: O autor (2023).

Em função do perfil do ganho de umidade observado nas curvas cinéticas, considera-se como mecanismos de transporte de água em grãos a difusão e a capilaridade (BORGES; JORGE; JORGE, 2017; MIANO; AUGUSTO, 2018a). Tais mecanismos regulamentam o comportamento cinético da hidratação, permitindo que as curvas obtidas sejam divididas em três fases (Fase I, Fase II e Fase III) (Figura 2.1).

Como mencionado anteriormente, na Fase I ocorreu um ganho rápido e crescente de umidade, compreendido entre 0-3 h. Nesta fase a capacidade de hidratação do grão aumentou significativamente para todas as temperaturas, alcançando um ganho de umidade médio de 76,81% (Figura 2.2) quando comparado com o teor de umidade inicial do grão. Este comportamento é devido à presença de poros e fissuras na casca e pericarpo do arroz, permitindo maior entrada de água para o interior do grão, principalmente pelo mecanismo de capilaridade. A ação capilar é resultante da tensão superficial entre o meio aquoso e a superfície do grão em razão da atração entre as moléculas líquidas e a matriz sólida (KHAN et al., 2017).

FIGURA 2.2 - VALORES MÉDIOS DA DISTRIBUIÇÃO DO GANHO DE UMIDADE NAS DIFERENTES FASES DURANTE O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS



FONTE: O autor (2023).

Posteriormente, foi observado que a taxa do ganho de umidade foi reduzida nas Fases II e III, alcançando um ganho médio de umidade de 13,45% e 3,53%, respectivamente (Figura 2.2). A redução do ganho de umidade é devido à diminuição da força motriz para o mecanismo de difusão, uma vez que a estrutura do grão entra em estágio de saturação na Fase II e de saturação na Fase III. Portanto, hidratações na Fase III devem ser evitadas, visto que não promovem qualquer aumento significativo de umidade.

Como esperado, a melhor capacidade de hidratação (37,01% de umidade de equilíbrio) foi observada a 65°C, correspondendo a um nível de hidratação 35,6% maior em relação ao processo realizado a 25°C. O aumento da taxa é resultado do aumento da intensidade das vibrações das moléculas de água quando elas são aquecidas, aumentando assim sua mobilidade dentro do grão. Além disso, o aumento da temperatura promove a dilatação dos poros encontrados no grão, o que consequentemente facilita a difusão das moléculas de água (BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018b; KASHANINEJAD; DEHGhani; KASHIRI, 2009). Comportamento semelhante foi observado nos estudos de hidratação de trigo (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018a), soja (BORGES; JORGE; JORGE, 2017), cevada (CHACÓN ALVAREZ; JORGE; JORGE, 2019), triticale (DE OLIVEIRA; JORGE; JORGE, 2020) e arroz (MARTINS et al., 2021).

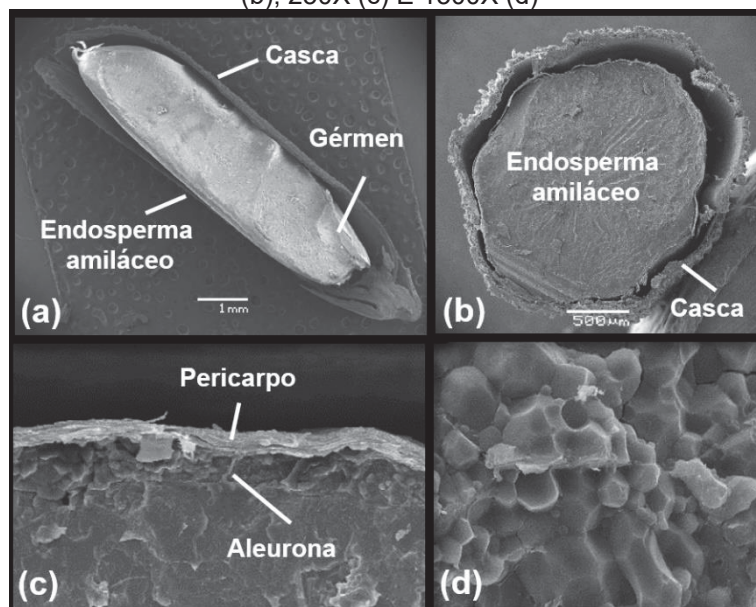
O aumento da temperatura do meio de imersão aumentou a capacidade de hidratação, que por sua vez, favoreceu a redução do tempo de processo. Em geral, a umidade desejada em processos de hidratação de arroz é de $U_{req} \sim 30\%$. As hidratações conduzidas neste estudo a 25 e 35°C por 15 h foram insuficientes para fornecer a umidade desejada (Figura 2.1). No entanto, os testes propostos a 45, 55 e 65°C garantiram $U_{req} \sim 30\%$ em 7, 4 e 3 h, respectivamente. Balbinoti, Jorge e Jorge (2018a) obtiveram umidade desejada quando hidrataram arroz da variedade BR-IRGA 409 a 45, 55 e 65 °C em 9, 6 e 5 h, respectivamente. De acordo com Miano e Augusto (2015), o processo de hidratação não só depende das variáveis de processo (tempo e temperatura), como também da composição físico-química e permeabilidade do grão.

Mediante os resultados obtidos, pode-se sugerir condições operacionais ideais para a hidratação do arroz, das quais destacam-se: a hidratação do arroz não requer tempo de processo longo, acima de 10 h, tendo em vista o início da Fase III (condição de saturação); hidratações abaixo de 45°C são insatisfatórias para o ganho de umidade; temperaturas acima de 45°C podem ser utilizadas nos processos de hidratação, desde que não afetem a integridade do grão; o tempo de hidratação pode ser reduzido com o aumento da temperatura - houve redução de 4 horas de processo quando a temperatura do meio foi alterada de 45°C para 65°C. Tais informações são de relevância para as indústrias de processamento de arroz parboilizado e de arroz germinado, principalmente aquelas localizadas em regiões que carecem de tecnologia e informação.

2.3.2 Morfologia e estudo do comportamento da absorção de água

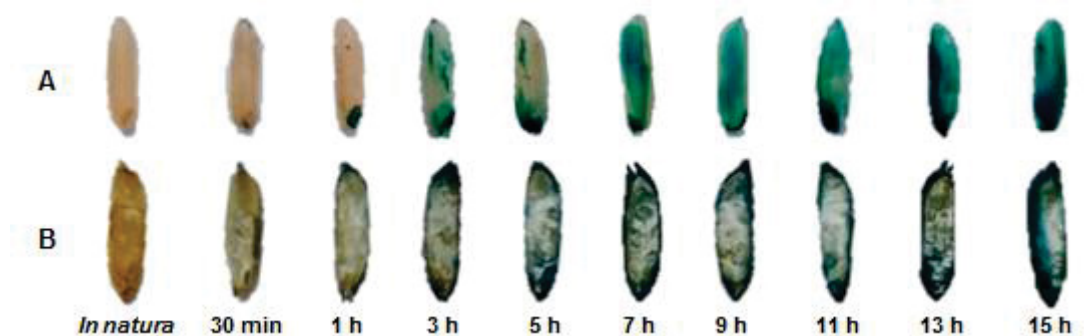
O grão de arroz consiste em uma camada de farelo, gérmen e endosperma, envoltos por uma casca (CHEN; SIEBENMORGEN; GRIFFIN, 1998). O farelo representa 5 a 8% da massa do arroz integral, constituído por várias camadas, sendo o pericarpo, referente a camada mais externa; o tegumento, uma película fina e delicada (0,5 μm); e a camada de aleurona (JULIANO; TUAÑO, 2018; WU et al., 2016). Para monitorar o caminho da água para o interior do grão durante a hidratação, micrografias do grão *in natura* foram obtidas (Figura 2.3) e grãos foram hidratados com corante azul de metileno (Figura 2.4).

FIGURA 2.3 - MICROGRAFIAS DO GRÃO DE ARROZ *IN NATURA* EM CORTE LONGITUDINAL NO NÍVEL DE AUMENTO DE 15X (a) E SEÇÃO TRANSVERSAL NOS NÍVEIS DE AMPLIAÇÃO DE 35X (b), 250X (c) E 1500X (d)



FONTE: O autor (2023).

FIGURA 2.4 - MONITORAMENTO DO MECANISMO DE TRANSPORTE DE ÁGUA AO LONGO DA HIDRATAÇÃO, MEDIANTE AO EMPREGO DE AGENTE TRAÇADOR. (A) GRÃOS INTEIROS DESCASCADOS E (B) GRÃOS CORTADOS LONGITUDINALMENTE COM CASCA.



FONTE: O autor (2023).

No corte longitudinal e transversal do grão, com nível de aumento de 15x, 35x e 250x, foi possível observar a casca, gérmen, endosperma amiláceo, pericarpo fundido ao tegumento e a camada de aleurona (Figura 2.3). O endosperma corresponde a maior parte do grão (89 a 94%) e consiste de células ricas em grânulos de amido e alguns corpos proteicos (JULIANO; TUAÑO, 2018). Na micrografia do endosperma em nível de aumento de 1500x (Figura 2.3c) foram observados grânulos de amido de formato poliédricos com bordas lisas e arranjadas em grânulos compostos.

Ao observar as imagens dos grãos hidratados com agente traçador (Figura 2.4), verificou-se que a água entra inicialmente pelo mecanismo de capilaridade por meio

de fissuras e poros presentes na casca. A casca do arroz é composta de duas folhas aderentes: pálea e lema, que em condições ambientes restringem a difusão de água; ou seja, atuam como resistência ao fenômeno. Contudo, a imersão do arroz em temperaturas elevadas favorece a quebra do selo aderente entre essas folhas, favorecendo a entrada de água para o interior do grão (ROSENTRATER; EVERS, 2018) (Figura 2.4A). Logo após, o corante move-se através do gérmen, preenche o espaço entre a casca e a camada do farelo até atingir o endosperma amiláceo, devido ao mecanismo de transferência de massa por difusão. Bello et al. (2004) ao estudar o comportamento da hidratação de arroz com e sem casca, sugeriu uma maior absorção de umidade nos primeiros minutos de grãos de arroz em casca devido a água sorvida no espaço vazio entre a casca e o grão (Figura 2.3b).

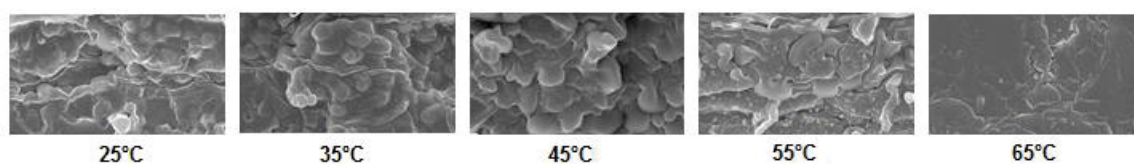
Devido as imagens dos grãos hidratados por 30 min e 1 h apresentarem extremidades inferiores pigmentadas, sugere que o gérmen apresenta maior facilidade de absorção ao corante. Tal comportamento corrobora com Billiris et al. (2012), no qual afirma que os tecidos embrionários são ricos em proteínas e se hidratam de forma rápida em relação ao endosperma, uma vez que as proteínas apresenta maior afinidade por água comparado ao amido. Além disso, a camada do farelo favorece uma redução na difusão da água para o grão, pois a mesma apresenta camada hidrofóbica (tegumento), dificultando a incorporação de água para o interior do grão (WU et al., 2016). Outro ponto a ser considerado é a forma compacta em que os grânulos de amido são dispostos no endosperma do arroz (Figura 4.3c), proporcionando uma hidratação lenta com baixa difusividade da água (KALITA et al., 2021). Esses comportamentos podem ser observados nas imagens dos grãos cortados longitudinalmente (Figura 2.4B), mostrando que mesmo após 15 h de hidratação, o corante não atingiu o centro do grão.

2.3.3 Gelatinização do amido e mudança na microestrutura do grão

A gelatinização é um processo endotérmico que depende do binômio temperatura e umidade. Os processos de hidratação são capazes de hidratar o grão em concentração ideal ($U_{req} \sim 30\%$), além de serem conduzidos em temperaturas específicas de gelatinização. Quando temperatura e umidade são alcançadas, os grânulos de amido aumentam de volume devido à quebra das ligações de hidrogênio nas porções amorfas do amido para realizar ligações com as moléculas de água, e

em seguida, são submetidos à uma condição irreversível de ruptura do grânulo de amido (BLAZEK; GILBERT, 2011). Ao romper, o amido perde sua conformação tridimensional, formando uma massa compacta. Neste estudo, rupturas dos grânulos de amido foram observadas nas condições operacionais de 55 e 65°C (Figura 2.5), indicando gelatinização parcial e total nos grãos hidratados, respectivamente. Esses resultados confirmam as informações obtidas através da análise termogravimétrica.

FIGURA 2.5 - ALTERAÇÃO DA MICROESTRUTURA DO GRÃO DE ARROZ COM DIFERENTES PROCESSOS HIDROTÉRMICOS COM AMPLIAÇÃO DE 1500x



FONTE: O autor (2023).

O amido do grão *in natura* foi extraído e submetido à análise térmica para verificar a faixa de temperatura em que ocorre o evento de gelatinização. O evento endotérmico da gelatinização para o arroz estudado (BRS PAMPA) foi identificado com início a $58,74 \pm 0,23^\circ\text{C}$ (T_o) e término em $66,37 \pm 0,25^\circ\text{C}$ (T_f), com temperatura de pico de $62,95 \pm 0,06^\circ\text{C}$ (T_p). Bhat e Riar (2016) e Xiong et al. (2021) encontraram resultados semelhantes com diferentes cultivares de arroz. A partir das temperaturas de incidência do evento endotérmico foi possível determinar a entalpia de gelatinização (ΔH_g) em $6,6 \text{ J.g}^{-1}$. A ΔH_g é a quantidade de energia necessária para ocorrer o evento endotérmico da gelatinização (BHAT; RIAR, 2016; XIONG et al., 2021). De acordo com Zhao et al. (2021), quanto menor o ΔH_g , maior é proporção de amilopectina de cadeia curta presente no grão.

Ao correlacionar o comportamento das curvas cinéticas de hidratação (Figura 2.1) com as informações de gelatinização, pode-se sugerir que o alto ganho de umidade observado no processo de hidratação a 65°C é devido às alterações irreversíveis que os grânulos de amido sofreram ao serem gelatinizados. Bello e colaboradores (2007) verificaram comportamento semelhante nas curvas de hidratação ao utilizarem temperaturas próximas e acima da temperatura de gelatinização das cultivares estudadas.

De acordo com os dados obtidos neste estudo, as condições de hidratação a 55 e 65°C foram capazes de desencadear o evento da gelatinização (Figura 2.5). Esse resultado é de interesse para as indústrias de arroz parboilizado, uma vez que a

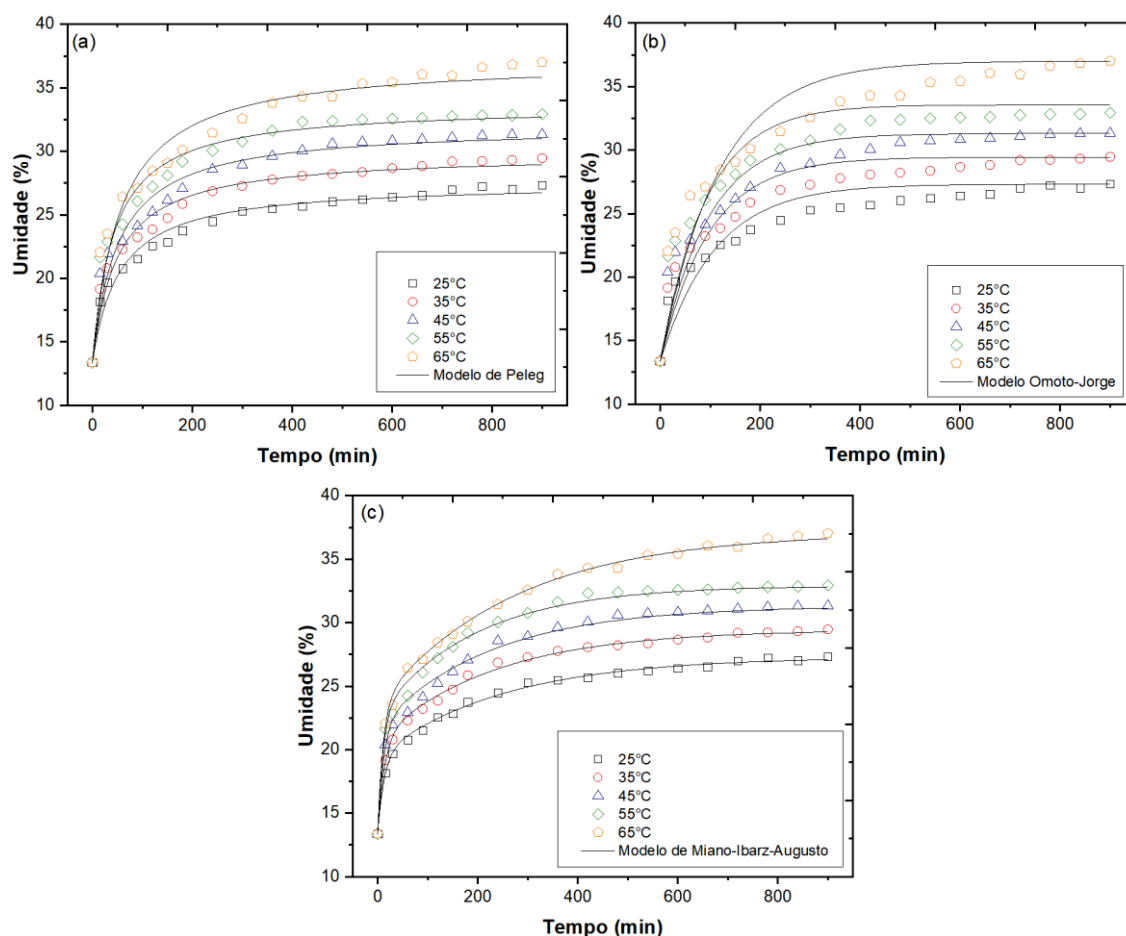
parboilização do grão pode ser alcançada na etapa de hidratação ao custo energético de 6,6 J por grama de arroz, não havendo a necessidade de uma etapa posterior. Essa condição operacional contribui para a intensificação do processo de parboilização ao reduzir operações unitárias subsequentes, bem como redução no consumo de energia e redução no tempo de processo.

Por sua vez, processos com finalidade de produzir arroz germinado devem optar por condições de hidratação a 45°C. As condições hidrotérmicas apropriadas para germinação são aquelas abaixo da temperatura de gelatinização do amido, uma vez que a estrutura morfológica do grão após a hidratação deve permanecer intacta para que o embrião germine.

2.3.4 Modelagem matemática

Ao relacionar os valores experimentais e estimados pelos modelos (Figura 2.6), observa-se que o modelo de Miano-Ibarz-Augusto melhor descreveu o perfil cinético de hidratação do arroz ao longo de 15 h em todas as temperaturas estudada. Por sua vez, o modelo de Peleg apresentou dificuldade em estimar a umidade no início das hidratações, enquanto o modelo de Omoto-Jorge não ajustou as curvas cinéticas com a mesma tendência comportamental dos dados experimentais.

FIGURA 2.6 - VALORES OBSERVADOS E ESTIMADOS PELO MODELO DE PELEG (A), OMOTO – JORGE (B) E MIANO-IBARZ-AUGUSTO (C) PARA A HIDRATAÇÃO DE ARROZ EM DIFERENTES CONDIÇÕES TÉRMICAS (25 – 65°C).



FONTE: O autor (2023).

Os modelos utilizados apresentaram valores de coeficiente de determinação (R^2) de 0,8472 a 0,9924, erro médio relativo (P) entre 0,7510 a 6,823% e erro médio quadrático (RMSE) entre 0,2082 a 2,3234% (Tabela 2.1). Um modelo é considerado aceitável ao descrever os valores experimentais quando o valor do erro médio relativo (P) for menor que 10% e o erro médio quadrático (RMSE) for menor que 5% (RESIO; AGUERRE; SUÁREZ, 2003; MOHAPATRA; RAO, 2005). Além disso, um melhor ajuste é atribuído ao modelo quando P apresenta valores menor que 5% (LOMAURO; BAKSHI; LABUZA, 1985). Desta forma, os modelos ajustados aos dados experimentais foram capazes de prever o processo de hidratação com bons ajustes, pois apresentaram valores médios de P e RMSE inferiores a 5%.

TABELA 2.1 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DOS MODELOS SOB AS DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURAS ESTUDADAS

Modelo	Temperatura (°C)	R ²	RMSE (%)	P (%)
Peleg	25	0,9675	0,6249	2,0021
	35	0,9712	0,6809	1,9669
	45	0,9599	0,9075	2,5541
	55	0,9657	0,9023	2,5296
	65	0,9567	1,2127	3,4044
	Média	0,9642	0,8657	2,4914
Omoto-Jorge	25	0,8741	1,2724	4,2943
	35	0,8884	1,453	4,6442
	45	0,8894	1,6204	4,5107
	55	0,8663	1,6472	4,4986
	65	0,8472	2,3234	6,823
	Média	0,8731	1,6633	4,9542
Miano-Ibarz-Augusto	25	0,9964	0,2082	0,7510
	35	0,9961	0,2499	0,8649
	45	0,9924	0,4202	1,1982
	55	0,9935	0,4136	1,0003
	65	0,9973	0,3734	0,9387
	Média	0,9951	0,3331	0,9506

FONTE: O autor (2023).

Com base nos parâmetros estatísticos (Tabela 2.1), bem como na disposição gráfica alcançada para representação da cinética (Figura 2.6), o modelo mais apropriado e escolhido para representar os dados experimentais neste estudo foi o modelo de Miano-Ibarz-Augusto. Provavelmente a boa qualidade de ajuste deste modelo está relacionada a hipótese de considerar na equação matemática a estrutura e os espaços vazios característicos do grão, o que possibilitou uma aproximação maior da realidade. Conforme Khan et al. (2017), considerar as propriedades físicas do material estudado durante a modelagem é de grande importância para otimizar a previsão de transferência de calor e massa do processo, garantindo maior confiabilidade ao modelo. Desta forma, o modelo de Miano-Ibarz-Augusto pode ser uma ferramenta importante na gestão da qualidade de indústrias de arroz parboilizado e/ou arroz germinado, auxiliando, por exemplo, na caracterização do perfil do ganho de umidade, bem como na obtenção rápida de dados experimentais ao longo do tempo.

Embora o modelo de Miano-Ibarz-Augusto ter sido indicado como o melhor modelo, os demais modelos podem contribuir com informações adicionais através de seus parâmetros (Tabela 2.2). Ao ajustar os modelos aos dados experimentais foi possível determinar seus parâmetros, que contribuem ainda mais para a compreensão do processo de hidratação: k_1 e k_2 do modelo Peleg correspondem à taxa de transferência de massa e à capacidade máxima de absorção de água, respectivamente; k_s do modelo de Omoto-Jorge corresponde ao coeficiente de transferência de massa; e k_a e k_b do modelo Miano-Ibarz-Augusto são os coeficientes globais de transferência de massa de cada etapa de ganho de umidade do processo.

TABELA 2.2 - PARÂMETROS DOS MODELOS: PELEG (k_1 E k_2), OMOTO-JORGE (k_s) E MIANO-IBARZ-AUGUSTO (k_a E k_b) SOB DIFERENTES TEMPERATURAS.

IBARZ-AUGUSTO (k _a E k _b) SOB DIFERENTES TEMPERATURAS.				
Temperatura	Peleg		Omoto-Jorge	
(°C)	k ₁ (min.% ⁻¹)	k ₂ (% ⁻¹)	k _s (x10 ⁻⁶ %.min ⁻¹)	
25	3,81±0,38	0,071±0,002	5,53±0,57	
35	3,00±0,28	0,061±0,001	5,94±0,62	
45	2,74±0,30	0,054±0,001	5,99±0,63	
55	2,09±0,22	0,049±0,001	6,31±0,71	
65*	2,34±0,042	0,042±0,001	4,95±0,57	
Miano-Ibarz-Augusto				
	U _{eq} (%)	p	k _a (min ⁻¹)	k _b (min ⁻¹)
25	27,31±0,30	0,451±0,002	0,074±0,006	0,0039±0,001
35	29,44±0,19	0,461±0,003	0,075±0,004	0,0043±0,001
45	31,32±0,28	0,478±0,004	0,085±0,004	0,0044±0,002
55	32,92±0,31	0,486±0,004	0,094±0,005	0,0051±0,002
65*	37,01±0,22	0,430±0,003	0,091±0,004	0,0037±0,001

Nota: *- Rompimento da casca

FONTE: O autor (2023).

Os valores de k_1 diminuíram com o aumento da temperatura, exceto para a hidratação em temperatura de 65°C. Mesmo comportamento foi verificado nos estudos de Balbinoti et al. (2018a), atribuindo a redução do valor ao rompimento da casca do arroz durante o processo de hidratação a 65°C. Conforme os resultados obtidos nesse estudo, tal comportamento pode também ser atribuído à gelatinização total do amido, uma vez que a gelatinização é decorrente do aumento de volume dos grânulos de amido e ruptura dos mesmos, interferindo na taxa de transferência de massa. Já os valores de k_2 apresentam pouca variação comparado com os valores da constante k_1 . O parâmetro k_2 , é considerado inversamente proporcional à umidade final obtida pelo grão durante o processo de hidratação. Quanto menor o k_2 , maior a

absorção de água do produto. Assim, a absorção máxima de água ocorre em temperaturas maiores. Esse comportamento também foi observado nos estudos de Shafaei, Masoumi e Roshan (2014) com feijão e grão-de-bico, Anthero et al. (2019) com aveia, Mattioda, Jorge e Jorge (2019) com trigo e Kalita et al. (2021) com arroz.

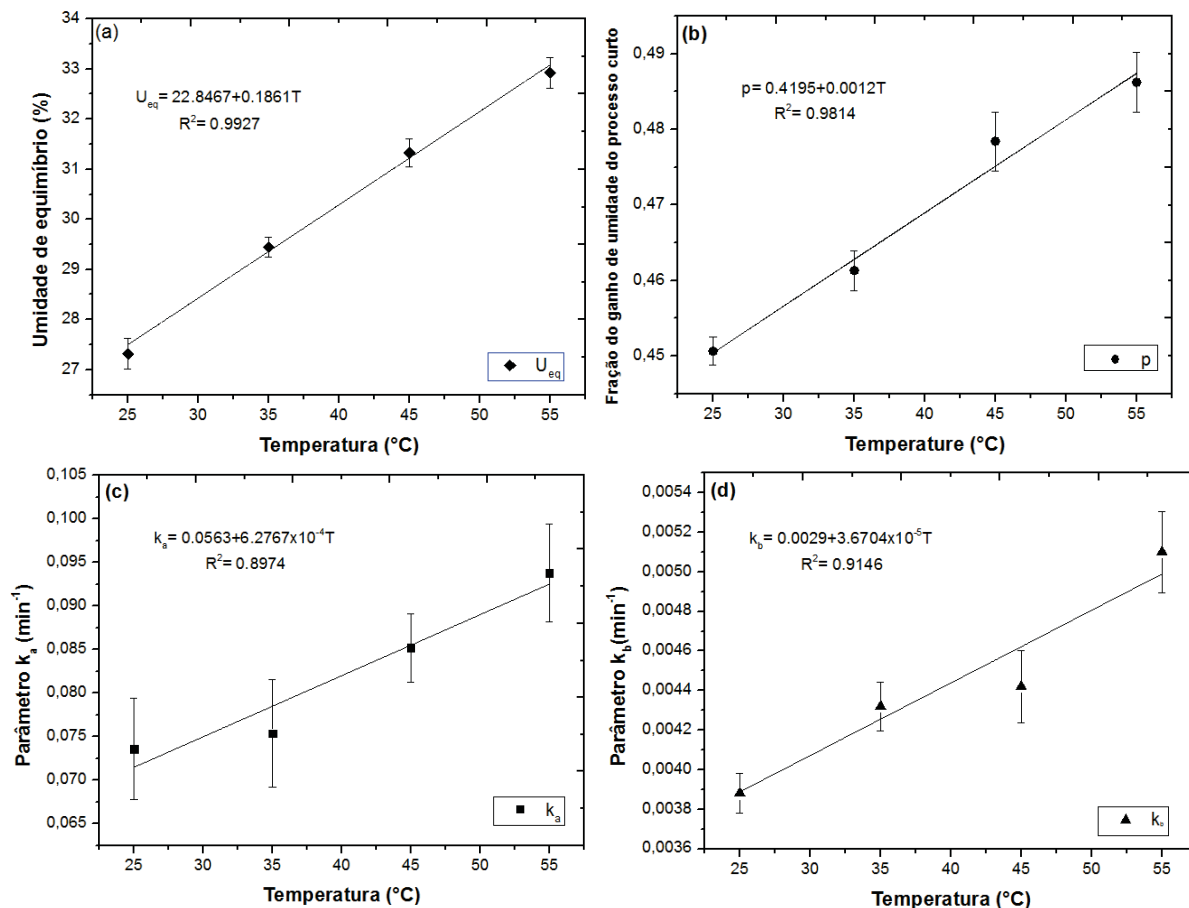
Quanto ao parâmetro k_s do modelo de Omoto-Jorge, os valores aumentaram com a elevação da temperatura exceto para 65°C. Assim como para o parâmetro k_1 do modelo de Peleg, este comportamento também pode estar relacionado ao evento de gelatinização total do amido ao utilizar esta temperatura. O mesmo comportamento foi observado em outros estudos com ervilha (OMOTO et al., 2009), milho (MARQUES; JORGE; JORGE, 2014) e trigo (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018a). Marques, Jorge e Jorge (2014) sugerem que tal comportamento indica um aumento na taxa inicial de absorção de água dos grãos em temperaturas mais elevadas.

Em relação aos parâmetros do modelo de Miano-Ibarz-Augusto, os valores de p variaram de 0,430 a 0,486 (Tabela 2.1) para a faixa de temperaturas estudada (25-65°C). Valores menores foram encontrados para aveia hidratada na faixa de temperatura de 25 a 55°C por Oladele et al. (2019) ($p=0,212 - 0,349$) e para milho hidratado a 25°C por Miano et al. (2017) ($p=0,191$). Quanto as constantes globais de cada etapa, os valores de k_a foram ~16 a 24 vezes maiores do que os valores de k_b em toda a faixa de temperatura. Oladele et al. (2019) verificaram em seus estudos o valor de k_a de ~16 a 35 vezes maiores do que os valores de k_b para aveia e Miano, Ibarz e Augusto (2017) obtiveram $k_a \sim 20$ vezes maior do que k_b para o milho. Essas diferenças estão diretamente relacionadas às estruturas e tecidos de cada grão estudado, interferindo na absorção de umidade do grão.

2.3.4.1 Modelo generalizado de Miano-Ibarz-Augusto

O modelo de Miano-Ibarz-Augusto apresentou capacidade satisfatória para representar o perfil do ganho de umidade do arroz submetido aos ensaios de hidratação. Tendo em vista a potencialidade deste modelo e vislumbrando sua aplicação em outras condições operacionais de tempo e temperatura, a equação deste modelo foi generalizada visando sua utilização de forma preditiva em aplicações futuras para estimativa do ganho de umidade do arroz em processos de hidratação. Para a obtenção do modelo generalizado, avaliou-se o efeito da temperatura sobre os parâmetros do modelo, considerando funções matemáticas lineares (Figura 2.7).

FIGURA 2.7 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NOS PARÂMETROS U_{eq} (a), p (b), k_a (c) E k_b (d) DO MODELO MIANO-IBARZ-AUGUSTO NAS TEMPERATURAS DE 25 A 55°C.



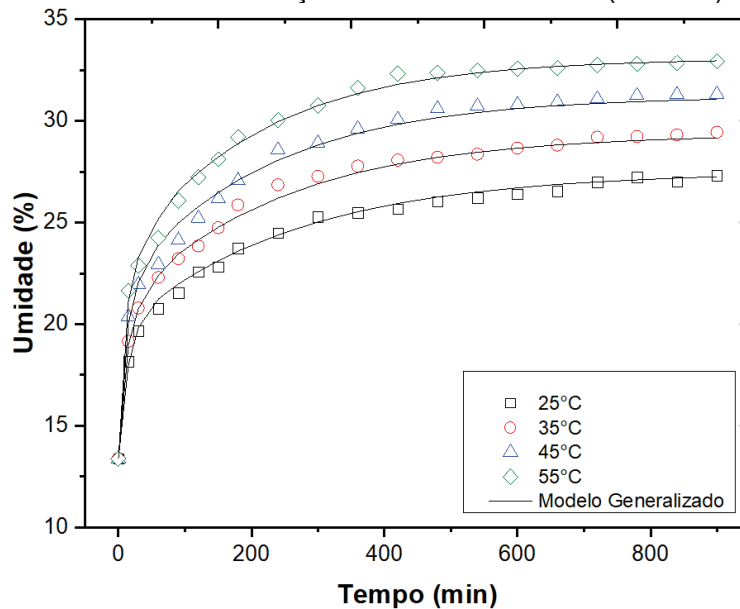
FONTE: O autor (2023).

O modelo generalizado (Equação 2.6) foi obtido substituindo a influência da temperatura em cada parâmetro no modelo original.

$$U(T, t) = U_o + (22,8467 + 0,1861T - U_o) \cdot [(0,4195 + 0,0012T) \cdot (1 - e^{-(0,0563 + 6,2767 \times 10^{-4}T)t}) + (1 - (0,4195 + 0,0012T)) \cdot (1 - e^{-(0,0029 + 3,6704 \times 10^{-5}T)t})] \quad (2.6)$$

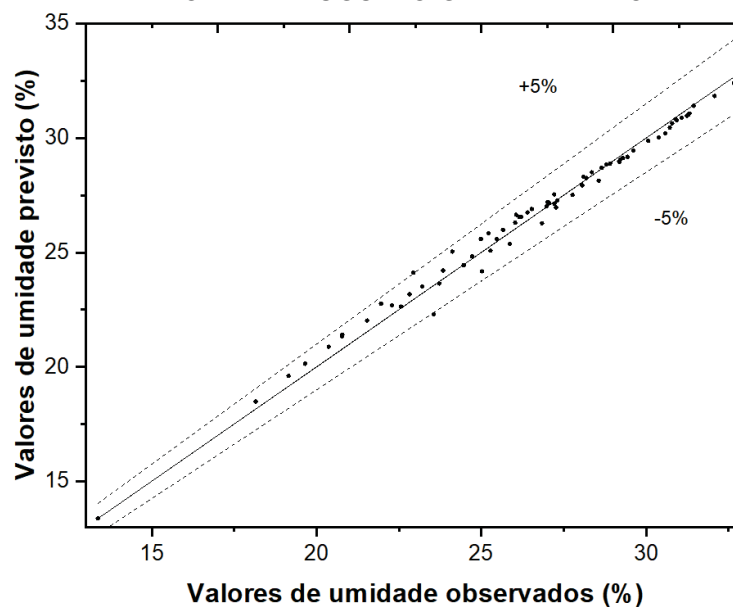
Ao ajustar o modelo generalizado aos dados experimentais, o modelo proposto foi capaz de estimar a taxa do ganho de umidade no processo de hidratação para diferentes condições de temperatura e tempo de processo (Figura 2.8), com valores médios de P e RMSE de 1,2512 e 0,5491%, respectivamente. Além disso, o modelo de Miano-Ibarz-Augusto generalizado permitiu a previsão da umidade experimental em qualquer tempo de processo para qualquer uma das temperaturas investigadas, com desvio máximo de 5% (Figura 2.9).

