

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



TESE

**USO DE ABSORVEDORES DE O₂ NO ARMAZENAMENTO DE ARROZ EM
CASCA EM CONDIÇÕES DE CONTÊINER E DE ARROZ BENEFICIADO
INTEGRAL**

Wagner Schellin Vieira da Silva

Pelotas, 2018.

Wagner Schellin Vieira da Silva

**USO DE ABSORVEDORES DE O₂ NO ARMAZENAMENTO DE ARROZ EM
CASCA EM CONDIÇÕES DE CONTÊINER E DE ARROZ BENEFICIADO
INTEGRAL**

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

Comitê de orientação: Prof. Dr. Maurício de Oliveira
Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias
Dr. Ricardo Scherer Pohndorf

Pelotas, 2018.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

S586u Silva, Wagner Schellin Vieira da

Uso de absorvedores de O₂ no armazenamento de arroz em casca em condições de contêiner e de arroz beneficiado / Wagner Schellin Vieira da Silva ; Maurício de Oliveira, orientador ; Ricardo Scherer Pohndorf, Moacir Cardoso Elias, coorientadores. — Pelotas, 2018.

77 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2018.

1. Absorvedor. 2. Oxigênio. 3. Armazenagem. 4. Oryza sativa L.. I. Oliveira, Maurício de, orient. II. Pohndorf, Ricardo Scherer, coorient. III. Elias, Moacir Cardoso, coorient. IV. Título.

CDD : 664

Elaborada por Gabriela Machado Lopes CRB: 10/1842

Banca examinadora:

- Prof. Dr. Fabrizio Fonseca Barbosa
- Prof. Dr. Jander Luis Fernandes Monks
- Dr. Cristiano Dietrich Ferreira

DEDICO À minha mãe Odete, por não poupar esforços e sacrifícios para colaborar com a minha formação pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Maurício de Oliveira e Moacir Cardoso Elias e ao Dr. Ricardo Scherer Pohndorf pela orientação, pelo incentivo e, principalmente, pela compreensão e amizade demonstradas a todo o momento.

Aos demais professores do Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos e do DCTA, pela dedicação, auxílio e pelos conhecimentos sempre compartilhados.

A todos os colegas, bolsistas e estagiários do Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos, em especial a Caroline Tuchtenhagen, Gabriela Hörnke Alves, Nelisa Lamas por me suportarem, sempre estarem dispostos a ajudar e pela convivência pela qual passamos nestes anos.

A Deborah Otero e Michelle Crizel Cardozo pela ajuda com análises cromatográficas e aos colegas e estagiários do DCTA, pelos vários ensinamentos e auxílios prestados.

Aos meus pais, Lande (*in memoriam*) e Odete (*in memoriam*), por toda a ajuda sem medir esforços e todos os ensinamentos de vida que fizeram com que eu chegasse onde hoje estou e pelo carinho e amor sempre demonstrados. Amor eterno!

A Universidade Federal de Pelotas, a Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos por proporcionaram o meu aperfeiçoamento profissional.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos para que eu pudesse desenvolver esse trabalho e me aperfeiçoar profissionalmente.

A Deus, acreditando que a fé e a religião estão dentro de cada um de nós.

Não importa quão estreito o portão
Quão repleta de castigo a sentença,
Eu sou o senhor de meu destino
Eu sou o capitão de minha alma.”

William Ernest Henley

RESUMO

SILVA, WAGNER SCHELLIN VIEIRA da. **USO DE ABSORVEDORES DE O₂ NO ARMAZENAMENTO DE ARROZ EM CASCA EM CONDIÇÕES DE CONTÊINER E DE ARROZ BENEFICIADO INTEGRAL**. 2018. 77f. Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

As perdas qualitativas e quantitativas durante o armazenamento de arroz são um problema real, passível de ser amenizado. As diferentes temperaturas e suas variações, juntamente com a condensação da umidade, favorece a deterioração dos grãos alterando os indicadores diretos da qualidade do arroz, devido ao aquecimento gerado a partir da respiração/metabolismo dos grãos e de organismos associados. Os absorvedores de O₂ são embalagens ativas, contendo materiais orgânicos ou inorgânicos em pó ou nanosificados, amplamente utilizadas para estender a vida útil de vários alimentos e surgem, neste caso, como uma alternativa para a obtenção de uma atmosfera modificada com baixo custo. Neste trabalho o uso de absorvedores foi dividido em dois estudos. No primeiro, que trata dos efeitos do uso de absorvedores de oxigênio no armazenamento de arroz natural em casca, em condições de contêineres, os grãos foram armazenados por 45 dias em câmaras com temperatura controlada programadas para 25 °C constante e variar em ciclos que vão de 10 a 60 °C, com e sem absorvedores de O₂ com a finalidade de simular o transporte intercontinental em contêineres. Os resultados deste estudo mostraram que os absorvedores de O₂ têm boa capacidade de manutenção da qualidade dos fatores tecnológicos e bioativos dos grãos de arroz. No segundo estudo, que trata dos efeitos do uso de absorvedores de oxigênio no armazenamento de arroz beneficiado, grãos de arroz natural beneficiado integral foram armazenados durante 8 meses sob temperaturas de 5, 20 e 35 °C com e sem absorvedores de O₂. Os resultados indicaram que o uso de absorvedores de O₂ mostrou-se eficiente em preservar os compostos bioativos e reduzir a rancificação da fração lipídica dos grãos de arroz natural beneficiado integral armazenados hermeticamente pelo período de 8 meses.

Palavras-chave: absorvedor, oxigênio, armazenagem, *Oryza sativa* L.

ABSTRACT

SILVA, WAGNER SCHELLIN VIEIRA da. **USE OF OXYGEN ABSORBERS ON PADDY STORAGE UNDER CONTAINER CONDITIONS AND BROWN RICE.** 2018. 77f. Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Qualitative and quantitative losses during rice storage are a real problem, which can be mitigated. The different temperatures and their variations, along with moisture condensation, favors the deterioration of the grains, altering the direct indicators of rice quality due to the heat generated from the respiration/metabolism of the grains and associated organisms. Oxygen absorbers are active packages containing organic or inorganic powder or nanosized materials widely used to extend the shelf life of various foods and in this case arise as an alternative to obtain a modified atmosphere at low cost. In this work the use of absorbers was divided into two studies. In the first, which deals with the effects of the use of oxygen absorbers in the storage of natural rice in shelf under container conditions, the grains were stored for 45 days in temperature controlled chambers programmed to constant 25 °C and vary in cycles ranging from 10 to 60 °C, with and without oxygen absorbers with the purpose of simulating intercontinental transport in containers. The results of this study showed that the oxygen absorbers have good capacity to maintain the quality of the technological and bioactive factors of the rice grains. In the second study, dealing with the effects of the use of oxygen absorbers on the brown rice storage, whole-grain natural rice grains were stored for 8 months at temperatures of 5, 20 and 35 °C with and without oxygen absorbers. The results indicated that the use of oxygen absorbers proved to be efficient in preserving the bioactive compounds and to reduce the rancification of the lipid fraction of the whole grain natural rice grains stored hermetically for the period of 8 months.

Keywords: absorber, oxygen, storage, *Oryza sativa* L.

Lista de figuras

Figura 1 - Estrutura do grão de arroz	22
Figura 2 – Correntes convectivas e transferências de calor e água no interior dos silos.....	25
Figura 3 - Consequências da formação de correntes convectivas dentro de contêiner, durante armazenagem e transporte de grãos de soja por via marítima do Brasil até a Ásia	26
Figura 4 – Sachês contendo absorvedores de oxigênio.....	28
Figura 5– Pó de ferro contido nos sachês de absorvedores de oxigênio, (a) não oxidado; (b) oxidado	30
Figura 6 - Reação química do absorvedor de oxigênio à base de íons de ferro (processo de oxidação).....	31
Figura 7 – Câmara de armazenagem contendo os recipientes metálicos onde foi armazenado o produto	36
Figura 8 - Curvas de temperatura obtidas através de termômetros com <i>datalogger</i> durante transporte marítimo de grãos ao longo de 24 horas.....	37
Figura 9 - Amplitude térmica com variação sinusoidal utilizada no armazenamento de grãos de arroz em casca com e sem absorvedores de oxigênio, por ciclo de 24 horas	37
Figura 10 - Efeitos do uso de absorvedores de O ₂ (A.O.) sobre a acidez do óleo (mg KOH.100g ⁻¹) dos grãos de arroz armazenados durante 45 dias com variação sinusoidal de temperatura simulando condições de transporte em contêineres onde: (a) Variação de temperatura com absorvedor de O ₂ ; (b) Variação de temperatura sem absorvedor de O ₂ ; (c) Temperatura ambiente com absorvedor de O ₂ ; (d) Temperatura ambiente sem absorvedor de O ₂	47
Figura 11 - Efeitos do uso de absorvedores de O ₂ (A.O.) sobre as propriedades viscoamilográficas (RVU) dos grãos de arroz armazenados com variação sinusoidal de temperatura (A) e temperatura ambiente à 25 °C (B), durante 45 dias.....	50
Figura 12 – Grãos de arroz natural beneficiado integral armazenados em pacotes de PEDB contendo parcelas de 1 kg cada com e sem absorvedores de O ₂	57