FIGURA 2.8 - AJUSTE DO MODELO DE MIANO-IBARZ-AUGUSTO GENERALIZADO PARA DIFERENTES CONDIÇÕES HIDROTÉRMICAS (25-55°C).



FONTE: O autor (2023).

FIGURA 2.9 - CORRELAÇÃO ENTRE DADOS EXPERIMENTAIS E PREVISÃO DO MODELO DE MIANO-IBARZ-AUGUSTO GENERALIZADO



FONTE: O autor (2023).

Conforme os resultados obtidos, o modelo proposto pode ser igualmente utilizado como uma ferramenta de controle de qualidade de fácil e barata aplicação, capaz de auxiliar no estudo do processo e na obtenção de dados de ganho de umidade ao longo do processo de hidratação de arroz para diferentes temperaturas.

Esta ferramenta pode ser útil para unidades industriais que apresentam escassez de recursos financeiros e tecnológicos.

2.4 CONCLUSÃO

A capacidade de hidratação do grão foi influenciada pelo aumento da temperatura. A hidratação a 65°C resultou em maior ganho de umidade e menor tempo para obtenção da umidade requerida para o processo (30%), em relação às demais temperaturas. As micrografias MEV comparando grãos não processados e grãos hidratados a 55 e 65°C indicaram alterações microestruturais. A principal alteração observada foi a ruptura dos grânulos de amido, dando origem a uma estrutura compactada, indicando o evento de gelatinização no grão. Ao possibilitar a gelatinização do amido durante a etapa de hidratação, pode-se conceber um novo processo de parboilização do arroz que requer menor tempo de processamento, resultando em aumento da produtividade industrial. A hidratação em temperatura abaixo de 55°C não promoveu a gelatinização e pode ser recomendada para produção de arroz germinado. Entretanto, hidratação a 25 e 35°C não atingiu a umidade necessária para o processo de germinação, durante o tempo fixado.

Os modelos matemáticos foram capazes de descrever o ganho de umidade do arroz ao longo do processo, sendo está a primeira vez que o modelo Miano-Ibarz-Augusto foi aplicado a dados experimentais de hidratação de arroz. O modelo generalizado obtido neste estudo foi capaz de prever a umidade experimental em qualquer tempo de processo para qualquer uma das temperaturas investigadas. Como uma ferramenta de controle de qualidade, o modelo generalizado pode ser usado pelas indústrias e pesquisadores como uma ferramenta de previsão rápida e barata para obter dados de umidade em função do tempo e da temperatura (25–55°C), com um desvio máximo de 5%.

**CAPÍTULO 3: INTENSIFICAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DE ARROZ EM CASCA
MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA**

RESUMO

A hidratação é uma etapa importante para a obtenção de arroz parboilizado e arroz germinado. Esta etapa pode ser um processo lento e descontínuo. Métodos que intensifiquem o processo de hidratação reduzindo o tempo de processamento são de interesse das indústrias beneficiadoras de grãos. Buscando contribuir com a intensificação do processo de hidratação de arroz em casca, este estudo utilizou a hidratação mediante operação periódica visando reduzir o tempo de processo para atingir uma umidade desejada (30%). Para isto, hidratações em operação periódica com modulação de temperatura (amplitude de 10°C e períodos de 12 min) foram comparados com hidratação isotérmica nas temperaturas médias de 25, 35, 45, 55 e 65°C. Hidratação em operação periódica apresentou maior taxa de ganho de umidade em relação a operação isotérmica, levando a uma redução média de 41,47% no tempo de processamento para obtenção da umidade desejada. As micrografias dos grãos hidratados revelaram que a modulação da temperatura não interferiu na microestrutura do grão. O modelo de difusão permitiu descrever o ganho de umidade para as diversas condições. O coeficiente efetivo de difusividade da água na operação periódica apresentou valor significativamente maior ($p < 0,05$) em relação à operação isotérmica. Quanto as propriedades termodinâmicas do sistema, a modulação de temperatura na hidratação periódica resultou em maiores valores de entalpia e menores valores de entropia e energia livre de Gibbs. Além disso, equações generalizadas foram obtidas, podendo ser utilizadas para prever a umidade experimental em qualquer tempo de processo para qualquer uma das temperaturas investigadas em operação isotérmica e periódica, apresentando desvio máximo de 10%. Pode-se destacar que a principal descoberta deste capítulo é que a operação periódica intensifica o processo de hidratação de arroz, reduzindo o tempo para obter a umidade requerida de processo, o que pode favorecer maior capacidade de processamento industrial.

3.1 INTRODUÇÃO

A etapa de hidratação é amplamente utilizada no processamento de diferentes grãos (MIANO; AUGUSTO, 2018a; URIARTE-ACEVES; RANGEL-PERAZA; SOPADE, 2020). Entender o mecanismo do processo de ganho de umidade e seus

efeitos nas operações subsequentes é de grande importância para as indústrias processadoras (GUIMARÃES et al., 2020; YILDIRIM; YILDIRIM, 2017). Para isto, modelos matemáticos têm sido amplamente utilizados como ferramenta eficiente para a compreensão deste processo, no qual seus parâmetros permitem descrever a cinética de hidratação de grãos e prever o teor de umidade em função do tempo de processo (MIANO; AUGUSTO, 2018a).

O modelo de difusão é um modelo fenomenológico, que permite relacionar dados experimentais com as leis da física (YILDIRIM, 2022). O modelo permite a compreensão do mecanismo de transferência de massa na hidratação, devido ao seu parâmetro apresentar significado físico. Segundo Miano e Augusto (2018a), o parâmetro do modelo trata-se de um coeficiente de difusão geral que considera todos os tipos de fenômenos de transferência de massa que envolve o processo.

A hidratação de grãos é um processo lento e descontínuo e seu estudo e aprimoramentos podem ser desejáveis (YILDIRIM, 2021). Aumento da temperatura da água de imersão (ARUVA et al., 2020; BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018b, 2018c, 2020; MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018a; NACIMENTO et al., 2022; OLADELE et al., 2019), ultrassom (ANTHERO et al., 2019; BORSATO et al., 2019; CARVALHO et al., 2018; KALITA et al., 2021; MIANO; AUGUSTO, 2018b; MIANO; IBARZ; AUGUSTO, 2017), irradiação (CASTANHA et al., 2019; RAMASWAMY; BALASUBRAMANIAM; SASTRY, 2005) e aplicação de gradientes de pressão (PRAMIU et al., 2018; ZANELLA-DÍAZ et al., 2014) são algumas das tecnologias que têm sido estudadas com o objetivo de acelerar este processo. A maneira mais utilizada é o aumento da temperatura da água de imersão. Na literatura, pesquisadores frequentemente avaliam a hidratação em operação isotérmica, ou seja, utilizando temperatura contínua da água de imersão. Recentemente, a hidratação em operação periódica vem sendo investigada, demonstrando resultados satisfatórios (CARVALHO et al., 2022).

Operação periódica se refere a uma forma de operação alternativa em que, uma ou mais variáveis de um sistema são moduladas periodicamente, mantidas em regime transiente, em torno de um valor médio, no qual geralmente é investigada a operação isotérmica, ou convencional, para fins de comparação e avaliação da possível intensificação do processo estudado (SILVESTON; HUDGINS, 2013; NIKOLIĆ et al., 2022). Esta operação é uma forma empregada para a de intensificação de processos, visto que ao perturbar o sistema periodicamente pode resultar em

melhor desempenho de processo, quando comparado à operação em estado estacionário ideal (SILVESTON; HUDGINS, 2013). A hidratação em operação periódica foi investigada para grãos de trigo (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018b, 2019), cevada (CHACÓN ALVAREZ; JORGE; JORGE, 2019), triticale (DE OLIVEIRA; JORGE; JORGE, 2020) e feijão (CARVALHO et al., 2022), mostrando ser uma alternativa viável para intensificação da hidratação de grãos, quando comparada com a operação isotérmica, uma vez que reduziu o tempo de hidratação para obter um teor de umidade desejado.

Até o momento, não foram encontrados estudos na literatura que abordassem a modulação contínua da temperatura ao longo do processo de hidratação de arroz em casca, estudo que apresentasse como importante contribuição à intensificação do processo. Portanto, este capítulo teve como objetivo investigar a hidratação de grãos de arroz em casca mediante operação periódica. Portanto, a análise foi realizada com base em estudo comparativo entre a hidratação mediante operação isotérmica e periódica. A intensificação do processo foi identificada mediante da redução do tempo requerido para atingir a umidade do processo (30%). A existência de alteração na microestrutura dos grãos submetidos à hidratação foi investigada por análise de imagens obtidas mediante microscopia eletrônica de varredura. O modelo de Difusão foi utilizado para representar a cinética de ganho de umidade nos grãos, bem como revelar, por meio do seu parâmetro, qual condição é favorável para a intensificação do processo. O efeito da temperatura no parâmetro do modelo de difusão foi descrito usando a Equação de Arrhenius, tornando assim possível estimar a energia de ativação e as propriedades termodinâmicas dos processos mediante operação isotérmica e periódica. Além disso, foi possível obter um modelo generalizado para cada operação de hidratação (isotérmica e periódica) para prever valores de umidade em função do tempo e temperatura.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo utilizou arroz em casca da variedade longa-fina BRS PAMPA, pertencente à safra 2017/2018 do estado do Rio Grande do Sul, doado pela Embrapa Clima Temperado, localizada na cidade de Pelotas, no Rio Grande do Sul. Os grãos apresentaram umidade inicial média de 13,37% (base úmida).

3.2.1 Ensaaios de hidratação

Hidratações isotérmicas e periódicas foram realizadas durante 15 h, utilizando uma massa inicial de 300 g de arroz em casca. As amostras foram coletadas em triplicata a partir de 15 min do início do processo, depois a cada 30 min nas primeiras 3 h e, por fim, a cada hora até completar 15 h. O teor de umidade foi estimado a partir da diferença entre a massa úmida e seca a 105°C por 24 h (ESTUFA C.B. Retilnia, 002/2, Brasil), de acordo com a metodologia descrita pela AOAC (1995).

3.2.1.1 Hidratação isotérmica

Os grãos foram acondicionados em béquer de vidro de 600 mL contendo água na proporção mássica de 1:3 (grão: água) a fim de manter um excesso de água durante todo o ensaio de hidratação. Os testes foram realizados colocando os béqueres em banho termostático (Warmnest, HH-S14, Brasil) sob pressão atmosférica, nas temperaturas de 25, 35, 45, 55 e 65±0,2°C.

Os ensaios de hidratações mediante operação isotérmica foram nomeados pelo prefixo HI seguido da temperatura utilizada no processo (ex.: HI-25 para a hidratação isotérmica à 25°C).

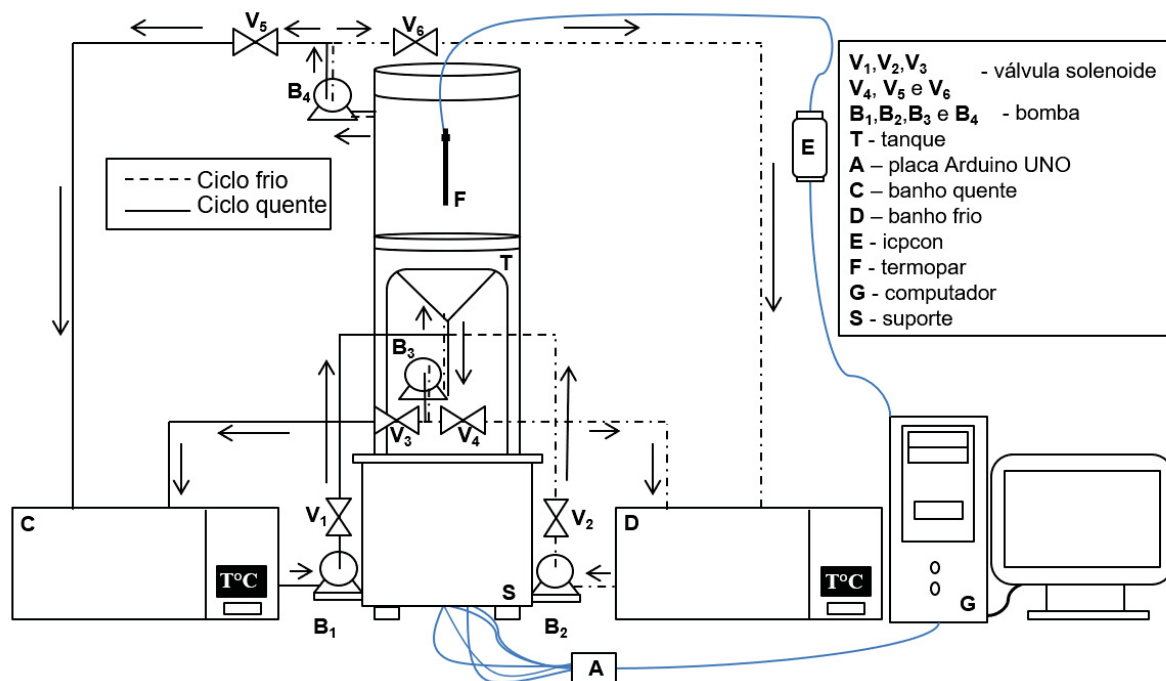
3.2.1.2 Hidratação periódica

O estudo foi conduzido de acordo com o procedimento utilizado por Chacón Alvarez, Jorge e Jorge (2019) para a hidratação de cevada, com algumas modificações.

O equipamento utilizado no experimento (Figura 3.1) apresenta dois banhos [C] (Lucadema, modelo 155/10, Brasil) e [D] (Tecnal, modelo TE/184, Brasil), quatro bombas centrífugas [B₁, B₂, B₃ e B₄] com vazão máxima de 5 L min⁻¹, seis válvulas solenoides simples [V₁, V₂, V₃, V₄, V₅ e V₆], um tanque de hidratação [T] com volume útil de 3 L fixado em uma estrutura para suporte [S]. O processo de modulação da temperatura da água de hidratação foi automatizado com bombeamento controlado mediante utilização de uma placa Arduino UNO [A], programada com código livre, para acionamento das bombas centrífugas e das válvulas solenoides de forma a manter a operação periódica do sistema. Para a aquisição e registro da temperatura durante os ensaios foram utilizados termopares (F) do tipo K, ligados a um módulo de aquisição

de dados ICP CON I-7018 (ICPDAS, Europe) (E) que estava conectado a um computador (G).

FIGURA 3.1 - INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL UTILIZADA NO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA.



FONTE: O autor (2023).

Para os ensaios de hidratação, arroz em casca foi acondicionado dentro do tanque do equipamento e um termopar foi inserido, na região central cercada pelos grãos, para registrar a temperatura do sistema. O processo de hidratação teve início com o ciclo quente, representado pela linha contínua (Figura 3.1). Ao iniciar a hidratação no ciclo quente, o temporizador ativava a saída de água do banho C ligando a bomba B_1 e deixando a válvula solenoide V_1 aberta para o enchimento do tanque T. No tanque, quando o fluido quente atingiu o nível de 3 L, um sistema de reciclo foi acionado ligando a bomba B_4 e deixando a válvula solenoide V_6 aberta, proporcionando assim a passagem contínua de fluido, entre a camada de grãos acondicionada no tanque, durante o semi-período pré estabelecido. Ao término do semi-período, o temporizador desligava as bombas anteriormente acionadas (B_1 e B_4), fechava as válvulas (V_1 e V_6), acionava a bomba B_3 e abria a válvula V_3 para que ocorresse o esgotamento do tanque para o início do próximo ciclo.

No ciclo frio, representado pela linha tracejada (Figura 3.1), o temporizador acionava a bomba B_2 e deixava a válvula solenoide V_2 aberta para o enchimento do

tanque de hidratação. Atingindo a capacidade de 3 L, o sistema de reciclo foi acionado ligando a bomba B₄ e deixando a válvula solenoide V₅ aberta, proporcionando a passagem continua de fluido frio, entre a camada de grãos, durante o semi-período pré determinado. Ao término do semi-período, o temporizador desligava as bombas acionadas anteriormente (B₂ e B₄), fechava as válvulas (V₂ e V₅), ligava a bomba B₃ e abria a válvula V₄ para o esgotamento do tanque, completando assim um período. Este processo foi repetido de forma cíclica até completar 15 h de hidratação.

A operação periódica com a modulação da temperatura da água de hidratação é um método com temperatura variando de forma transiente ao longo do tempo a partir de uma temperatura isotérmica (T_i) com uma amplitude (A) fixa. As temperaturas de operação do ciclo frio (τ_f) e do ciclo quente (τ_q) foram determinadas a partir das Equações 3.1 e 3.2.

$$T_f = T_i - A \quad (3.1)$$

$$T_q = T_i + A \quad (3.2)$$

em que, T_f (°C) é a temperatura de operação referente ao ciclo frio; e T_q (°C) é a temperatura de operação referente ao ciclo quente.

O período do sistema (τ) foi obtido através da soma dos semi-períodos ($\tau = \tau_f + \tau_q$). Todos os experimentos foram conduzidos com um *split* (S) de 0,5, ou seja, os semi-períodos (ciclo quente e frio) utilizados no estudo apresentaram a mesma duração de tempo, conforme mostra a Equação 3.3.

$$S = \frac{\tau_f}{\tau} \text{ ou } S = \frac{\tau_q}{\tau} \quad (3.3)$$

A hidratação periódica com modulação de temperatura foi realizada considerando as temperaturas de hidratação isotérmica (25, 35, 45, 55 e 65°C), com amplitude de 10°C e período de 12 min. A combinação de amplitude e período foi estabelecida a partir de testes preliminares, a fim de garantir que a temperatura do sistema permanece em regime transiente.

As hidratações periódicas foram identificadas com o prefixo HP seguido da média da temperatura modulada no processo (por exemplo: HP-25 para a hidratação periódica com modulação da temperatura entre 15 e 35°C).

3.2.2 Microestrutura do grão hidratado

A morfologia do grão *in natura* e as alterações na microestrutura interna dos grãos hidratados em operação isotérmica e periódica foram examinados com uso de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (VEGA 3LMV, Tescan, Czech Republic) com aceleração de voltagem de 15kV. Os grãos foram cortados e fixados em suporte com fita de carbono e metalizados (Bal-Tec, SCD.050, Liechtenstein) com ouro para posterior análise.

3.2.3 Modelagem matemática dos processos de hidratação

O modelo de difusão (1988) foi utilizado para descrever a absorção de umidade na hidratação isotérmica e periódica do arroz. Uma solução analítica foi obtida (Equação 3.4) adotando algumas hipóteses: (I) o grão de arroz possui formato esférico, (II) o coeficiente de difusão não depende da concentração de umidade, (III) a alteração do volume de grão durante a hidratação é insignificante, (IV) a resistência da película superficial contra a transferência de água é insignificante, (V) a superfície instantaneamente alcança a umidade de equilíbrio, (VI) o processo é controlado apenas pelo mecanismo de difusão (CRANK, 1975; PRASAD; VAIRAGAR; BERA, 2010). A geometria da partícula foi considerada esférica com base em estudos anteriores que apresentaram bons ajustes (BELLO; TOLABA; SUAREZ, 2004; CHEEVITSOPON; NOOMHORM, 2011).

$$\frac{U_t - U_{eq}}{U_o - U_{eq}} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^7 \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_{ef} \pi^2 n^2 t}{r^2}\right) \quad (3.4)$$

em que U_t é a umidade em um determinado momento (%), U_{eq} é o teor de umidade de equilíbrio (%), U_o é o teor de umidade inicial (%), D_{ef} é o coeficiente efetivo de difusão ($m^2.s^{-1}$), r é o raio (m) e t é o tempo (s). A Equação 3.4 foi resolvida truncando até o 7º termo.

Os parâmetros do modelo foram obtidos por regressão não linear, utilizando o algoritmo de Levenberg–Marquardt. A análise de regressão foi realizada para cada réplica, obtendo assim valor médio e desvio padrão.

3.2.4 Propriedades Termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas durante a hidratação foram determinadas estimando a dependência do coeficiente de difusividade efetiva (D_{ef}) com a temperatura da água. Essa dependência foi expressa na equação de Arrhenius na forma linear (Equação 3.5) (YILDIRIM, 2022).

$$\ln(D_{ef}) = \ln(D_o) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.5)$$

em que, D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo do modelo de difusão ($m^2.s^{-1}$), D_o o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius, E_a é a energia de ativação ($kJ.mol^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) e T é a temperatura de hidratação (K). Em relação à hidratação periódica, o valor T é a média das temperaturas superior e inferior em cada condição de hidratação. O gráfico de $1/T$ vs. $\ln(D_{ef})$ dá um gráfico linear com inclinação E_a/R , e E_a é calculado a partir desta inclinação.

A partir da energia de ativação (E_a) foi possível determinar as propriedades termodinâmicas: entalpia (ΔH) ($kJ.mol^{-1}$) (Equação 3.6), entropia (ΔS) ($kJ.mol^{-1}$) (Equação 3.7) e energia livre de Gibbs (ΔG) ($kJ.mol^{-1}$) (Equação 3.8) conforme propostas por Jideani e Mpotokwana (2009), Montanuci, Jorge e Jorge (2013) e Mattioda, Jorge e Jorge (2018b).

$$\Delta H = E_a - RT \quad (3.6)$$

$$\Delta S = R \left(\ln D_o - \ln \left(\frac{k_b}{h_p} \right) - \ln T \right) \quad (3.7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.8)$$

em que, R é a constante universal dos gases ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$), D_o e E_a são obtidos a partir do ajuste da equação de Arrhenius com os valores do parâmetro D_{ef} para

diferentes temperaturas, k_b é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), h_p é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

3.2.5 Modelo generalizado de Difusão

As equações 3.4 e 3.5 foram combinadas e um modelo de difusão generalizado foi obtido para cada condição de hidratação (isotérmica e periódica) (Equação 3.9) para prever o ganho de umidade para qualquer temperatura e tempo de processo. Nos modelos generalizados, funções lineares também foram inseridas para representar a umidade de equilíbrio em cada processo.

$$U(T, t) = (U_{eq}) + (U_o - U_{eq}) \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^7 \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{D_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) n^2 \pi^2 t}{r^2}\right) \quad (3.9)$$

3.2.5.1 Qualidade do Ajuste dos Modelos

A qualidade do ajuste dos modelos matemáticos foi averiguada segundo magnitude do coeficiente de determinação (R^2) obtido por regressão linear, do erro médio relativo (P) obtido pela Equação 3.10 e da raiz quadrada média do erro (RMSE), pela Equação 3.11.

$$P(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|X_{Exp} - X_{Pre}|}{X_{Exp}} \quad (3.10)$$

$$RMSE(\%) = \sqrt{\frac{\sum (X_{Exp} - X_{Pre})^2}{n}} \quad (3.11)$$

em que X_{Exp} é o valor observado experimentalmente, X_{Pre} é o valor predito pelo modelo e n é o número de observações experimentais.

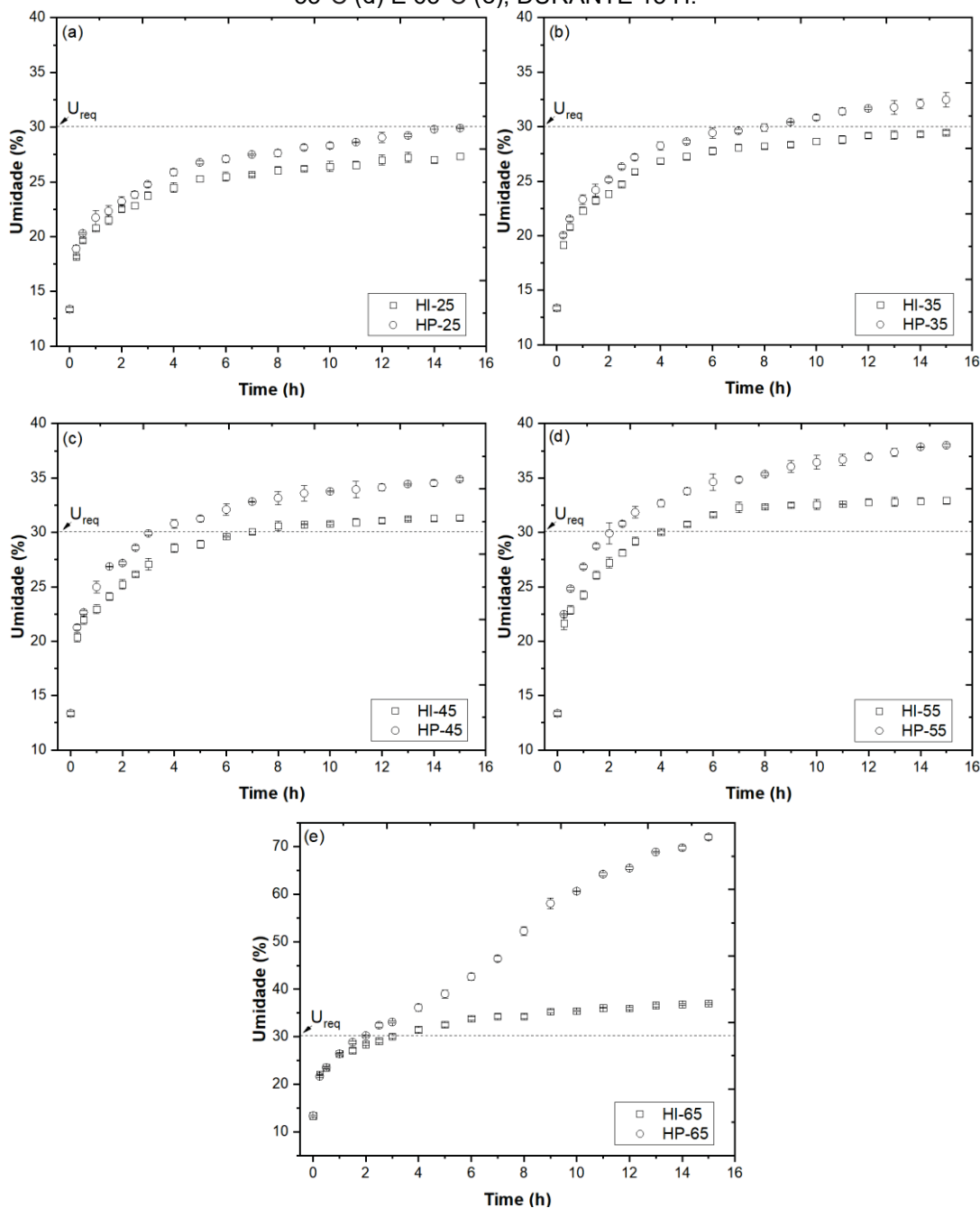
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Comparação do comportamento cinético da hidratação periódica e isotérmica

As hidratações isotérmicas e periódicas apresentaram comportamento cinético semelhantes, sendo descrito com uma curva de formato côncavo para baixo, exceto para a hidratação periódica na temperatura média de 65°C (HP-65) (Figura 3.2e).

Curva de formato côncavo para baixo é característico da maioria dos cereais já estudados, como cevada (MIANO et al., 2018), aveia (OLADELE et al., 2019) e trigo (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2019). A diferença do comportamento cinético da HP-65 deve-se ao rompimento da casca e dos grânulos de amido ao longo do processo, devido ao cozimento do grão ao utilizar temperaturas elevadas (modulação entre 55 e 75°C). Estes resultados estão de acordo com a pesquisa de Bello, Tolaba e Suarez (2007) e Balbinoti et al. (2022) que verificaram rompimento da casca e cozimento dos grãos de arroz ao hidratar arroz em operação isotérmica com temperatura de 60-65°C e próxima a 75°C, respectivamente.

FIGURA 3.2 - CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA NO GRÃO DE ARROZ EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (HI) E PERIÓDICA (HP) PARA AS TEMPERATURAS DE 25°C (a), 35°C (b), 45°C (c), 55°C (d) E 65°C (e), DURANTE 15 H.



FONTE: O autor (2023).

As curvas de hidratação indicaram uma alta taxa de ganho de umidade nas primeiras 3 h, seguida de taxas moderadas entre 3 e 10 h, e estabilização entre 10 e 15 h. O incremento de umidade para o interior do grão ocorre pelo mecanismo de difusão e capilaridade. Logo no início da hidratação, a presença de poros e fissuras na casca e pericarpo do arroz contribui para a rápida entrada de água por capilaridade. O transporte de água para as camadas mais profundas do grão é conduzido pelo

mecanismo de difusão (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2019). A difusão da água ocorre devido à diferença entre a alta concentração de água no sistema e a baixa umidade no grão (BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018a).

A capacidade de hidratação foi influenciada pela temperatura do processo (Figura 3.2). O aumento da temperatura resultou em maior taxa de ganho de umidade para as hidratações isotérmicas e periódicas. Tal comportamento é atribuído à diminuição da viscosidade da água e ao aumento da agitação das moléculas de água em temperatura elevada (KASHANINEJAD; DEGHANI; KASHIRI, 2009; BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018a). Além disso, o aumento da temperatura promove dilatação dos poros do grão que, por consequência, facilita a incorporação de umidade (BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018b).

As hidratações periódicas favoreceram um aumento de umidade final de 9,5%, 10,2%, 11,3% e 15,4% em relação as hidratações isotérmicas para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C, respectivamente. Nas hidratações a 65°C, observou um aumento de umidade de 19,8% para HP-65 em relação a hidratação isotérmica, considerando o tempo de processo de 3 h para ambas as operações (isotérmica e periódica). O aumento do ganho de umidade pode estar relacionado à maior temperatura utilizada durante a modulação da variável do processo. Segundo Panda e Shrivastava (2019), temperatura mais alta da água induz um gradiente térmico mais forte entre o grão e a água, o que melhora a difusividade da água no grão. Mattioda, Jorge e Jorge (2019) em seus estudos com hidratação de trigo sugeriram que o gradiente térmico pode ter sido um fator que contribuiu para o aumento da taxa de absorção de água nas hidratações periódicas, sendo conhecido como efeito Soret.

Geralmente, a umidade necessária nos processos de hidratação do arroz é de 30% (BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018a). A hidratação isotérmica realizada neste estudo a 25°C (HI-25) por 15 h foi insuficiente para fornecer a umidade necessária. No entanto, os grãos hidratados por operação periódica (HP-25) atingiram 30% de umidade em 14 h. Considerando as hidratações a 35°C, o grão hidratado por operação periódica (HP-35) atingiu a umidade de 30% em 9 h, ao contrário dos grãos hidratados por operação isotérmica (HI-35), que atingiram umidade aproximada (29,5%) em 15 h. A partir desses dados, observou-se um aumento na taxa de hidratação na HP-35, com redução de 40% no tempo necessário para atingir a mesma umidade da hidratação isotérmica. O mesmo comportamento foi observado nas hidratações a 45, 55 e 65°C em que a redução no tempo para obtenção da umidade necessária do

processo foi de 42,9%, 50% e 33,3% para HP-45, HP-55 e HP-65, respectivamente. Esses resultados corroboram com outros estudos envolvendo hidratação por operação periódica.

Mattioda, Jorge e Jorge (2018a) hidrataram grãos de trigo por operação periódica (amplitude de 20°C e períodos de 40 min) e observaram uma redução de 33,33% no tempo, em comparação com a hidratação isotérmica a 40°C. Chacón Alvarez, Jorge e Jorge (2019) estudaram a influência da amplitude (entre 7,5-15°C) e período (entre 16-30 min) na hidratação da cevada por operação periódica e observaram uma economia de tempo entre 40,8% e 82,9% em comparação com hidratação isotérmica a 20°C. De Oliveira, Jorge e Jorge (2020) conseguiram uma redução no tempo de hidratação de aproximadamente 50% para a hidratação de grãos de triticale usando operação periódica (amplitude de 10°C e períodos de 30 min), em comparação com a hidratação isotérmica a 30°C. Por fim, no estudo realizado por Carvalho et al. (2022), os autores conseguiram mostrar que o uso da operação periódica (amplitude de 10°C e períodos de 5 min) na hidratação de feijão reduz o tempo de hidratação em 64% em relação à operação isotérmica a 40°C. Os diferentes valores de redução de tempo podem estar relacionados a composição química e estrutura de cada grão estudado, bem como as condições de amplitude e períodos utilizados nas hidratações periódicas. Segundo Miano e Augusto (2015), o processo de hidratação depende das variáveis do processo, como tempo e temperatura. Além disso, a composição físico-química e estrutura do grão também interfere no processo.

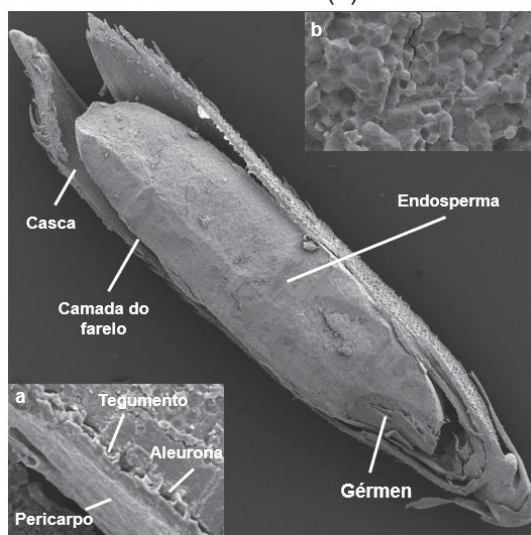
Com base nos resultados, verificou-se que o tempo de hidratação pode ser reduzido se a temperatura for aumentada. A utilização da operação periódica não modifica o comportamento cinético das curvas de hidratação do arroz, desde que não utilize temperaturas que favoreçam danos ao grão. A operação periódica intensificou o processo de hidratação, pois reduziu o tempo (valor médio: 41,47%) para obtenção da umidade necessária para o processo. Tais resultados são importantes para a indústria processadora de grãos de arroz, visto que ao reduzir o tempo da etapa de hidratação, aumenta a eficiência industrial.

3.3.2 Alterações na microestrutura dos grãos hidratados

O grão de arroz consiste em camada de farelo (constituído por: pericarpo, tegumento e camada de aleurona), gérmen e endosperma, envoltos por uma casca

(CHEN; SIEBENMORGEN; GRIFFIN, 1998). No corte longitudinal do grão, com nível de aumento de 55x e 650x, foi possível observar a casca, gémen, endosperma amiláceo, pericarpo fundido ao tegumento e a camada de aleurona (Figura 3.3). O endosperma compõe a maior parte do grão (89-94%) sendo formado por células ricas em grânulos de amido e alguns corpos proteicos (JULIANO; TUAÑO, 2018). Os grânulos de amido do arroz possuem superfícies lisas e formas poliédricas que variam em tamanho de 2 a 7 μm (BEHERA; SUTAR, 2018). Na micrografia do endosperma em nível de aumento de 3000x (Figura 3.3b) foram observados grânulos de amido de formato poligonais com bordas lisas e arranjadas em grânulos compostos.

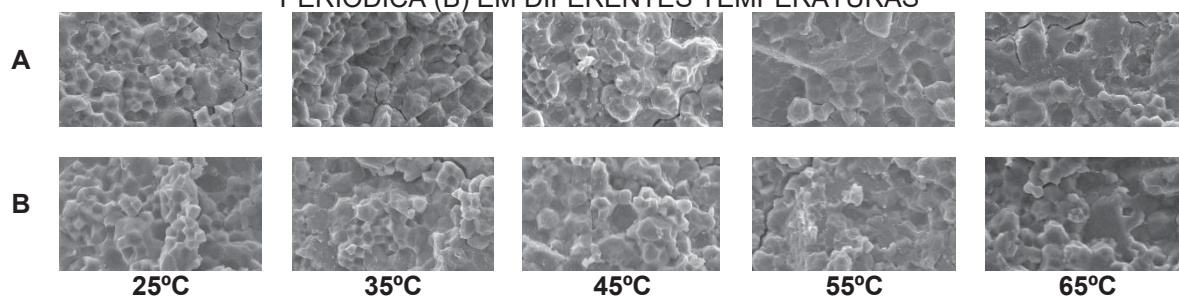
FIGURA 3.3 - MICROGRAFIA DO CORTE LONGITUDINAL DO GRÃO *IN NATURA* (55X) E AMPLIAÇÃO EM 650X DA REGIÃO DA CAMADA DO FARELO (a) E EM 3000X DO ENDOSPERMA AMILÁCEO (b).



FONTE: O autor (2023).

Quando o endosperma amiláceo do grão *in natura* (Figura 3.3b) foi comparado ao endosperma amiláceo dos grãos hidratados (Figura 3.4), observou-se aumento no tamanho dos grânulos de amido, bem como a ligeira perda da forma poliédrica de alguns grânulos.

FIGURA 3.4 - MICROGRAFIA COM AMPLIAÇÃO DE 3000X DA REGIÃO INTERNA DOS GRÃOS DE ARROZ SUBMETIDOS A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (A) E PERIÓDICA (B) EM DIFERENTES TEMPERATURAS



FONTE: O autor (2023).

O volume dos grânulos de amido mudou devido à capacidade do amido em absorver água. Essa capacidade está relacionada ao evento de gelatinização, que ocorre em uma determinada temperatura e na presença de quantidade suficiente de água. Quando essas condições são atendidas, as pontes de hidrogênio nas partes amorfas do amido são quebradas para se ligarem às moléculas de água, aumentando o volume do amido, o que pode levar à ruptura (BLAZEK; GILBERT, 2011). Quando rompido, o amido perde sua conformação tridimensional e forma uma massa compacta. A ruptura do grânulo foi observada neste estudo nas hidratações isotérmicas e periódicas em temperaturas de 55 e 65°C (Figura 3.4), indicando que ocorreu o evento de gelatinização. Estes resultados corroboram com a análise térmica do amido extraído do grão *in natura*, discutidos no **Capítulo 2**. Além disso, ao comparar as hidratações periódicas com suas respectivas isotérmicas, verificou que a modulação da temperatura durante a hidratação periódica não proporcionou diferença expressiva na microestrutura interna dos grãos.

De acordo com os dados obtidos neste estudo, as hidratações mediante operação isotérmica e periódica a 55 e 65°C foram suficientes para ocorrer o evento de gelatinização. Esses resultados são de interesse para as indústrias de arroz parboilizado, uma vez que a parboilização do grão pode ser realizada durante a etapa de hidratação. Estas condições contribuem para a intensificação do processo de parboilização, reduzindo o número de operações unitárias subsequentes. Além disso, pode-se sugerir que a operação periódica é mais proeminente na intensificação, pois requer menor tempo para obter a umidade necessária do processo.

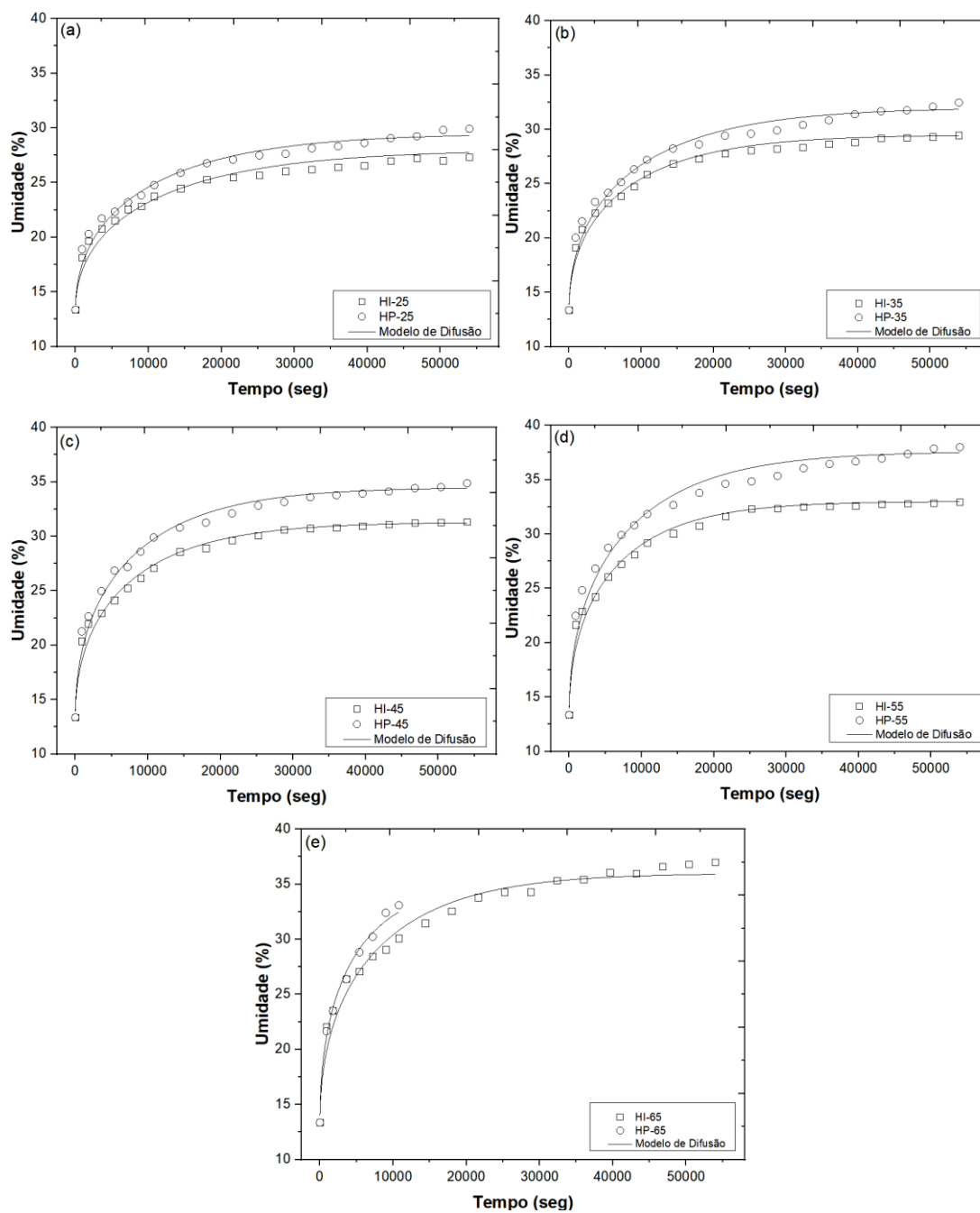
Hidratações isotérmicas e periódicas com temperaturas abaixo de 55°C podem ser indicadas para a produção de arroz germinado. Entretanto, tempos prolongados se fez necessário para a obtenção da umidade requerida do processo ao hidratar em

operação isotérmica. Desta forma, hidratar em operação periódica se torna vantajoso para a produção de arroz germinado, visto que reduz o tempo de hidratação, e consequentemente, favorece o aumento da capacidade de produção industrial.

3.3.3 Modelagem matemática

O modelo de difusão foi ajustado aos dados experimentais obtidos das hidratações isotérmicas e suas respectivas periódicas. Na hidratação periódica a 65°C (HP-65) o modelo foi ajustado até o momento em que não foi observado nenhum dano estrutural ao grão (quebra da casca e cozimento dos grãos) (Figura 3.5).

FIGURA 3.5 - UMIDADE EXPERIMENTAL E AJUSTE DO MODELO DE DIFUSÃO NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (HI) E PERIÓDICA (HP) PARA AS TEMPERATURAS DE 25°C (a), 35°C (b), 45°C (c), 55°C (d) E 65°C (e).



FONTE: O autor (2023).

O modelo ajustou-se bem aos dados experimentais de hidratação isotérmica e periódica, com valores de R^2 de 0,973 a 0,994, RMSE de 1,609 a 5,341% e P de 1,505 a 4,621% (Tabela 3.1).

TABELA 3.1 - PARÂMETRO E AJUSTE DO MODELO DE DIFUSÃO NA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA DE ARROZ EM CASCA

Condição	$D_{ef} \times 10^{-11} (m^2.s^{-1})$	R^2	RMSE (%)	P (%)
HI-25	$2,00^b \pm 0,12$	0,983	1,609	1,583
HP-25	$2,37^a \pm 0,12$	0,973	2,915	2,599
HI-35	$2,65^b \pm 0,13$	0,985	2,181	1,945
HP-35	$3,0^a \pm 0,21$	0,985	2,915	2,307
HI-45	$3,62^b \pm 0,17$	0,984	2,019	1,893
HP-45	$4,57^a \pm 0,21$	0,983	3,316	2,740
HI-55	$4,05^b \pm 0,21$	0,985	1,665	1,505
HP-55	$4,86^a \pm 0,29$	0,973	3,524	2,681
HI-65	$4,49^b \pm 0,24$	0,979	3,000	2,398
HP-65	$5,59^a \pm 0,27$	0,994	5,341	4,621

Nota: Valores médios de D_{ef} com letras iguais entre as hidratações isotérmicas e periódicas para cada temperatura estudada não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

FONTE: O autor (2023).

Ao ajustar o modelo aos dados experimentais de umidade, foi possível determinar o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}), o qual variou de $2,00 \times 10^{-11} m^2.s^{-1}$ a $5,59 \times 10^{-11} m^2.s^{-1}$ para todas as condições de hidratação estudadas (Tabela 3.1). O valor de D_{ef} aumentou à medida que a temperatura de imersão foi elevada de 25 para 65°C para ambos os processos de hidratação, demonstrando sensibilidade ao aumento da temperatura. Isso porque o aumento da temperatura promove a redução da viscosidade da água, facilitando a absorção de umidade pelo grão, o que consequentemente aumenta a taxa de difusividade (BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018a). A mesma tendência foi observada em estudos envolvendo a hidratação isotérmica de arroz (BELLO; TOLABA; SUAREZ, 2004; BOTELHO et al., 2010; EJEBE; KWOFIE; NGADI, 2019; KALITA et al., 2021), cevada (MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2013; CHACÓN ALVAREZ; JORGE; JORGE, 2019) e aveia (ANTHERO et al., 2019); bem como na hidratação isotérmica e periódica do trigo (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2019).

O coeficiente médio de difusão efetivo foi de $3,36 \times 10^{-11} m^2.s^{-1}$ para hidratação isotérmica e $4,28 \times 10^{-11} m^2.s^{-1}$ para hidratação periódica. A operação periódica, juntamente com o uso de diferentes condições de temperatura, mostrou-se mais eficaz, com aumento de 27,38% na difusividade da água. Aumento significativo de D_{ef}

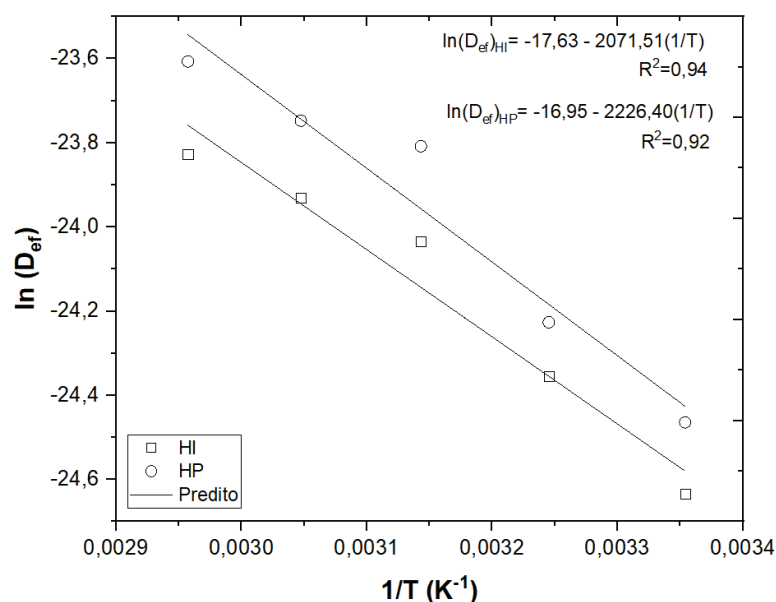
($p < 0,05$) foi observado para todas as hidratações periódicas em relação às suas respectivas isotérmicas (Tabela 3.1). Os dados obtidos de D_{ef} são condizentes com o comportamento das curvas cinéticas apresentadas anteriormente (Figura 3.2), uma vez que demonstraram que a operação periódica favorece maior absorção de umidade. Tais resultados indicam que a operação periódica aumenta a taxa de hidratação e encurta o tempo para obtenção da umidade necessária para o processo, o que favorece a intensificação do processo de hidratação do arroz em casca.

3.3.4 Efeito da operação periódica na energia de ativação e nas propriedades termodinâmicas

3.3.4.1 Energia de ativação (E_a)

Os valores de energia de ativação foram bem obtidos pela equação de Arrhenius na faixa de temperatura de hidratação estudada ($R^2 > 0,9$) (Figura 3.6). A energia de ativação do arroz em casca encontrada foi de $17,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o processo de hidratação isotérmica e $18,51 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o processo de hidratação periódica (Tabela 3.2). Valores maiores foram encontrados para duas cultivares de arroz hidratadas em operação isotérmica por Kalita et al. (2021) ($37,25$ e $34,55 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Essa diferença pode ser decorrente de fatores como a composição química do grão (MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2015). Além disso, comparando os valores obtidos nas duas operações estudadas, pode-se sugerir que o arroz em casca necessitou de mais energia ao longo da hidratação do grão mediante operação periódica, devido o sistema ter sido mais perturbado durante a modulação da temperatura.

FIGURA 3.6 - GRÁFICO DE ARRHENIUS DO MODELO DE DIFUSÃO EM DIFERENTES FAIXAS DE TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO (25 – 65°C) EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA.



FONTE: O autor (2023).

TABELA 3.2 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DAS HIDRATAÇÕES EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA

Processo	E_a (kJ.mol ⁻¹)	Propriedades Termodinâmicas		
		ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)
HI-25	17,22	14,74	-0,3915	131,47
HI-35		14,66	-0,3917	135,39
HI-45		14,58	-0,3920	139,30
HI-55		14,49	-0,3923	143,23
HI-65		14,41	-0,3925	147,15
Média		14,58	-0,3920	139,31
HP-25	18,51	16,03	-0,3859	131,09
HP-35		15,95	-0,3861	134,95
HP-45		15,87	-0,3864	138,81
HP-55		15,78	-0,3867	142,68
HP-65		15,70	-0,3869	146,55
Média		15,87	-0,3864	138,81

FONTE: O autor (2023).

3.3.4.2 Propriedades Termodinâmicas

O presente estudo obteve valores positivos de ΔH e ΔG , e valores negativos de ΔS (Tabela 3.2). Esse mesmo padrão foi observado para a hidratação do arroz (KALITA et al., 2021) e trigo (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018a). Segundo Miano, Sabadoti e Augusto (2018), as propriedades termodinâmicas são atribuídas principalmente a uma reação com formação de intermediário (complexo ativado) e não

do produto final (grão hidratado). Durante as reações químicas, os reagentes entram em contato antes de formar produtos, nos quais a estrutura das moléculas é distorcida, alguns átomos são trocados e as distâncias interatômicas e os ângulos de ligação mudam (SHAFAEI; NOURMOHAMADI-MOGHADAMI; KAMGAR, 2018; YILDIRIM, 2022). Essas mudanças fazem com que o sistema atinja seu potencial máximo de energia, chamado de energia de ativação, no qual o complexo ativado é formado. Assim, a energia adicional dada a este ponto envia os reagentes para formar os produtos (MIANO; SABADOTI; AUGUSTO, 2018).

O valor médio de ΔH do arroz em casca foi de $14,58 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a hidratação isotérmica e $15,87 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a hidratação periódica (Tabela 3.2). Os valores positivos para cada condição indicam que os processos estão associados com reação endotérmica e transformação energeticamente favorável, quando o complexo ativado foi formado (SHAFAEI; NOURMOHAMADI-MOGHADAMI; KAMGAR, 2019).

O ΔS define o grau de desordem em um sistema (YILDIRIM, 2022). O valor médio de ΔS do arroz em casca foi $-0,3920 \text{ kJ. (mol.K)}^{-1}$ para o processo de hidratação isotérmica e $-0,3864 \text{ kJ. (mol.K)}^{-1}$ para o processo de hidratação periódica (Tabela 3.2). O valor negativo em ambos os processos de hidratação sugere que há um aumento na ordem, ou seja, a estrutura molecular está em grau mais organizado. Segundo Kalita et al. (2021), durante o processo de hidratação, as pontes de hidrogênio entre a água e outras moléculas são mais organizadas do que entre as moléculas de água.

O ΔG médio do arroz em casca foi de $139,31 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a hidratação isotérmica e $138,81 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a hidratação periódica (Tabela 3.2). O $\Delta G^\#$ aumentou com a temperatura para ambos os processos, e seus valores foram positivos. O valor positivo é representativo de uma reação endotérmica que precisa da adição de energia do ambiente (YILDIRIM, 2021), ou seja, a difusão da água nas hidratações não são espontâneas, necessitando de uma fonte de energia para que ocorra o processo (SHAFAEI; MASOUMI; ROSHAN, 2014).

Portanto, as propriedades termodinâmicas deste estudo mostraram que os processos de hidratação (isotérmica e periódica) do arroz em casca não são espontâneos e requerem energia adicional da área circundante, com alta organização molecular no sistema. Além disso, o arroz hidratado por operação periódica apresentou valores médios maiores para ΔH e valores médios menores para ΔS e ΔG , sugerindo que a modulação da temperatura interfere nas propriedades termodinâmicas do sistema.

3.3.5 Modelo Generalizado de Difusão

O modelo generalizado de cada processo de hidratação foi obtido substituindo a equação de dependência da temperatura no parâmetro D_{ef} (Figura 3.6) e uma função matemática linear que representa a umidade de equilíbrio na equação analítica do modelo de difusão (Equação 3.4). Desta forma, a umidade durante a hidratação do arroz em casca pode ser descrita por uma única equação em função do tempo (t , em s) e temperatura (T , em K) para hidratação isotérmica (Equação 3.12) e periódica (Equação 3.13).

$$U(T, t)_{HI} = (0,228T + 41,13) + (U_o - (0,228T + 41,13)) \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^7 \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{2,20 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{17220}{RT}\right) n^2 \pi^2 t}{r^2}\right) \quad (3.12)$$

$$U(T, t)_{HP} = (0,309T + 62,80) + (U_o - (0,309T + 62,80)) \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^7 \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{4,31 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{18510}{RT}\right) n^2 \pi^2 t}{r^2}\right) \quad (3.13)$$

Os modelos propostos foram capazes de estimar a taxa de absorção de umidade no processo de hidratação isotérmica e periódica para as diferentes condições de temperatura e tempo de processo, exibindo um bom ajuste aos dados experimentais com valores médios de P , $RMSE$ e R^2 de 1,917%, 1,871% e 0,990 para hidratação isotérmica; e de 3,230%, 3,898% e 0,988 para hidratação periódica (Tabela 3.3).

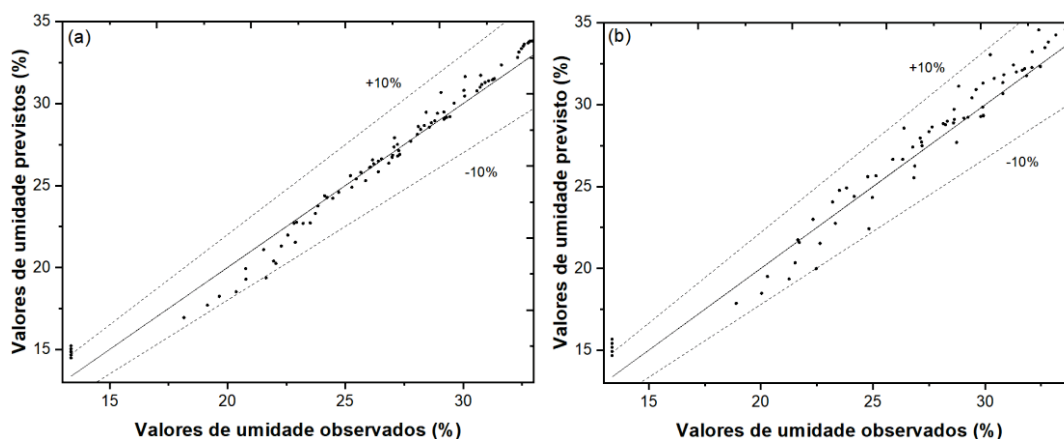
TABELA 3.3 - ANÁLISE DE AJUSTE (R^2 , P E $RMSE$) DO MODELO DE DIFUSÃO GENERALIZADO

Condição	R^2	P (%)	$RMSE$ (%)
HI-25	0,990	2,344	2,411
HI-35	0,990	1,798	1,775
HI-45	0,990	1,917	1,796
HI-55	0,989	1,858	1,871
HI-65	0,985	2,038	1,938
Média	0,990	1,917	1,871
HP-25	0,988	2,882	3,125
HP-35	0,988	3,040	3,488
HP-45	0,990	3,480	4,095
HP-55	0,985	3,940	5,089
HP-65	0,993	3,230	3,898
Média	0,988	3,230	3,898

FONTE: O autor (2023).

Os modelos generalizados foram capazes de prever a umidade experimental em qualquer tempo de processo para qualquer uma das temperaturas investigadas em operação isotérmica e periódica, com desvio máximo de 10% (Figura 3.7).

FIGURA 3.7 - CORRELAÇÃO ENTRE DADOS EXPERIMENTAIS E PREVISÃO DO MODELO DE DIFUSÃO GENERALIZADO EM CONDIÇÃO ISOTÉRMICA (a) E PERIÓDICA (b)



FONTE: O autor (2023).

De acordo com os dados obtidos neste estudo, os modelos generalizados propostos podem ser úteis para as indústrias processadoras de arroz, pois podem ser uma ferramenta de baixo custo para prever a umidade experimental em qualquer momento durante o processo de hidratação por 15 h na faixa de temperatura de 25 a 65°C em operação isotérmica; e periódica com amplitude de 10°C e períodos de 12 min.

3.4 CONCLUSÃO

A capacidade de hidratação do grão foi influenciada pelo aumento da temperatura nas hidratações isotérmicas e periódicas. A operação periódica aumentou a taxa de hidratação com uma redução média de 41,47% no tempo para obter a umidade desejada.

As hidratações a 55 e 65°C (isotérmicas e periódicas) foram suficientes para iniciar o evento de gelatinização, o que contribui para a intensificação do processo de parboilização, reduzindo o número de operações unitárias subsequentes. Além disso, as micrografias de MEV comparando grãos não processados e grãos hidratados comprovaram que a modulação da temperatura em operação periódica não afetou a

microestrutura da região interna do grão, quando comparada com a operação isotérmica.

O modelo de difusão mostrou bom ajuste aos dados experimentais de hidratação. A operação periódica apresentou valores de D_{ef} superiores aos obtidos pela operação isotérmica, sendo mais eficaz, com aumento de 27,38% do coeficiente difusivo. O efeito da temperatura no parâmetro do modelo de difusão foi descrito por meio da equação de Arrhenius e a energia de ativação e as propriedades termodinâmicas dos processos de hidratações foram estimadas. Os processos se mostraram não espontâneos e requerem energia adicional da área circundante, com alta organização molecular no sistema. A operação periódica revelou valores médios maiores para ΔH e valores médios menores para ΔS e ΔG , sugerindo que a modulação da temperatura interfere nas propriedades termodinâmicas do sistema. Além disso, a equação generalizada obtida neste estudo pode ser utilizada para descrever processos de hidratação isotérmica na faixa de temperatura de 25 a 65°C e hidratação periódica com amplitude de 10°C e períodos de 12 min, com desvio máximo de 10%.

Os resultados deste estudo podem auxiliar produtores industriais de arroz a entender os fenômenos de transferência de calor e massa durante o processo de hidratação. Além disso, evidenciam que a utilização da operação periódica pode ser uma estratégia promissora para intensificação do processo de hidratação, podendo ser utilizada por indústrias interessadas em processos que exijam menos tempo, resultando em maior produtividade por aumentar a capacidade operacional da planta e reduzir os custos do processo.

**CAPÍTULO 4: EFEITO DA HIDRATAÇÃO MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA
NA OBTENÇÃO DE ARROZ GERMINADO**

RESUMO

A hidratação é uma etapa importante para a obtenção de arroz germinado. Esta etapa pode ser um processo lento e descontínuo. Visando contribuir com a intensificação do processo de germinação de arroz, este estudo utilizou a hidratação mediante operação periódica para reduzir o tempo de processo para obter arroz em casca germinado. Para isto, arroz em casca foi submetido a germinação a 30°C por 48 h após ser hidratado em operação periódica com modulação de temperatura (amplitude de 10 °C e períodos de 12 min) e comparado com o hidratado em operação isotérmica nas temperaturas médias de 25, 35 e 45°C. O tempo necessário de hidratação para cada condição foi determinado considerando a obtenção de 30% de umidade. Os grãos submetidos a germinação foram analisados quanto ao potencial germinativo e alterações na microestrutura interna do grão. Alterações nos compostos fenólicos e atividade antioxidante foram avaliadas para os grãos hidratados e posteriormente germinados em cada condição. Hidratação em operação periódica necessitou menor tempo de processo em comparação a operação isotérmica, levando uma redução média de 42,7% no tempo para obter a umidade desejada. A operação e a temperatura de hidratação influenciaram diretamente no processo germinativo. Nas condições periódicas em temperatura média de 25 e 35°C o potencial germinativo foi menor quando comparado com suas respectivas isotérmicas. Já os grãos hidratados mediante operação periódica em temperatura média de 45°C não apresentaram potencial germinativo. As micrografias revelaram que a germinação exerce efeito significativo na microestrutura dos grãos em comparação ao grão não germinado. O arroz em casca hidratado e posteriormente germinado exibiu teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante superiores ao grão *in natura*. No entanto, menores valores foram obtidos nas condições periódicas. Os resultados obtidos neste estudo indicam que a germinação mediante operação isotérmica e periódica podem ser métodos aplicáveis para melhorar os perfis fenólicos e a atividade antioxidante do arroz em casca. Além disso, sugere que mesmo com menores valores obtidos, o emprego da operação periódica pode ser vantajoso, uma vez que diminui o tempo de processo e pode favorecer maior capacidade de processamento.

4.1 INTRODUÇÃO

O arroz (*Oryza sativa* L.) é um dos alimentos básicos mais importantes do mundo, fornecendo a principal fonte de calorias para quase metade da população mundial (ZENG et al., 2019). Geralmente, o arroz é consumido como grãos inteiros, podendo ser arroz integral, polido ou parboilizado. O arroz integral é o grão desprovido de casca e composto de três camadas: farelo, embrião e endosperma; quando o arroz integral é polido (arroz branco), a maior parte do farelo e do embrião são removidos (OLI et al., 2016; SUMMPUNN et al., 2022).

Estudos epidemiológicos e experimentais sugerem que o consumo regular de grãos integrais promove benefícios à saúde humana (HUNG, 2016; SALEH et al., 2019). Estes benefícios são devidos à presença de vários componentes bioativos no farelo de grãos integrais, incluindo compostos fenólicos, fibras alimentares, vitaminas e minerais (HUNG, 2016). Entretanto, apesar de proporcionar tais benefícios, o arroz integral não é amplamente consumido por apresentar propriedades de cocção pobres e textura áspera, principalmente devido ao alto teor de fibras no farelo (TI et al., 2014).

A germinação do arroz é uma estratégia que vem sendo utilizada para melhorar a textura do grão integral e facilitar o cozimento, bem como melhorar a palatabilidade, aumentar o valor nutricional e propriedades promotoras à saúde (AROUNA; GABRIELE; PUCCI, 2020; APARICIO-GARCÍA et al., 2021). É importante destacar que além de ser consumido como grãos inteiros, a farinha do arroz integral é utilizada no desenvolvimento de diversos alimentos (biscoitos, macarrão, dentre outros) e ao obter farinhas de arroz integral germinado, pode-se agregar maior quantidade de compostos bioativos aos produtos desenvolvidos (MÜLLER et al., 2021).

O processo de germinação é uma tecnologia barata e eficaz para melhorar a qualidade de cereais (WU et al., 2013a). A germinação leva ao aumento da atividade das enzimas hidrolíticas dos grãos e à desintegração dos principais compostos, como amido, fibras e proteínas, o que facilita o cozimento e a melhoria da textura dos grãos (LI et al., 2020). Além disso, durante a germinação ocorre síntese de novos compostos bioativos, o que proporciona ao grão aumento no seu valor nutricional e nas suas propriedades promotoras à saúde (CHINMA et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2022).

A germinação induzida de forma controlada do arroz tem sido estudada ao longo dos últimos anos (ADEBOWALE et al., 2010; MOONGNARM; KHOMPHIPHATKUL, 2011; MOONGNARM; SAETUNG, 2010; ZHANG et al., 2014;

CÁCERES et al., 2014; CHEN et al., 2016; YOU et al., 2016; KIM et al., 2017; DING et al., 2018a, 2018b; XIA; LI, 2018; LI et al., 2019; KALITA et al., 2021; UKPONG; ONYEKA; OLADEJI, 2023). O processo de germinação de arroz pode ser realizada de duas formas: imersão do grão em água até que seu embrião se desenvolva (MOONGNGARM; SAETUNG, 2010); ou imersão do grão em água por várias horas seguido de incubação sob certas condições de temperatura e umidade até que o arroz germine (CHEN et al., 2016).

A hidratação de grãos é essencialmente o processo de imersão em água, o que resulta no aumento do teor de umidade dos grãos. Este processo é essencial para a germinação, pois oferece condições propícias para permitir que o arroz germine (KALITA et al., 2021). Normalmente, é realizada em temperatura ambiente por longos períodos, consumindo tempo e energia. Devido ser uma etapa demorada, métodos e tecnologias auxiliares têm sido estudados para acelerar o processo de arroz germinado. Para isto, pesquisadores propõem a utilização de alta pressão hidrostática (KIM et al., 2017; XIA; LI, 2018), ultrassom (LI et al., 2019), temperaturas elevadas (KALITA et al., 2021), dentre outros. Recentemente, a hidratação mediante operação periódica foi investigada como alternativa de intensificação da etapa de hidratação de diferentes grãos, como de trigo (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018b, 2019), cevada (CHACÓN ALVAREZ; JORGE; JORGE, 2019), triticale (DE OLIVEIRA; JORGE; JORGE, 2020) e feijão (CARVALHO et al., 2022).

Operação periódica é uma técnica de intensificação de processos em que, variáveis de um sistema (como temperatura) são moduladas periodicamente em torno de seus valores de estado estacionário correspondentes (SILVESTON; HUDGINS, 2013; NIKOLIĆ et al., 2022). A modulação da variável do sistema é obtida com uma amplitude e um período fixo, sendo que a resposta da modulação deve ser mantida em regime transiente. Segundo Silveston e Hudgins (2013), esta operação é uma forma de intensificação de processo, uma vez que ao perturbar o sistema periodicamente pode resultar em melhor desempenho de processo, quando comparado à operação em estado estacionário correspondente.

Até o momento, não foram encontrados estudos na literatura que abordassem a hidratação mediante operação periódica como alternativa de intensificação do processo de obtenção de arroz germinado. Portanto, este capítulo teve como objetivo investigar o efeito da operação periódica na germinação do arroz. Para tanto, grãos de arroz em casca foram hidratados em operação isotérmica e periódica até obtenção

de 30% de umidade (base úmida) e posteriormente incubados a 30°C por 48 h. A germinação mediante operação periódica foi realizada com base em estudo comparativo entre as hidratações isotérmicas. O impacto da operação periódica na obtenção de arroz germinado foi avaliado quanto a redução do tempo para atingir a umidade requerida do processo e o potencial germinativo do arroz em casca. Alterações na microestrutura dos grãos após a germinação foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, alterações no teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante foram avaliadas nos grãos hidratados e posteriormente germinados nas diferentes condições.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de arroz em casca BRS PAMPA (safra 2017/2018) foram doadas pela Embrapa Clima Temperado, localizada no Estado do Rio Grande do Sul. As amostras apresentaram umidade inicial de 13,37%, em base úmida.

Reagentes: todos os produtos químicos usados nos experimentos eram de grau analítico. Folin-ciocalteau, 2,2-difenil-1-picrilidrazila hidratado (DPPH), 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolin 6-ácido sulfônico) (ABTS), 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid - (Trolox), 2,4,6-tris (2-piridil)-s-triazina (TPTZ), ácido gálico, cloreto de férrico hexahidratado, e ácido acético foram adquiridos da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). Ácido clorídrico, acetato de sódio trihidratado, metanol, etanol, carbonato de sódio anidro, fosfato de sódio e persulfato de potássio adquiridos da Neon (São Paulo, Brasil).

4.2.1 Procedimento de germinação

4.2.1.1 Etapa de hidratação

As hidratações foram realizadas utilizando uma massa inicial de 300 g de arroz em casca. Os grãos foram previamente selecionados e desinfetados com solução de hipoclorito de sódio (1%) por 10 min para evitar a proliferação de microrganismos durante a etapa posterior de germinação. Em seguida, os grãos foram lavados em água destilada e submetidos às diferentes condições de hidratação durante o tempo necessário para a obtenção de 30% de umidade (base úmida). O teor de umidade foi

estimado a partir da diferença entre a massa úmida e seca a 105°C por 24 h (ESTUFA C.B. Retilinia, 002/2, Brasil) de acordo com a metodologia descrita pela AOAC (1995).

Após as hidratações, amostras de arroz em casca hidratado (50 g) foram secas por 24 h a 40°C em estufa com circulação de ar forçada (Nova Etica, modelo 400-6ND, Brasil), sendo o restante encaminhado para a etapa de germinação. Os grãos secos foram descascados, moídos em moinho de café manual (Botini, Brasil) e passados por peneira (60 mesh). As farinhas resultantes foram armazenadas ao abrigo de luz para análises posteriores.

4.2.1.2 Hidratação isotérmica

Os grãos foram acondicionados em béqueres de vidro de 600 mL contendo água na proporção mássica de 1:3 (grão:água). As hidratações foram realizadas colocando os béqueres em banho termostático (Warmnest, HH-S14, Brasil) sob pressão atmosférica, nas temperaturas de 25, 35 e 45±0,2°C. As temperaturas foram estabelecidas conforme resultados obtidos no **Capítulo 3**.

4.2.1.3 Hidratação periódica

O equipamento utilizado para a hidratação periódica (Figura 4.1) apresenta dois banhos [C] (Lucadema, modelo 155/10, Brasil) e [D] (Tecnal, modelo TE/184, Brasil), quatro bombas centrífugas [B₁, B₂, B₃ e B₄] com vazão máxima de 5 L min⁻¹, seis válvulas solenoides simples [V₁, V₂, V₃, V₄, V₅ e V₆], um tanque de hidratação [T] com volume útil de 3 L fixado em uma estrutura para suporte [S]. O processo de modulação da temperatura da água de hidratação foi automatizado com bombeamento controlado mediante utilização de uma placa Arduino UNO [A], programada com código livre, [para acionamento das bombas centrífugas e das válvulas solenoides de forma a manter a operação periódica do sistema. Para a aquisição e registro da temperatura durante os ensaios foram utilizados termopares (F) do tipo K, ligados a um módulo de aquisição de dados ICP CON I-7018 (ICPDAS, Europe) (E) que estava conectado a um computador (G).

aproximadamente 30°C na ausência de luz por 48 h (KALITA; SARMA; SRIVASTAVA, 2017). Os testes de germinação foram conduzidos em triplicata.