Lista de tabelas

Tabela 1 - Produção mundial de arroz (base casca), safra 2014	21
Tabela 2 - Composição centesimal média (% na matéria seca) de arroz integral, branco polido e parboilizado polido.....	23
Tabela 3 - Efeitos do uso de absorvedores de O ₂ (A.O.) sobre a umidade e atividade de água (aW) de grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, por 45 dias simulando condições de transporte em contêineres*	42
Tabela 4 - Efeitos do uso de absorvedores de O ₂ (A.O.) sobre rendimento de grãos inteiros de grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, por 45 dias simulando condições de transporte em contêineres*	44
Tabela 5 - Efeitos do uso de absorvedores de O ₂ (A.O.) sobre o índice de remoção de farelo (%) dos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias simulando condições de transporte em contêineres	45
Tabela 6 - Efeitos do uso de absorvedores de O ₂ (A.O.) sobre peso volumétrico (kg.m ⁻³) dos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias simulando condições de transporte em contêineres	45
Tabela 7 - Efeitos do uso de absorvedores de O ₂ (A.O.) sobre a firmeza (N) dos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25°C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias simulando condições de transporte em contêineres	48
Tabela 8 - Efeitos do uso de absorvedores de O ₂ (A.O.) sobre o conteúdo de γ -oryzanol ($\mu\text{g.g}^{-1}$) nos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias simulando condições de transporte em contêineres	51
Tabela 9 - Efeitos do uso de absorvedores de O ₂ (A.O.) sobre o conteúdo de δ -, γ - e α -tocoferol ($\mu\text{g.g}^{-1}$) nos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias simulando condições de transporte em contêineres	52

Tabela 10 - Efeitos do uso de absorvedores de O ₂ (A.O.) sobre umidade (%) dos grãos de arroz armazenados a 5, 20 e 35 °C durante 8 meses	61
Tabela 11 - Efeitos do uso de absorvedores de O ₂ (A.O.) sobre o índice de acidez (mg de NaOH.g de óleo-1) e o coeficiente de extinção específica (K ₂₃₂ e K ₂₇₀ nm) do óleo extraído de grãos de arroz integrais armazenados a 5, 20 e 35 °C ao final do período de 8 meses	62
Tabela 12 - Efeitos do uso de absorvedores de O ₂ (A.O.) sobre o conteúdo de γ -oryzanol, δ -, γ - e α -tocoferol e o conteúdo total de carotenoides do óleo extraído de grãos de arroz integrais armazenados a 5, 20 e 35 °C ao final do período de 8 meses	64

Sumário

1	Introdução	17
1.1	Problemas	18
1.2	Hipóteses	18
1.3	Objetivos	18
2	Revisão da literatura	20
2.1	Arroz	20
2.2	Características do grão	21
2.3	Armazenamento hermético/semi-hermético.....	24
2.4	Efeitos do aumento de temperatura e correntes convectivas	24
2.5	Uso de absorvedores de oxigênio como modificadores de atmosfera	27
2.7	Qualidade dos grãos	31
CAPÍTULO 1 - EFEITOS DO USO DE ABSORVEDORES DE OXIGÊNIO NO ARMAZENAMENTO DE ARROZ EM CASCA EM CONDIÇÕES DE TRANSPORTE EM CONTÊINERES.....		33
1	Introdução	33
2	Materiais e métodos	35
2.1	Materiais	35
2.2	Condições de armazenamento	35
2.3	Análises	37
2.3.1	Umidade	37
2.3.2	Atividade de água (aW)	38
2.3.3	Peso volumétrico	38
2.3.4	Beneficiamento Industrial.....	38
2.3.5	Identificação e separação de defeitos.....	38
2.3.6	Firmeza dos grãos cozidos	39
2.3.7	Viscoamilografia.....	39
2.3.8	Extração da fração lipídica.....	40
2.3.9	Acidez lipídica.....	40

2.3.10 Gama oryzanol e tocoferóis individuais	40
2.3.11 Análise estatística	41
3. Resultados e discussão.....	41
3.1 Umidade e atividade de água dos grãos	41
3.2 Rendimento de grãos inteiros	43
3.3 Remoção de farelo.....	44
3.4 Peso volumétrico.....	45
3.5 Acidez do óleo.....	46
3.6 Firmeza dos grãos cozidos	48
3.7 Propriedades viscoamilográficas.....	49
3.8 Conteúdo de γ -oryzanol e δ -, γ - e α -tocoferol	51
4 Conclusões.....	53
Agradecimentos	54
CAPÍTULO 2 - EFEITOS DO USO DE ABSORVEDORES DE OXIGÊNIO NO ARMAZENAMENTO DE ARROZ INTEGRAL EM RELAÇÃO AOS COMPOSTOS BIOATIVOS E A RANCIDEZ DO ÓLEO.....	55
1 Introdução	55
2 Materiais e métodos	56
2.1 Materiais	56
2.2 Procedimento experimental	56
2.3 Umidade.....	57
2.4 Extração do óleo	58
2.5 Coeficiente de Extinção Específica a K_{232} nm e K_{270} nm	58
2.6 Índice de acidez	58
2.7 Conteúdo total de carotenóides	58
2.8 Perfil de ácidos graxos.....	58
2.9 Gama oryzanol.....	59
2.10 Tocoferóis individuais.....	60
2.11 Análise estatística	61

3 Resultados e discussão.....	61
3.1 Umidade dos grãos	61
3.2 Índice de acidez do óleo e coeficientes de extinção específica a K_{232} nm e K_{270} nm.....	62
3.4 Conteúdo total de carotenoides, γ -oryzanol e tocoferóis	64
4 CONCLUSÕES	67
Agradecimentos	67
Referências bibliográficas	68

1 Introdução

O arroz é uma das principais fontes de energia para cerca de dois terços da população mundial. Em função do seu conteúdo abundante de fibras e minerais os grãos de arroz integrais são nutricionalmente superiores aos polidos, porém, estes possuem menor conservabilidade e, por consequência, menor vida útil (BENDER e MAYER, 2003; DOBLADO-MALDONADO et al., 2012).

As perdas qualitativas e quantitativas durante o armazenamento (em contêineres) e transporte de grãos intercontinentais por via marítima são uma realidade. A condensação da umidade na superfície da massa de grãos dos contêineres, devido à variação de temperatura sinusoidal, resultante da irradiação solar incidente sobre as paredes metálicas, encontrada nos mesmos durante o transporte, é semelhante ao ocorrido devido às correntes convectivas durante o armazenamento em silos metálicos (ELIAS et al., 2013).

A variação de temperatura juntamente com a condensação da umidade favorece a deterioração da massa de grãos, alterando as propriedades tecnológicas, que são indicadores diretos da qualidade do arroz, devido ao aquecimento gerado a partir da respiração/metabolismo dos grãos e de organismos associados, que normalmente são controlados através do processo de aeração, para redução e controle da temperatura da massa (ELIAS et al., 2012; YADAV e JINDAL, 2008).

A tecnologia de embalagens a vácuo é a melhor alternativa para reduzir perdas nutricionais e estender a vida útil desses produtos, porém por ser uma tecnologia de alto custo e dificuldade de implantação em larga escala e para o armazenamento de grandes volumes, acaba se tornando inviável ao setor industrial (TANANUWONG e MALILA, 2011).

A fração lipídica é a mais suscetível à deterioração durante o armazenamento, ocorrendo redução do seu conteúdo total e elevada suscetibilidade às alterações estruturais, podendo a rancidez ocorrer na forma hidrolítica e oxidativa (ELIAS et al., 2013).

O uso de atmosferas modificadas com baixa concentração de O₂ e/ou elevada concentração de CO₂ é uma alternativa ecológica à fumigação usada atualmente para o controle de insetos pragas em grãos armazenados (CHENG et al., 2012). O absorvedor de O₂ surge, neste caso, como uma alternativa viável

para a obtenção de uma atmosfera modificada com baixo custo e a curto prazo, uma vez que a rancificação de lipídios, principalmente em grãos integrais, é rápida e muitas vezes se torna problemática. Portanto, a supressão da degradação de lipídios durante a pós-colheita é importante para a sua utilização posterior (TSUZUKI et al. 2014).

A atividade de enzimas como a lipase e a lipoxigenase tornam a fração lipídica rapidamente deteriorável alterando atributos nutricionais e sensoriais (PARK et al., 2013).

1.1 Problemas

Perda de qualidade do arroz natural em casca armazenado em contêineres metálicos para o transporte marítimo;

1.2 Hipóteses

O uso de absorvedores reduz as variações de umidade, atividade de água, a liberação de água e a condensação de umidade durante armazenamento sob variação sinusoidal de temperatura;

A utilização de absorvedores de O₂ reduz as perdas qualitativas, especialmente na fração lipídica, durante o armazenamento em condições de transporte em contêineres do arroz com casca sob influência da variação sinusoidal de temperatura;

A baixa concentração de O₂ reduz a ação das enzimas que atuam nos processos de oxidação sob diferentes temperaturas e umidades;

A utilização de absorvedores de O₂ permite o armazenamento do arroz integral por mais tempo mantendo suas qualidades sensoriais;

A utilização de absorvedores de O₂ retarda a degradação lipídica no arroz quando armazenado a temperaturas mais elevadas;

1.3 Objetivos

Reduzir a perda de qualidade dos grãos de arroz em casca durante a simulação de transporte intercontinental em contêineres;

Indicar uma alternativa de baixo custo e fácil implantação para o armazenamento de arroz beneficiado integral em embalagem hermética que mantenha suas qualidades nutricionais e aromáticas;

2 Revisão da literatura

2.1 Arroz

O arroz é considerado como o alimento mais importante para a segurança alimentar do mundo segundo a FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). Além de ser uma cultura bastante rústica, fornece um excelente balanceamento nutricional, o que a faz também ser considerada a espécie de maior potencial de aumento na produção para combate a fome no mundo (GOMES e MAGALHÃES JUNIOR, 2004).

Com exceção da Antártida o arroz é produzido em todos os continentes com sua maior concentração estando na Ásia (Tabela 1), com aproximadamente 90% da produção mundial. Na América Latina, o Brasil se destaca como o maior produtor (FAOSTAT, 2017).

O agronegócio do arroz brasileiro envolve anualmente a produção de cerca de 12 milhões de toneladas, sendo a região sul responsável por cerca de 81 % da produção nacional, tendo o Rio Grande do Sul como maior produtor entre os Estados da Federação. O país vem melhorando seu desempenho nas exportações de produtos do agronegócio e conquistado novos mercados em diferentes partes do mundo (SCOLARI, 2006), alcançando em 2016 a marca de 1.100,0 mil toneladas de arroz em casca exportado (CONAB, 2017).