Após a germinação, as amostras foram secas por 24 h a 40°C em estufa com circulação de ar forçada (Nova Etica, modelo 400-6ND, Brasil). Os grãos secos foram descascados, moídos em moinho de café manual (Botini, Brasil) e passados por peneira (60 mesh). As farinhas resultantes foram armazenadas ao abrigo de luz para análises posteriores.

4.2.2 Determinação do potencial de germinação

Os grãos hidratados nas diferentes condições foram testados quanto à viabilidade através da avaliação do potencial de germinação conforme Kalita, Sarma e Srivastava (2017). O grão foi considerado germinado quando a radícula tinha aproximadamente 2 mm de comprimento.

A contagem dos grãos germinados que ocorreram após 48 h de confinamento, permitiu estimar a Taxa de Germinação (TG), Taxa de Dormência (TD) e Capacidade de Germinação (CG) usando a Equação 4.1, Equação 4.2 e Equação 4.3, respectivamente.

$$TG (\%) = \frac{\text{Número de grãos germinados}}{\text{Número total de grãos}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$TD (\%) = \frac{\text{Número de grãos não germinados}}{\text{Número total de grãos}} \times 100 \quad (4.2)$$

$$CG (\%) = TG - TD \quad (4.3)$$

4.2.3 Alteração da microestrutura dos grãos germinados

A alteração da microestrutura interna dos grãos germinados em relação ao grão *in natura* foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (VEGA 3LMV, Tescan, República Tcheca). Os grãos foram cortados e fixados em suporte metálico com fita de carbono e metalizados (Bal-Tec, SCD.050, Liechtenstein) com ouro. Uma tensão de aceleração de 15 kV e ampliação de 10.000x foi aplicada para a captura das micrografias.

4.2.4 Extração dos compostos bioativos

Foi realizada a extração dos compostos bioativos do grão *in natura*, grãos hidratados e dos grãos posteriormente germinados. Para isto, aproximadamente 1 g de matéria seca das farinhas de arroz obtidas anteriormente foram suspensas em 20 mL de etanol:água (80:20 v/v) e mantidas sob agitação a 500 rpm em chapa (Fisatom, modelo 752^a, Brasil) em temperatura ambiente por 2 h. Os extratos obtidos foram filtrados em papel filtro qualitativo com sistema de bomba a vácuo (Prismatec, modelo 131, Brasil) e armazenados em frasco âmbar a -20°C para análises posteriores (quantificação dos compostos fenólicos totais e determinação da atividade antioxidante).

4.2.5 Quantificação dos compostos fenólicos totais (CFT)

A determinação de CFT foi estabelecida pelo método do reagente Folin-Ciocalteu proposto por Waterhouse (2002), com modificações. Em tubos de ensaio, alíquotas de extratos (50 µL) foram diluídas em 1.950 µL de água destilada e misturadas com 150 µL de solução Folin Ciocalteu (2 M). As soluções obtidas foram agitadas em vórtex (Fisatom, modelo 772, Brasil) e mantidas em repouso por 5 min, antes da adição de 350 µL de Na₂CO₃ a 20%. As misturas foram novamente agitadas e incubadas por 30 min a 40°C em banho termostático (Warmnest, HH-S14, Brasil). As leituras das absorbâncias foram realizadas a 765 nm em espectrofotômetro UV-VIS (UV – 6100 PC Double Beam Spectrophotometer). Uma curva analítica foi estabelecida com ácido gálico em concentrações que variaram de 0 a 25 µg.mL⁻¹ (R²=0,995). Os resultados foram expressos em mg de ácido gálico equivalente (AGE) para cada 100 g de amostra seca.

4.2.6 Determinação da atividade antioxidante (AA)

4.2.6.1 Captura do radical livre DPPH[•]

A capacidade de captura do radical DPPH[•] foi realizada conforme proposto por Brand-Williams et al. (1995). Em tubos de ensaio, alíquotas de extratos (50 µL) foram adicionadas com 1950 µL de solução etanólica de DPPH[•] (0,06mM), homogeneizadas e incubada por 30 min ao abrigo de luz. As leituras das absorbâncias foram realizadas

a 517 nm em espectrofotômetro UV-VIS (UV – 6100 PC Double BeamSpectrophotometer). Uma curva analítica foi estabelecida com trolox em concentrações que variaram de 50 a 1000 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ($R^2=0,998$). Os resultados foram expressos em μmol de trolox equivalente (TE) para cada 100 g de amostra seca.

4.2.6.2 Captura do radical livre ABTS^{•+}

A capacidade de captura do radical ABTS^{•+} foi realizada conforme proposto por Re et al. (1999). O radical ABTS^{•+} foi elaborado pela reação de 10 mL da solução ABTS 7mM em tampão acetato de sódio (20 mM, pH 4,5) com 176 μL de persulfato de potássio 140mM em tampão acetato de sódio (20 mM, pH 4,5) incubados à temperatura ambiente em ausência de luz por 16 h. Uma vez formado, o radical foi diluído com tampão acetato de sódio 20 mM até a obtenção do valor de absorbância de $0,700\pm0,050$ a 734 nm. Em tubos de ensaio, 30 μL dos extratos foram adicionadas com 3,0 mL de solução ABTS^{•+}, homogeneizadas em vórtex (Fisatom, modelo 772, Brasil) e incubadas por 2 h ao abrigo de luz. As leituras das absorbâncias foram realizadas a 734 nm em espectrofotômetro UV-VIS (UV – 6100 PC Double BeamSpectrophotometer). Uma curva analítica foi estabelecida com trolox em concentrações que variaram de 100 a 2.500 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ($R^2=0,999$). Os resultados foram expressos em μmol de trolox equivalente (TE) para cada 100 g de amostra seca.

4.2.6.3 Poder antioxidante de redução do ferro (FRAP)

O poder antioxidante redutor férrico (FRAP) foi avaliado conforme descrito por Benzie e Strain (1999). A solução de FRAP foi elaborada com a mistura de tampão acetato de sódio (300mM, pH 3,6), 10 mM de 2, 2,4,6-tripiridil-s-triazina (TPTZ) em 40 mM HCl e solução de cloreto férrico 20 mM, em proporção 10:1:1 (v/v/v). Em tubos de ensaio, alíquotas de 100 μL dos extratos foram adicionadas com 3400 μL de solução de FRAP, homogeneizadas em vórtex (Fisatom, modelo 772, Brasil) e incubadas a 37°C em banho termostático (Warmnest, HH-S14, Brasil) durante 30 min. As leituras das absorbâncias foram realizadas a 593 nm em espectrofotômetro UV-VIS (UV – 6100 PC Double BeamSpectrophotometer). Uma curva analítica foi estabelecida com trolox em concentrações que variaram de 2 a 21 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ($R^2=0,997$). Os resultados foram expressos em μmol de trolox equivalente (TE) para cada 100 g de amostra seca.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Tempo de hidratação necessário

Após o arroz em casca ser hidratado mediante operação isotérmica e periódica em diferentes condições até obter 30% de umidade (base úmida), foi observado que quanto maior a temperatura de hidratação utilizada no processo, menor foi o tempo necessário para obter a umidade desejada (Tabela 4.1).

TABELA 4.1 - TEMPO NECESSÁRIO DAS HIDRATAÇÕES EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA NAS DIFERENTES TEMPERATURAS PARA OS GRÃOS ATINGIREM 30% DE UMIDADE.

Temperatura (°C)	Tempo de hidratação (h)		Redução de tempo (%)
	Isotérmica	Periódica	
25	24	14	41,67
35	16	9	43,75
45	7	4	42,86

FONTE: O autor (2023).

O tempo de hidratação por operação isotérmica variou de 24 h para a temperatura de 25°C a 7 h para temperatura de 45°C. Já para hidratação periódica com modulação de temperatura, o tempo variou de 14 h para a temperatura média de 25°C a 4 h para a temperatura média de 45°C. O aumento da temperatura de 25 para 45°C resultou na redução de 70,83% no tempo de hidratação em operação isotérmica para obter a umidade desejada. Já a hidratação em operação periódica resultou na redução de 71,43% no tempo de processo. A redução do tempo é devido a capacidade de temperaturas elevadas aumentar a taxa de hidratação dos grãos durante o processo. Temperaturas elevadas reduzem a viscosidade da água, bem como dilatam poros presentes na superfícies dos grãos, o que facilitam a incorporação das moléculas de água para o interior do grão, assim aumentando a taxa de hidratação (BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018b).

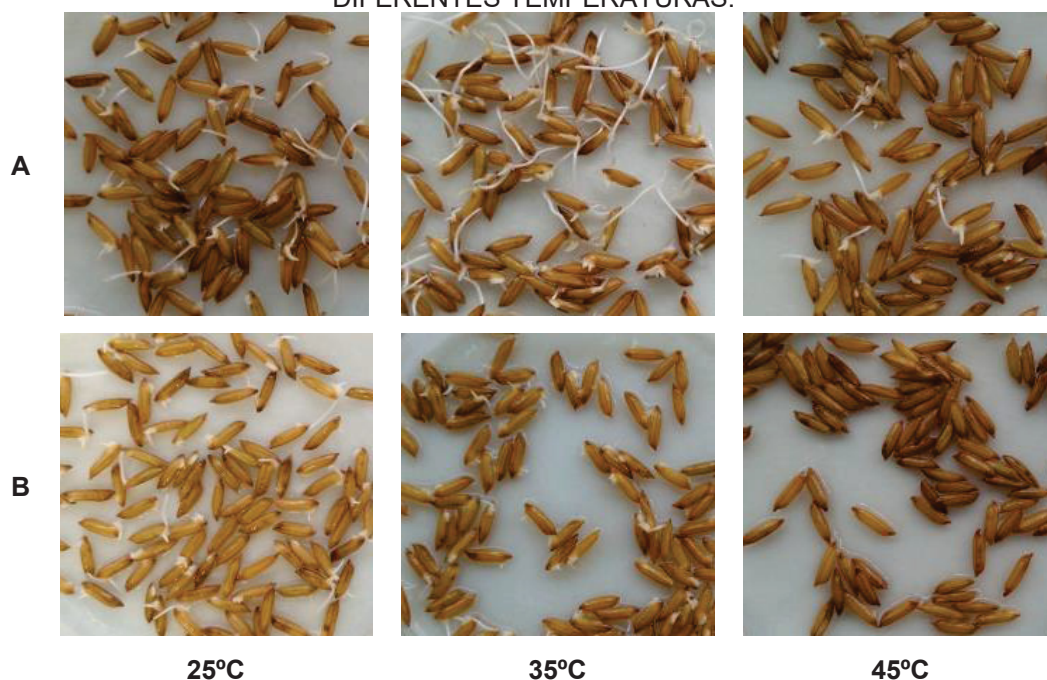
O tempo necessário do processo de hidratação foi melhorado ao hidratar os grãos em operação periódica. Ao comparar as hidratações isotérmicas com suas respectivas periódicas, observou-se uma redução média de 42,76% no tempo. A redução no tempo de processo ao hidratar em operação periódica corrobora com a literatura. Mattioda, Jorge e Jorge (2018a) observaram em seus estudos uma redução de 33,33% no tempo de processo ao hidratarem grãos de trigo em operação periódica

(amplitude de 20°C e períodos de 40 min), quando comparado com o tempo da hidratação isotérmica a 40°C. De Oliveira, Jorge e Jorge (2020), obtiveram uma redução de aproximadamente 50% no tempo de processo ao hidratar grãos de tritcale em operação periódica (amplitude de 10°C e períodos de 30 min), quando comparado com o tempo de hidratação isotérmica a 30°C. Carvalho et al. (2022) reduziram em 64% o tempo de processo ao hidratarem feijão em operação periódica (amplitude de 10°C e períodos de 5 min), quando comparado com a hidratação em operação isotérmica a 40°C. Os diferentes valores de redução do tempo podem estar relacionados às variáveis do processo, como amplitude e períodos utilizados nas hidratações periódicas. Além disso, as características de cada grão também devem ser consideradas, tais como composição físico-química, estrutura e permeabilidade dos grãos.

4.3.2 Germinação do arroz

Os grãos de arroz hidratados foram germinados sob condições controladas. A conclusão do processo de germinação do grão se deve ao desenvolvimento do embrião, que leva à formação da radícula da semente ao romper os tecidos circundantes, como endosperma, tegumento e pericarpo (KALITA; SARMA; SRIVASTAVA, 2017) (Figura 4.2).

FIGURA 4.2 - ASPECTO VISUAL DOS GRÃOS DE ARROZ EM CASCA GERMINADOS DURANTE 48 H, APÓS SEREM HIDRATADOS EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (A) E PERIÓDICA (B) EM DIFERENTES TEMPERATURAS.



FONTE: O autor (2023).

Avaliar o poder germinativo do arroz em casca auxilia na garantia da qualidade do produto final (KALITA; SARMA; SRIVASTAVA, 2017). A partir da contagem dos grãos germinados durante o processo de germinação, foi possível estimar o potencial germinativo por meio da taxa de germinação (TG), taxa de dormência (TD) e capacidade germinativa (CG) (Tabela 4.2).

TABELA 4.2 - VALORES DA TAXA DE GERMINAÇÃO (TG), TAXA DE DORMÊNCIA (TD) E CAPACIDADE GERMINATIVA (CG) DOS GRÃOS DE ARROZ SUBMETIDOS A GERMINAÇÃO APÓS DIFERENTES CONDIÇÕES DE HIDRATAÇÃO MEDIANTE OPERAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Condição	TG (%)	TD (%)	CG (%)
GI-25	98,33 ± 0,58	1,67 ± 0,58	96,67 ± 1,15
GP-25	92,33 ± 1,53	7,67 ± 1,53	84,67 ± 3,06
GI-35	97,67 ± 0,58	2,33 ± 0,58	95,33 ± 1,15
GP-35	86,50 ± 2,12	13,50 ± 2,12	73,00 ± 4,24
GI-45	89,67 ± 1,53	10,33 ± 1,53	79,33 ± 3,06
GP-45	*	*	*

Nota: GI – arroz germinado mediante operação isotérmica; GP – arroz germinado mediante operação periódica; * - germinação não identificada

FONTE: O autor (2023).

A temperatura de hidratação influenciou diretamente no processo germinativo. Embora as maiores temperaturas auxiliem na redução do tempo para a obtenção de umidade requerida do processo, condições térmicas utilizando temperaturas elevadas interfere no processo germinativo do grão. Nos grãos hidratados em operação periódica em temperatura média de 45°C (GP-45) não foi identificado a germinação, sugerindo que a temperatura de 55°C, utilizada na modulação da variável do processo, interferiu no desenvolvimento do embrião (Figura 4.2) e consequentemente, não expressou potencial germinativo (Tabela 4.2).

A utilização de temperaturas elevadas afeta a germinação, uma vez que ocorre de forma acelerada o aumento da taxa do ganho de umidade e o aumento do volume dos grânulos de amido presentes no grão, os quais acarretam em mudanças de aspectos morfológicos (CHAVAN E KADAN, 1989; KHAZAEI E MOHAMMADI, 2009). Além disso, a aplicação de temperaturas elevadas pode causar reações como a desnaturação de proteínas ou degradação molecular, levando a danos no vigor da semente durante o processo germinativo (KALITA et al., 2021).

Hidratações prévias em operação isotérmica a 25 e 35°C foram as que melhor favoreceram a germinação, com taxa de germinação de 98,33 (GI-25) e 97,67% (GI-35), respectivamente (Tabela 4.2). Neste estudo, a taxa de germinação foi maior do que a relatada por outros autores. Cáceres et al. (2014) hidrataram previamente quatro cultivares de arroz em casca a 28°C por 24 h (INIAP 14, INIAP 15, INIAP 17 e GO39839) e encontraram valores de taxa de germinação entre 92 a 94%. Kalita, Sarma e Srivastava (2017) hidrataram duas cultivares de arroz em casca a 28°C por 24 h e a taxa de germinação foi de 89% para a cultivar Kola Chokuwa e 84% para a cultivar Aijong. Wu et al. (2022) hidrataram previamente arroz em casca (Jinyou 402) a 30°C por 24 h e obtiveram uma taxa de germinação de 91,67%. Diferenças de valores podem estar relacionadas as cultivares estudadas, bem como as variáveis do processo (tempo e temperatura). Cada cultivar pode requerer condições específicas para que ocorra a germinação, variando em tempo e temperatura, dentre outros fatores (DO NASCIMENTO et al., 2022).

Ao comparar as hidratações prévias em operação isotérmica com suas respectivas periódicas, pode-se observar que ocorreu uma redução na taxa de germinação quando os grãos foram submetidos a hidratação em operação periódica. Sugere-se que o sistema utilizado para hidratar os grãos em operação periódica interferiu na germinação do arroz. Essa redução pode estar relacionada ao fluxo de

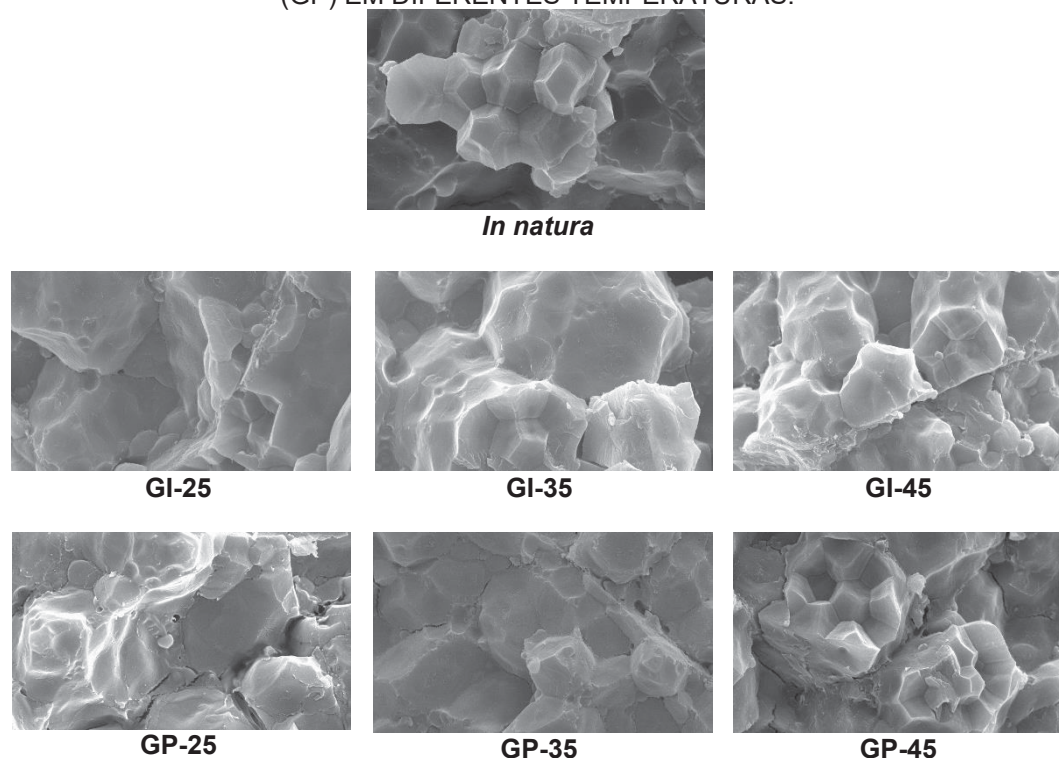
água (alimentação e descarga de água) dentro do tanque do equipamento, diferente da hidratação isotérmica que foi realizada em béquer de vidro sem este fluxo de água. O fluxo de água no equipamento da hidratação periódica pode ter promovido lixiviação de compostos importantes para o processo de germinação, e consequentemente prejudicando o desenvolvimento do embrião.

A menor taxa de germinação resultou em maior taxa de dormência, e consequentemente uma menor capacidade germinativa (Tabela 4.2). Conforme Choe et al. (2021), um nível de germinação de 70% é considerado o mínimo necessário para produção de arroz germinado. Desta forma, a partir dos resultados obtidos, sugere-se que as hidratações prévias em operação isotérmica a 25, 35 e 45°C (GI-25, GI-35 e GI-45) e periódica com temperatura média de 25 e 35°C (GP-25 e GP-35) são apropriadas para a germinação, uma vez que a capacidade germinativa foi superior a 70%. Além disso, pode-se sugerir que as hidratações prévias em operação periódica são mais vantajosas, visto que necessitaram de menor tempo de processo para obtenção de arroz germinado.

4.3.3 Alterações na microestrutura interna do grão após germinação

A micrografia da região interna do grão *in natura* mostra os grânulos de amido com forma irregular e poliédrica com superfície lisa (Figura 4.3).

FIGURA 4.3 - MICROGRAFIAS DA REGIÃO INTERNA DO GRÃO *IN NATURA* E DOS GRÃOS GERMINADOS APÓS SEREM HIDRATADOS EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (GI) E PERIÓDICA (GP) EM DIFERENTES TEMPERATURAS.



FONTE: O autor (2023).

Perda da forma poliédrica e surgimento de poros e erosões na superfície de alguns grânulos de amido foram observados nas micrografias dos grãos germinados que foram hidratados em operação isotérmica a 25, 35 e 45°C (GI-25, GI-35 e GI-45) e em operação periódica na temperatura média de 25 e 35°C (GP-25 e GP-35) (Figura 4.3). WU et al. (2013b) e YOU et al. (2016) também observaram surgimento de poros e erosões nos grânulos de amido após a germinação do arroz. As alterações na superfície estão relacionadas à ação enzimática e a degradação do amido (LI et al., 2017). Durante a germinação, enzimas são ativadas e penetram nos grânulos de amido, hidrolisam da região interna para a externa, o que resulta na formação de poros e erosão superficial, indicando a degradação do amido (PAL et al., 2022). Formação de poros e erosões não foram observadas na micrografia do grão submetido a germinação após hidratação em operação periódica na temperatura média de 45°C (GP-45). Esse resultado corrobora com o discutido anteriormente, uma vez que nesta condição não foi detectado a germinação dos grãos (Figura 4.2).

4.3.4 Mudanças no teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante

Os grãos de arroz *in natura* e hidratados em operação isotérmica e periódica nas diferentes temperaturas, bem como os grãos germinados após as respectivas hidratações, foram avaliados quanto ao teor de compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante pelos métodos DPPH, ABTS e FRAP (Tabela 4.3).

TABELA 4.3 – TEOR DOS COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS GRÃOS DE ARROZ *IN NATURA*, HIDRATADOS EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (HI) E PERIÓDICA (HP) NAS DIFERENTES TEMPERATURAS E DOS GRÃOS GERMINADOS APÓS AS RESPECTIVAS HIDRATAÇÕES (GI E GP)

Tratamento	CFT (mg AGE.100g ⁻¹)	DPPH (μmol TE.100g ⁻¹)	ABTS (μmol TE.100g ⁻¹)	FRAP (μmol TE.100g ⁻¹)
<i>In natura</i>	110,73 ^h ± 1,93	145,85 ⁱ ± 2,59	138,19 ^k ± 1,26	139,17 ^l ± 2,51
HI-25	176,50 ^d ± 3,70	204,62 ^d ± 2,16	213,52 ^e ± 3,80	198,05 ^e ± 1,26
HI-35	152,04 ^e ± 4,67	187,86 ^{ef} ± 2,82	180,27 ^{fg} ± 2,60	181,12 ^{fg} ± 2,97
HI-45	140,31 ^f ± 1,73	184,23 ^f ± 1,68	167,21 ^{hi} ± 5,71	176,15 ^{gh} ± 1,47
HP-25	157,32 ^e ± 2,46	194,04 ^e ± 1,70	187,19 ^f ± 4,64	184,58 ^f ± 1,06
HP-35	135,11 ^f ± 1,67	173,39 ^g ± 2,59	168,91 ^{gh} ± 4,31	172,60 ^h ± 1,72
HP-45	118,99 ^g ± 1,45	158,33 ^h ± 2,59	156,36 ^{ij} ± 2,35	163,69 ⁱ ± 2,29
GI-25	235,91 ^a ± 4,01	253,84 ^a ± 3,57	291,31 ^a ± 5,32	255,73 ^a ± 1,41
GI-35	193,24 ^c ± 3,21	228,89 ^b ± 2,07	275,33 ^{bc} ± 2,02	224,70 ^c ± 1,75
GI-45	189,89 ^c ± 1,00	220,29 ^c ± 2,07	251,22 ^d ± 2,03	223,76 ^c ± 1,18
GP-25	207,47 ^b ± 2,04	235,67 ^b ± 1,84	283,21 ^{ab} ± 2,07	242,97 ^b ± 3,23
GP-35	188,02 ^c ± 2,12	217,10 ^c ± 2,79	264,27 ^c ± 2,06	216,23 ^d ± 0,70
GP-45	119,81 ^g ± 1,53	159,56 ^h ± 2,75	153,26 ^j ± 5,37	161,60 ⁱ ± 3,24

Nota: CFT= compostos fenólicos totais; AGE = ácido gálico equivalente; TE = trolox equivalente. Valores médios com letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente (p<0,05).

FONTE: O autor (2023).

O teor de CFT dos grãos *in natura* para a cultivar BRS PAMPA (110,73 mg AGE.100g⁻¹) encontra-se dentro da faixa de valores obtidas por YE et al. (2016) (70,89 a 113,67 mg AGE.100g⁻¹) e por Gong et al. (2017) (72,45 a 114,29 mg AGE.100g⁻¹) para diferentes cultivares de arroz. Entretanto, menor teor de CFT foi encontrado por Walter et al. (2013) para cultivar Irga 417 (65,14 mg AGE.100g⁻¹). Cáceres et al. (2014) também encontrou valores menores para três cultivares de arroz (INIAP 14, INIAP 15 e INIAP 17), que variaram de 57,65 a 73,52 mg AGE.100g⁻¹. A variação na quantificação de CFT pode ser decorrente das diferentes cultivares de arroz estudadas, uma vez que fatores genéticos e ambientais interferem nas concentrações

dos compostos presente nos grãos (KRIS-ETHERTON et al., 2002; WALTER et al., 2013). Além disso, a variação também pode estar relacionada ao método utilizado para a extração dos compostos. Segundo Khosravi e Razavi (2020), a eficiência da extração pode ser influenciada pelo tipo de solvente, método de extração, condições utilizadas durante o processo de extração, bem como o tamanho de partícula da amostra.

Aumento no teor de CFT dos grãos submetidos a etapa de hidratação (isotérmica e periódica) foi observado ao comparar com o teor dos compostos do grão *in natura*, sendo que para as hidratações em temperaturas mais elevadas o aumento foi menos expressivo (Tabela 4.3). Mesmo comportamento foi observado no estudo de Thakur et al. (2021) ao hidratar grãos de amaranto, quinoa e trigo em temperatura ambiente (22 a 30°C) durante 12 e 24 h. Resultados diferentes foram observados em estudos de hidratação de sorgo. Afify et al. (2012) e Wu et al. (2013c) verificaram que a etapa de hidratação em temperatura ambiente reduziu significativamente os CFT presentes nos grãos. Segundo os autores, durante o processo de hidratação, a água entra no grão, leva à ruptura das células constituintes e amolece a estrutura física, favorecendo a liberação de compostos solúveis em água, justificando a redução dos CFT. Entretanto, Xiong et al. (2019) observaram que o teor de CFT não foi afetado ao hidratar grãos de sorgo nas mesmas condições, e sugeriram que tenha ocorrido a liberação de alguns compostos fenólicos fortemente ligados na estrutura do grão o que favoreceu uma menor perda do conteúdo fenólico total.

Na literatura a redução de CFT tem sido frequentemente observada em estudos de hidratação de grãos em determinadas temperaturas, indicando que a temperatura de hidratação afeta diretamente o conteúdo de CFT. Esse comportamento foi observado em estudos com arroz (PATINDOL; NEWTON; WANG, 2008; MIN; MCCLUNG; CHEN, 2014), feijão (MBA; KWOFIE; NGADI, 2019; DEVKOTA et al., 2022), dentre outros grãos. O tratamento térmico causa instabilidade na estrutura da parede celular do grão e nas propriedades de ligação de seus constituintes, o que leva ao aumento da capacidade de extração e/ou liberação de compostos fenólicos fortemente ligados no grão (MIN; MCCLUNG; CHEN, 2014). Além disso, alguns compostos fenólicos são facilmente degradados quando expostos a altas temperaturas (LI et al. 2022b). Esses fatores podem explicar o menor aumento de CFT após as hidratações (isotérmica e periódica) na maior temperatura estudada (HI-45 e HP-45) (Tabela 4.3). Em geral, o aumento de CFT após as hidratações pode estar

relacionado à presença da casca. Segundo Patindol, Newton e Wang (2008) e Min, McClung e Chen (2014), a presença da casca do arroz pode retardar a degradação térmica de compostos fenólicos devido à baixa condutividade térmica, bem como prevenir a lixiviação de compostos solúveis em água.

O processo de germinação geralmente melhora a qualidade nutricional dos grãos de cereais, uma vez que aumenta os níveis de nutrientes e substâncias fisiologicamente ativas (CHOE et al., 2021). Após a germinação do grão, pode-se observar o aumento do teor de CFT em relação ao grão *in natura* para todas as condições estudadas. Moongngarm e Saetung (2010) e Moongngarm e Khomphiphatkul (2011) relataram que o teor de CFT no arroz integral (sem casca) germinado por 48 h em comparação com o arroz não germinado foram aumentados em 14 e 36,2 mg AGE.100 g⁻¹, respectivamente. Cáceres et al. (2017) e Kaur, Asthir e Mahajan (2017) também germinaram arroz integral e relataram aumento de aproximadamente 50 mg AGE.100 g⁻¹ em comparação com o grão não germinado. Wu et al. (2022) germinaram arroz com e sem casca por 54 h e relataram aumento no teor de CFT em aproximadamente 59 e 70 mg AGE.100 g⁻¹, respectivamente. Neste estudo, arroz em casca germinado mediante operação isotérmica e periódica apresentaram aumento médio de 94,26 e 85,66 mg AGE.100 g⁻¹, respectivamente. Conforme Wu et al. (2022), o maior aumento de CFT no arroz em casca germinado pode ser devido ao efeito protetor da casca do arroz durante a germinação, o que reduz a lixiviação de compostos durante o processo.

Embora ter sido observado o aumento de CFT dos grãos germinados em relação ao grão *in natura*, pode-se verificar que a operação e a temperatura de hidratação influenciaram no processo germinativo. Os grãos submetidos a germinação após hidratação periódica na temperatura média de 45°C (GP-45) não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) com o do grão hidratado (HP-45). Este resultado está em concordância com o obtido anteriormente, uma vez que, nessa condição não foi observado a germinação do grão (Figura 4.2). A etapa de hidratação é de grande importância para a obtenção de arroz germinado, uma vez que proporciona condições adequadas para que ocorra o desenvolvimento do embrião, acarretando o aumento de compostos bioativos (CHO; LIM, 2016; KALITA et al., 2021). Como já discutido anteriormente, sugere-se que o fluxo de água durante a hidratação periódica pode ter favorecido a perda de compostos importantes do processo de germinação. Além disso, a maior temperatura utilizada durante a modulação da variável do processo na

operação periódica também pode ter influenciado. Maiores temperaturas podem favorecer lixiviação de compostos presente no grão, bem como degradar moléculas termicamente sensíveis (dependendo da temperatura), e assim interferir na síntese de compostos fenólicos durante o processo de germinação (MIN; MCCLUNG; CHEN, 2014; MÜLLER et al., 2021).

A avaliação da atividade antioxidante foi realizada por meio de três abordagens amplamente utilizadas, incluindo os ensaios DPPH, ABTS e FRAP. Os valores obtidos para o grão *in natura* foi de 145,85 $\mu\text{mol TE.100 g}^{-1}$, 138,19 $\mu\text{mol TE.100 g}^{-1}$ e 139,17 $\mu\text{mol TE.100 g}^{-1}$ para DPPH, ABTS e FRAP, respectivamente. A atividade antioxidante dos grãos hidratados e posteriormente germinados variou de 158,33 a 253,84 $\mu\text{mol TE.100 g}^{-1}$ para DPPH, 153,26 a 291,31 $\mu\text{mol TE.100 g}^{-1}$ para ABTS e 161,60 a 255,73 $\mu\text{mol TE.100 g}^{-1}$ para FRAP (Tabela 4.3). Com os resultados obtidos neste estudo, pode-se observar que a atividade antioxidante está diretamente relacionada aos compostos fenólicos presentes nos grãos, uma vez que quanto maior o teor de CFT encontrado, maior foi a atividade antioxidante. Mesmo comportamento foi observado por Kaur, Asthir e Mahajan (2017) e Yodpitak et al. (2019). Tal comportamento já era esperado, uma vez que os compostos fenólicos possuem propriedades antioxidantes devido à presença de anéis aromáticos e grupos hidroxila em sua estrutura química (KHOSRAVI; RAZAVI, 2020).

4.4 CONCLUSÃO

A capacidade de hidratação mediante operação periódica foi aumentada quando comparada com a hidratação mediante operação isotérmica. Hidratação em operação periódica encurtou em média 42,7% o tempo para obter a umidade desejada do processo (~30%). O potencial germinativo do arroz foi influenciado diretamente pela operação e temperatura de hidratação. Grãos hidratados em operação periódica nas temperaturas médias de 25 e 35°C apresentaram menores valores de potencial germinativo quando comparado com suas respectivas isotérmicas, demonstrando que a modulação de temperatura interferiu na germinação dos grãos. Já os grãos hidratados mediante operação periódica em temperatura média de 45°C (modulação entre 35 e 55°C) não apresentaram potencial germinativo.

As micrografias MEV comparando o grão *in natura* com grãos germinados nas diferentes condições indicaram alterações microestruturais. A principal alteração

observada foi a formação de poros e erosões em alguns grânulos de amido, indicando a degradação do amido, o que é característico do processo de germinativo do grão. O arroz hidratado e posteriormente germinado nas diferentes condições exibiu valores superiores de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante ao comparar com o grão *in natura*. No entanto, grãos submetidos a germinação mediante operação periódica na temperatura média de 45°C não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) com os grãos apenas hidratados, uma vez que não apresentaram potencial germinativo.

Os resultados obtidos neste estudo indicam que a germinação mediante hidratação isotérmica (25, 35 e 45°C) e periódica (temperatura média de 25 e 35°C) podem ser métodos aplicáveis para melhorar os perfis fenólicos e a atividade antioxidante do arroz em casca. Embora tenha apresentado menor valor em comparação as condições isotérmicas, a utilização da operação periódica pode ser vantajosa para produtores de arroz germinado que buscam reduzir o tempo de processo.