O consumo brasileiro *per capita* de arroz é muito inferior aos demais países ocidentais, havendo acentuada redução no consumo devido ao processo de ocidentalização dos hábitos alimentares da população (FAO, 2017).

O consumo mundial *per capita* é em torno de 53,3 kg.ano⁻¹ e o consumo nacional 34,6 kg.ano⁻¹ (IRRI, 2017). A preferência dos consumidores brasileiros é pelos grãos inteiros polidos, que representam 70% do consumo. Já o mercado para arroz parboilizado polido, corresponde a 25% do total de arroz comercializado e encontra-se atualmente em expansão (ELIAS et al., 2012).

Tabela 1 - Produção mundial de arroz (base casca), safra 2014

Posição	Países	Produção	Participação
		(toneladas)	(%)
1	China	208.239.610	28,08
2	Índia	157.200.000	21,20
3	Indonésia	70.846.465	9,55
4	Bangladesh	52.325.620	7,06
5	Vietnã	44.974.206	6,07
6	Tailândia	32.620.160	4,40
7	Mianmar	26.423.300	3,56
8	Filipinas	18.967.826	2,56
9	Brasil	12.175.602	1,64
10	Japão	10.549.000	1,42
11	Estados Unidos	10.079.500	1,36
12	Camboja	9.324.000	1,26
13	Paquistão	7.002.832	0,94
14	Coréia do Sul	5.637.682	0,76
15	Egito	5.467.392	0,74
	Demais Países	69.644.516	9,39
	Mundo	741.477.711	100,00

Fonte: FAOSTAT, 2017

O arroz é um alimento importante na alimentação humana, porém suas características funcionais ainda têm pouco reconhecimento, ou seja, a capacidade de seus componentes de prevenir doenças, auxiliar no tratamento de muitas delas e até de cura (HELBIG et al., 2008).

2.2 Características do grão

Representando de 89 a 93% da cariopse (Figura 1), o endosperma é o principal componente do arroz branco polido, sendo formado por grânulos de amido, algumas proteínas e outros constituintes. Segundo Gomes e Magalhães Junior (2004), o arroz fornece 20% da energia e 15% da proteína necessárias ao homem, e se destaca pela sua fácil digestão.

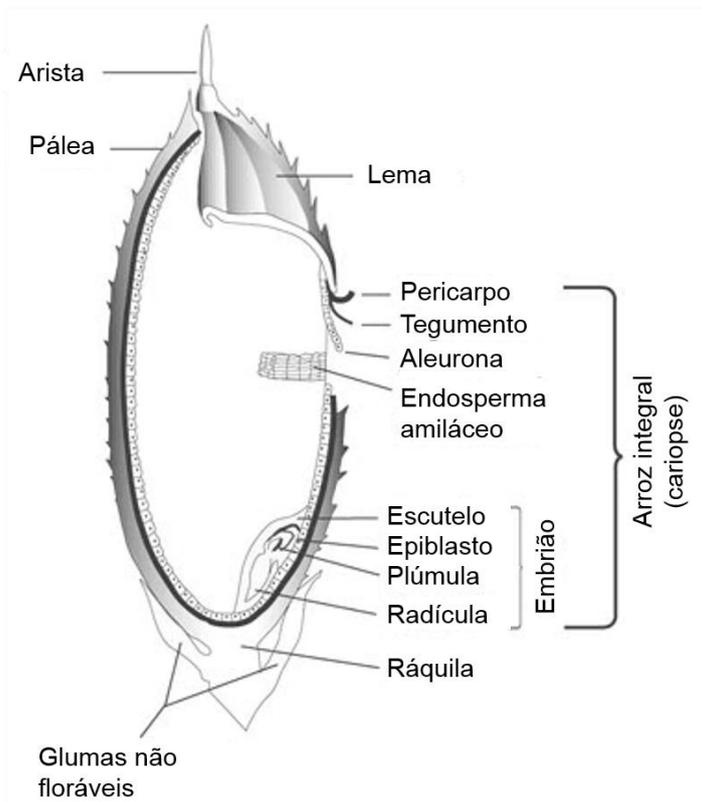


Figura 1 - Estrutura do grão de arroz
 FONTE: Adaptado de Hosney, 1994.

A composição química do arroz varia em função das condições de pré-armazenamento, de armazenamento, da variedade e do sistema de beneficiamento (AMATO; ELIAS, 2005). O arroz com casca contém, em média, de 6,7 a 8,3% de proteínas, de 2,1 a 2,7% de lipídios, de 3,4 a 6,0% de cinzas e de 70,5 a 84,2% de carboidratos. O farelo obtido pelo polimento do arroz integral é constituído de 13,0 a 14,5% de lipídios, de 6,1 a 8,5% de cinzas e, 48,3 a 55,4% de carboidratos (DENARDIN; WALTER; SILVA, 2005; ZANÃO et al., 2006; LAMBERTS et al., 2008).

Através do descascamento e posterior separação da casca e cariopse, é obtido o arroz integral. Este pode ser polido para remoção do farelo (pericarpo, tegumento, camada de aleurona e gérmen), que representa 8,5-14,8% do arroz integral (JULIANO; BECHTEL, 1985), obtendo-se o arroz branco polido. Os grãos também podem ser submetidos à parboilização, podendo ser consumidos na forma integral ou polidos. O arroz é constituído principalmente por amido, que

apresenta quantidades menores de proteínas, lipídios, fibras e cinzas, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição centesimal média (% na matéria seca) de arroz integral, branco polido e parboilizado polido

Constituinte	Arroz Integral	Arroz branco polido	Arroz parboilizado polido
Amido total	74,12	87,58	85,08
Proteínas (Nx5,95)	10,46	8,94	9,44
Lipídios	2,52	0,36	0,69
Cinzas	1,15	0,3	0,67
Fibra total	11,76	2,87	4,15
Fibra insolúvel	8,93	1,05	1,63
Fibra solúvel	2,82	1,82	2,52

Fonte: adaptado de DENARDIN et al., 2004

A fração lipídica é constituída principalmente por triglicerídeos, que representam 85% dos lipídios presentes no farelo e 60% dos presentes no endosperma. Quantitativamente, oleico, linoleico e palmítico são os principais ácidos graxos no óleo de arroz, e representam cerca de 43, 36 e 14% do total respectivamente (GONÇALVES et al., 2005).

O conteúdo médio de proteínas do arroz integral situa-se na faixa de 8,0 a 9,0%, havendo redução neste teor na medida em que vão sendo retiradas camadas superficiais dos grãos, uma vez que o teor de proteína diminui progressivamente da periferia para o interior da cariopse (AMATO; CARVALHO; SILVEIRA, 2002).

O principal carboidrato do arroz é o amido que representa cerca de 90% do grão branco polido. A amilopectina representa de 63 a 92% de todo o amido e a amilose, de 8 a 37% (HOSENEY, 1991). Todas essas características benéficas podem ser comprometidas pelas inadequações técnicas e/ou operacionais que vão desde a produção até o consumo, passando, principalmente, pela secagem, pelo armazenamento e pela industrialização.

2.3 Armazenamento hermético/semi-hermético

A forma mais comum de armazenagem de cereais e leguminosas é a do grão vivo, que contém alta concentração de substâncias nutritivas e é fácil de armazenar graças a seu baixo teor de água quando submetido à processos de secagem (GWINNER; RÜDIGER; MÜCK, 1997).

No armazenamento, além das alterações decorrentes do metabolismo do próprio arroz, há o metabolismo de microrganismos associados, principalmente fungos, cujos principais danos causados são mudanças de coloração, desgaste das reservas nutritivas, alterações na estrutura de carboidratos, lipídios, proteínas e vitaminas, produção de toxinas, aquecimento dos grãos, desenvolvimento de odores desagradáveis e presença dos próprios microrganismos, com redução da capacidade germinativa e de vigor de sementes e aumento de defeitos nos grãos (VANIÉR et al., 2017).

A manipulação da composição atmosférica para a proteção de produtos armazenados, como grãos, tem sido extensivamente e continuamente pesquisada há muitos anos. O armazenamento hermético isola o ecossistema, preservando o produto do ambiente externo, enquanto a redução de O₂ e o acúmulo de CO₂ ocorre devido à respiração contínua do produto criando uma atmosfera auto-regulada (GUENHA et al., 2014).

O ambiente hermético diminui a concentração de oxigênio (O₂) devido à respiração dos grãos e organismos à este associado tornando a atmosfera rica em CO₂ e pobre em O₂. Estas alterações inibem o desenvolvimento de fungos aeróbios, micotoxinas, reduzir a incidência de insetos e atividade metabólica de grãos, resultando em uma redução da oxidação e no favorecendo a preservação do produto. A atmosfera da massa de grãos em armazenamento hermético é caracterizada por uma alta concentração de dióxido de carbono (CO₂) (SANTOS et al., 2010, GUENHA et al., 2014).

2.4 Efeitos do aumento de temperatura e correntes convectivas

A temperatura dos grãos armazenados é um bom indício do seu estado de conservação (PUZZI, 2000), sendo uma das principais fontes de deterioração o aquecimento espontâneo da massa de grãos. Em países da Europa Central e da América do Norte, onde predomina clima temperado, são mais raros os

problemas com armazenamento nos meses mais frios do ano, do que naqueles meses mais quentes, que sucedem à colheita (MAIER, 1995).

Cereais e leguminosas possuem baixa capacidade de condutibilidade calorífica, o que significa que as diferenças de temperatura no produto armazenado só são perceptíveis em distâncias curtas e períodos longos. Isto leva ao acúmulo de calor na massa de grãos, com consequências indesejáveis, como aumento da respiração, infestação com insetos e condensação (GWINNER; RÜDIGER; MÜCK, 1997; PUZZI, 2000; LORINI et. al., 2009).