**CAPÍTULO 5: EFEITO DO ENRIQUECIMENTO NUTRICIONAL DURANTE O
PROCESSO DE PARBOILIZAÇÃO DE ARROZ MEDIANTE
OPERAÇÃO PERIÓDICA**

RESUMO

O processo de parboilização promove inúmeros benefícios para o arroz, incluindo retenção de micronutrientes. Entretanto, este processo pode favorecer a redução de compostos bioativos presentes no grão. Visando contribuir para a compensação de compostos bioativos reduzidos no processo, arroz foi parboilizado em duas condições (isotérmica e periódica) e própolis foi inserido no processo como fonte de compostos bioativos para o arroz. As parboilizações sem adição de própolis promoveram redução dos compostos bioativos (compostos fenólicos totais e flavonoides totais) e, consequentemente da atividade antioxidante, avaliada pelos métodos DPPH, ABTS e FRAP, sendo que a operação periódica apresentou menor redução. No entanto, a adição da própolis no processo permitiu compensar a perda dos compostos bioativos, podendo destacar o acréscimo de 3,12% de compostos fenólicos totais na parboilização mediante operação periódica. Devido a compensação dos compostos bioativos, a atividade antioxidante foi melhorada. O modelo de difusão foi ajustado aos dados experimentais de compostos fenólicos e o coeficiente efetivo de difusão foi superior, comparado com o coeficiente de transferência de umidade, indicando a migração simultânea da água e dos compostos fenólicos para o interior do grão por meio do mecanismo de difusão. A cor do arroz foi monitorada e verificou que as cores amarela e vermelha foram intensificadas, quando comparada as parboilizações sem própolis. Por meio de micrografias via MEV foi possível verificar as alterações da microestrutura dos grãos parboilizados, apresentando uma superfície lisa e compacta, confirmando a parboilização do arroz. Além disso, espectros de FTIR sugeriram que as parboilizações não apresentaram formação novos grupos químicos. Desta forma, os resultados obtidos neste estudo indicam que a parboilização mediante operação periódica é um método aplicável para minimizar a redução de compostos bioativos durante o processo. Além disso, os perfis fenólicos e a atividade antioxidante podem ser melhorados com adição de própolis no processo.

5.1 INTRODUÇÃO

A parboilização é um processo hidrotérmico que envolve a hidratação do arroz em casca, o tratamento térmico para obter a gelatinização do amido e a desidratação para moagem (LI et al., 2021). Este processo permite a penetração de micronutrientes

do farelo até o endosperma, que normalmente é removido nos processos de moagem e polimento (SAHA; ROY, 2020). Além disso, proporciona benefícios ao grão, como melhora no rendimento (redução de grãos quebrados), inativação de enzimática, resistência ao ataque de insetos e aumento de vida de prateleira do produto (BUGGENHOUT et al., 2013; DUTTA; MAHANTA, 2014; BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018b).

Apesar das inúmeras vantagens, o processo de parboilização possui algumas desvantagens, como alteração de cor, aumento do volume e aumento da dureza dos grãos (BUGGENHOUT et al., 2013; DERYCKE et al., 2005; LAMBERTS et al., 2008; PATINDOL; NEWTON; WANG, 2008). Alguns autores também relatam que a parboilização proporciona redução dos compostos fenólicos presentes nos grãos integrais, visto que estes compostos são termicamente sensíveis e o processo utiliza temperaturas elevadas (MIN; MCCLUNG; CHEN, 2014; PAIVA et al., 2016; HU et al., 2017).

Devido a capacidade de penetração de micronutrientes do farelo, a parboilização se tornou uma forma tradicional de melhorar o valor nutricional do arroz (JANNASCH; WANG, 2020; SAHA; ROY, 2020). Durante a parboilização, o arroz tem sido embebido em água abundante em micronutrientes como vitaminas e minerais, favorecendo a melhora do valor nutricional (PROM-U-THAI et al., 2008, 2010b, 2010a, 2011; KAM; ARCOT; ADESINA, 2012; KAM; ARCOT; WARD, 2012; KAM et al., 2012; HOTZ et al., 2015; SIRISOONTARALAK et al., 2016; JANNASCH; WANG, 2020). Recentemente, compostos bioativos oriundo de bagaço de uva (BALBINOTI et al., 2020) e extrato de planta (ervilha-borboleta) (RAMLI et al., 2021) também foram introduzidos na etapa de hidratação do processo de parboilização como alternativa enriquecer o arroz parboilizado com compostos fenólicos.

Os compostos fenólicos, originários de uma das principais classes dos metabólitos secundários das plantas, são comumente encontrados em frutas, vegetais, folhas, botões, sementes, cascas, raízes e outras partes de uma planta (RAMLI et al., 2021). Já a própolis é uma substância resinosa coletada de botões foliares e rachaduras na casca de diversas plantas por abelhas operárias, que é misturada com cera e secreções das mandíbulas de abelhas e depois processada para formar um sólido pegajoso com cheiro aromático (FALCÃO; FREIRE; VILAS-BOAS, 2013; ANJUM et al., 2019).

A própolis é composta de 70-40% de resina e/ou bálsamo vegetal, 10-30% de ceras, 5-10% de compostos aromáticos e essenciais, 5-10% de pólen e outros compostos orgânicos (IRIGOITI et al., 2021; PANT et al., 2022). A porcentagem dos constituintes pode variar dependendo de fatores geográficos e sazonais, visto que depende da flora das áreas onde é coletada (THAMNOPOULOS et al., 2018). Quimicamente, mais de 300 compostos foram identificados na própolis, dentre eles os ácidos fenólicos, flavonoides, ésteres, terpenos, aldeídos e álcoois aromáticos, ácidos graxos, dentre outros (ANJUM et al., 2019; SALLEH et al., 2021). Devido à alguns desses compostos, a própolis possui diversas propriedades benéficas à saúde, como propriedades antibacteriana, antifúngica, antiviral, antioxidantes, anti-inflamatória, antitumorais ou estimulantes do sistema imunológico (FALCÃO; FREIRE; VILAS-BOAS, 2013; THAMNOPOULOS et al., 2018).

Nos últimos anos, o consumo de alimentos funcionais contendo ingredientes benéficos à saúde tornou-se cada vez mais popular (SAHRAEIAN; RASHIDINEJAD; GOLMAKANI, 2024). O desenvolvimento de novos produtos tem um papel estratégico na indústria alimentícia, devido aos consumidores exigirem cada vez mais produtos alimentícios com alto valor nutricional e que proporcionem benefícios à saúde (PÁRAMO-CALDERÓN et al., 2019). Devido as propriedades benéficas à saúde, a própolis se tornou um ingrediente atraente para ajudar a satisfazer esta crescente demanda (IRIGOITI et al., 2021).

Devido às suas propriedades antimicrobianas e antioxidantes, a própolis tem sido utilizada como conservante de alimentos, como leite (THAMNOPOULOS et al., 2018), frutas e hortaliças (PU et al., 2023), e produtos cárneos (GÜNGÖREN; PATIR; ÖZPOLAT, 2023). Até o momento, não foram encontrados estudos na literatura que abordassem a utilização da própolis em arroz. Portanto, este capítulo teve como objetivo inserir própolis na etapa de hidratação da parboilização com o intuito de enriquecer o arroz com compostos bioativos durante o processo. Para tanto, o arroz foi parboilizado em duas condições (isotérmica e periódica) para verificar a possível redução de compostos bioativos durante o processo, e as condições foram comparadas entre si, com e sem a presença da própolis. O impacto das condições de parboilização foi avaliado quanto a alteração dos compostos bioativos (compostos fenólicos totais e flavonoides totais) e atividade antioxidante (DPPH, ABTS e FRAP) dos grãos parboilizados. Além disso, foi investigado a mudança de cor e alteração na

microestrutura dos grãos parboilizados, bem como a alteração química do grão após os processos.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

Materiais: arroz em casca da cultivar BRS PAMPA (13,37% base úmida), safra 2018 de Pelotas/RS, fornecido gentilmente pela Embrapa Clima Temperado. Própolis de abelha *Apis* do tipo verde proveniente de Muzambinho (Minas Gerais, Brasil), adquirido no ano de 2021.

Reagentes: todos os produtos químicos usados nos experimentos eram de grau analítico. Folin-ciocalteau, 2,2-difenil-1-picrilidrazila hidratado (DPPH), 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolin 6-ácido sulfônico) (ABTS), 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid - (Trolox), 2,4,6-tris (2-piridil)-s-triazina (TPTZ), ácido gálico, catequina, cloreto de férrico hexahidratado, ácido acético e butanol foram adquiridos da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). Ácido clorídrico, acetato de sódio trihidratado, metanol, etanol, nitrito de sódio, carbonato de sódio anidro, hidróxido de sódio, fosfato de sódio e persulfato de potássio adquiridos da Neon (São Paulo, Brasil). Cloreto de alumínio hexahidratado, sulfato de ferro (III) amônio dodecahidratado adquiridos da Dinâmica (São Paulo, Brasil). Acetato de etila (grau HPLC) adquirido da VWR Chemicals (Briare, França).

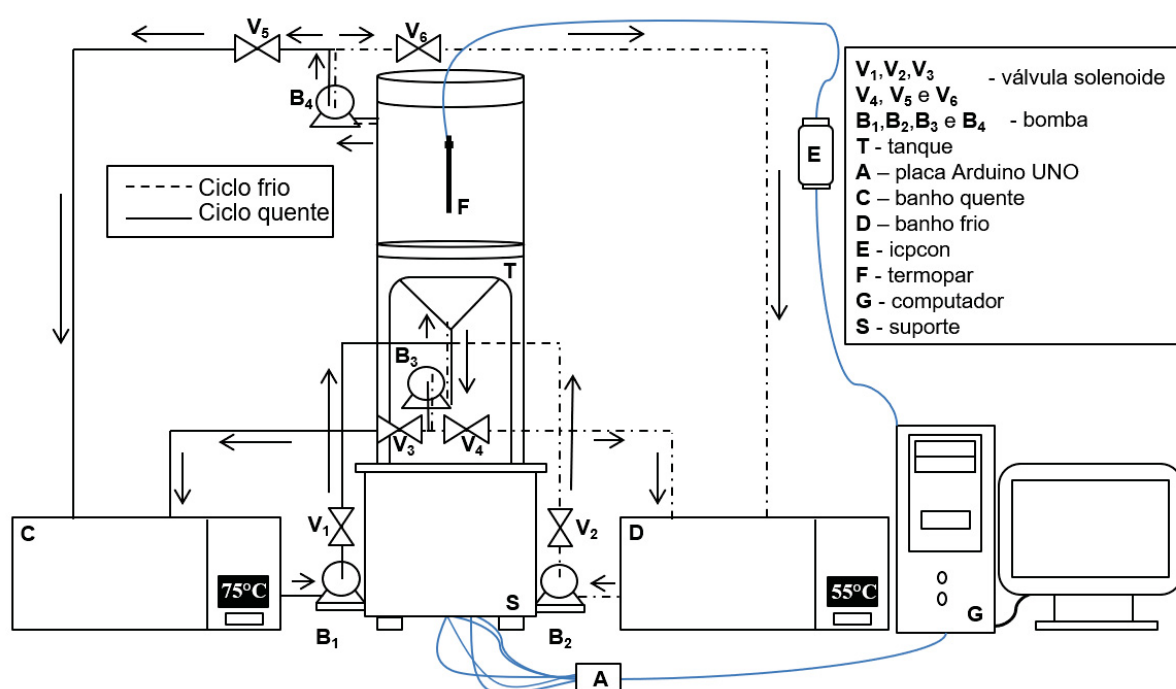
5.2.1 Parboilização do arroz mediante operação isotérmica e periódica

A parboilização mediante operação isotérmica (PI) foi realizada com a imersão do arroz em casca (200 g) em água à 65°C por 3 h. Para isto, grãos de arroz em casca foram acondicionados em béquer de vidro contendo água na proporção mássica de 1:3 (grão: água) e mantido em banho termostático (Warmnest, HH-S14, Brasil) na temperatura de 65°C.

A parboilização mediante operação periódica (PP) foi realizada modulando a temperatura de hidratação, considerando a temperatura média de 65°C, com amplitude de 10°C e período de 12 min. Nesta condição, os grãos foram hidratados em equipamento (Figura 5.1) composto por dois banhos [C] (Lucadema, modelo 155/10, Brasil) e [D] (Tecnal, modelo TE/184, Brasil), quatro bombas centrífugas [B₁, B₂, B₃ e B₄] com vazão máxima de 5 L min⁻¹, seis válvulas solenoides simples [V₁, V₂, V₃, V₄, V₅ e V₆], um tanque de hidratação [T] com volume útil de 3 L fixado em uma

estrutura para suporte [S]. O processo de modulação da temperatura da água de hidratação foi automatizado e controlado através de uma placa Arduino UNO programada com código livre [A], que acionava as bombas centrífugas e as válvulas solenoides de forma periódica. Para o registro da temperatura do sistema foram utilizados termopares (F) do tipo K, ligados a um módulo de aquisição de dados ICP CON I-7018 (ICPDAS, Europe) (E) que estava conectado a um computador (G).

FIGURA 5.1 - INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL UTILIZADA PARA PARBOILIZAÇÃO MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA



FONTE: O autor (2023).

O arroz em casca (200 g) foi acondicionado dentro do tanque do equipamento. O banho [C] e [D] foi mantido à 75 e 55°C, respectivamente. Um termopar foi inserido (na região central cercada pelos grãos) para verificar se a temperatura do sistema era mantida em regime transiente. O processo de hidratação teve início com o ciclo quente (linha contínua), seguido com o ciclo frio (linha tracejada) (Figura 4.1) conforme detalhado no **Capítulo 3**; ambos os ciclos com duração de 6 min, totalizando um período de 12 min. Este processo foi repetido de forma cíclica até completar 2 h de hidratação.

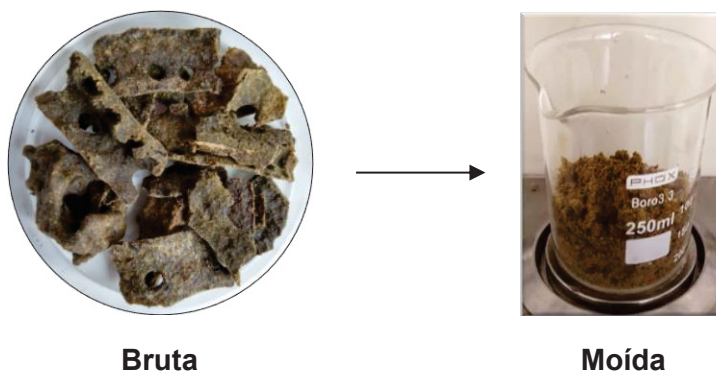
A temperatura e o tempo de hidratação mediante hidratação isotérmica e periódica foram estabelecidos conforme resultados obtidos no **Capítulo 3**.

Durante a parboilização (isotérmica e periódica), amostras (25 g) foram retiradas em intervalos de 30 min para o monitoramento da cor, teor de compostos bioativos (fenólicos totais e flavonoides totais) e atividade antioxidante (pelos métodos de DPPH, ABTS e FRAP). As amostras foram secas em estufa com circulação de ar forçada (Nova Etica, modelo 400-6ND, Brasil) a 40°C por 5 h, seguido da remoção da casca para análises posteriores.

5.2.2 Parboilização do arroz com própolis mediante operação isotérmica e periódica

As condições de processo da parboilização com própolis mediante operação isotérmica (PI+P) e periódica (PP+P) foram equivalentes ao procedimento descrito no item anterior (5.2.1). Entretanto, juntamente com o arroz, foi adicionado própolis de abelha *Apis* do tipo verde como fonte de compostos bioativos. A própolis verde bruta foi moída em moinho de café manual (Botini, Brasil) (Figura 5.2) e 50 g do pó resultante foi incorporado junto ao arroz. A quantidade de própolis foi estabelecida por meio de testes preliminares.

FIGURA 5.2 - PRÓPOLIS DE ABELHA *APIS*



FONTE: O autor (2023).

5.2.3 Monitoramento da cor

O grão *in natura* (IN) e o arroz parboilizado nas diferentes condições (PI, PP, PI+P e PP+P) foram avaliados quanto à coloração por meio de colorímetro (MINISCAN XE PLUS). Para cada amostra foram realizadas 10 leituras e os resultados foram apresentados por meio do sistema CIELAB, que denota as médias dos valores medidos de L^* , a^* e b^* . Tal que, L^* denota as cores de uma escala preto (0) a branco (100); a^* de verde (-) a vermelho (+) e b^* de azul (-) a amarelo (+).

5.2.4 Extração dos compostos bioativos

Para a extração dos compostos bioativos, grãos descascados de arroz *in natura* (IN) e parboilizados nas diferentes condições (PI, PP, PI+P e PP+P) foram moídos em moinho de café manual (Botini, Brasil) e passados por peneira (60 mesh). Em seguida, aproximadamente 1 g das farinhas resultantes foram suspensas em 20 mL de etanol:água (80:20 v/v) e mantidas sob agitação a 500 rpm em chapa (Fisatom, modelo 752^a, Brasil) em temperatura ambiente por 2 h. Os extratos obtidos foram filtrados em papel filtro qualitativo com sistema de bomba a vácuo (Prismatec, modelo 131, Brasil) e armazenados em frasco âmbar a -20°C para análises posteriores: quantificação dos compostos fenólicos totais, flavonoides totais, taninos condensados e determinação da atividade antioxidante.

5.2.5 Quantificação dos compostos fenólicos totais (CFT)

A determinação de CFT foi estabelecida pelo método do reagente Folin-Ciocalteu proposto por Waterhouse (2002), com modificações. Em tubos de ensaio, alíquotas de extratos (50 µL) foram diluídas em 1.950 µL de água destilada e misturadas com 150 µL de solução Folin Ciocalteu (2 M). As soluções obtidas foram agitadas em vórtex (Fisatom, modelo 772, Brasil) e mantidas em repouso por 5 min, antes da adição de 350 µL Na₂CO₃ a 20%. As misturas foram novamente agitadas e incubadas por 30 min a 40°C em banho termostático (Warmnest, HH-S14, Brasil). As leituras das absorbâncias foram realizadas a 765 nm em espectrofotômetro UV-VIS (UV – 6100 PC Double Beam Spectrophotometer). Uma curva analítica foi estabelecida com ácido gálico em concentrações que variaram de 0 a 25 µg. mL⁻¹ (R²=0,995). Os resultados foram expressos em mg de ácido gálico equivalente (AGE) para cada 100 g de amostra seca.

5.2.5.1 Coeficiente efetivo de difusão dos compostos fenólicos totais

O modelo de Difusão (CRANK, 1975) foi utilizado para descrever a absorção de compostos fenólicos totais (CFT) na parboilização do arroz mediante hidratação isotérmica e periódica com adição de própolis (Equação 5.1).

$$\frac{CFT_t - CFT_{eq}}{CFT_o - CFT_{eq}} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^7 \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_{ef}\pi^2 n^2 t}{r^2}\right) \quad (5.1)$$

em que CFT_t é o teor de compostos fenólicos totais em um determinado tempo (%), CFT_{eq} é o teor de compostos fenólicos totais de equilíbrio (%), CFT_o é o teor de compostos fenólicos totais inicial (%), D_{ef} é o coeficiente de difusão ($m^2.s^{-1}$), r é o raio (m) e t é o tempo (s). A Equação 5.1 foi resolvida truncando até o 7º termo.

O parâmetro do modelo (D_{ef}) foi obtido por regressão não linear, utilizando o algoritmo de Levenberg–Marquardt. A análise de regressão foi realizada para cada réplica, obtendo assim valor médio e desvio padrão.

5.2.6 Quantificação do teor de Flavonoides totais (FT)

O conteúdo de flavonoides totais foi determinado de acordo com o método proposto por Arriola et al. (2014), com modificações. Em tubos de ensaio, alíquotas de extratos (1 mL) foram misturadas com 300 μ L de $NaNO_2$ a 5% e encubados na ausência de luz. Após 5 min, 300 μ L de $AlCl_3$ a 10% foi adicionado e a mistura homogeneizada em vórtex (Fisatom, modelo 772, Brasil) e encubada no escuro por 6 min. Finalmente, 2.000 μ L de $NaOH$ 1 M foi adicionado e as misturas submetidas a leitura em espectrofotômetro. As leituras das absorbâncias foram realizadas a 425 nm em espectrofotômetro UV-VIS (UV – 6100 PC Double Beam Spectrophotometer). Uma curva analítica foi estabelecida com catequina em concentrações que variaram de 0 a 250 μ g mL^{-1} ($R^2=0,999$). Os resultados foram expressos em mg de catequina equivalente (CE) para cada 100 g de amostra seca.

5.2.7 Determinação da atividade antioxidante (AA)

5.2.7.1 Captura do radical livre DPPH $^{\bullet}$

A capacidade de captura do radical DPPH $^{\bullet}$ foi realizada conforme proposto por Brand-Williams et al. (1995). Em tubos de ensaio, alíquotas de extratos (50 μ L) foram adicionadas com 1950 μ L de solução etanólico de DPPH $^{\bullet}$ (0,06mM), homogeneizadas e incubada por 30 min ao abrigo de luz. As leituras das absorbâncias foram realizadas a 517 nm em espectrofotômetro UV-VIS (UV – 6100 PC Double Beam Spectrophotometer). Uma curva analítica foi estabelecida com trolox em

concentrações que variaram de 50 a 1000 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ($R^2=0,998$). Os resultados foram expressos em μmol de trolox equivalente (TE) para cada 100 g de amostra seca.

5.2.7.2 Captura do radical livre ABTS^{•+}

A capacidade de captura do radical ABTS^{•+} foi realizada conforme proposto por Re et al. (1999). O radical ABTS^{•+} foi elaborado pela reação de 10 mL da solução ABTS 7mM em tampão acetato de sódio (20 mM, pH 4,5) com 176 μL de persulfato de potássio 140mM em tampão acetato de sódio (20 mM, pH 4,5) incubados à temperatura ambiente em ausência de luz por 16 h. Uma vez formado, o radical foi diluído com tampão acetato de sódio 20 mM até a obtenção do valor de absorbância de $0,700 \pm 0,050$ a 734 nm. Em tubos de ensaio, 30 μL dos extratos foram adicionadas com 3,0 mL de solução ABTS^{•+}, homogeneizadas em vórtex (Fisatom, modelo 772, Brasil) e incubadas por 2 h ao abrigo de luz. As leituras das absorbâncias foram realizadas a 734 nm em espectrofotômetro UV-VIS (UV – 6100 PC Double Beam Spectrophotometer). Uma curva analítica foi estabelecida com trolox em concentrações que variaram de 100 a 2.500 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ($R^2=0,999$). Os resultados foram expressos em μmol de trolox equivalente (TE) para cada 100 g de amostra seca.

5.2.7.3 Poder antioxidante de redução do ferro (FRAP)

O poder antioxidante redutor férrico (FRAP) foi avaliado conforme descrito por Benzie e Strain (1999). A solução de FRAP foi elaborada com a mistura de tampão acetato de sódio (300mM, pH 3,6), 10 mM de 2, 2,4,6-tripiridil-s-triazina (TPTZ) em 40 mM HCl e solução de cloreto férrico 20 mM, em proporção 10:1:1 (v/v/v). Em tubos de ensaio, alíquotas de 100 μL dos extratos foram adicionadas com 3400 μL de solução de FRAP, homogeneizadas em vórtex (Fisatom, modelo 772, Brasil) e incubadas a 37°C em banho termostático (Warmnest, HH-S14, Brasil) durante 30 min. As leituras das absorbâncias foram realizadas a 593 nm em espectrofotômetro UV-VIS (UV – 6100 PC Double Beam Spectrophotometer). Uma curva analítica foi estabelecida com trolox em concentrações que variaram de 2 a 21 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ($R^2=0,997$). Os resultados foram expressos em μmol de trolox equivalente (TE) para cada 100 g de amostra seca.

5.2.8 Alteração na superfície do grão parboilizado

Alterações na superfície dos grãos parboilizados nas diferentes condições foram examinados com uso de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (VEGA 3LMV, Tescan, Czech Republic) com aceleração de voltagem de 15kV. Os grãos descascados foram fixados em suporte com fita de carbono e metalizados (Bal-Tec, SCD.050, Liechtenstein) com ouro para posterior análise.

5.2.9 Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

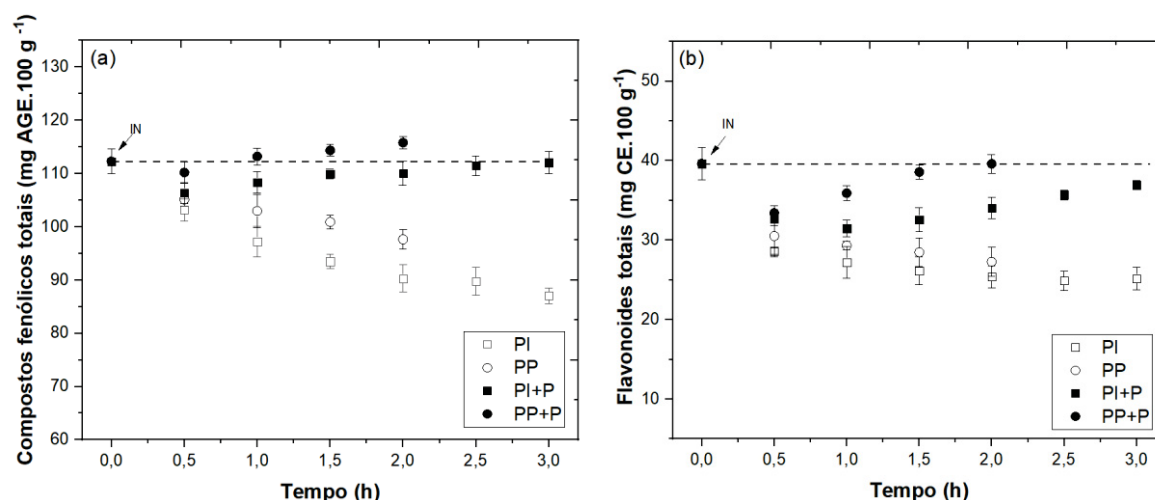
Espectros de FTIR das farinhas do grão *in natura* e parboilizados nas diferentes condições foram obtidos com um espectrofotômetro (Bruker, Vertex 70, Alemanha) com um acessório de refletância total atenuada (ATR), equipado com um cristal de carbono. As amostras foram analisadas em uma faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} . Os espectros foram analisados com intuito de verificar alterações na composição química dos grãos parboilizados.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Efeito dos tratamentos de parboilização no teor de compostos fenólicos totais (CFT) e flavonoides totais (FT)

Os grãos de arroz *in natura* (IN) e parboilizados mediante operação isotérmica (PI) e periódica (PP), bem como os parboilizados com própolis nas diferentes condições (PI+P e PP+P), foram avaliados quanto ao teor de CFT e FT (Figura 5.3).

FIGURA 5.3 – MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (a) E FLAVONOIDES TOTAIS (b) DA PARBOILIZAÇÃO MEDIANTE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (PI) E PERIÓDICA (PP); E DAS PARBOILIZAÇÕES COM ADIÇÃO DE PRÓPOLIS (PI+P E PP+P).



FONTE: O autor (2023).

O grão *in natura* apresentou 112,27 mg AGE.100 g⁻¹ de CFT e 39,61 mg CE.100 g⁻¹ de FT. O teor de CFT da cultivar BRS PAMPA encontra-se na faixa de valores obtidas por Ye et al. (2016) (70,89 a 112,67 mg AGE.100 g⁻¹) e por Gong et al. (2017) (72,45 a 114,29 mg AGE.100 g⁻¹) para diferentes cultivares de arroz. Entretanto, menor teor de CFT foi encontrado por Balbinoti et al. (2020) para a cultivar SCS117CL (108,03 mg AGE.100 g⁻¹). Já o teor de FT foi menor que os valores encontrados nos estudos de YE et al. (2016) (46,28 a 94,03 mg CE.100g⁻¹) e Gong et al. (2017) (49,08 a 76,82 mg CE.100g⁻¹), porém próximo ao encontrado por Balbinoti et al. (2020) (40,15 mg CE.100 g⁻¹). A variação na quantificação dos CFT e FT pode estar relacionada as diferentes cultivares estudadas, bem como ao método de extração dos compostos bioativos (KRIS-ETHERTON et al., 2002; WALTER et al., 2013).

Redução no teor de CFT dos grãos submetidos a parboilização mediante operação isotérmica (PI) foi observado ao longo do processo, alcançando ao final da parboilização concentração de 90,04 mg AGE.100 g⁻¹ (redução de 19,80%) (Figura 5.3a). Comportamento semelhante foi observado em outros estudos. Balbinoti et al. (2020) observaram redução de 21,32% do teor de CFT ao parboilizar arroz em casca mediante hidratação a 76,5°C por 3 h. Ramli et al. (2021) parboilizaram duas cultivares de arroz descascado mediante hidratação a 65°C por 30 min e verificaram uma redução de 75,94 e 61,35% para as cultivares MRQ74 e MRQ76, respectivamente. Aires et al. (2023) ao hidratarem arroz em casca do Pantanal a 65°C por 4 h e 75°C por 2,5 h, verificaram redução de 15,95 e 18,97%, respectivamente.

Os grãos de arroz submetidos a parboilização mediante operação periódica (PP) alcançaram ao final do processo concentração de 97,64 mg AGE.100 g⁻¹, representando uma redução de 13,03% do teor de CFT. Ao comparar com a PI, pode-se verificar que a PP reduziu 34,19% de CFT a menos que o processo em operação isotérmica, podendo ser um método vantajoso para minimizar a redução de CFT do arroz ao longo do processo.

Aumento no teor de CFT durante o processo foi observado quando os grãos de arroz foram submetidos a parboilização isotérmica e periódica com adição de própolis (PI+P e PP+P). Ao adicionar própolis, os grãos ao final da PI+P e PP+P apresentaram concentrações de 112,03 e 115,78 mg AGE.100 g⁻¹, respectivamente. A presença da própolis no meio das hidratações foi capaz de compensar as perdas dos CFT do grão *in natura* ao longo do processo. Além de compensar a perda, a operação periódica (PP+P) favoreceu acréscimo de 3,12% dos compostos ao grão. Resultado diferente foi obtido por Balbinoti et al. (2020) ao parboilizarem arroz em casca na presença de compostos bioativos oriundo de bagaço de uva. Os autores verificaram aumento de CFT aos grãos de arroz, porém não foi suficiente para compensar a perda da parboilização sem a adição dos compostos bioativos.

Assim como os CFT, a concentração final de FT dos grãos submetidos a PI (25,17 mg CE.100 g⁻¹) foi menor que a do grão *in natura* (39,61 mg CE.100 g⁻¹), indicando uma redução de 36,61% durante o processo (Figura 5.3b). Comportamento semelhante foi observado por Balbinoti et al. (2020) e Aires et al. (2023) com redução de 30,40 e 29,90%, respectivamente. Já os grãos submetidos a PP alcançaram ao final do processo concentração de 27,28 mg AGE.100 g⁻¹, resultando em menor redução de FT (31,14%) em relação ao grão *in natura*, quando comparado com a PI.

A presença da própolis na PI+P não foi capaz de compensar a perda de FT do grão de arroz ao longo do processo. Entretanto, apresentou redução apenas de 9,89% em relação ao grão *in natura*. Este resultado foi semelhante ao obtido por Balbinoti et al. (2020), que obteve redução de 9,648% de FT ao comparar com o grão *in natura*. Na condição periódica (PI+P), a perda dos FT do grão *in natura* foi compensada, com concentração final de 39,60 mg CE.100 g⁻¹.

As reduções de CFT e FT após o processo de parboilização podem ser explicadas pela lixiviação dos compostos na água de hidratação, bem como a utilização de temperatura elevada no processo. Segundo Min, Mcclung e Chen (2014), processos térmicos na presença de oxigênio e umidade aceleram a

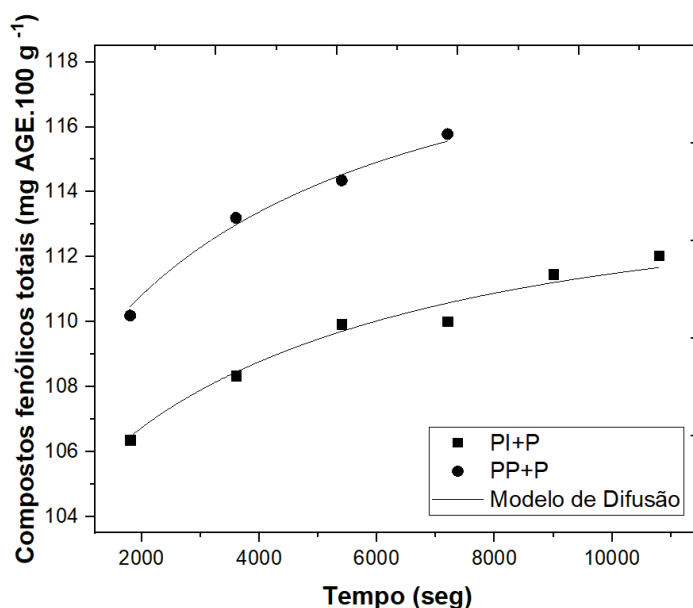
degradação de compostos bioativos. Entretanto, a adição da própolis favoreceu aumento do teor de compostos bioativos (CFT e FT). Isto se deve ao própolis ser rico em flavonoides e compostos fenólicos (IRIGOITI et al., 2021), o que indica que os mesmos foram absorvidos pelo endosperma do arroz durante o processo de parboilização.

Com base nos resultados obtidos, pode-se observar que a parboilização mediante operação periódica (PP) apresentou menor redução de compostos bioativos ao longo do processo, sendo um método vantajoso para minimizar a perda de tais compostos. A adição de própolis na etapa de hidratação do processo de parboilização promoveu aumento das concentrações de compostos bioativos (CFT e FT) para ambas as condições (isotérmica e periódica). Entretanto, a parboilização mediante operação periódica (PP+P) promoveu maior retenção dos compostos no grão em menor tempo de processo (2 h) ao comparar com a PI+P (3 h), podendo assim sugerir que a operação periódica é um método vantajoso na fortificação de arroz.

5.3.2 Coeficiente efetivo de difusão dos compostos fenólicos totais

O modelo de difusão foi ajustado aos dados experimentais de CFT obtidos da parboilização do arroz com própolis mediante operação isotérmica e periódica (PI+P e PP+P) (Figura 5.4).

FIGURA 5.4 - AJUSTE DO MODELO DE DIFUSÃO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS OBTIDOS NA PARBOILIZAÇÃO COM PRÓPOLIS MEDIANTE OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (PI+P) E PERIÓDICA (PP+P).



FONTE: O autor (2023).