A condensação de umidade na superfície da massa de grãos dos contêineres devido à variação de temperatura sinusoidal, resultante da irradiação solar incidente sobre as paredes metálicas, encontrada nos mesmos durante o transporte é semelhante ao ocorrido devido às correntes convectivas durante o armazenamento em silos metálicos (Figura 2). Correntes convectivas formam-se devido às amplitudes térmicas encontradas ao longo dos dias. Sendo os grãos maus condutores térmicos, quando temos temperaturas externas altas o ar próximo as paredes do silo aquecem tornando-se menos denso que o ar intersticial localizado no centro, formando correntes convectivas ascendentes que acabam por formar condensação na parte inferior central da massa de grãos, se invertermos as temperaturas teremos correntes convectivas descendentes devido ao aumento de densidade do ar e posterior condensação na superfície da massa (ELIAS et al., 2013).

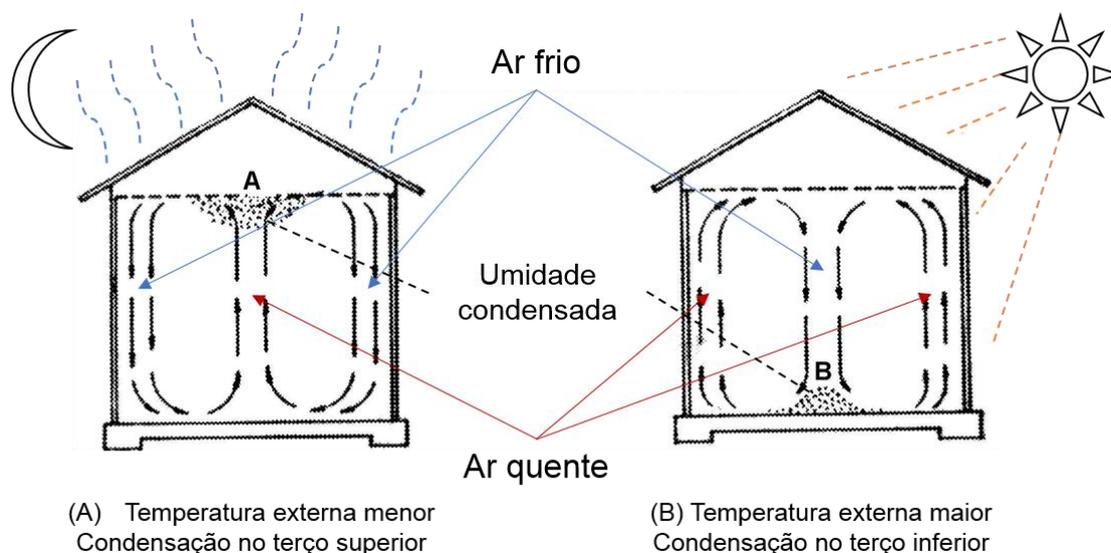


Figura 2 – Correntes convectivas e transferências de calor e água no interior dos silos

FONTE: Adaptado de Elias et al., 2013

A variação de temperatura juntamente com a condensação da umidade favorece a deterioração da massa de grãos (Figura 3), alterando as propriedades tecnológicas, que são indicadores diretos da qualidade do arroz, devido ao aquecimento gerado a partir da respiração/metabolismo dos grãos e de organismos associados, que normalmente são controlados através do processo de aeração, para redução e controle da temperatura da massa (ELIAS et al., 2012; YADAV; JINDAL, 2008).

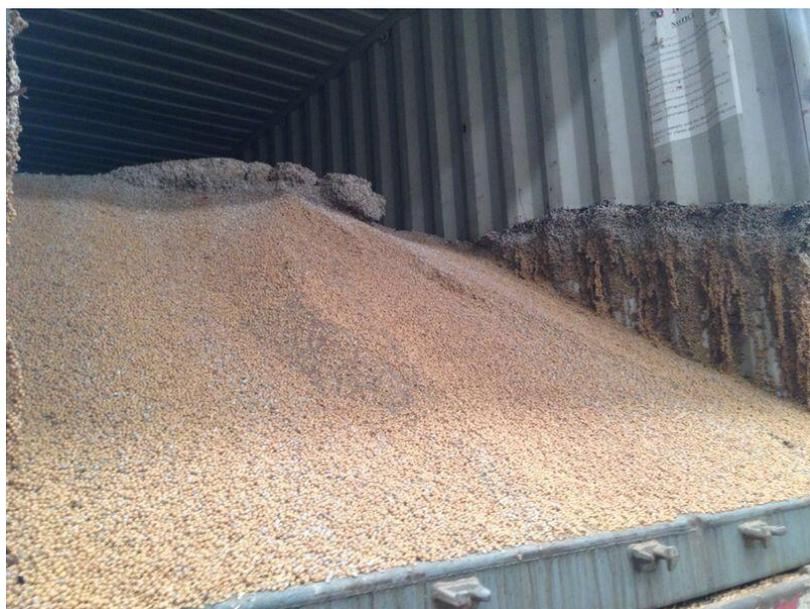


Figura 3 - Consequências da formação de correntes convectivas dentro de contêiner, durante armazenagem e transporte de grãos de soja por via marítima do Brasil até a Ásia

FONTE: Didai 2015.

A aeração, movimento forçado de ar através de uma massa de grãos, é a operação recomendada para remoção de calor e arrefecimento para preservação de condições físicas do produto. O uso desta técnica tem recebido grande atenção e constitui de uma das principais ferramentas de manutenção da qualidade de grãos, uma vez que consumidores, governos, beneficiadores e importadores de grãos estão cada vez mais rejeitando o uso de produtos com resíduos químicos em grãos. Apesar da insuficiência de ar fresco, que pode limitar a utilização de aeração em climas tropicais e subtropicais, os seus efeitos

benéficos nessas regiões também são conhecidos (LOPES; MARTINS; FILHO, 2008, ELIAS et al., 2012).

Segundo Ranalli, Howell e Siebenmorgen (2003) a aeração pode causar mudanças na temperatura e grau de umidade dos grãos armazenados como "frentes de aeração" através do grão onde as condições do ar ambiente afetam significativamente as condições dos grãos. Normalmente, a aeração é feita quando as condições do ar ambiente são de temperaturas menores do que a massa de arroz e quando a umidade é suficientemente baixa para que não ocorra a reidratação dos grãos. Para facilitar a retirada do ar quente acumulado no interior de silos e armazéns existem equipamentos exaustores auxiliares que complementam o processo de aeração retirando ar quente do silo, que apresentam acionamento por brisas, sem custo de energia. Infelizmente as técnicas de aeração e exaustão sugeridas para manutenção da qualidade dos grãos não se aplica ao armazenamento em contêineres devido às condições de transporte e acomodação dos mesmos (ELIAS et al., 2012).

Em climas quentes recomenda-se aeração com ar natural nas regiões mais elevadas, do contrário, aeração com ar frio artificial. Climas temperados e moderados são os mais apropriados para ventilação usando ar ambiente. A linha de 30° latitude (norte e sul do equador) dá forma aos limites ásperos para aeração (NAVARRO; NOYES, 2002).

Devido à estrutura interna do grão, sua superfície, suas propriedades físicas como a baixa condutividade térmica, os grãos oferecem as melhores condições para serem resfriados e assim permanecerem por longo período (ELIAS, 2008). O resfriamento dos grãos reduz as perdas fisiológicas pela respiração intrínseca e mantém sua qualidade, oferecendo proteção contra o desenvolvimento de insetos (SANTOS, 2004).

2.5 Uso de absorvedores de oxigênio como modificadores de atmosfera

A embalagem ativa é uma tecnologia de embalagem contemporânea que tem sido utilizada com sucesso para estender a vida útil de vários alimentos. A fim de proteger os alimentos sensíveis ao oxigênio da oxidação, muitas tecnologias foram desenvolvidas para eliminar ou reduzir os níveis de oxigênio dentro de embalagens. Estes incluem embalagens de atmosfera modificada, embalagens a vácuo e sachês com absorvedores de oxigênio (Figura 4). Os

absorventes de oxigênio são conceitos de embalagem ativas mais utilizados e comercializados pela primeira vez em 1970 no Japão (MEXIS; KONTOMINAS, 2010; MU et al, 2013).



Figura 4 – Sachês contendo absorvedores de oxigênio.

FONTE: SILVA, 2015

Sachês com absorvedores de oxigênio vêm sendo amplamente utilizados com sucesso na tarefa de manter as características, qualidade e inibir o desenvolvimento de microrganismos nos produtos em que são utilizados (ADAY; CANER, 2013; ADAY; CANER; RAHVALI, 2011; JANSEN et al., 2003, LATOU et al., 2010, MEXIS; KONTOMINAS, 2010, PASTORELLI et al., 2007). Vários tipos de absorvedores químicos de oxigênio embalados em pequenos sachês porosos são utilizados na indústria alimentar. Eles são adicionados à embalagem de alimentos fechados para ajudar a remover ou diminuir o nível de oxigênio na embalagem para evitar a oxidação de produtos e o crescimento de patógenos aeróbios, incluindo fungos. Eles ajudam a manter a segurança do produto. O eliminador de oxigênio, também chamado de absorvedor de oxigênio ou desoxidante, tem sido amplamente utilizado para proteger alimentos embalados da proliferação de bactérias, alteração de cor, perda de valor nutritivo, dano por insetos e perda de qualidade, como oxidação em azeite de oliva, problemas de rancidez em avelãs e deterioração da truta arco-íris. Estudos sobre o controle de pragas de produtos armazenados com absorvedores de oxigênio são escassos,

porém foram encontrados os efeitos letais aparentes de um absorvente de oxigênio alguns insetos praga. Eles também são usados em tratamentos de anoxia em museus para coleções de história cultural e natural (KUCEROVA et al., 2014, MU et al, 2013).

Das alternativas disponíveis às medidas químicas, as mais promissoras parecem ser temperaturas extremas, pressão e atmosferas controladas. Estes métodos não deixam resíduos tóxicos ou alérgicos. Atmosferas controladas são usadas para diminuir o nível de oxigênio para uma concentração que é letal para insetos pragas. A depleção de oxigênio é conseguida por baixa pressão (vácuo) ou pela substituição de O₂ por N₂ ou CO₂. A eficácia dos métodos de atmosfera controlada depende da combinação de condições utilizadas na prática, por exemplo, concentração de O₂, razão de gás, nível de pressão, temperatura, umidade, tempo de exposição, tipo de produto, tipo de estrutura, método de aplicação e tipo de material de embalagem (KUCEROVA et al., 2014).

A eficácia dos métodos de atmosfera controlada depende das espécies de pragas testadas e das estirpes geográficas e estádios de desenvolvimento utilizados. Para aplicar o tratamento a vácuo, é essencial ter um ambiente hermético. Até recentemente, este tratamento só podia ser aplicado em câmaras de vácuo especialmente construídas e caras. Esta situação mudou com o desenvolvimento recente de novos materiais de revestimento com excelentes características de contenção de gás. Estes materiais foram explorados para uso no armazenamento de grãos em estruturas herméticas flexíveis (MU et al., 2013).

Com base nos componentes do material, existem dois tipos principais de eliminadores de oxigênio: inorgânico e orgânico. Por exemplo Fe e Fe⁺² são inorgânicos (Figura 5), enquanto que o ácido ascórbico e a vitamina E pertencem à categoria orgânica de absorvedores de oxigênio. Devido ao baixo custo, matérias-primas de fácil obtenção, eficiência na eliminação de oxigênio e segurança, a maioria dos eliminadores de oxigênio atualmente disponíveis são sistemas à base de ferro. O mecanismo de trabalho da remoção de oxigênio ferroso é a reação do ferro com o oxigênio no recipiente para formar óxidos férricos (MU et al, 2013).

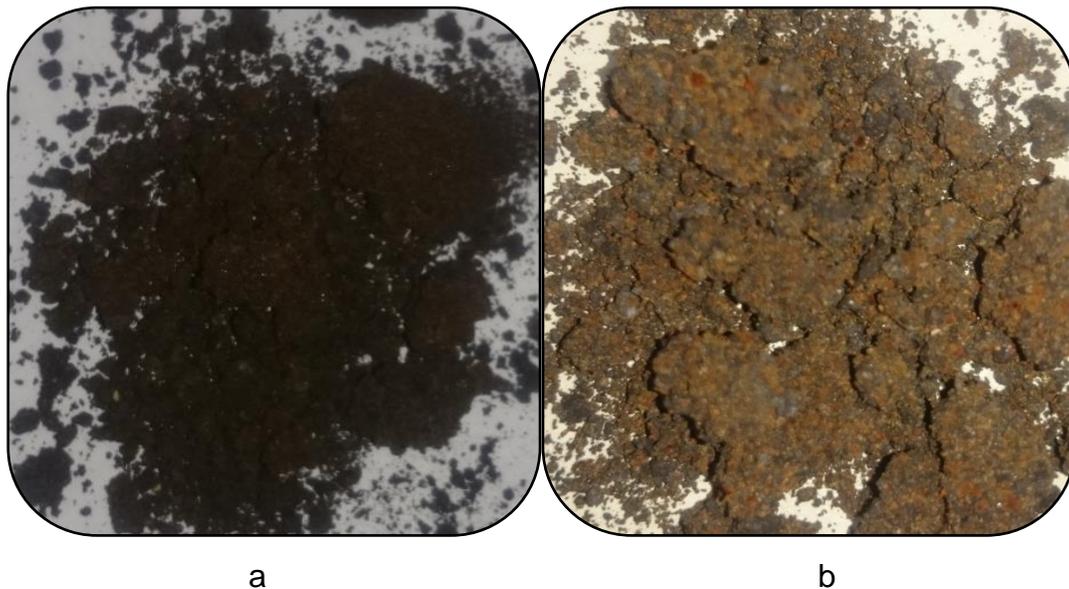


Figura 5– Pó de ferro contido nos sachês de absorvedores de oxigênio, (a) não oxidado; (b) oxidado

FONTE: Silva, 2015

As influências da eficiência da remoção de oxigênio são classificadas em fatores extrínsecos e intrínsecos. Os fatores extrínsecos incluem temperatura, umidade relativa e pressão parcial de oxigênio na embalagem, que dependem do ambiente interno da embalagem dos alimentos. Os fatores intrínsecos são determinados pelas propriedades do pó de ferro, tais como o tamanho de partícula e a área. Assim, aumentar a atividade de reação do pó de ferro é a coisa mais importante para melhorar a capacidade de absorção de oxigênio destes materiais. Os materiais nanosificados exibem propriedades de material novas e significativas, incluindo o efeito do tamanho quântico na fotoquímica, propriedades magnéticas e atividades catalíticas em comparação com os seus materiais análogos de maior tamanho. Para a nanopartícula de ferro, a atividade aumentou em grande parte devido ao aumento da densidade de locais reativos. Em comparação com o pó de ferro convencional, a área de superfície específica do pó de ferro nanométrico é muito maior (MU et al, 2013).

O composto básico de óxido de ferro ferroso (óxido de ferro II; FeO) é ativado com a umidade do ambiente e começa a absorver automaticamente o oxigênio residual dentro do espaço aerado da embalagem, tornando-se hidratado com a umidade atmosférica para oxidar a um estado férrico; óxido de ferro hidratado (III) (óxido férrico; Fe_2O_3). A reação química do absorvedor de

oxigênio à base de ferro é mostrada abaixo na Figura 6 e é idêntica ao processo de ferrugem (CICHELLO, 2015).



Figura 6 - Reação química do absorvedor de oxigênio à base de íons de ferro (processo de oxidação)

2.7 Qualidade dos grãos

As propriedades tecnológicas são indicadores diretos da qualidade do arroz e são afetadas pelo tempo e temperatura de armazenamento, teor de água e atividade metabólica dos grãos assim como pela atividade de microrganismos associados (YADAV e JINDAL, 2008).

Informações a respeito das características físicas dos produtos agrícolas são atributos utilizados para determinar as condições de secagem e armazenagem, possibilitando a predição de perdas de qualidade do material até o momento de sua comercialização (RESENDE et al., 2008).

A respiração é a propriedade mais característica dos grãos armazenados, pois eles não interrompem suas atividades metabólicas quando separados da planta, ou seja, são armazenados vivos. Em condições aeróbias, a respiração dos grãos de gramíneas é praticamente equivalente à oxidação completa da glicose. A respiração é um processo bastante relacionado com a deterioração, enquanto vivos e em condições aeróbias, os grãos respiram e consomem reservas como carboidratos, lipídios ou proteínas. Em consequência há liberação de água, gás carbônico e energia em forma de calor. Grãos deteriorados apresentam maior liberação de CO₂, menos absorção de O₂ e processo respiratório mais desorganizado. As taxas de CO₂ e O₂ interferem nos processos respiratórios dos grãos. Parte do calor e CO₂ produzido generalizado em toda a massa de grãos úmidos na respiração é atribuída ao metabolismo de microrganismos enquanto ácaros e insetos os fazem em focos formando “bolsões de calor”.

A perda do valor nutritivo é diretamente proporcional aos processos respiratórios, o aumento da temperatura é sinal de que houve aumento na respiração. Os defeitos metabólicos, como “grãos manchados” e “grãos amarelos”, estão associados com os riscos de desenvolvimento de substâncias

prejudiciais à saúde do consumidor, principalmente as toxinas produzidas por fungos.

A fração lipídica é a mais suscetível à deterioração durante o armazenamento, ocorrendo redução do seu conteúdo total e elevada suscetibilidade às alterações estruturais, podendo a rancidez ocorrer na forma hidrolítica e oxidativa. As proteínas podem sofrer oxidação, descarboxilação, além de desaminação e complexação com outros componentes químicos, levando à formação de ácidos orgânicos, aminas, entre outros. A degradação das proteínas se caracteriza pela putrefação, assim como a dos lipídios é a rancificação e a dos açúcares e outros carboidratos é a fermentação, nos grãos esses processos ocorrem simultaneamente (ELIAS et al., 2013).

As propriedades térmicas dos produtos agrícolas contribuem para o desenvolvimento das ciências agrárias e alimentícias, podendo ser empregadas a uma gama de objetivos, tais como aquecimento ou resfriamento de produtos. As propriedades térmicas, que podem ajudar a indicar para que tipo de industrialização o produto é ideal, podem variar de acordo com a temperatura, natureza e variedade do produto (ITO, AMENDOLA e PARK, 2003).

Os consumidores de arroz são exigentes quanto a aspectos como rendimento na cocção, atributos sensoriais e a cor, estas são as principais características relacionadas ao consumo (GULARTE, 2005)

A principal característica que determina o valor comercial é a qualidade dos grãos de arroz, principalmente, a percentagem de grãos inteiros, defeitos dos grãos e a sua coloração, sendo estes influenciados por fatores genéticos, ambientais, e condições de armazenamento e têm grande importância comercial. Característica como o comportamento de cocção, o teor de amilose no grão, a temperatura de gelatinização, as propriedades térmicas, nutricionais e as características sensoriais (odor, sabor, dureza, etc.) são levadas em consideração por algumas indústrias (ELIAS et al., 2013).

Estes fatores irão determinar a qualidade do grão, o rendimento de grãos inteiros, incidência de grãos com defeito, alterações nas frações proteica, lipídica e de amido dos grãos fazendo com que estes sofram alterações em suas características de cocção, afetando assim, diretamente o armazenista, indústria e o consumidor final (YADAV e JINDAL, 2008; HAMAKER, SIEBENMORGEN e DILDAY, 1993; TSUGITA, OHTA e KATO, 1983; SODHI et al., 2003).