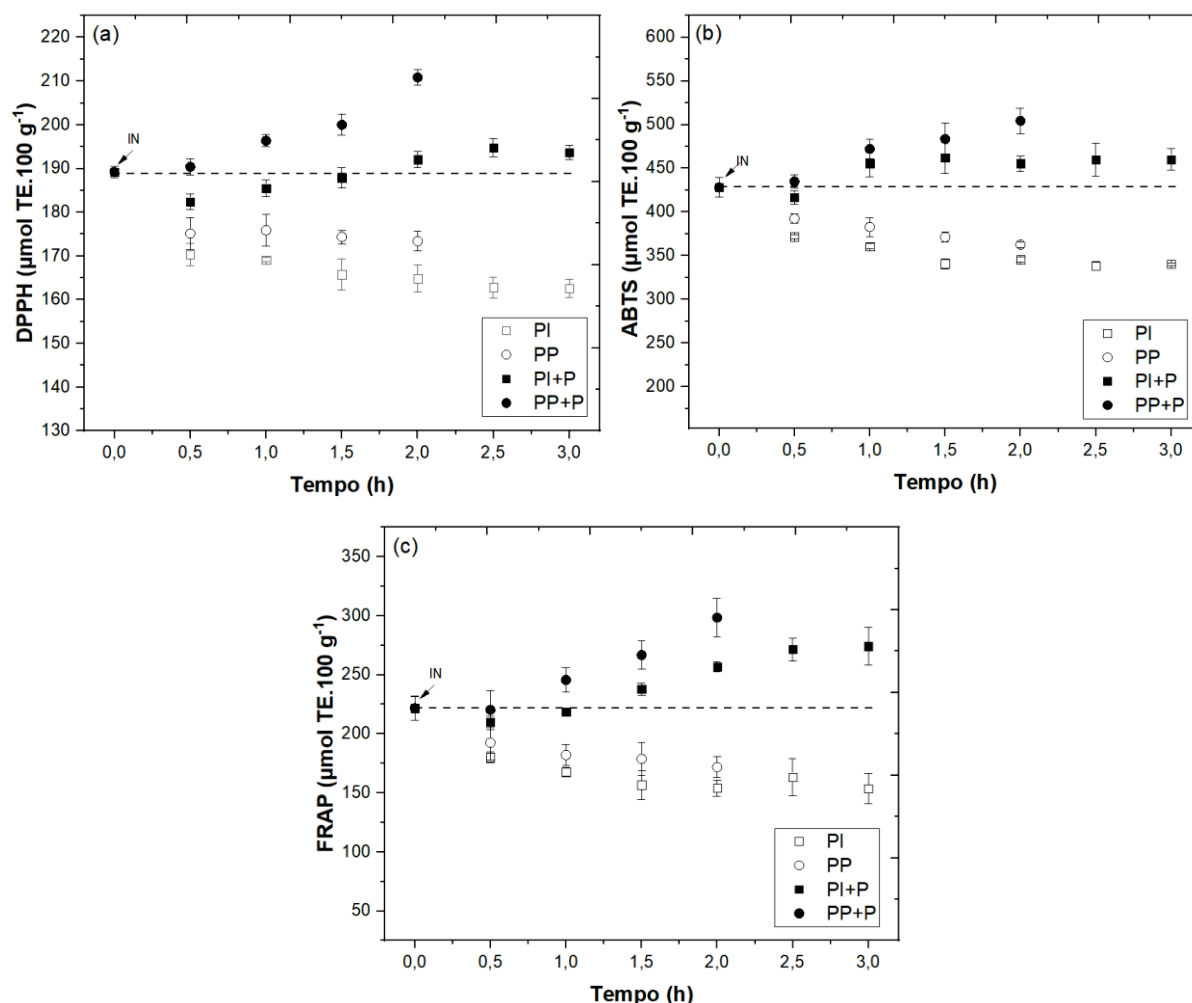
Ao relacionar os dados experimentais aos estimados pelo modelo (Figura 5.4), pode-se observar que o modelo de Difusão conseguiu descrever a absorção dos CFT durante os processos. O modelo ajustou-se bem aos dados experimentais da PI+P (R^2 de 0,989 e RMSE de 0,795%) e PP+P (R^2 de 0,996 e RMSE de 0,397%), podendo ser uma ferramenta prática para descrever a incorporação de compostos fenólicos oriundo da própolis durante o enriquecimento do arroz no processo de parboilização.

Ao ajustar o modelo de Difusão aos dados experimentais foi possível determinar o parâmetro do modelo (D_{ef}). O coeficiente efetivo de difusão (D_{ef}) dos CFT dos grãos de arroz submetido a PI+P e PP+P foi de $4,64 \times 10^{-11}$ e $5,91 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Estes valores foram próximos aos obtidos para a difusão da água ($4,49 \times 10^{-11}$ e $5,59 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) determinados no **Capítulo 3** (Tabela 3.1), apresentando diferença percentual de 2,67% para operação isotérmica e 5,72% para operação periódica. Tais resultados sugerem que a fortificação dos grãos de arroz durante a imersão permite a migração simultânea de água e CFT para o endosperma do arroz por meio do mecanismo de difusão. Segundo Ramli et al. (2021), o processo hidrotérmico aumenta a energia cinética das moléculas de água e amido do arroz, o que proporciona a ruptura de estruturas celulares e aumenta o transporte de massa de compostos bioativos para o interior do grão.

5.3.3 Efeitos dos tratamentos de parboilização na atividade antioxidante

Os grãos de arroz *in natura* (IN) e parboilizados mediante operação isotérmica (PI) e periódica (PP), bem como os parboilizados com própolis nas diferentes condições (PI+P e PP+P), foram avaliados quanto a atividade antioxidante determinada pelos métodos DPPH, ABTS e FRAP (Figura 5.5).

FIGURA 5.5 – MONITORAMENTO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE PELOS MÉTODOS DE DPPH (a), ABTS (b) E FRAP (c) AO LONGO PROCESSO DA PARBOILIZAÇÃO MEDIANTE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (PI) E PERIÓDICA (PP); E DAS PARBOILIZAÇÕES COM ADIÇÃO DE PRÓPOLIS (PI+P E PP+P).



FONTE: O autor (2023).

O grão *in natura* apresentou atividade antioxidante de $189,20 \mu\text{mol TE} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ pelo método de DPPH, $428,14 \mu\text{mol TE} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ pelo método ABTS e $221,60 \mu\text{mol TE} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ pelo método de FRAP. Quando o grão *in natura* foi submetido a PI, a atividade antioxidante determinada pelo método DPPH, ABTS e FRAP apresentaram redução de 14,06, 20,53 e 30,68%, respectivamente. A mesma tendência foi relatada por outros autores. Hu et al. (2017) ao parboilizar arroz vermelho (Anhui 02), verificaram redução de 28,67 e 36,05% para DPPH e ABTS, respectivamente.

Menores reduções de atividade antioxidante foram encontrados para os grãos submetidos a PP, com redução de 8,34, 15,31 e 22,44% de atividade antioxidante determinada pelo método DPPH, ABTS e FRAP, respectivamente. Tais resultados

demonstram que a operação periódica pode ser um método vantajoso pra minimizar a redução de atividade antioxidante do arroz processado.

Ao parboilizar o arroz com própolis, aumento de 19,14% e 21,58% da atividade antioxidante por DPPH foi observado para arroz submetido a PI+P e PP+P, quando comparados com suas respectivas condições de parboilização sem própolis (PI e PP) (Figura 5.5a). Além disso, maior valor de atividade antioxidante foi obtida em relação ao grão *in natura*, representando um ganho de 2,39 e 11,44% para PI+P e PP+P, respectivamente. Mesma tendência foi observada por Balbinoti et al. (2020) que observou aumento de 22,823% da atividade antioxidante por DPPH quando o arroz foi parboilizado na presença de bagaço de uva.

O método ABTS também foi aplicado para determinar a atividade antioxidante. Assim como o DPPH, aumento de 35,18 e 39,11% da atividade antioxidante por ABTS foi observado para arroz submetido a PI+P e PP+P, quando comparados com suas respectivas condições de parboilização sem própolis (PI e PP) (Figura 5.5b). Além disso, aumento de 7,43 e 17,80% da atividade antioxidante do arroz submetido a PI+P e PP+P foi obtida em relação ao grão *in natura*.

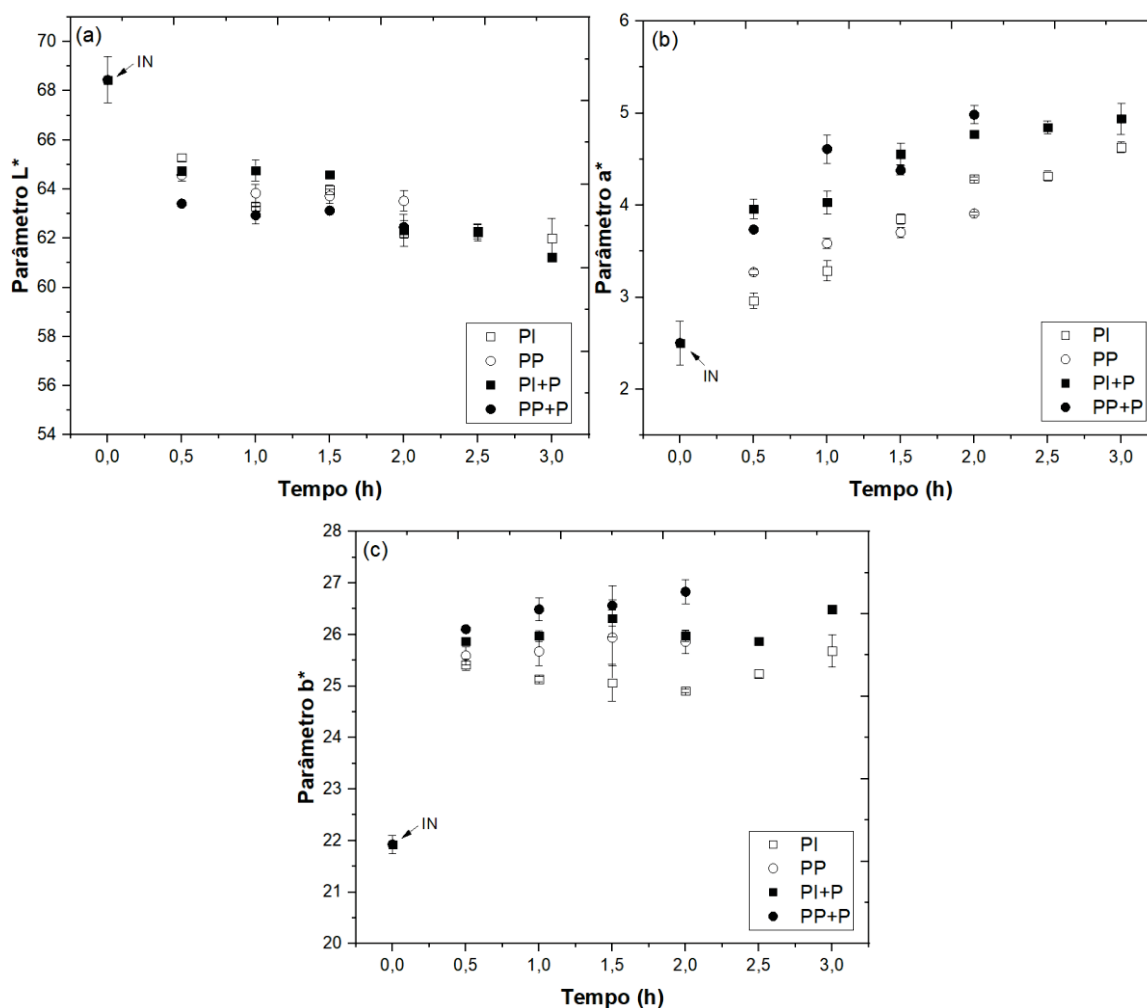
Por fim, o método de poder de redução do ferro (FRAP) também foi utilizado para determinar a atividade antioxidante dos grãos de arroz. Assim como o DPPH e ABTS, ao comparar a atividade antioxidante por FRAP dos grãos submetidos a PI e PP com as parboilizações com própolis (PI+P e PP+PP), um aumento de 78,48 e 73,60% da atividade antioxidante foram observados aos grãos de arroz submetidos a PI+P e PP+P, respectivamente (Figura 5.5c). Ramli et al. (2021) ao parboilizar arroz com fonte de compostos fenólicos (extrato de ervilha-borboleta) verificou aumento da atividade antioxidante por FRAP em 59,22 e 60,33% para as cultivares de arroz MRQ74 e MRQ76, respectivamente.

O aumento da atividade antioxidante (DPPH, ABTS e FRAP) no arroz submetido a PI+P e PP+P, se dá pelo incremento dos constituintes da própolis, como os CFT e FT. Segundo Cauch-Kumul e Segura Campos (2019), a atividade antioxidante da própolis depende principalmente dos flavonoides e da fração fenólica. A elevada atividade antioxidante destes compostos tem sido atribuída à sua capacidade de ceder átomos de hidrogênio e elétrons de um grupo hidroxila a um radical livre e à possibilidade de deslocalização de cargas no sistema de ligação dupla do anel aromático dos compostos bioativos (IRIGOITI et al., 2021).

5.3.4 Monitoramento da cor

A mudança de cor dos grãos de arroz, parboilizados nas diferentes condições estudadas (PI, PP, PI+P E PP+P), foi monitorada por meio dos parâmetros L^* , a^* e b^* (Figura 5.6).

FIGURA 5.6 – MONITORAMENTO DOS PARÂMETROS L^* (a), a^* (b) e b^* (c) AO LONGO DA PARBOILIZAÇÃO MEDIANTE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (PI) E PERIÓDICA (PP); E DAS PARBOILIZAÇÕES COM ADIÇÃO DE PRÓPOLIS (PI+P E PP+P).



FONTE: O autor (2023).

O parâmetro L^* variou de 68,45 a 62,00, o parâmetro a^* de 2,50 a 4,98 e o parâmetro b^* de 21,93 a 27,83 (Figura 5.6). Durante o processo de parboilização, o valor de L^* reduziu em 9,42 e 7,19% quando o grão *in natura* foi submetido a PI e PP, respectivamente. Entretanto, foram observados aumento de 84,98 e 56,19% no valor de a^* e 17,13 e 17,94% no valor de b^* . Estes resultados indicam que o arroz parboilizado teve coloração branca reduzida e cor vermelha e amarela intensificadas.

Redução do parâmetro L^* e aumento dos parâmetros a^* e b^* também foram observados no estudo de Saniso et al. (2020) ao hidratar arroz (Suphanburi 1) a 70°C durante 5 h. Segundo os autores, tal comportamento resultou na cor mais amarela e mais escura do arroz processado, e essas alterações foram atribuídas à migração dos pigmentos da casca e do farelo em direção ao endosperma do grão.

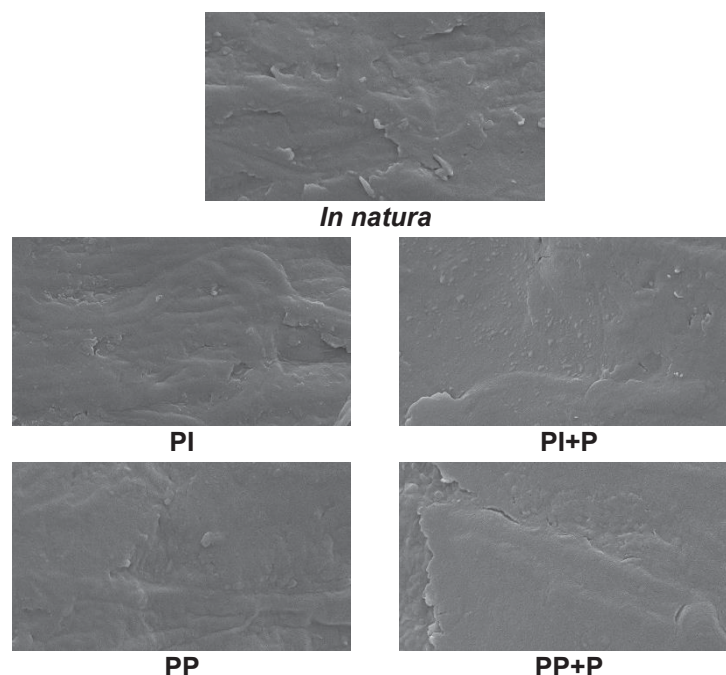
A difusão dos pigmentos do farelo e da casca, bem como o escurecimento enzimático e não enzimático, são as principais causas de mudança de cor no arroz parboilizado (LAMBERTS et al., 2008; OLI et al., 2016). A casca e o farelo possuem diferentes compostos fenólicos e carotenoides de cor amarela ou vermelha, que podem se difundir no endosperma durante o processo de parboilização, alterando a cor do arroz parboilizado (LAMBERTS; DELCOUR, 2008). Dependendo do tempo e temperatura de hidratação, enzimas presentes no grão são ativadas, promovendo a hidrólise do amido com produção de açúcares redutores, no qual beneficia reações de escurecimento do tipo Maillard (aumento de coloração amarela) (LAMBERTS et al., 2008; LEETHANAPANICH; MAUROMOUSTAKOS; WANG, 2016).

Como já esperado, o arroz parboilizado com própolis também apresentou redução do parâmetro L^* (9,09 e 8,75%) e aumento dos parâmetros a^* (97,34 e 99,07%) e b^* (20,81 e 26,92%), quando o grão *in natura* foi submetido a PI+P e PP+P, respectivamente. Entretanto, aumento de 14,54 e 76,30% do parâmetro a^* e 21,47 e 50,08% do parâmetro b^* foi observado para o arroz submetido a PI+P e PP+P, quando comparado com suas respectivas condições sem adição de própolis (PI e PP). Tais resultados indicam que a presença da própolis no meio de hidratação intensificou a cor vermelha e amarela do arroz parboilizado. Esses resultados estão de acordo com os obtidos anteriormente, uma vez que a mudança de cor foi favorecida pela incorporação dos compostos bioativos (CFT e FT) contidos na própolis. É importante destacar que a operação periódica (PP+P) apresentou maior alteração nos parâmetros de cor, sugerindo ser mais eficaz na incorporação de compostos bioativos durante o processo.

5.3.5 Efeito da parboilização na microestrutura do grão de arroz

Micrografia da superfície externa do grão *in natura* foi comparada com a dos grãos parboilizados nas diferentes condições estudadas com o intuito de analisar o efeito da parboilização nos grãos (Figura 5.7).

FIGURA 5.7 – MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DO GRÃO *IN NATURA* E DOS GRÃOS PARBOILIZADOS MEDIANTE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (PI) E PERIÓDICA (PP), E SUAS RESPECTIVAS PARBOILIZAÇÕES COM ADIÇÃO DE PRÓPOLIS (PI+P E PP+P)



FONTE: O autor (2023).

A superfície externa do grão *in natura* apresentou superfície rugosa e irregular (Figura 5.7). No entanto, ao correlacionar com as micrografias dos grãos submetidos a PI e PP, pode-se verificar que a superfície externa do grão se tornou menos rugosa e mais compacta. A mesma tendência foi observada nos estudos de Witek et al. (2010), Mir et al. (2016) e WU et al. (2023), quando o arroz foi submetido a parboilização. A mudança na superfície do grão é devido ao evento de gelatinização do amido durante o processo.

A gelatinização é conseguida através de uma combinação de umidade (~30%) e temperatura específica (BALBINOTI et al., 2022). Durante a hidratação, a taxa de ganho de umidade é elevada, o que favorece ao aumento de volume dos grânulos de amido presentes no grão, podendo promover à ruptura dos mesmos (OLI et al., 2014). Quando rompido, o amido perde sua conformação tridimensional e forma uma massa compacta. Segundo Wu et al. (2023), este rompimento proporciona o desaparecimento das fissuras e poros presentes no grão, resultando em uma microestrutura externa mais lisa e compacta. Esta mudança estrutural pode conferir aos grãos parboilizados proteção nutricional, biológica e física (PAIVA et al., 2016).

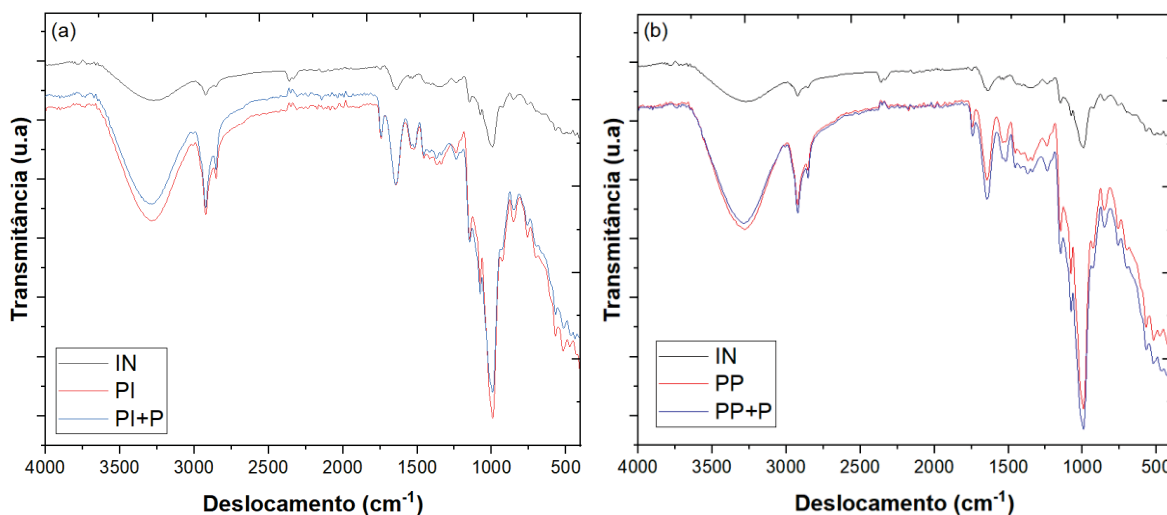
Ao adicionar própolis, pode-se verificar que a superfície externa dos grãos submetidos a PI+P e PP+P resultou em superfícies mais lisa e compacta, ao comparar

com os grãos submetidos a PI e PP (Figura 5.7). Sugere-se que este comportamento é devido a composição majoritária da própolis ser de resina e/ou bálsamo vegetal (70-40%) e ceras (10-30%) (IRIGOITI et al., 2021), e assim proporcionando uma aspecto mais liso. Desta forma, os resultados obtidos neste estudo confirmam que realmente ocorreu a parboilização do arroz nas condições estudadas. Além disso, a superfície mais lisa na PI+P e PP+P indicam a incorporação da própolis para interior dos grãos parboilizados.

5.3.6 Efeito da parboilização na composição química do grão de arroz

Os espectros de FTIR do arroz *in natura*, parboilizados mediante operação isotérmica (PI) e periódica (PP), bem como os parboilizados com adição de própolis (PI+P e PP+P), foram registrados para observar as diferenças de composição que podem ocorrer nos grãos durante os processos (Figura 5.8).

FIGURA 5.8 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) NA REGIÃO DE 400 - 4000 cm^{-1} COMPARANDO O GRÃO *IN NATURA* COM OS GRÃOS PARBOILIZADOS (COM E SEM PRÓPOLIS) MEDIANTE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (A) E PERIÓDICA (B)



FONTE: O autor (2023).

Os espectros de FTIR mostram bandas em diferentes intensidades refletindo os grupos funcionais associados a eles (SHARMA et al., 2020). A faixa de pico entre 3400 e 3200 cm^{-1} representa a vibração de estiramento O-H. O pico a 2923 cm^{-1} é característico da deformação axial de ligações C-H do anel. A região da impressão digital em 1800-1700 cm^{-1} indica os grupos funcionais cetona, aldeído e ácido

carboxílico nas moléculas de amido. Picos em $1700\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ são devidas à presença de ácidos graxos livres, representado pelo alongamento simétrico e assimétrico da ligação -CH_2 (KUMAR; PRASAD, 2018; SHARMA et al., 2020). A principal área sensível da molécula de amido distribui-se em $800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, e a vibração das ligações C-O e C-C ocorre principalmente nesta área (FAN et al., 2012). Picos em 1043 cm^{-1} são sensíveis à estrutura cristalina ordenada, enquanto em 1022 cm^{-1} é a característica da estrutura amorfa. O pico em 850 cm^{-1} está relacionado a ligações glicosídicas do amido (HE et al., 2021; RAMLI et al., 2021).

Pode-se observar que as posições dos picos FTIR foram semelhantes para todas as amostras analisadas, o que indica que os processos de parboilizações estudados não induziram a formação de novos grupos químicos. No entanto, todos os picos característicos dos grãos parboilizados em comparação com o arroz *in natura*, mostraram que ocorreu algum grau de modificação do grão de arroz durante o processamento. A intensidade do arroz *in natura* foi inferior aos obtidos dos grãos parboilizados (Figura 5.8). Mesmo comportamento foi observado nos estudos de Kumar e Prasad (2018) e Ramli et al. (2021). Segundo os autores, as mudanças na intensidade dos picos estão fortemente relacionadas às alterações da estrutura ordenada macromolecular (cristalina e amorfa) devido à gelatinização do amido durante o processo.

Quando o arroz foi parboilizado na presença da própolis (PI+P e PP+P), maior intensidade foi observado nos espectros do arroz submetido a PP+P. Tais resultados podem ser devido a maior concentração de compostos bioativos incorporado pelo grão durante a parboilização na presença da própolis. Este resultado está de acordo com o obtido anteriormente, visto que a PP+P proporcionou um acréscimo de 3,12% de CFT ao grão parboilizado.

5.4 CONCLUSÃO

Como esperado, as parboilizações sem adição de própolis promoveu redução dos compostos bioativos (compostos fenólicos totais e flavonoides totais) e, conseqüentemente da atividade antioxidante, avaliada pelos métodos DPPH, ABTS e FRAP. No entanto a operação periódica apresentou menor redução, tornando vantajosa sua aplicação em comparação à parboilização em operação isotérmica. A adição da própolis no meio de hidratação viabilizou a compensação da perda dos

compostos bioativos ao longo dos processos, podendo destacar a eficiência da operação periódica na incorporação dos compostos oriundos da própolis, uma vez que apresentou um acréscimo de 3,12% de compostos fenólicos totais ao grão parboilizado.

O modelo de difusão foi utilizado para descrever a incorporação dos compostos fenólicos totais dissolvidos na água de hidratação para o interior do grão. O coeficiente efetivo de difusão obtidos a partir do ajuste do modelo foi superior, comparado com o coeficiente de transferência de umidade. Este resultado indicou que a migração simultânea da água e dos compostos fenólicos para o interior do grão ocorreu por meio do mecanismo de difusão.

As cores amarela e vermelha foram intensificadas quando o arroz foi parboilizado na presença da própolis, sugerindo a incorporação de compostos bioativos. As micrografias via MEV confirmaram a parboilização do arroz, uma vez que a superfície externa do arroz parboilizado apresentou-se mais lisa e compacta, em comparação ao grão *in natura*, indicando que ocorreu o evento de gelatinização do amido. Por fim, espectros de FTIR sugeriram que as parboilizações não formaram novos grupos químicos e que houve a incorporação de compostos oriundos da própolis.

Os resultados obtidos neste estudo indicam que a parboilização mediante operação periódica é uma tecnologia aplicável para minimizar a redução de compostos bioativos durante o processo. Além disso, a adição de própolis no processo como fonte de compostos bioativos pode ser considerada uma alternativa viável para melhorar o perfil fenólico do arroz parboilizado, e assim promover a valorização do produto final.

CAPÍTULO 6: CONSIDERAÇÕES FINAIS

A investigação dos capítulos desta tese (1, 2, 3, 4 e 5) contribui de forma significativa com a pesquisa e o desenvolvimento na área de arroz germinado e arroz parboilizado, abrangendo a intensificação da etapa de hidratação para obtenção dos produtos desejados, bem como o enriquecimento do arroz parboilizado.

No **PRIMEIRO CAPÍTULO** foi constatado que a operação periódica é uma tecnologia promissora para intensificar a hidratação de grãos, porém ainda é pouco explorada na literatura. Desta forma, faz-se necessário a investigação dessa técnica de intensificação para outros grãos ainda não estudados, bem como a abordagem de diferentes faixas de temperaturas, períodos e amplitudes durante o processo.

O **SEGUNDO CAPÍTULO** explorou a etapa de hidratação do arroz e trouxe informações de interesse para as indústrias beneficiadoras de arroz, uma vez que em determinada temperatura foi possível obter a gelatinização do amido durante a hidratação. Este resultado é de interesse das indústrias de arroz parboilizado, visto que favorece a redução de uma etapa do processo (vaporização), proporcionando maior capacidade de produção e redução de custos de processo. Modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais de hidratação, os quais permitem o controle e otimização do processo de hidratação industrial de forma simples e barata. Por fim, um modelo generalizado foi obtido, o qual permite determinar a umidade do grão em uma determinada faixa de tempo e temperatura.

No **TERCEIRO CAPÍTULO** foi investigada pela primeira vez a técnica de operação periódica para a intensificação da hidratação de arroz. A hidratação isotérmica foi comparada com a hidratação periódica, e o aumento da taxa de absorção de água ao hidratar o arroz mediante operação periódica proporcionou redução média de 41,47% no tempo de hidratação, evidenciando a intensificação do processo. Esses dados são relevantes para as indústrias que procuram por métodos que reduzam o tempo de processo e assim favoreçam o aumento da capacidade de processamento industrial. O modelo de difusão foi capaz de descrever o comportamento cinético da hidratação isotérmica e periódica, e a partir da avaliação da influência da temperatura com o parâmetro do modelo, foi possível generalizar o modelo de difusão para ambos os processos. Este estudo determinou as propriedades termodinâmicas dos processos, sendo que estes dados podem ser relevantes para indústrias processadoras de arroz, o qual permite uma melhor caracterização do

processo. É importante destacar que a hidratação periódica foi investigada com amplitude de 10°C e períodos de 12 min, sendo recomenda a investigação da hidratação com outras amplitudes e períodos.

No **QUARTO CAPÍTULO** foi explorado a obtenção de arroz germinado mediante hidratação periódica e comparada com a obtida por hidratação isotérmica. Hidratações periódicas apresentaram a vantagem de necessitar menor tempo de processo para obtenção de arroz germinado, uma vez que reduziu em média 42,7% o tempo da etapa de hidratação do processo. A operação e a temperatura utilizada na hidratação influenciaram diretamente no potencial germinativo, teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante dos grãos hidratados e posteriormente germinados, sendo que a operação periódica apresentou menores valores em relação a operação isotérmica. O arroz após germinado exibiu teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidantes melhoradas. Tais resultados é de interesse para a indústria processadora de grãos germinados, visto que mesmo obtendo menores valores de compostos bioativos, a operação periódica pode ser vantajosa por reduzir o tempo de processo e favorecer maior capacidade de processamento industrial. É importante destacar que a germinação não apenas favorece o aumento de compostos fenólicos, bem como melhora a textura do arroz integral. Desta forma, sugere-se que a textura do grão germinado possa ser avaliada em trabalhos futuros.

No **QUINTO CAPÍTULO**, a operação periódica foi explorada para obtenção de arroz parboilizado, e a própolis foi empregada no processo como fonte de compostos bioativos para ser incorporada ao grão. A operação periódica além de necessitar de menor tempo, foi um método vantajoso na parboilização, uma vez que minimizou a perda de compostos bioativos do arroz durante o processo. A adição da própolis no meio de hidratação viabilizou a compensação da perda de compostos bioativos (compostos fenólicos e flavonoides) e, conseqüentemente aumentou a atividade antioxidante do arroz parboilizado. Apesar dos aspectos positivos, sugere-se verificar a aceitação deste produto por meio de análise sensorial.

CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS

ABBAS, A.; MURTAZA, S.; ASLAM, F.; KHAWAR, A.; RAFIQUE, S.; NAHEED, S. Effect of Processing on Nutritional Value of Rice (*Oryza sativa*). **World Journal of Medical Sciences**, v. 6, n. 2, p. 68–73, 2011.

ABU-GHANNAM, N.; MCKENNA, B. The application of Peleg's equation to model water absorption during the soaking of red kidney beans (*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 32, n. 4, p. 391–401, 1997.

ADEBOWALE, A. A.; SANNI, S. A.; KARIM, O. R.; OJOAWO, J. A. Malting characteristics of Ofada rice: chemical and sensory qualities of malt from ofada rice grains. **International Food Research Journal**, v. 17, p. 83–88, 2010.

AFIFY, A. E. M. M. R.; EL-BELTAGI, H. S.; ABD EL-SALAM, S. M.; OMRAN, A. A. Biochemical changes in phenols, flavonoids, tannins, vitamin E, β -carotene and antioxidant activity during soaking of three white sorghum varieties. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v. 2, n. 3, p. 203–209, 2012.

AGARRY, S. E.; AFOLABI, A. T.; TTY, A. Modelling the Water Absorption Characteristics of Different Maize (*Zea Mays* L.) Types during Soaking. **Journal of Food Processing & Technology**, v. 05, p. 1–9, 2014.

AIRES, M. R.; BALBINOTI, T. C. V.; MACIEL, G. M.; FERNANDES, I. DE A. A.; JORGE, R. M. M.; HAMINIUK, C. W. I. Enhancing the parboilization of pantanal rice with ultrasound-assisted hydration: Mass transfer kinetics and bioactive properties. **Journal of Cereal Science**, p. 103762, 2023.

ALBINI, G.; FREIRE, F. B.; FREIRE, J. T. Barley: Effect of airflow reversal on fixed bed drying. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 134, p. 97–104, 2018.

ALVAREZ, J.; CARBONELL, V.; MARTINEZ, E.; FLOREZ, M. The use of Peleg's equation to model water absorption in triticale (x triticosecale wittmack) seeds magnetically treated before soaking. **Romanian Journal of Physics**, v. 64, p. 810, 2019.

AMATO, G. W.; ELIAS, M. C. **Parboilização do arroz**. Porto Alegre: Editora Ricardo Lenz Ziede, 2005.

AN, M. K.; AHN, J. B.; LEE, S. H.; LEE, K. G. Analysis of c-aminobutyric acid (GABA) content in germinated pigmented rice. **Journal of Food Science and Technology**, v. 42, p. 632–636, 2010.

ANDREOU, V.; SIGALA, A.; LIMNAIOS, A.; DIMOPOULOS, G.; TAOUKIS, P. Effect of pulsed electric field treatment on the kinetics of rehydration, textural properties, and the extraction of intracellular compounds of dried chickpeas. **Journal of Food Science**, v. 86, n. 6, p. 2539–2552, 2021.

ANJUM, S. I.; ULLAH, A.; KHAN, K. A.; ATTAULLAH, M.; KHAN, H.; ALI, H.; BASHIR, M. A.; TAHIR, M.; ANSARI, M. J.; GHARAMH, H. A.; ADGABA, N.; DASH, C.

K. Composition and functional properties of propolis (bee glue): A review. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 26, n. 7, p. 1695–1703, 2019.

ANTHERO, A. G. S. S.; LIMA, J. M.; CLETO, P. B.; JORGE, L. M. M. M.; JORGE, R. M. M. M. Modeling of maceration step of the oat (*Avena sativa*) malting process. **Journal of Food Process Engineering**, v. 42, n. 7, p. e13266, 2019.

AOAC. **Association of Official Analytical Chemists**. 12. ed. AOAC: Arlington, 1995. v. 2

APARICIO-GARCÍA, N.; MARTÍNEZ-VILLALUENGA, C.; FRIAS, J.; PEÑAS, E. Sprouted oat as a potential gluten-free ingredient with enhanced nutritional and bioactive properties. **Food chemistry**, v. 338, 2021.

AROUNA, N.; GABRIELE, M.; PUCCI, L. The Impact of Germination on Sorghum Nutraceutical Properties. **Foods (Basel, Switzerland)**, v. 9, n. 9, 2020.

ARRIOLA, N. A.; DOS SANTOS, G. D.; PRUDÊNCIO, E. S.; VITALI, L.; PETRUS, J. C. C.; CASTANHO AMBONI, R. D. M. Potential of nanofiltration for the concentration of bioactive compounds from watermelon juice. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 49, n. 9, p. 2052–2060, 2014.

ARUVA, S.; DUTTA, S.; MOSES, J. A.; C, A. Empirical characterization of hydration behavior of Indian paddy varieties by physicochemical characterization and kinetic studies. **Journal of Food Science**, v. 85, n. 10, p. 3303–3312, 2020.

BALBINOTI, T. C. V.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Modeling the hydration step of the rice (*Oryza sativa*) parboiling process. **Journal of Food Engineering**, v. 216, p. 81–89, 2018a.

BALBINOTI, T. C. V.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Mathematical modeling and thermodynamic properties of rice parboiling. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 5, p. e12691, 2018b.

BALBINOTI, T. C. V.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Mathematical modeling of paddy (*Oryza sativa*) hydration in different thermal conditions assisted by Raman spectroscopy. **Journal of Cereal Science**, v. 79, p. 390–398, 2018c.

BALBINOTI, T. C. V.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Intensification and monitoring by Raman spectroscopy of parboiling process. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 44, n. 7, p. e14533, 2020.