CAPÍTULO 1

EFEITOS DO USO DE ABSORVEDORES DE OXIGÊNIO NO ARMAZENAMENTO DE ARROZ EM CASCA EM CONDIÇÕES DE TRANSPORTE EM CONTÊINERES

1 Introdução

Em função do seu considerável teor de fibras, minerais e vitaminas os grãos de arroz integrais são nutricionalmente superiores aos grãos de arroz polidos, porém estes, devido ao maior teor lipídico presente a camada de aleurona, possuem menor conservabilidade e por consequência menor vida útil (BENDER; MAYER, 2003; DOBLADO-MALDONADO et al., 2012).

As perdas qualitativas e quantitativas durante o armazenamento e/ou durante o transporte intercontinental de grãos em contêineres por via marítima são evidentes. A condensação da umidade na superfície da massa de grãos dos contêineres devido à variação de temperatura sinusoidal, resultante da irradiação solar incidente sobre as paredes metálicas, encontrada nos mesmos durante o transporte é semelhante ao ocorrido devido às correntes convectivas durante o armazenamento em silos metálicos, e é um dos principais motivos das perdas verificadas (ELIAS et al., 2013; SILVA et al., 2014).

Correntes convectivas formam-se devido às amplitudes térmicas encontradas ao longo dos dias, entre o ar presente nos espaços intergranulares e o ar externo ou com a parede da célula de armazenamento. Quando temos temperaturas externas altas, o ar próximo às paredes do silo aquece tornando-se menos denso que o ar intersticial localizado no centro, formando correntes convectivas ascendentes que acabam por formar condensação na parte inferior central da massa de grãos, se invertermos as temperaturas teremos correntes convectivas descendentes devido ao aumento de densidade do ar e posterior condensação na superfície da massa (KALIYAN, et al., 2007, AVILA-ACEVEDO; TSOTSAS, 2008).

A variação de temperatura juntamente com a condensação da umidade favorece a deterioração da massa de grãos, alterando as propriedades tecnológicas, que são indicadores diretos da qualidade do arroz, devido ao aquecimento gerado a partir da respiração/metabolismo dos grãos e de

organismos associados, que normalmente são controlados através do processo de aeração, para redução e controle da temperatura da massa (ELIAS et al., 2012; YADAV; JINDAL, 2008).

Uma alternativa, a tecnologia de embalagens a vácuo, que se baseia na redução de oxigênio, constitui uma das alternativas para redução perdas nutricionais e aumento da vida de prateleira de produtos alimentícios, porém por ser uma tecnologia de alto custo e difícil implantação em larga escala para o armazenamento de grandes volumes, acaba se tornando inviável ao setor industrial. Embalagens a vácuo também são adotadas para a manutenção comercial das características do aroma do arroz, ajudando a mantê-las. Estudos sobre envelhecimento do arroz, mostraram que grãos quando armazenados embalados em recipientes de vidro impermeáveis a gases e vapor d'água, sob condições de O₂ reduzido têm deterioração da qualidade do arroz reduzida especialmente aquelas ocasionadas pelo desenvolvimento de insetos (TANANUWONG; MALILA, 2011). Analogamente, o uso de absorvedores de O₂ para alterar a composição atmosférica pode auxiliar a conservação do arroz em condições de transporte em contêineres.

A fração lipídica é a mais suscetível à deterioração durante o armazenamento, que está sujeita a redução de seu conteúdo total e a alterações estruturais, podendo a rancidez ocorrer na forma hidrolítica e oxidativa. As proteínas podem sofrer oxidação, descarboxilação, além de desaminação e complexação com outros componentes químicos, levando à formação de ácidos orgânicos, aminas, entre outros. A degradação das proteínas se caracteriza pela putrefação, assim como a dos lipídios pela rancificação e a dos açúcares e outros carboidratos pela fermentação, nos grãos esses processos ocorrem simultaneamente (ELIAS et al., 2013). Muitos pesquisadores têm estudado a estabilidade de armazenamento de farelo de arroz devido as suas solicitações industriais, por exemplo, o armazenamento de farelo de arroz a temperaturas elevadas induz a hidrólise rápida de lipídios e rancidez oxidativa subsequente (GOFFMAN; BERGMAN, 2003; MARASCHIN et al, 2008; RAMEZANZADEH et al., 1999).

O uso de atmosferas modificadas com baixa concentração de O₂ e/ou elevada concentração de CO₂ é uma alternativa ecológica à fumigação usada atualmente para o controle de insetos em grãos armazenados (CHENG et al.,

2012). O absorvedor de O₂ surge, neste caso, como uma alternativa viável para a obtenção de uma atmosfera modificada com baixo custo e a curto prazo, uma vez que a rancificação de lipídios, principalmente em grãos integrais é rápida, e muitas vezes se torna problemática. Portanto, a supressão da degradação de lipídios durante a pós-colheita é importante para a sua utilização posterior (TSUZUKI et al. 2014).

Este estudo objetivou verificar os efeitos de absorvedores de oxigênio como alternativa para manutenção da qualidade dos grãos de arroz durante a simulação do armazenamento para transporte em contêineres por 45 dias sob variação sinusoidal de temperatura.

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais

Foram utilizados grãos de arroz da variedade Puitá, classe longo fino, produzidos no estado do Rio Grande do Sul, cidade de Pelotas e cultivados pelo sistema irrigado durante a safra 2015/2016. Com a finalidade de obter redução na concentração de O₂ na atmosfera interna do recipiente foram utilizados sachês contendo material absorvedor de oxigênio. Os absorvedores de oxigênio são constituídos por uma mistura de pó de ferro fino, carvão ativado, terra diatomácea e sal de sódio acondicionados em sachês (Quimidrol, Joinville, Brasil). O estudo foi conduzido no Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (DCTA-FAEM-UFPel).

2.2 Condições de armazenamento

Para simulação de um contêiner em pequena escala foi utilizado um recipiente metálico hermético no formato retangular, com volume de 18 L (Figura 6). Usualmente, quando são transportados em contêineres, os grãos são carregados em até 2/3 do volume total dos contêineres e esta proporção foi mantida para a realização deste experimento.

Os grãos foram armazenados sob variação de temperatura sinusoidal com amplitude de 10 a 60 °C, conforme a Figura 7, simulando 45 dias em condições de armazenamento em contêineres utilizados para o transporte marítimo do Brasil até a Ásia. Para aquisição das temperaturas ao longo do



Figura 7 – Câmara de armazenagem contendo os recipientes metálicos onde foi armazenado o produto

FONTE: Silva, 2014

tempo, nas condições reais, foram utilizados termômetros com *datalogger*, que forneceram as curvas apresentadas na figura 7. Também foram armazenadas amostras a temperatura ambiente (25 °C) com e sem absorvedores de oxigênio para efeito de comparação. A quantidade de sachês de absorvedores de oxigênio utilizada foi correspondente ao necessário para absorver o oxigênio do espaço livre no interior do recipiente considerando a porosidade do produto, resultando em 5 sachês de 6 g cada totalizando uma capacidade de absorver até 500 cm³ de O₂. Previamente calculada através da colocação do volume de 1 L de arroz em casca natural em proveta e logo após adicionando óleo de soja para verificar o volume não ocupado pelos grãos de arroz com 3 repetições. Cinco saches absorvedores de O₂, com 6 g cada, foram utilizados em cada recipiente que recebeu o tratamento, cada sache tem capacidade para absorver 600 cm³ de O₂ do ar.

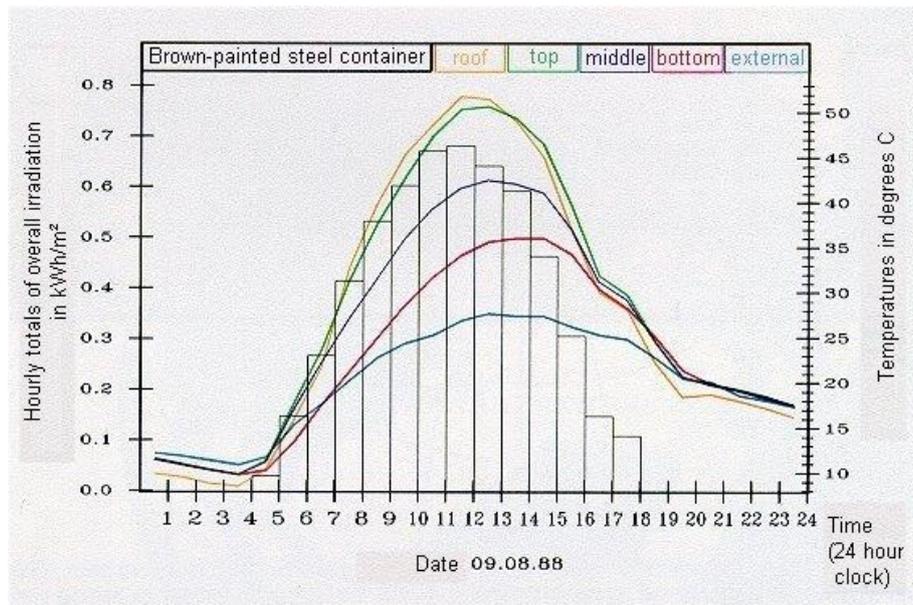


Figura 8 - Curvas de temperatura obtidas através de termômetros com *datalogger* durante transporte marítimo de grãos ao longo de 24 horas

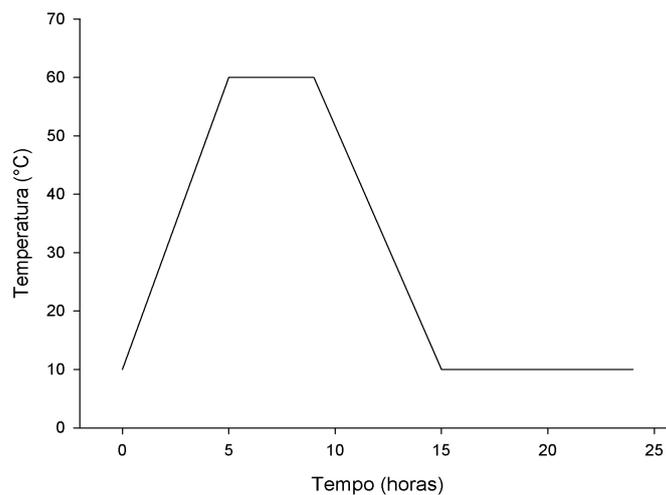


Figura 9 - Amplitude térmica com variação sinusoidal utilizada no armazenamento de grãos de arroz em casca com e sem absorvedores de oxigênio, por ciclo de 24 horas

2.3 Análises

2.3.1 Umidade

A umidade foi determinada em triplicata segundo Regras para Análise de Sementes (BRASIL, 1992), pesando uma cápsula em alumínio devidamente identificada, em seguida adicionado 10 g de amostra de arroz natural em casca, logo foi deixado em estufa durante 24 horas a 105 ± 2 °C, após esse período as cápsulas foram acondicionadas durante 30 minutos em dessecadores para

estabilizar sua temperatura com a ambiente sem que absorvessem umidade e em seguida pesadas novamente. A cada pesagem o peso foi registrado para que posteriormente fosse calculada a umidade.

2.3.2 Atividade de água (aW)

A atividade de água foi determinada nos grãos de arroz natural em casca em aparelho digital modelo Lab Touch – aW marca Novasina, Lachen, Suíça (IAL, 2005).

2.3.3 Peso volumétrico

O peso volumétrico do arroz natural em casca foi determinado usando uma balança hectolétrica Dalle Molle (Dalle Molle Ltda, Caxias do Sul, Brasil) com uma capacidade de 0,25 L. Os grãos retidos no recipiente foram pesados usando uma balança analítica e o peso foi convertido em Kg.m^{-3} .

2.3.4 Beneficiamento Industrial

Todas as amostras foram submetidas aos processos de beneficiamento convencional (branco polido) em escala piloto. Os grãos de arroz (100 g) foram descascados e polidos usando um engenho de prova Zaccaria (Tipo PAZ-1-DTA, Zaccaria, Brasil). As amostras de arroz integral foram polidas até que 9% do farelo fosse removido. O grau de moagem (DOM – *degree of milling*) foi determinado utilizando a seguinte equação: $\text{DOM} = [1 - (\text{peso do arroz polido} / \text{peso do arroz em casca})] \times 100$. Os grãos quebrados foram removidos usando um *trieur* de 4,5 mm da mesma máquina Zaccaria (Tipo PAZ-1-DTA, Zaccaria, Brasil). Os grãos foram moídos a uma granulometria de 35 mesh usando um moinho de laboratorial Perten 3100 (Perten Instruments, Suécia) segundo descrito por Silva et al. (2014).

2.3.5 Identificação e separação de defeitos

A identificação e a separação dos grãos com defeitos foram realizadas de acordo com os termos, conceitos e caracterização constantes na Instrução Normativa 06/2009, do Ministério da Agricultura (BRASIL, 2012). Os testes de firmeza e viscoamilografia foram executados em amostras de grãos polidos nos

quais houve separação prévia de grãos quebrados e daqueles que apresentaram defeitos metabólicos e/ou não metabólicos.

2.3.6 Firmeza dos grãos cozidos

A firmeza dos grãos de arroz cozidos foi determinada em amostras de grãos polidos inteiros, nos quais houve separação prévia de grãos quebrados e daqueles que apresentaram defeitos metabólicos e/ou não metabólicos, usando um texturômetro TA-TX2 (Texture Technologies Corp., UK) com uma célula de carga de 5 kg usando uma compressão de dois ciclos (PARK et al., 2001). As amostras de arroz (10 g) foram preparadas para cozimento em um becker de 250 mL, com 200 mL de água destilada a 100 ± 1 °C até o núcleo branco desaparecer. Todas as amostras foram analisadas enquanto ainda estavam quentes (JULIANO et al., 1984). Uma força de compressão em dois ciclos contra tempo programado foi utilizada para comprimir as amostras até 90% da espessura inicial de grão cozido, voltar à posição original e novamente comprimir (MEULLENET et al., 1997). Um probe cilíndrico de 20 mm de diâmetro foi utilizado para comprimir 3 grãos, com velocidades de pré-teste e pós-teste de 1 mm.min⁻¹ e velocidade de ensaio de 0,5 mm.min⁻¹. Todas as análises de textura foram repetidas dez vezes por amostra.

2.3.7 Viscoamilografia

O arroz em casca foi descascado, polido, houve separação prévia de grãos quebrados e daqueles que apresentaram defeitos metabólicos e/ou não metabólicos, e moído em moinho experimental. As propriedades de pasta foram determinadas segundo Colussi et al. (2014). As propriedades de pasta das amostras foram determinadas usando um analisador rápido de viscosidade (RVA-4, Newport Scientific, Austrália) com o perfil de análise Padrão 1. A viscosidade foi expressa em unidades visco rápidas (RVU). Os grãos moídos (3,0 g de 14 g / 100 g de base húmida) foi pesado diretamente no canister de RVA e, em seguida, adicionou-se 25 ml de água destilada ao recipiente. A amostra foi mantida a 50 °C durante 1 min, aquecida a 95 °C em 3,5 min e depois mantida a 95 ° C durante 2,5 min. A amostra foi arrefecida a 50 ° C em 4 min e depois mantida a 50 ° C durante 1 min. A velocidade de rotação foi mantida a

960 rpm por 10 segundos, e foi mantida a 160 rpm durante o processo restante. Os parâmetros, incluindo a temperatura de pasta, pico de viscosidade, viscosidade de quebra, viscosidade final e retrogradação foram registrados.

2.3.8 Extração da fração lipídica

A extração da fração lipídica para avaliações foi realizada pelo método de extração contínua em aparelho do tipo Soxhlet segundo AACC (1995) em grãos de arroz natural beneficiado integral.

2.3.9 Acidez lipídica

A acidez do óleo foi determinada seguindo o procedimento descrito no método AACC 02-01A (AACC, 2000). A acidez titulável foi expressa como a massa em miligramas de hidróxido de sódio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 100 g de óleo, usando solução de fenolftaleína como indicador.

2.3.10 Gama oryzanol e tocoferóis individuais

Um sistema de HPLC (Shimadzu), composto por amostrador automático (SIL-10AF), módulo de mistura de solvente (LC-10 ALvp), degaseificador automático (FCV-10ALvp), bomba quaternária (DGU-14A), compartimento de coluna termostato (CTO-10ASvp), sistema de controle (SCL-10avp), e foi utilizado um detector espectrofotométrico UV-vis (SPD-10Avp) ou um detector fluorimétrico (RF-10Axl). Também foi utilizada uma coluna Shim-Pak CLC-ODS (150mm x 3.9 mm, tamanho de partícula de 4 μ m, Shimadzu). Os procedimentos para a determinação de γ -oryzanol e tocoferóis foram retirados da literatura (CHEN e BERGMAN, 2005; PESTANA et al., 2008). Porções de amostra de ca. Foram pesados porções de 150 mg de óleo e diluídos em 5 ml de isopropanol. Após centrifugação a 9000 rpm (7,245 g) durante 6 min (microcentrífuga NT-800, Nova Técnica, Piracicaba, Brasil), a camada superior foi transferida para um frasco de 1,5 ml. Alíquotas de 10-20 μ l foram injetadas. As separações foram realizadas a 25 °C com uma taxa de fluxo de 1 ml.min⁻¹. O detector espectrofotométrico UV-vis, ajustado a 325 nm, foi utilizado para γ -oryzanol. A detecção fluorimétrica, com os comprimentos de onda de excitação e emissão

ajustados em 290 e 330 nm, respectivamente, foi utilizada para tocoferóis. As fases móveis foram 50:40:10 (A) e 30: 65: 5 (B) misturas de acetonitrilo-metanol-isopropanol (v / v / v). Para a separação do γ -oryzanol e dos tocoferóis, utilizou-se a eluição isocrática com a fase A durante 5 minutos, seguida de um gradiente linear de 10 min da fase A até 100% da fase B, com uma eluição isocrática final de 5 min com a fase B (CHEN e BERGMAN, 2005). O software Class-VP (Shimadzu) foi usado para adquirir e processar os dados. Para construir as curvas de calibração, utilizaram-se soluções padrão de γ -oryzanol e α -, γ - e δ -tocoferóis.

Os procedimentos para a determinação de γ -oryzanol e dos teores de alfa (α), beta (β) e delta (δ) tocoferóis foram executados segundo Pestana et al. (2012).

2.3.11 Análise estatística

Para comparação dos resultados, a análise de variância (ANOVA) e a comparação das médias pelo teste de Tukey foram realizadas com o programa Statistica v12.0 (Statsoft Tulsa, OK, EUA). Foi utilizado um nível de significância de 5 % em todos os casos ($p < 0,05$).

3. Resultados e discussão

3.1 Umidade e atividade de água dos grãos

Na Tabela 3 observa-se os resultados do uso de absorvedores de oxigênio sobre a umidade (%) e atividade de água (aW) dos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias.

Em ambas as condições de armazenamento com variação sinusoidal de temperatura (10 a 60 °C) e em temperatura ambiente (25 °C) houve variação no grau de umidade dos grãos de arroz (Tabela 3). A variação mais intensa foi verificada em grãos armazenados sem absorvedores de oxigênio, em condições de variação sinusoidal onde o grau de umidade aumentou 16,09% em relação a umidade inicial, ao longo do período armazenado. Enquanto que em grãos armazenados à 25 °C houve redução na umidade, que pode ser atribuída ao equilíbrio higroscópico dos grãos com o ambiente em que se encontram.