BALBINOTI, T. C. V.; STAFUSSA, A. P.; HAMINIUK, C. W. I.; MACIEL, G. M.; SASSAKI, G. L.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Addition of grape pomace in the hydration step of parboiling increases the antioxidant properties of rice. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 6, p. 2370–2380, 2020.

BALBINOTI, T. C. V.; JORGE, L. M. DE M.; HAMINIUK, C. W. I.; JORGE, R. M. M. Multiphysics simulation and characterisation of parboiling of long grain rice during

hydration. **Journal of Cereal Science**, v. 103, p. 103391, 2022.

BEHERA, G.; SUTAR, P. P. A comprehensive review of mathematical modeling of paddy parboiling and drying: Effects of modern techniques on process kinetics and rice quality. **Trends in Food Science and Technology**, v. 75, p. 206–230, 2018.

BELLO, M. O.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Water absorption and starch gelatinization in whole rice grain during soaking. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, n. 2, p. 313–318, 2007.

BELLO, M. O.; TOLABA, M. P.; SUÁREZ, C. Hydration kinetics of rice kernels under vacuum and pressure. **International Journal of Food Engineering**, v. 4, n. 4, 2008.

BELLO, M.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Factors affecting water uptake of rice grain during soaking. **LWT - Food Science and Technology**, v. 37, n. 8, p. 811–816, 2004.

BELMIRO, R. H.; TRIBST, A. A. L.; CRISTIANINI, M. Impact of high pressure processing in hydration and drying curves of common beans (*Phaseolus vulgaris* L.). **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 47, p. 279–285, 2018.

BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. Ferric reducing/antioxidant power assay: direct measure of total antioxidant activity of biological fluids and modified version for simultaneous measurement of total antioxidant power and ascorbic acid concentration. **Methods in enzymology**, v. 299, p. 15–27, 1999.

BERROU, H.; SALEH, M.; AL-ISMAIL, K. Hydration Kinetics of Nixtamalized White Bitter Lupin (*Lupinus albus* L.) Seeds. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v. 72, n. 4, p. 361–370, 2022.

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

BHATTACHARYA, S. Kinetics on colour changes in rice due to parboiling. **Journal of Food Engineering**, v. 29, n. 1, p. 99–106, 1996.

BIAN, L.; CHUNG, H.-J. Molecular structure and physicochemical properties of starch isolated from hydrothermally treated brown rice flour. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 345–352, 2016.

BILLIRIS, M. A.; SIEBENMORGEN, T. J.; MEULLENET, J.-F.; MAUROMOUSTAKOS, A. Rice degree of milling effects on hydration, texture, sensory and energy characteristics. Part 1. Cooking using excess water. **Journal of Food Engineering**, v. 113, n. 4, p. 559–568, 2012.

BLAZEK, J.; GILBERT, E. P. Application of small-angle X-ray and neutron scattering techniques to the characterisation of starch structure: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 2, p. 281–293, 2011.

BORGES, C. W. C.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Kinetic modeling and thermodynamic properties of soybean cultivar (BRS257) during hydration process. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 6, p. e12579, 2017.

BORGES, C. W. C.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Modeling and thermodynamic properties of soybean cultivar BRS257 hydration. **Journal of Food Process Engineering**, v. 42, n. 2, p. e12970, 2018.

BORSATO, V. M.; JORGE, L. M. M.; MATHIAS, A. L.; JORGE, R. M. M. Ultrasound assisted hydration improves the quality of the malt barley. **Journal of Food Process Engineering**, v. 42, n. 6, p. e13208, 2019.

BORSATO, V. M.; JORGE, L. M. M. M.; MATHIAS, A. L.; JORGE, R. M. M. M. Thermodynamic properties of barley hydration process and its thermostability. **Journal of Food Process Engineering**, v. 42, n. October, p. e12964, 2018.

BOTELHO, F. M.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; MARTINS, M. A.; BAPTESTINI, F. M. Water absorption kinetics in parboiled husk rice. **Food Science and Technology, Campinas**, v. 30, n. 3, p. 713–718, 2010.

BOTELHO, F. M.; CORRÊA, P. C.; MARTINS, M. A.; BOTELHO, S. DE C. C.; OLIVEIRA, G. H. H. DE. Effects of the mechanical damage on the water absorption process by corn kernel. **Food Science and Technology**, v. 33, n. 2, p. 282–288, 2013.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, p. 25–30, 1995.

BUGGENHOUT, J.; BRIJS, K.; CELUS, I.; DELCOUR, J. A. The breakage susceptibility of raw and parboiled rice: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 3, p. 304–315, 2013.

CÁCERES, P. J.; MARTÍNEZ-VILLALUENGA, C.; AMIGO, L.; FRIAS, J. Maximising the phytochemical content and antioxidant activity of Ecuadorian brown rice sprouts through optimal germination conditions. **Food Chemistry**, v. 152, p. 407–414, 2014.

CÁCERES, P. J.; PEÑAS, E.; MARTINEZ-VILLALUENGA, C.; AMIGO, L.; FRIAS, J. Enhancement of biologically active compounds in germinated brown rice and the effect of sun-drying. **Journal of Cereal Science**, v. 73, p. 1–9, 2017.

CARNEY, J. A. 'With grains in her hair': rice in colonial Brazil. **Slavery & Abolition**, v. 25, n. 1, p. 1–27, 2004.

CARVALHO, G. R. DE; POLACHINI, T. C.; DARROS-BARBOSA, R.; BON, J.; TELIS-ROMERO, J. Effect of intermittent high-intensity sonication and temperature on barley steeping for malt production. **Journal of Cereal Science**, v. 82, p. 138–145, 2018.

CARVALHO, V. S.; DE OLIVEIRA, L. C.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Periodic operation as an alternative to intensify the hydration process of common beans (*Phaseolus vulgaris*). **Journal of Food Process Engineering**, v. 45, n. 9, p. e14114, 2022.

CASTANHA, N.; MIANO, A. C.; SABADOTI, V. D.; AUGUSTO, P. E. D. Irradiation of mung beans (*Vigna radiata*): A prospective study correlating the properties of starch and grains. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 460–470, 2019.

CAUICH-KUMUL, R.; SEGURA CAMPOS, M. R. Bee Propolis: Properties, Chemical Composition, Applications, and Potential Health Effects. **Bioactive Compounds: Health Benefits and Potential Applications**, p. 227–243, 2019.

CHACÓN ALVAREZ, D.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. The impact of periodic operation on barley hydration. **Journal of Food Process Engineering**, v. 43, n. 2, p. 1–11, 2019.

CHAROENTHAIKIJ, P.; JANGCHUD, K.; JANGCHUD, A.; PRINYAWIWATKUL, W.; TUNGTRAKUL, P. Germination conditions affect selected quality of composite wheat-germinated brown rice flour and bread formulations. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 6, p. 312–318, 2010.

CHEEVITSOPON, E.; NOOMHORM, A. Kinetics of hydration and dimensional changes of brown rice. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 35, n. 6, p. 840–849, 2011.

CHEN, H. H.; CHANG, H. C.; CHEN, Y. K.; HUNG, C. L.; LIN, S. Y.; CHEN, Y. S. An improved process for high nutrition of germinated brown rice production: Low-pressure plasma. **Food Chemistry**, v. 191, p. 120–127, 2016.

CHEN, H.; SIEBENMORGEN, T. J.; GRIFFIN, K. Quality characteristics of long-grain rice milled in two commercial systems. **Cereal Chemistry**, v. 75, n. 4, p. 560–565, 1998.

CHINMA, C. E.; ANUONYE, J. C.; SIMON, O. C.; OHIARE, R. O.; DANBABA, N. Effect of germination on the physicochemical and antioxidant characteristics of rice flour from three rice varieties from Nigeria. **Preventive Nutrition and Food Science**, v. 25, n. 3, p. 293–300, 2020.

CHO, D. H.; LIM, S. T. Germinated brown rice and its bio-functional compounds. **Food Chemistry**, v. 196, p. 259–271, 2016.

CHOE, H.; SUNG, J.; LEE, J.; KIM, Y. Effects of calcium chloride treatment on bioactive compound accumulation and antioxidant capacity in germinated brown rice. **Journal of Cereal Science**, v. 101, p. 103294, 2021.

CHOI, H. D.; KIM, Y. S.; CHOI, I. U.; PARK, Y. G.; PARK, Y. D. Hypotensive effect of germinated brown rice on spontaneously hypertensive rats. **Journal of Food Science and Technology**, v. 38, p. 448–451, 2006.

CHUNGCHAROEN, T.; PRACHAYAWARAKORN, S.; TUNGTRAKUL, P.; SOPONRONNARIT, S. Effects of germination time and drying temperature on drying characteristics and quality of germinated paddy. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 707–716, 2015.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira - Safra 2023/24, Primeiro levantamento | Outubro 2023. v. 1, p. 1–118, 2023.

COUTINHO, M. R.; OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. DE M. Modelagem e validação da hidratação de grãos de soja. **Food Science and Technology**, v. 25, n. 3, p. 603–610, 2005.

COUTINHO, M. R.; CONCEIÇÃO, W. A. DOS S.; PARAÍSO, P. R.; ANDRADE, C. M. G.; OMOTO, E. S.; JORGE, R. M. M.; MACIEL FILHO, R.; JORGE, L. M. DE M. Application of the Hsu model to soybean grain hydration. **Food Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 19–29, 2010.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2^o ed. Oxford: Clarendon Press, 1975.

DE OLIVEIRA, L. C.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Intensification of the triticale (\times triticosecale Wittmac) hydration process using periodic operation. **Journal of Food Process Engineering**, v. 43, n. 7, p. 1–9, 2020.

DE OLIVEIRA, L. C.; BALBINOTI, T. C. V.; ALVAREZ, D. C.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Modeling and thermodynamic analysis of the hydration and germination of triticale seeds. **Journal of Cereal Science**, v. 113, p. 103756, 2023.

DEFENDI, R. O.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. DE M. The air temperature modulation impact on the drying of soybeans in a fixed bed. **Drying Technology**, v. 34, n. 5, p. 516–529, 2016.

DEFENDI, R. O.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. DE M. Optimization study of soybean intermittent drying in fixed-bed drying technology. **Drying Technology**, v. 35, n. 1, p. 125–137, 2017.

DEMIRHAN, E.; ÖZBEK, B. Modeling of the water uptake process for cowpea seeds (*Vigna unguiculata* L.) under common treatment and microwave treatment. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 37, n. 1, p. 1–10, 2015.

DEMONT, M.; ZOSSOU, E.; RUTSAERT, P.; NDOUR, M.; VAN MELE, P.; VERBEKE, W. Consumer valuation of improved rice parboiling technologies in Benin. **Food Quality and Preference**, v. 23, n. 1, p. 63–70, 2012.

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

42, n. 3, p. 334–343, 2005.

DEVKOTA, L.; HE, L.; BITTENCOURT, C.; MIDGLEY, J.; HARITOS, V. S. Thermal and pulsed electric field (PEF) assisted hydration of common beans. **LWT**, v. 158, p. 113163, 2022.

DIBAGAR, N.; KOWALSKI, S. J.; CHAYJAN, R. A. Water absorption of black chickpea using a finite difference method. **Chemical and Process Engineering**, n. 3, p. 327–341, 2019.

DING, J.; ULANOV, A. V.; DONG, M.; YANG, T.; NEMZER, B. V.; XIONG, S.; ZHAO, S.; FENG, H. Enhancement of gamma-aminobutyric acid (GABA) and other health-related metabolites in germinated red rice (*Oryza sativa* L.) by ultrasonication. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 791–797, 2018a.

DING, J.; HOU, G. G.; DONG, M.; XIONG, S.; ZHAO, S.; FENG, H. Physicochemical properties of germinated dehulled rice flour and energy requirement in germination as affected by ultrasound treatment. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 41, p. 484–491, 2018b.

DO NASCIMENTO, L. Á.; ABHILASHA, A.; SINGH, J.; ELIAS, M. C.; COLUSSI, R. Rice Germination and Its Impact on Technological and Nutritional Properties: A Review. **Rice Science**, v. 29, n. 3, p. 201–215, 2022.

DORS, G. C.; PINTO, R. H.; BADIALE-FURLONG, E. Influência das condições de parboilização na composição química do arroz Influence of the conditions of the parboiling process in the chemical composition of rice. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 219–224, 2009.

DUTTA, H.; MAHANTA, C. L. Effect of hydrothermal treatment varying in time and pressure on the properties of parboiled rices with different amylose content. **Food Research International**, v. 49, n. 2, p. 655–663, 2012.

DUTTA, H.; MAHANTA, C. L. Traditional Parboiled Rice-Based Products Revisited: Current Status and Future Research Challenges. **Rice Science**, v. 21, n. 4, p. 187–200, 2014.

EJEBE, C.; KWOFIE, E. M.; NGADI, M. Hydration Characteristics of Selected Varieties of Paddy Rice from Nigeria. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 09, n. 01, p. 65–75, 2019.

ELBERT, G.; TOLABA, M. P.; SUÁREZ, C. Model application: Hydration and gelatinization during rice parboiling. **Drying Technology**, v. 19, p. 571–581, 2001.

FALCÃO, S. I.; FREIRE, C.; VILAS-BOAS, M. A proposal for physicochemical standards and antioxidant activity of Portuguese propolis. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, n. 11, p. 1729–1741, 2013.

FAN, D.; MA, W.; WANG, L.; HUANG, J.; ZHAO, J.; ZHANG, H.; CHEN, W. Determination of structural changes in microwaved rice starch using Fourier transform

infrared and Raman spectroscopy. **Starch - Stärke**, v. 64, n. 8, p. 598–606, 2012.

FRACASSO, A. F.; PERUSSELLO, C. A.; HAMINIUK, C. W. I.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Hydration kinetics of soybeans: Transgenic and conventional cultivars. **Journal of Cereal Science**, v. 60, n. 3, p. 584–588, 2014.

FRACASSO, A. F.; FRIZON, C. N. T.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Hydration kinetics of transgenic soybeans. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 37, n. 1, 2015.

FRANCO JUNIOR, H. C.; MORAIS, R. A.; SILVA, W. G. DA; OLIVEIRA, M. O. S.; MARTINS, G. A. DE S. Mathematical modeling for determination of the maximum mass transfer capacity of cowpea beans. **Engenharia Agrícola**, v. 40, n. 2, p. 201–206, 2020.

FULLER, D. Q.; SATO, Y.-I.; CASTILLO, C.; QIN, L.; WEISSKOPF, A. R.; KINGWELL-BANHAM, E. J.; SONG, J.; AHN, S.-M.; VAN ETEN, J. Consilience of genetics and archaeobotany in the entangled history of rice. **Archaeological and Anthropological Sciences**, v. 2, n. 2, p. 115–131, 2010.

GARGIULO, L.; SORRENTINO, G.; MELE, G. 3D imaging of bean seeds: Correlations between hilum region structures and hydration kinetics. **Food Research International**, v. 134, p. 109211, 2020.

GHAFOOR, M.; MISRA, N. N.; MAHADEVAN, K.; TIWARI, B. K. Ultrasound assisted hydration of navy beans (*Phaseolus vulgaris*). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 1, p. 409–414, 2014.

GHASEMI, A.; SADEGHI, M.; MIREEI, S. A. Multi-stage intermittent drying of rough rice in terms of tempering and stress cracking indices and moisture gradients interpretation. **Drying Technology**, v. 36, n. 1, p. 109–117, 2018.

GONG, E. S.; LUO, S. J.; LI, T.; LIU, C. M.; ZHANG, G. W.; CHEN, J.; ZENG, Z. C.; LIU, R. H. Phytochemical profiles and antioxidant activity of brown rice varieties. **Food Chemistry**, v. 227, p. 432–443, 2017.

GOWEN, A.; ABU-GHANNAM, N.; FRIAS, J.; OLIVEIRA, J. Modelling the water absorption process in chickpeas (*Cicer arietinum* L.)-The effect of blanching pre-treatment on water intake and texture kinetics. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, 2007.

GRAHAM-ACQUAAH, S.; MANFUL, J. T.; NDINDENG, S. A.; TCHATCHA, D. A. Effects of Soaking and Steaming Regimes on the Quality of Artisanal Parboiled Rice. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, n. 6, p. 2286–2296, 2015.

GUIMARÃES, B.; POLACHINI, T. C.; AUGUSTO, P. E. D.; TELIS-ROMERO, J. Ultrasound-assisted hydration of wheat grains at different temperatures and power applied: Effect on acoustic field, water absorption and germination. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 155, p. 108045, 2020.

GUNATHILAKE CHAMPATHI, D. M. C. Application of two temperature hot water soaking for improving of paddy parboiling process. **Agricultural Engineering International: CIGR Journal**, p. 164–168, 2018.

GÜNGÖREN, A.; PATIR, B.; ÖZPOLAT, E. The effect of propolis application on quality properties of vacuum-packed hot smoked rainbow trout (*Oncorhynchus Mykiss*, Walbaum 1792) fillets during cold storage. **LWT**, v. 184, p. 115084, 2023.

HALADJIAN, N.; FAYAD, R.; TOUFEILI, I.; SHADAREVIAN, S.; SIDAHMED, M.; BAYDOUN, E. pH, temperature and hydration kinetics of faba beans (*Vicia faba* L.). **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 27, n. 1, p. 9–20, 2003.

HE, L.; YANG, Y.; REN, L.; BIAN, X.; LIU, X.; CHEN, F.; TAN, B.; FU, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, N. Effects of germination time on the structural, physicochemical and functional properties of brown rice. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 57, n. 4, p. 1902–1910, 2021.

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.

HELBIG, E.; ROMANO, C. M.; RUTZ, D. na Formação e Estabilidade do Amido Resistente em Arroz The Effect of Amylose and Parboiling on the Formation of Resistant Starch in Rice. p. 296–301, 2008.

HETTIARACHCHY, N. S.; GNANASAMBANDAM, R.; LEE, M. H. Calcium fortification of rice: Distribution and retention. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 1, p. 195–197, 1996.

HOTZ, C.; KABIR, K. A.; DIPTI, S. S.; ARSENAULT, J. E.; BIPUL, M. Rice fortification with zinc during parboiling may improve the adequacy of zinc intakes in Bangladesh. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 2, p. 379–385, 2015.

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

HU, Z.; SHAO, Y.; LU, L.; FANG, C.; HU, X.; ZHU, Z. Effect of germination and parboiling treatment on distribution of water molecular, physicochemical profiles and microstructure of rice. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 13, n. 3, p. 1898–1906, 2019.

HUANG, S.-H.; NG, L.-T. Quantification of tocopherols, tocotrienols, and γ -oryzanol contents and their distribution in some commercial rice varieties in Taiwan. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 20, p. 11150–9, 2011.

HUNG, P. VAN. Phenolic Compounds of Cereals and Their Antioxidant

Capacity. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 56, n. 1, p. 25–35, 2016.

IBARZ, A.; GONZÁLEZ, C.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Kinetic models for water adsorption and cooking time in chickpea soaked and treated by high pressure. **Journal of Food Engineering**, v. 63, n. 4, p. 467–472, 2004.

IGATHINATHANE, C.; CHATTOPADHYAY, P. K.; PORDESIMO, L. O. Combination soaking procedure for rough rice parboiling. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 48, p. 665–671, 2005.

IGOUMENIDIS, P. E.; IOSIFIDIS, S. V.; LOPEZ-QUIROGA, E.; BAKALIS, S.; KARATHANOS, V. T. Absorption of Phenolic Acids in Rice Kernels after Boiling in Spearmint Aqueous Extracts of Different Concentrations. A Diffusion Study. **Journal of Food Science**, v. 84, n. 10, p. 2859–2867, 2019.

IRIGOITI, Y.; NAVARRO, A.; YAMUL, D.; LIBONATTI, C.; TABERA, A.; BASUALDO, M. The use of propolis as a functional food ingredient: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 115, p. 297–306, 2021.

ISA, J.; OYERINDE, A. S.; JIMOH, K. A.; JEGEDE, A. O. Modelling of Hydration Characteristics of Five Varieties of Cowpea Grains. **Asian Food Science Journal**, p. 1–16, 2019.

ISLAM, R.; ROY, P.; SHIMIZU, N.; KIMURA, T. Effect of Processing Conditions on Physical Properties of Parboiled Rice. v. 8, n. 2, p. 106–112, 2002.

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

JIDEANI, V. A.; MPOTOKWANA, S. M. Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 2, p. 182–188, 2009.

JOHNNY, S.; RAZAVI, S. M. A.; KHODAEI, D. Hydration kinetics and physical properties of split chickpea as affected by soaking temperature and time. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 12, 2015.

JULIANO, B. O.; TUAÑO, A. P. P. Cap 2: Gross structure and composition of the rice grain. In: **Rice Chemistry and Technology**. 4. ed. Elsevier: Woodhead Publishing and AACC International, 2018. p. 31–53.

KALITA, D.; JAIN, S.; SRIVASTAVA, B.; GOUD, V. V. Sono-hydro priming process (ultrasound modulated hydration): Modelling hydration kinetic during paddy germination. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 70, p. 105321, 2021.

KALITA, D.; SARMA, B.; SRIVASTAVA, B. Influence of germination conditions on malting potential of low and normal amylose paddy and changes in enzymatic activity and physico chemical properties. **Food Chemistry**, v. 220, p. 67–75, 2017.

KAM, K.; ARCOT, J.; ADESINA, A. A. Folic acid fortification of parboiled rice: Multifactorial analysis and kinetic investigation. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 1, p. 238–243, 2012.

KAM, K.; ARCOT, J.; WARD, R. Fortification of rice with folic acid using parboiling technique: Effect of parboiling conditions on nutrient uptake and physical characteristics of milled rice. **Journal of Cereal Science**, v. 56, n. 3, p. 587–594, 2012.

KAM, K.; MURRAY, J. M.; ARCOT, J.; WARD, R. Fortification of parboiled rice with folic acid: Consumer acceptance and sensory evaluation. **Food Research International**, v. 49, n. 1, p. 354–363, 2012.

KAPTSO, K. G.; NJINTANG, Y. N.; KOMNEK, A. E.; HOUNHOUIGAN, J.; SCHER, J.; MBOFUNG, C. M. F. Physical properties and rehydration kinetics of two varieties of cowpea (*Vigna unguiculata*) and bambara groundnuts (*Voandzeia subterranea*) seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 1, p. 91–99, 2008.

KASHANINEJAD, M.; DEHGHANI, A. A.; KASHIRI, M. Modeling of wheat soaking using two artificial neural networks (MLP and RBF). **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 4, p. 602–607, 2009.

KASHANINEZHAD, M.; KASHIRI, M. Hydration kinetics and changes in some physical properties of wheat kernels. **Iranian Food Science & Technology Research Journal**, v. 3, n. 2, p. 47–60, 2008.

KASHIRI, M.; KASHANINEJAD, M.; AGHAJANI, N. Modeling water absorption of sorghum during soaking. **Latin American Applied Research**, v. 40, n. 4, p. 383–388, 2010.

KAUKOVIRTA-NORJA, A.; WIEHELMSON, A.; POUTANEN, K. Germination: a means to improve the functionality of oat. **Agricultural and Food Science**, v. 13, n. 1–2, p. 100–112, 2004.

KAUR, M.; ASTHIR, B.; MAHAJAN, G. Variation in Antioxidants, Bioactive Compounds and Antioxidant Capacity in Germinated and Ungerminated Grains of Ten Rice Cultivars. **Rice Science**, v. 24, n. 6, p. 349–359, 2017.

KENNEDY, G.; BURLINGAME, B.; NGUYEN, N. Nutrient impact assessment of rice in major rice-consuming countries. **International Rice Commission Newsletter**, v. 51, p. 33–42, 2002.

KHAN, M. I. H.; JOARDDER, M. U. H. H.; KUMAR, C.; KARIM, M. A. Multiphase porous media modelling: A novel approach to predicting food processing performance. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 58, n. 4, p. 528–546, 2017.

KHAZAEI, J.; MOHAMMADI, N. Effect of temperature on hydration kinetics of sesame seeds (*Sesamum indicum* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 4, p. 542–552, 2009.

KHOSRAVI, A.; RAZAVI, S. H. The role of bioconversion processes to enhance

polyphenol bioaccessibility in rice bioaccessibility of polyphenols in rice. **Food Bioscience**, v. 35, p. 100605, 2020.

KHUNTIA, A.; PANDA, B. K.; SHRIVASTAVA, S. L. Effect of pulsating microwave treatment on wheat parboiling: Comparative assessment and structural characterization. **Food Chemistry**, v. 367, p. 130694, 2022.

KIM, M. Y.; LEE, S. H.; JANG, G. Y.; LI, M.; LEE, Y. R.; LEE, J.; JEONG, H. S. Changes of phenolic-acids and vitamin E profiles on germinated rough rice (*Oryza sativa* L.) treated by high hydrostatic pressure. **Food Chemistry**, v. 217, p. 106–111, 2017.

KOMATSUZAKI, N.; TSUKAHARA, K.; TOYOSHIMA, H.; SUZUKI, T.; SHIMIZU, N.; KIMURA, T. Effect of soaking and gaseous treatment on GABA content in germinated brown rice. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 556–560, 2007.

KOVACH, M. J.; SWEENEY, M. T.; MCCOUCH, S. R. New insights into the history of rice domestication. **Trends in Genetics**, v. 23, n. 11, p. 578–587, 2007.

KRIS-ETHERTON, P. M.; HECKER, K. D.; BONANOME, A.; COVAL, S. M.; BINKOSKI, A. E.; HILPERT, K. F.; GRIEL, A. E.; ETHERTON, T. D. Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. **The American Journal of Medicine**, v. 113, n. 9, p. 71–88, 2002.

KUMAR, C.; KARIM, M. A.; JOARDDER, M. U. H. Intermittent drying of food products: A critical review. **Journal of Food Engineering**, v. 121, n. 1, p. 48–57, 2014.

KUMAR, M. M.; PRASAD, K.; CHANDRA, T. S.; DEBNATH, S. Evaluation of physical properties and hydration kinetics of red lentil (*Lens culinaris*) at different processed levels and soaking temperatures. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 17, n. 3, p. 330–338, 2018.

KUMAR, S.; PRASAD, K. Effect of parboiling and puffing processes on the physicochemical, functional, optical, pasting, thermal, textural and structural properties of selected Indica rice. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 12, n. 3, p. 1707–1722, 2018.

KUMAR, Y.; SINGH, L.; SHARANAGAT, V. S.; TARAFDAR, A. Artificial neural network (ANNs) and mathematical modelling of hydration of green chickpea. **Information Processing in Agriculture**, v. 8, n. 1, p. 75–86, 2021.

KWOFIE, E. M.; MBA, O. I.; NGADI, M. Hydrodynamic Modelling, Thermodynamic and Textural Variations during Common Beans Soaking. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 09, n. 1, p. 27–43, 2019.

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.

LAMBERTS, L.; DELCOUR, J. A. Carotenoids in Raw and Parboiled Brown and

Milled Rice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 11914–11919, 2008.

LARSEN, H. N.; RASMUSSEN, O. W.; RASMUSSEN, P. H.; ALSTRUP, K. K.; BISWAS, S. K.; TETENS, I.; THILSTED, S. H. Glycaemic index of parboiled rice depends on the severity of processing: study in type 2 diabetic subjects. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 54, p. 380–385, 2000.

LEE, Y. R.; KIM, J. Y.; WOO, K. S.; HWANG, I. G.; KIM, K. H.; KIM, K. J.; JEONG, H. S. Changes in the chemical and functional components of Korean rough rice before and after germination. **Food Science and Biotechnology**, v. 16, p. 1006–1010, 2007a.

LEE, Y. R.; KIM, C. E.; KANG, M. Y.; NAM, S. H. Cholesterol-lowering and antioxidant status-improving efficacy of germinated giant embryonic rice (*Oryza sativa* L.) in high cholesterol-fed rats. **Annals of Nutrition & Metabolism**, v. 51, p. 519–526, 2007b.

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

LI, C.; JEONG, D.; LEE, J. H.; CHUNG, H.-J. Influence of germination on physicochemical properties of flours from brown rice, oat, sorghum, and millet. **Food Science and Biotechnology**, v. 29, n. 9, p. 1223, 2020.

LI, C.; OH, S. G.; LEE, D. H.; BAIK, H. W.; CHUNG, H. J. Effect of germination on the structures and physicochemical properties of starches from brown rice, oat, sorghum, and millet. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 931–939, 2017.

LI, H.; YAN, S.; YANG, L.; XU, M.; JI, J.; MAO, H.; SONG, Y.; WANG, J.; SUN, B. Starch gelatinization in the surface layer of rice grains is crucial in reducing the stickiness of parboiled rice. **Food Chemistry**, v. 341, p. 128202, 2021.

LI, M. JIA; SHAN, L.; TONG, L. T.; FAN, B.; LIU, L. YA; SUN, R. QI; HUANG, Y. T.; WANG, F. ZHONG; WANG, L. LI. Effect of pearling on composition, microstructure, water migration and cooking quality of highland barley (*Hordeum vulgare* var. *Coeleste* Linnaeus). **Food Chemistry**, v. 395, p. 133581, 2022a.

LI, S.; LUO, Z.; GUAN, X.; HUANG, K.; LI, Q.; ZHU, F.; LIU, J. Effect of ultrasonic treatment on the hydration and physicochemical properties of brewing rice. **Journal of Cereal Science**, v. 87, p. 78–84, 2019.

LI, Z.; ZHAO, X.; ZHANG, X.; LIU, H. The Effects of Processing on Bioactive Compounds and Biological Activities of Sorghum Grains. **Molecules**, v. 27, n. 10, p. 3246, 2022b.

LIN, Y.-T.; PAO, C.-C.; WU, S.-T.; CHANG, C.-Y. Effect of Different Germination Conditions on Antioxidative Properties and Bioactive Compounds of Germinated

Brown Rice. **BioMed Research International**, v. 2015, 2015.

LLOYD, B. J.; SIEBENMORGEN, T. J.; BEERS, K. W. Effects of Commercial Processing on Antioxidants in Rice Bran. **Cereal Chemistry**, v. 77, n. 5, p. 551–555, 2000.

LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations part I: Fruit, vegetable and meat products. **LWT - Food Science and Technology**, v. 18, n. 2, p. 111–117, 1985.

LÓPEZ, L. R. L.; ULLOA, J. A.; ULLOA, P. R.; RAMÍREZ, J. C. R.; CARRILLO, Y. S.; RAMOS, A. Q. Modelling of hydration of bean (*phaseolus vulgaris* L.): Effect of the low-frequency ultrasound. **Italian Journal of Food Science**, v. 29, n. 2, p. 288–301, 2017.

LU, Z. H.; ZHANG, Y.; LI, L. T.; CURTIS, R. B.; KONG, X. L.; FULCHER, R. G.; CAO, W. Inhibition of microbial growth and enrichment of gamma-aminobutyric acid during germination of brown rice by electrolyzed oxidizing water. **Journal of Food Protection**, v. 73, p. 483–487, 2010.

LUMEN, B. O. DE; CHOW, H. Nutritional Quality of Rice Endosperm. **Rice**, p. 782–814, 1991.

MARQUES, B. C.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Hydration kinetics, physicochemical composition, and textural changes of transgenic corn kernels of flint, semi-flint, and dent varieties. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 34, n. 1, p. 88–93, 2014.

MARQUES, B. C.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Chemical properties and water absorption kinetics of transgenic corn grain (2B587 Hx) and its conventional isolate (2B587). **Journal of Cereal Science**, v. 71, p. 93–98, 2016.

MARTINS, G. M. V.; DE SOUSA, S.; DUARTE, M. E. M.; CAVALCANTI-MATA, M. E. R. M.; LISBOA OLIVEIRA, H. M. Modeling the combinatory effects of parboiling and cooking on red paddy rice (*Oryza sativa* L.) properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 147, p. 111607, 2021.

MARTINS, G. M. V.; PEREIRA, V. DE S.; MARTINS, B. L. R.; SOUSA, S. DE; DUARTE, M. E. M.; MATA, M. E. R. M. C.; OLIVEIRA, H. M. L. Study of the Red Rice Parboilization Process. **Journal of Agricultural Studies**, v. 8, n. 2, p. 531–560, 2020.

MASKAN, M. Effect of maturation and processing on water uptake characteristics of wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 47, n. 1, p. 51–57, 2001.

MASKAN, M. Effect of processing on hydration kinetics of three wheat products of the same variety. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 4, p. 337–341, 2002.

MATTIODA, F.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Mathematical modeling of wheat hydration: Process and starch properties. **Journal of Food Process Engineering**, p. 1–8, 2018a.

MATTIODA, F.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Evaluation of water diffusivity in wheat hydration (*Triticum* spp): Isothermal and periodic operation. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 4, 2018b.

MATTIODA, F.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Wheat Hydration Process Intensification By Periodic Operation. **Journal of Food Engineering**, v. 246, p. 153–159, 2019.

MBA, O. I.; KWOFIE, E. M.; NGADI, M. Kinetic modelling of polyphenol degradation during common beans soaking and cooking. **Heliyon**, v. 5, n. 5, p. e01613, 2019.

MERCIER, S.; VILLENEUVE, S.; MONDOR, M.; MORESOLI, C.; MARCOS, B. Modeling of the water absorption during the steeping of yellow peas. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 20–28, 2015.

MAH, M. A. K.; HAQUE, A.; DOUGLASS, M. P.; CLARKE, B. Parboiling of rice. Part II: Effect of hot soaking time on the degree of starch gelatinization. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 37, n. 5, p. 539–545, 2002.

MIANO, A. C.; FORTI, V. A.; ABUD, H. F.; GOMES-JUNIOR, F. G.; CICERO, S. M.; AUGUSTO, P. E. D. Effect of ultrasound technology on barley seed germination and vigour. **Seed Science and Technology**, v. 43, n. 2, p. 297–302, 2015.

MIANO, A. C.; AUGUSTO, P. E. D. From the sigmoidal to the downward concave shape behavior during the hydration of grains: Effect of the initial moisture content on Adzuki beans (*Vigna angularis*). **Food and Bioproducts Processing**, v. 96, p. 43–51, 2015.

MIANO, A. C.; PEREIRA, J. D. C.; CASTANHA, N.; JÚNIOR, M. D. D. M.; AUGUSTO, P. E. D. Enhancing mung bean hydration using the ultrasound technology: Description of mechanisms and impact on its germination and main components. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 1–14, 2016.

MIANO, A. C.; AUGUSTO, P. E. D. The Hydration of Grains: A Critical Review from Description of Phenomena to Process Improvements. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 17, n. 2, p. 352–370, 2018a.

MIANO, A. C.; SABADOTI, V. D.; PEREIRA, J. DA C.; AUGUSTO, P. E. D. Hydration kinetics of cereal and pulses: New data and hypothesis evaluation. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 1, p. e12617, 2018.

MIANO, A. C.; AUGUSTO, P. E. D. The ultrasound assisted hydration as an opportunity to incorporate nutrients into grains. **Food Research International**, v. 106, p. 928–935, 2018b.

MIANO, A. C.; IBARZ, A.; AUGUSTO, P. E. D. Mechanisms for improving mass transfer in food with ultrasound technology: Describing the phenomena in two model cases. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 413–419, 2016.

MIANO, A. C.; IBARZ, A.; AUGUSTO, P. E. D. Ultrasound technology enhances the hydration of corn kernels without affecting their starch properties. **Journal of Food Engineering**, v. 197, p. 34–43, 2017.

MIANO, A. C.; ROJAS, M. L. Engineering strategies for food fortification. **Current Opinion in Food Science**, v. 51, p. 101033, 2023.

MIANO, A. C.; ROJAS, M. L.; AUGUSTO, P. E. D. Using ultrasound for improving hydration and debittering of Andean lupin grains. **Journal of Food Process Engineering**, v. 42, n. 6, p. e13170, 2019.

MIANO, A. C.; SABADOTI, V. D.; AUGUSTO, P. E. D. Enhancing the hydration process of common beans by ultrasound and high temperatures: Impact on cooking and thermodynamic properties. **Journal of Food Engineering**, v. 225, p. 53–61, 2018.

MIANO, A. C.; SABADOTI, V. D.; AUGUSTO, P. E. D. Combining Ionizing Irradiation and Ultrasound Technologies: Effect on Beans Hydration and Germination. **Journal of Food Science**, v. 84, n. 11, p. 3179–3185, 2019.

MIN, B.; MCCLUNG, A.; CHEN, M. Effects of hydrothermal processes on antioxidants in brown , purple and red bran whole grain rice (*Oryza sativa* L.). **Food Chemistry**, v. 159, p. 106–115, 2014.

MIR, S. A.; BOSCO, S. J. D.; SHAH, M. A.; MIR, M. M. Effect of puffing on physical and antioxidant properties of brown rice. **Food Chemistry**, v. 191, p. 139–146, 2016.

MIRANDA, L. B.; DE MOURA, B. A.; DE SOUZA MARTINS, G. A.; COELHO, A. F. S.; DA SILVA, W. G. Statistical modelling of the soaking kinetics of corn and soybean cultivars. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 41, n. 1, p. e41803, 2019.

MIURA, D.; ITO, Y.; MIZUKUCHI, A.; KISE, M.; AOTO, H.; YAGASAKI, K. Hypocholesterolemic action of pre-germinated brown rice in hepatomabearing rats. **Life Science**, v. 79, p. 259–264, 2006.

MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 4, p. 513–518, 2005.

MONKS, J. L. F.; VANIER, N. L.; CASARIL, J.; BERTO, R. M.; DE OLIVEIRA, M.; GOMES, C. B.; DE CARVALHO, M. P.; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Effects of milling on proximate composition, folic acid, fatty acids and technological properties of rice. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 30, n. 2, p. 73–79, 2013.

MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Kinetic , thermodynamic properties , and optimization of barley hydration. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 33, n. 4, p. 690–698, 2013.

MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Effect of time and temperature on the hydration process of barley grains. **Heat and Mass**

Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung, v. 51, n. 3, p. 363–372, 2015.

MOONGNGARM, A.; KHOMPHIPHATKUL, E. Germination Time Dependence of Bioactive Compounds and Antioxidant Activity in Germinated Rough Rice (*Oryza sativa* L.). **American Journal of Applied Sciences**, v. 8, n. 1, p. 15–25, 2011.

MOONGNGARM, A.; SAETUNG, N. Comparison of chemical compositions and bioactive compounds of germinated rough rice and brown rice. **Food Chemistry**, v. 122, n. 3, p. 782–788, 2010.

MÜLLER, C. P.; HOFFMANN, J. F.; FERREIRA, C. D.; DIEHL, G. W.; ROSSI, R. C.; ZIEGLER, V. Effect of germination on nutritional and bioactive properties of red rice grains and its application in cupcake production. **International Journal of Gastronomy and Food Science**, v. 25, p. 100379, 2021.

MUNARKO, H.; SITANGGANG, A. B.; KUSNANDAR, F.; BUDIJANTO, S. Germination of five Indonesian brown rice: evaluation of antioxidant, bioactive compounds, fatty acids and pasting properties. **Food Science and Technology**, v. 42, 2021.

MUNSON-MCGEE, S. H. Moisture profiles during intermittent soaking of an oblate spheroid. **Journal of Food Engineering**, v. 125, n. 1, p. 77–83, 2014.

NACIMENTO, K. M.; BALBINOTI, T. C. V.; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Microstructure of rice (*Oryza sativa* L.) and kinetics in hydrothermal process. **Journal of Food Process Engineering**, p. e14131, 2022.

NAVIGLIO, D.; FORMATO, A.; PUCILLO, G. P.; GALLO, M. A cyclically pressurised soaking process for the hydration and aromatisation of cannellini beans. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 3, p. 765–774, 2013.

NGUYEN, N. T. LE; NGUYEN, B. D. T.; DAI, T. T. X.; CO, S. H.; DO, T. T.; THI, A. N. T.; OLADAPO, I. J.; CONG, H. N. Influence of germinated brown rice-based flour modified by MAse on type 2 diabetic mice and HepG2 cell cytotoxic capacity. **Food Science & Nutrition**, v. 9, n. 2, p. 781–793, 2021.

NICOLIN, D. J.; MARQUES, B. C.; BALBINOTI, T. C. V.; JORGE, R. M. M.; JORGE, L. M. DE M. Modeling rice and corn hydration kinetic by Nicolin-Jorge model. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 6, p. e12588, 2017.

NIKOLIĆ, D.; SEIDEL, C.; FELISCHAK, M.; MILIČIĆ, T.; KIENLE, A.; SEIDEL-MORGENSTERN, A.; PETKOVSKA, M. Forced periodic operations of a chemical reactor for methanol synthesis – The search for the best scenario based on Nonlinear Frequency Response Method. Part I Single input modulations. **Chemical Engineering Science**, v. 248, p. 117134, 2022.

OH, S. H.; CHOI, W. G. Production of the quality germinated brown rice containing high c-aminobutyric acid by chitosan application. **Biotechnology and Bioengineering Journal**, v. 15, p. 615–620, 2000.

OHTSUBO, K.; SUZUKI, K.; YASUI, Y.; KASUMI, T. Bio-functional components in the processed pre-germinated brown rice by a twin-screw extruder. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, n. 4, p. 303–316, 2005.

OLADELE, S. O.; OSUNDAHUNSI, O. F.; AGBETOYE, L. A. S.; AUGUSTO, P. E. D. Hydration kinetics of Carioca beans at different pHs. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 8, p. e12908, 2018.

OLADELE, S. O.; AGBETOYE, L. A. S.; OSUNDAHUNSI, O. F.; AUGUSTO, P. E. D. Oat hydration kinetics at different temperatures: Evaluation, model, and validation. **Journal of Food Process Engineering**, v. 42, n. 6, p. e13159, 2019.

OLI, P.; WARD, R.; ADHIKARI, B.; TORLEY, P. Parboiled rice: Understanding from a materials science approach. **Journal of Food Engineering**, v. 124, p. 173–183, 2014.

OLI, P.; WARD, R.; ADHIKARI, B.; TORLEY, P. Colour change in rice during hydration: Effect of hull and bran layers. **Journal of Food Engineering**, v. 173, p. 49–58, 2016.

OLIVEIRA, A. L.; COLNAGHI, B. G.; SILVA, E. Z. DA; GOUVÊA, I. R.; VIEIRA, R. L.; AUGUSTO, P. E. D. Modelling the effect of temperature on the hydration kinetic of adzuki beans (*Vigna angularis*). **Journal of Food Engineering**, v. 118, n. 4, p. 417–420, 2013.

OLIVEIRA, M. E. A. S.; COIMBRA, P. P. S.; GALDEANO, M. C.; CARVALHO, C. W. P.; TAKEITI, C. Y. How does germinated rice impact starch structure, products and nutritional evidences? – A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 122, p. 13–23, 2022.

OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, R. M. M.; COUTINHO, M. R.; PARAISO, P. R.; JORGE, L. M. DE M. Mathematical modeling and analysis of pea grains hydration. **Ciencia E Tecnologia De Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 12–18, 2009.

OROIAN, M. The temperature hydration kinetics of *Lens culinaris*. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 16, n. 3, p. 250–256, 2017.

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

PAL, P.; KAUR, P.; SINGH, N.; KAUR, A.; INOUCHI, N.; KUBOTA, Y. Morphological, Thermal, and Rheological Properties of Starch from Brown Rice and Germinated Brown Rice from Different Cultivars. **Starch**, p. 2100266, 2022.

PANDA, B. K.; SHRIVASTAVA, S. L. Microwave assisted rapid hydration in starch matrix of paddy (*Oryza sativa* L.): Process development, characterization, and comparison with conventional practice. **Food Hydrocolloids**, v. 92, p. 240–249, 2019.

PANDA, B. K.; PANIGRAHI, S. S.; MISHRA, G.; SHRIVASTAVA, S. L. Microwave-Assisted Hydration of Freshly Harvested Paddy (*Oryza sativa* L.): Process Development Based on Soaking Characterization and Energy Utilization. **Food and Bioprocess Technology**, v. 14, n. 10, p. 1844–1856, 2021.

PANT, K.; THAKUR, M.; CHOPRA, H. K.; DAR, B. N.; NANDA, V. Assessment of fatty acids, amino acids, minerals, and thermal properties of bee propolis from Northern India using a multivariate approach. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 111, p. 104624, 2022.

PAQUET-DURAND, O.; ZETTEL, V.; KOHLUS, R.; HITZMANN, B. Optimal design of experiments and measurements of the water sorption process of wheat grains using a modified Peleg model. **Journal of Food Engineering**, v. 165, p. 166–171, 2015.

PÁRAMO-CALDERÓN, D. E.; APARICIO-SAGUILÁN, A.; AGUIRRE-CRUZ, A.; CARRILLO-AHUMADA, J.; HERNÁNDEZ-URIBE, J. P.; ACEVEDO-TELLO, S.; TORRUCO-UCO, J. G. Tortilla added with Moringa oleífera flour: Physicochemical, texture properties and antioxidant capacity. **LWT**, v. 100, p. 409–415, 2019.

PARK, H. W.; YOON, W. B. Prediction of the intermittent drying behavior of soybeans [*Glycine max* (L.)] using novel multilayered mass transfer simulation with an image analysis. **Drying Technology**, v. 37, n. 10, p. 1228–1238, 2019.

PASCUAL, C. DE S. C. I.; MASSARETTO, I. L.; KAWASSAKI, F.; BARROS, R. M. C.; NOLDIN, J. A.; MARQUEZ, U. M. L. Effects of parboiling, storage and cooking on the levels of tocopherols, tocotrienols and γ -oryzanol in brown rice (*Oryza sativa* L.). **Food Research International**, v. 50, n. 2, p. 676–681, 2013.

PASCUAL, C. S. C. I. Efeitos da parboilização do arroz (*Oryza sativa* L.) integral sobre os compostos bioativos e a disponibilidade do amido. p. 102, 2010.

PATERO, T.; AUGUSTO, P. E. D. Ultrasound (US) enhances the hydration of sorghum (*Sorghum bicolor*) grains. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 23, p. 11–15, 2015.

PATHAN, F. L.; TRIMUKHE, A. M.; DESHMUKH, R. R.; ANNAPURE, U. S. A peleg modeling of water absorption in cold plasma-treated Chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 1–14, 2023.

PATINDOL, J.; NEWTON, J.; WANG, Y. J. Functional properties as affected by laboratory-scale parboiling of rough rice and brown rice. **Journal of food science**, v. 73, n. 8, 2008.

PELEG, M. An Empirical Model for the Description Moisture Sorption Curves. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1216–1217, 1988.

PEREZ, J. H.; TANAKA, F.; UCHINO, T. Comparative 3D simulation on water absorption and hygroscopic swelling in japonica rice grains under various isothermal soaking conditions. **Food Research International**, v. 44, n. 9, p. 2615–2623, 2011.

PIERGIOVANNI, A. R. Kinetic of water adsorption in common bean: Considerations on the suitability of peleg's model for describing bean hydration. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 35, n. 4, p. 447–452, 2011.

PINEDA-GOMEZ, P.; ROSALES-RIVERA, A.; GUTIERREZ-CORTEZ, E.; RODRIGUEZ-GARCIA, M. E. Comparative analysis of the water diffusion in the corn grains, with and without pericarp during the thermo-alkaline treatment. **Food and Bioproducts Processing**, v. 119, p. 38–47, 2020.

POLACHINI, T. C.; NORWOOD, E. A.; LE-BAIL, P.; LE-BAIL, A.; CÁRCEL, J. A. Pulsed electric field (PEF) application on wheat malting process: Effect on hydration kinetics, germination and amylase expression. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 86, p. 103375, 2023.

PRAMIU, P. V.; RIZZI, R. L.; ANTUNES, F. C. A.; DENES, F. M.; COELHO, S. R. M. Solutions and parameterizations of common bean (*Phaseolus vulgaris*) rehydration models at different temperatures and pressures. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 2, p. e13376, 2018.

PRAMIU, P. V.; RIZZI, R. L.; DO PRADO, N. V.; COELHO, S. R. M.; BASSINELLO, P. Z. Numerical modeling of chickpea (*Cicer arietinum*) hydration: The effects of temperature and low pressure. **Journal of Food Engineering**, v. 165, p. 112–123, 2015.

PRASAD, K.; VAIRAGAR, P. R.; BERA, M. B. Temperature dependent hydration kinetics of *Cicer arietinum* splits. **Food Research International**, v. 43, n. 2, p. 483–488, 2010.

PROM-U-THAI, C.; FUKAI, S.; GODWIN, I. D.; RERKASEM, B.; HUANG, L. Iron-fortified parboiled rice - A novel solution to high iron density in rice-based diets. **Food Chemistry**, v. 110, n. 2, p. 390–398, 2008.

PROM-U-THAI, C.; RERKASEM, B.; FUKAI, S.; HUANG, L. Key factors affecting Fe density in Fe-fortified-parboiled rice: Parboiling conditions, storage duration, external Fe-loading rate and genotypic differences. **Food Chemistry**, v. 123, n. 3, p. 628–634, 2010a.

PROM-U-THAI, C.; RERKASEM, B.; CAKMAK, I.; HUANG, L. Zinc fortification of whole rice grain through parboiling process. **Food Chemistry**, v. 120, n. 3, p. 858–863, 2010b.

PROM-U-THAI, C.; HUANG, L.; CAKMAK, I.; RERKASEM, B. Simultaneous fortification of iron and zinc in parboiled rice kernel. **ScienceAsia**, v. 37, n. 4, p. 296–302, 2011.

PU, Y.; JIANG, H.; ZHANG, Y.; CAO, J.; JIANG, W. Advances in propolis and propolis functionalized coatings and films for fruits and vegetables preservation. **Food Chemistry**, v. 414, p. 135662, 2023.

QUICAZÁN, M. C.; CAICEDO, L. A.; CUENCA, M. Applying Peleg's equation to

modelling the kinetics of solid hydration and migration during soybean soaking. v. 32, n. 3, p. 53–57, 2012.

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. **Nutritional Biochemistry**, v. 8, p. 290–298, 1997.

RAMASWAMY, R.; BALASUBRAMANIAM, V. M.; SASTRY, S. K. Effect of High Pressure and Irradiation Treatments on Hydration Characteristics of Navy Beans. **International Journal of Food Engineering**, v. 1, n. 4, 2005.

RAMLI, M. E.; SALLEH, R. M.; TAJARUDIN, H. A.; ZULKURNAIN, M. Influence of amylose content on phenolics fortification of different rice varieties with butterfly pea (*Clitoria ternatea*) flower extract through parboiling. **LWT - Food Science and Technology**, v. 147, p. 111493, 2021.

RAMOS, A. P.; GUERRERO, K. M. L.; ROMERO, J. T.; FILHO, J. F. L. Hydration kinetics of four quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) varieties. **Revista colombiana de investigaciones agroindustriales**, v. 3, p. 23, 2016.

RAVICHANDRAN, C.; PUROHIT, S. R.; RAO, P. S. High pressure induced water absorption and gelatinization kinetics of paddy. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 47, p. 146–152, 2018.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9–10, p. 1231–1237, 1999.

REN, C.; HONG, B.; ZHENG, X.; WANG, L.; ZHANG, Y.; GUAN, L.; YAO, X.; HUANG, W.; ZHOU, Y.; LU, S. Improvement of germinated brown rice quality with autoclaving treatment. **Food Science & Nutrition**, v. 8, n. 3, p. 1709–1717, 2020.

RESIO, A. C.; AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C. Hydration kinetics of amaranth grain. **Journal of Food Engineering**, v. 72, n. 3, p. 247–253, 2006.

RESIO, A. N. C.; AGUERRE, R. J.; SUÁREZ, C. Study of some factors affecting water absorption by Amaranth grain during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 60, n. 4, p. 391–396, 2003.

ROHRER, C. A.; SIEBENMORGEN, T. J. Nutraceutical Concentrations within the Bran of Various Rice Kernel Thickness Fractions. **Biosystems Engineering**, v. 88, n. 4, p. 453–460, 2004.

ROOHINEJAD, S.; OMIDIZADEH, A.; MIRHOSSEINI, H.; SAARI, N.; MUSTAFA, S.; MEOR HUSSIN, A. S.; ABD MANAP, M. Y. Effect of pre-germination time on amino acid profile and gamma amino butyric acid (GABA) contents in different varieties of Malaysian brown rice. **International Journal of Food Properties**, v. 14, p. 1386–1399, 2012.

ROSENTRATER, K. A.; EVERS, A. D. Storage, handling and preprocessing. In: **Kent's Technology of Cereals: An Introduction for Students of Food Science and Agriculture**. 5^a ed. Elsevier: Woodhead Publishing, 2018. p. 369–420.

SAHA, S.; ROY, A. Whole grain rice fortification as a solution to micronutrient deficiency: Technologies and need for more viable alternatives. **Food Chemistry**, v. 326, p. 127049, 2020.

SAHRAEIAN, S.; RASHIDINEJAD, A.; GOLMAKANI, M. T. Recent advances in the conjugation approaches for enhancing the bioavailability of polyphenols. **Food Hydrocolloids**, v. 146, p. 109221, 2024.

SALEH, A. S. M.; WANG, P.; WANG, N.; YANG, L.; XIAO, Z. Brown Rice Versus White Rice: Nutritional Quality, Potential Health Benefits, Development of Food Products, and Preservation Technologies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 18, n. 4, p. 1070–1096, 2019.

SALEH, M.; AKASH, M.; ONDIER, G. Effects of temperature and soaking durations on the hydration kinetics of hybrid and pureline parboiled brown rice cultivars. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 12, n. 2, p. 1369–1377, 2018.

SALLEH, S. N. A. S.; HANAPIAH, N. A. M.; AHMAD, H.; JOHARI, W. L. W.; OSMAN, N. H.; MAMAT, M. R. Determination of Total Phenolics, Flavonoids, and Antioxidant Activity and GC-MS Analysis of Malaysian Stingless Bee Propolis Water Extracts. **Scientifica**, v. 2021, 2021.

SANGRONIS, E.; IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; SWANSON, B. G. Efecto de la alta presión hidrostática (APH) en la imbibición de agua, tiempos de cocción y microestructura del *Phaseolus vulgaris*. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 52, n. 3, p. 301–306, 2002.

SANISO, E.; PRACHAYAWARAKORN, S.; SWASDISEVI, T.; SOPONRONNARIT, S. Parboiled rice production without steaming by microwave-assisted hot air fluidized bed drying. **Food and Bioproducts Processing**, v. 120, p. 8–20, 2020.

SHAF AEI, S. M.; MASOUMI, A. A.; ROSHAN, H. Analysis of water absorption of bean and chickpea during soaking using Peleg model. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 15, n. 2, p. 135–144, 2014.

SHAF AEI, S. M.; NOURMOHAMADI-MOGHADAMI, A.; KAMGAR, S. An insight into thermodynamic aspects of ultrasonication effect on hydration mechanism of wheat. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 7, p. e12862, 2018.

SHAF AEI, S. M.; NOURMOHAMADI-MOGHADAMI, A.; KAMGAR, S. The combined effect of ultrasonication and hydration temperature on water absorption of barley: Analysis, modeling, kinetics, optimization, and thermodynamic parameters of the process. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 43, n. 4, p. e13905, 2019.

SHARANAGAT, V. S.; KANSAL, V.; KUMAR, K. Modeling the effect of temperature on the hydration kinetic whole moong grain. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 17, n. 3, p. 268–274, 2018.

SHARMA, N.; KAMNI; SINGH, V. K.; KUMAR, S.; LEE, Y.; RAI, P. K.; SINGH, V. K. Investigation of molecular and elemental changes in rice grains infected by false smut disease using FTIR, LIBS and WDXRF spectroscopic techniques. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 126, n. 7, p. 1–12, 2020.

SILVA, D. A. R. O. DA; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Kinetics study and modelling of sorghum grain hydration. **Revista Ciência Agronômica**, v. 50, n. 1, p. 44–53, 2019.

SILVESTON, P. L. Periodic operation of chemical reactors - a review of the experimental literature. **Sadhana**, v. 10, n. 1–2, p. 217–246, 1987.

SILVESTON, P. L.; HUDGINS, R. R. **Periodic operation of reactors**. Elsevier: Butterworth-Heinemann, 2013.

SIRISOONTARALAK, P.; LIMBOON, P.; JATUWONG, S.; CHAVANALIKIT, A. Effects of soaking and acidification on physicochemical properties of calcium-fortified rice. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, n. 8, p. 2796–2804, 2016.

SOLOMON, W. K. Hydration kinetics of roasted lupin (*Lupinus Albus*) seeds. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 33, n. 1, p. 214–225, 2009.

SOPADE, P. A. A.; AJISEGIRI, E. S. S.; BADAU, M. H. H. The use of Peleg's equation to model water absorption in some cereal grains during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 15, n. 4, p. 269–283, 1992.

SOSBAI, S. S. DE ARROZ-. **ARROZ IRRIGADO: Recomendações Técnicas da Pesquisa para o Sul do Brasil XXXII REUNIÃO TÉCNICA DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.sosbai.com.br/>>. Acesso em: 21 maio. 2019.

SRIDHAR, B. S.; MANOHAR, B. Hydration Kinetics and Energy Analysis of parboiling Indica Paddy. **Biosystems Engineering**, v. 85, p. 173–183, 2003.

SRISANG, N.; VARANYANOND, W.; SOPONRONNARIT, S.; PRACHAYAWARAKORN, S. Effects of heating media and operating conditions on drying kinetics and quality of germinated brown rice. **Journal of Food Engineering**, v. 107, n. 3–4, p. 385–392, 2011.

STORCK, C. R.; DA SILVA, L. P.; FAGUNDES, C. A. A. Categorizing rice cultivars based on differences in chemical composition. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, n. 4, p. 333–341, 2005.

SUMMPUNN, P.; PANPIPAT, W.; MANURAKCHINAKORN, S.; BHOOPONG,

P.; CHEONG, L. Z.; CHAIJAN, M. Comparative Analysis of Antioxidant Compounds and Antioxidative Properties of Thai Indigenous Rice: Effects of Rice Variety and Processing Condition. **Molecules**, v. 27, n. 16, 2022.

SWASDISEVI, T.; SRIARIYAKULA, W.; TIA, W.; SOPONRONNARIT, S. Effect of pre-steaming on production of partially-parboiled rice using hot-air fluidization technique. **Journal of Food Engineering**, v. 96, n. 3, p. 455–462, 2010.

TAGHINEZHAD, E.; KHOSHTAGHAZA, M. H.; MINAEI, S.; LATIFI, A. Effect of Soaking Temperature and Steaming Time on the Quality of Parboiled Iranian Paddy Rice. **International Journal of Food Engineering**, v. 11, n. 4, p. 547–556, 2015.

THAKUR, A. K.; GUPTA, A. K. Water absorption characteristics of paddy, brown rice and husk during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 2, p. 252–257, 2006.

THAKUR, P.; KUMAR, K.; AHMED, N.; CHAUHAN, D.; EAIN HYDER RIZVI, Q. U.; JAN, S.; SINGH, T. P.; DHALIWAL, H. S. Effect of soaking and germination treatments on nutritional, anti-nutritional, and bioactive properties of amaranth (*Amaranthus hypochondriacus* L.), quinoa (*Chenopodium quinoa* L.), and buckwheat (*Fagopyrum esculentum* L.). **Current Research in Food Science**, v. 4, p. 917–925, 2021.

THAMNOPOULOS, I. A. I.; MICHAELIDIS, G. F.; FLETOURIS, D. J.; BADEKA, A.; KONTOMINAS, M. G.; ANGELIDIS, A. S. Inhibitory activity of propolis against *Listeria monocytogenes* in milk stored under refrigeration. **Food Microbiology**, v. 73, p. 168–176, 2018.

TI, H.; ZHANG, R.; ZHANG, M.; LI, Q.; WEI, Z.; ZHANG, Y.; TANG, X.; DENG, Y.; LIU, L.; MA, Y. Dynamic changes in the free and bound phenolic compounds and antioxidant activity of brown rice at different germination stages. **Food Chemistry**, v. 161, p. 337–344, 2014.

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.

TIAN, Y.; ZHAO, J.; XIE, Z.; WANG, J.; XU, X.; JIN, Z. Effect of different pressure-soaking treatments on color, texture, morphology and retrogradation properties of cooked rice. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, n. 1, p. 368–373, 2014.

TULYATHAN, V.; LAOKULDILOK, T.; JONGKAEWWATTANA, S. Retention of iodine in fortified parboiled rice and its pasting characteristics during storage. **Journal of Food Biochemistry**, v. 31, n. 2, p. 217–229, 2007.

UENO, S.; SHIGEMATSU, T.; KARO, M.; HAYASHI, M.; FUJII, T. Effects of High Hydrostatic Pressure on Water Absorption of Adzuki Beans. **Foods**, v. 4, n. 4, p. 148–158, 2015.

UKPONG, E. S.; ONYEKA, E. U.; OMEIRE, G. C.; OGUEKE, C. Farro 57 Rice Cultivar: A Comparative Study of the Nutritional Composition of its Parboiled Milled Rice, Brown Rice and Germinated Brown Rice. **Asian Food Science Journal**, p. 52–60, 2021.

UKPONG, E. S.; ONYEKA, E. U.; OLADEJI, B. S. Bioactive compounds, nutrients and pasting properties of parboiled milled rice, brown rice and germinated brown rice of selected cultivars and the effects of germination durations. **Food Chemistry Advances**, v. 2, p. 100234, 2023.

ULLOA, J. A.; ENRÍQUEZ LÓPEZ, K. V.; CONTRERAS MORALES, Y. B.; ROSAS ULLOA, P.; RAMÍREZ RAMÍREZ, J. C.; ULLOA RANGEL, B. E. Effect of ultrasound treatment on the hydration kinetics and cooking times of dry beans (*Phaseolus vulgaris*). **CYTA - Journal of Food**, v. 13, n. 4, p. 588–596, 2015.

URIARTE-ACEVES, P. M.; SOPADE, P. A. Hydration kinetics of commercial white maize (*Zea mays* L.) hybrids, and associations with grain intrinsic and wet-milling properties. **Journal of Cereal Science**, v. 101, p. 103279, 2021.

URIARTE-ACEVES, P. M.; RANGEL-PERAZA, J. G.; SOPADE, P. A. Kinetics of water absorption and relation with physical, chemical, and wet-milling properties of commercial yellow maize (*Zea mays* L.) hybrids. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 44, n. 7, p. 1–10, 2020.

VENGAIAH, P. C.; RAIGAR, R. K.; SRIVASTAV, P. P.; MAJUMDAR, G. C. Hydration characteristics of wheat grain. **Agricultural Engineering International: CIGR Journal**, v. 14, n. 1, p. 116–119, 2012.

WAHENGAM, E. D.; DAS, A. J.; GREEN, B. D.; HAZARIKA, M. K. Studies on in vitro bioavailability and starch hydrolysis in zinc fortified ready-to-eat parboiled rice (komal chawal). **Journal of Food Science and Technology**, v. 56, n. 7, p. 3399–3407, 2019.

WALTER, M.; MARCHESAN, E.; MASSONI, P. F. S.; DA SILVA, L. P.; SARTORI, G. M. S.; FERREIRA, R. B. Antioxidant properties of rice grains with light brown, red and black pericarp colors and the effect of processing. **Food Research International**, v. 50, n. 2, p. 698–703, 2013.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. DE. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v. 38, n. 4, p. 1184–1192, 2008.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; DE AVILA, L. A. Rice: Composition and nutritional characteristics. **Ciencia Rural**, v. 38, n. 4, p. 1184–1192, 2008.

WARDHANI, D. H.; VÁZQUEZ, J. A.; PANDIELLA, S. S. Kinetics of daidzin and genistin transformations and water absorption during soybean soaking at different temperatures. **Food Chemistry**, v. 111, n. 1, p. 13–19, 2008.

WATERHOUSE, A. L. Determination of Total Phenolics. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 1–8, 2002.

WITEK, M.; WEGLARZ, W. P.; DE JONG, L.; VAN DALEN, G.; BLONK, J. C. G.; HEUSSEN, P.; VAN VELZEN, E.; VAN AS, H.; VAN DUYNHOVEN, J. The structural and hydration properties of heat-treated rice studied at multiple length scales. **Food Chemistry**, v. 120, n. 4, p. 1031–1040, 2010.

WU, F.; YANG, N.; TOURÉ, A.; JIN, Z.; XU, X. Germinated Brown Rice and Its Role in Human Health. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 53, n. 5, p. 451–463, 2013a.

WU, F.; CHEN, H.; YANG, N.; WANG, J.; DUAN, X.; JIN, Z.; XU, X. Effect of germination time on physicochemical properties of brown rice flour and starch from different rice cultivars. **Journal of Cereal Science**, v. 58, n. 2, p. 263–271, 2013b.

WU, J.; CHEN, J.; LIU, W.; LIU, C.; ZHONG, Y.; LUO, D.; LI, Z.; GUO, X. Effects of aleurone layer on rice cooking: A histological investigation. **Food Chemistry**, v. 191, p. 28–35, 2016.

WU, L.; HUANG, Z.; QIN, P.; REN, G. Effects of processing on phytochemical profiles and biological activities for production of sorghum tea. **Food Research International**, v. 53, n. 2, p. 678–685, 2013c.

WU, N. N.; LI, R.; LI, Z. J.; TAN, B. Effect of germination in the form of paddy rice and brown rice on their phytic acid, GABA, γ -oryzanol, phenolics, flavonoids and antioxidant capacity. **Food Research International**, v. 159, p. 111603, 2022.

WU, X.; ZHOU, Y.; LU, Q.; LIU, R. Ultrasonic-assisted immersion of parboiled treatment improves head rice yield and nutrition of black rice and provides a softer texture of cooked black rice. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 95, p. 106378, 2023.

WU, Z.; HE, Y.; YAN, W.; ZHANG, W.; LIU, X.; HUI, A.; WANG, H.; LI, H. Effect of high-pressure pre-soaking on texture and retrogradation properties of parboiled rice. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 101, n. 10, p. 4201–4206, 2021.

XIA, Q.; LI, Y. Mild high hydrostatic pressure pretreatments applied before soaking process to modulate wholegrain brown rice germination: An examination on embryo growth and physicochemical properties. **Food Research International**, v. 106, p. 817–824, 2018.

XIONG, R.; XIE, J.; CHEN, L.; YANG, T.; TAN, X.; ZHOU, Y.; PAN, X.; ZENG, Y. Y.; SHI, Q.; ZHANG, J.; ZENG, Y. Y. Water irrigation management affects starch structure and physicochemical properties of indica rice with different grain quality. **Food Chemistry**, v. 347, p. 129045, 2021.

XIONG, Y.; ZHANG, P.; LUO, J.; JOHNSON, S.; FANG, Z. Effect of processing on the phenolic contents, antioxidant activity and volatile compounds of sorghum grain tea. **Journal of Cereal Science**, v. 85, p. 6–14, 2019.

XU, X.; YAN, W.; YANG, Z.; WANG, X.; XIAO, Y.; DU, X. Effect of ultra-high pressure on quality characteristics of parboiled rice. **Journal of Cereal Science**, v. 87,

p. 117–123, 2019.

YE, L.; ZHOU, S.; LIU, L.; LIU, L.; WATERS, D. L. E.; ZHONG, K.; ZHOU, X.; MA, X.; LIU, X. Phenolic compounds and antioxidant capacity of brown rice in China. **International Journal of Food Engineering**, v. 12, n. 6, p. 537–546, 2016.

YILDIRIM, A. Hydration kinetics of some durum and bread wheat varieties grown in south-eastern region of Turkey. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 39, n. 5, p. 743–751, 2017.

YILDIRIM, A. Moisture diffusivity, hardness, gelatinization temperature, and thermodynamic properties of ultrasound assisted soaking process of cowpea. **Journal of Food Process Engineering**, v. 44, n. 11, p. e13863, 2021.

YILDIRIM, A. Influence of temperature, ultrasound, and variety on moisture diffusivity and thermodynamic properties of some durum wheat varieties during hydration. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 46, n. 4, p. e16463, 2022.

YILDIRIM, A.; ÖNER, M. D.; BAYRAM, M. Modeling of Water Absorption of Ultrasound Applied Chickpeas (*Cicer arietinum* L.) Using Peleg's Equation. **Journal of Agricultural Sciences**, v. 16, p. 278–286, 2011a.

YILDIRIM, A.; ÖNER, M. D.; BAYRAM, M. Fitting Fick's model to analyze water diffusion into chickpeas during soaking with ultrasound treatment. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 1, p. 134–142, 2011b.

YILDIRIM, A.; YILDIRIM, A. Hydration Kinetics of Some Durum and Bread Wheat Varieties Grown in South-Eastern Region of Turkey. **J.Chem.Soc.Pak**, v. 39, n. 05, p. 743–751, 2017.

YODPITAK, S.; MAHATHEERANONT, S.; BOONYAWAN, D.; SOOKWONG, P.; ROYTRAKUL, S.; NORKAEW, O. Cold plasma treatment to improve germination and enhance the bioactive phytochemical content of germinated brown rice. **Food Chemistry**, v. 289, p. 328–339, 2019.

YOU, S. Y.; OH, S. G.; HAN, H. M.; JUN, W.; HONG, Y. S.; CHUNG, H. J. Impact of germination on the structures and in vitro digestibility of starch from waxy brown rice. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 82, p. 863–870, 2016.

YU, Y.; PAN, F.; RAMASWAMY, H. S.; ZHU, S.; YU, L.; ZHANG, Q. Effect of soaking and single/two cycle high pressure treatment on water absorption, color, morphology and cooked texture of brown rice. **Journal of food science and technology**, v. 54, n. 6, p. 1655–1664, 2017.

YULIANTO, W. A.; SURYANI, C. L.; SUSIATI, A. M.; LUWIHANA, S. Evaluation of chromium fortified- parboiled rice coated with herbal extracts: Resistant starch and glycemic index. **International Food Research Journal**, v. 25, n. 6, p. 2608–2613, 2015.

ZANELLA-DÍAZ, E.; MÚJICA-PAZ, H.; SOTO-CABALLERO, M. C.; WELTI-CHANES, J.; VALDEZ-FRAGOSO, A. Quick hydration of tepary (*Phaseolus acutifolius* A. Gray) and pinto beans (*Phaseolus vulgaris* L.) driven by pressure gradients. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, n. 2P1, p. 800–805, 2014.

ZENG, Z.; HU, X.; MCCLEMENTS, D. J.; LUO, S.; LIU, C.; GONG, E.; HUANG, K. Hydrothermal stability of phenolic extracts of brown rice. **Food Chemistry**, v. 271, p. 114–121, 2019.

ZHANG, Q.; XIANG, J.; ZHANG, L.; ZHU, X.; EVERS, J.; VAN DER WERF, W.; DUAN, L. Optimizing soaking and germination conditions to improve gamma-aminobutyric acid content in japonica and indica germinated brown rice. **Journal of Functional Foods**, v. 10, p. 283–291, 2014.

ZHAO, Y.; HENRY, R. J.; GILBERT, R. G. Starch structure-property relations in Australian wild rices compared to domesticated rices. **Carbohydrate Polymers**, v. 271, p. 118412, 2021.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, n. 8, p. 849–868, 2002.