Tabela 3 - Efeitos do uso de absorvedores de O₂ (A.O.) sobre a umidade e atividade de água (aW) de grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, por 45 dias simulando condições de transporte em contêineres*

Temperatura	A.O.	Período (dias)				Δ (%)**
		Inicial	15	30	45	
Umidade						
Variação (10 a 60°C/ 24 h)	Com	12,43 aBC	12,59 aAB	12,15 bC	12,91 bA	+3,86
	Sem	12,43 aC	12,36 bC	12,96 aB	14,43 aA	+16,09
Ambiente (25 °C)	Com	12,43 aA	11,65 dB	11,78 cB	11,94 cB	-3,94
	Sem	12,43 aA	11,89 cB	11,80 cB	11,88 cB	-4,43
aW						
Variação (10 a 60°C/ 24 h)	Com	0,755 aA	0,743 aB	0,749 bAB	0,754 bA	-0,13
	Sem	0,755 aC	0,734 aD	0,769 aB	0,807 aA	+6,89
Ambiente (25 °C)	Com	0,755 aA	0,634 cD	0,662 cC	0,681 cB	-9,80
	Sem	0,755 aA	0,675 bB	0,659 cB	0,670 dB	-11,28

Médias de 3 repetições com letras minúsculas iguais na mesma coluna e maiúsculas na mesma linha não apresentam diferença estatística no teste de Tukey (p < 0,05).

As variações de umidade durante o armazenamento dos grãos, de acordo com Dillahunty et al. (2000), ocorrem principalmente devido à temperatura do ambiente e da atividade metabólica dos grãos.

A menor variação de umidade verificada nos grãos armazenados com o uso absorvedores de O₂, de acordo com Ng et al. (2016), pode ser atribuída a redução do metabolismo dos grãos, mesmo em condições de variação drástica de temperatura como as encontradas no armazenamento e transporte em contêineres. Quanto aos grãos de arroz armazenados em temperatura ambiente a umidade dos grãos de arroz não mostrou diferença quando armazenados com e sem absorvedores de oxigênio. Meneghetti (2008) relatou que o comportamento dinâmico de equilíbrio higroscópico dos grãos varia em função das condições do ambiente de armazenamento. O aumento da umidade favorece o desenvolvimento de organismos associados como insetos e principalmente fungos, portanto, é importante sua manutenção para melhor conservação da qualidade dos grãos armazenados (LOPES, MARTINS e FILHO, 2008).

O arroz armazenado com variação sinusoidal de temperatura e absorvedores de oxigênio teve sua atividade de água, ao final dos 45 dias de armazenagem (Tabela 03), inalterada em relação ao início do armazenamento. No entanto quando armazenado com variação de temperatura e sem absorvedores de oxigênio a atividade de água aumentou 6,89 % em relação à aW inicial, ao final dos dias de armazenagem. Ao ser armazenado em temperatura ambiente, a atividade de água dos grãos armazenados reduziu logo nos primeiros 15 dias e assim permaneceu durante todo período de armazenagem. Os resultados estão de acordo com a redução de umidade (Tabela 3) verificada no armazenamento à 25 °C. Entretanto essa redução observada no armazenamento foi maior quando os grãos foram armazenados sem absorvedores de oxigênio.

Oviedo et al. (2011) mostraram a relação positiva entre o aumento de temperatura e atividade de água com o desenvolvimento de fungos produtores de micotoxinas. Os autores relatam que os absorvedores de oxigênio se mostraram eficazes na manutenção da atividade de água dos grãos armazenados, mesmo nas condições de intensa variação de temperatura testadas.

Labuza (1980) mostrou que a atividade de água e a umidade presente nos alimentos estão relacionadas, pois quanto maior a umidade (g de H₂O.100g de sólidos⁻¹) maior é a atividade de água desse alimento.

3.2 Rendimento de grãos inteiros

A Tabela 4 apresenta o rendimento de grãos inteiros (%) de grãos de arroz influenciados pelo regime de temperatura, utilização de absorvedor de O₂ e tempo de armazenagem. Para os grãos de arroz armazenados por 45 dias, com variação de temperatura e absorvedores de oxigênio, não foi observada diferença significativa ($p > 0,05$) quanto ao rendimento de grãos inteiros (Tabela 4). Todas as outras condições tiveram redução no rendimento de grãos inteiros, especialmente nos grãos armazenados sem absorvedores de oxigênio. Os grãos de arroz armazenados com variação de temperatura sofreram uma maior variação no rendimento de grãos inteiros durante o armazenamento, sendo esta redução associada a perda de massa seca devido ao metabolismo dos grãos, associado à uma maior aglomeração dos grânulos de amido tornando os grãos

de arroz mais tolerantes ao processo de polimento (SOPONRONNARIT et al., Tabela 5 - Efeitos do uso de absorvedores de O₂ (A.O.) no rendimento de grãos inteiros dos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, por 45 dias simulando condições de transporte em contêineres

Tabela 4 - Efeitos do uso de absorvedores de O₂ (A.O.) sobre rendimento de grãos inteiros de grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, por 45 dias simulando condições de transporte em contêineres*

Temperatura	A.O.	Período (dias)			
		Inicial	15	30	45
Variação (10 a 60°C/ 24 h)	Com	58,82 aA	54,71 bB	58,03 aA	58,25 aA
	Sem	58,82 aA	52,22 cC	57,72 abAB	56,62 bB
Ambiente (25°C)	Com	58,82 aA	58,51 aA	56,42 bcB	55,80 bcB
	Sem	58,82 aA	57,05 aB	56,31 cBC	55,52 cC

Médias de 3 repetições com letras minúsculas iguais na mesma coluna e maiúsculas na mesma linha não apresentam diferença estatística no teste de Tukey ($p < 0,05$).

2008). Siebenmorgen e Jindal (1986) descreveram que grãos de arroz que foram reidratados obtiveram menor rendimento de grãos inteiros, sendo inversamente proporcional a relação reidratação/rendimento. O uso de absorvedores de oxigênio mostrou boa capacidade de manutenção no rendimento de grãos inteiros.

3.3 Remoção de farelo

Na Tabela 5 são apresentados os dados referentes aos efeitos do uso de absorvedores de oxigênio sobre o índice de remoção de farelo dos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias.

A remoção de farelo (Tabela 5) foi maior quando os grãos de arroz foram armazenados sem absorvedores sob variação de temperatura, que pode indicar que estes estão mais macios devido ao maior teor de água (Tabela 3), que facilita a remoção do farelo. Estes resultados estão de acordo com os encontrados na

Tabela 03 e com o que relatou Soponronnarit et al. (2008) a respeito do arranjo dos grânulos de amido dos grãos de arroz que tornam a estrutura dos grãos mais resistente ao processo de beneficiamento.

Tabela 5 - Efeitos do uso de absorvedores de O₂ (A.O.) sobre o índice de remoção de farelo (%) dos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias simulando condições de transporte em contêineres

Temperatura	A.O.	Período (dias)			
		Inicial	15	30	45
Variação (10 a 60°C/ 24 h)	Com	8,90 aAB	8,35 aB	9,08 aA	8,73 bB
	Sem	8,90 aAB	8,11 aB	9,18 aA	9,34 aA
Ambiente (25°C)	Com	8,90 aA	7,88 aB	8,61 bA	8,81 abA
	Sem	8,90 aA	8,16 aB	8,92 abA	9,16 abA

*Médias de 3 repetições com letras minúsculas iguais na mesma coluna e maiúsculas na mesma linha não apresentam diferença estatística no teste de Tukey ($p < 0,05$)

3.4 Peso volumétrico

Na Tabela 6 são apresentados os dados referentes aos efeitos do uso de absorvedores de oxigênio sobre o peso volumétrico dos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias.

Tabela 6 - Efeitos do uso de absorvedores de O₂ (A.O.) sobre peso volumétrico (kg.m⁻³) dos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias simulando condições de transporte em contêineres

Temperatura	A.O.	Período (dias)			
		Inicial	15	30	45
Variação (10 a 60°C/ 24 h)	Com	588,55 aAB	591,44 bA	583,95 bBC	579,38 bC
	Sem	588,55 aB	598,41 aA	580,90 bC	572,85 bD
Ambiente (25°C)	Com	588,55 aAB	592,32 abA	582,91 bB	588,01 aAB
	Sem	588,55 aA	587,72 bA	593,70 aA	589,02 aA

Médias de 10 repetições com letras minúsculas iguais na mesma coluna e maiúsculas na mesma linha não apresentam diferença estatística no teste de Tukey ($p < 0,05$)

O peso volumétrico dos grãos de arroz armazenados sob variação de temperatura (Tabela 6) sofreu redução ao final do período de armazenagem tanto quando foram armazenados com uso de absorvedores de oxigênio, como quando armazenados sem absorvedor. Enquanto isso os grãos armazenados a temperatura ambiente não apresentaram mudanças no peso volumétrico dos grãos armazenados com ou sem o uso de absorvedores de oxigênio. Estes resultados estão de acordo com Santos et al. (2010), que relataram que peso volumétrico tende a ter menor redução em grãos de milho armazenados a temperaturas mais baixas em comparação com grãos armazenados a temperaturas mais elevadas. Estes resultados mostram ainda que o armazenamento de grãos em condições de variação sinusoidal de temperatura, como acontece no armazenamento e transporte em contêineres, acelera o processo de degradação dos grãos e do consumo de reservas, mesmo em um curto período de armazenamento.

Resultados semelhantes foram encontrados por Adhikarinayake, Palipane e Müller (2006), que evitaram a perda de peso volumétrico em armazenagem hermética com atmosfera modificada, a perda de massa seca durante o armazenamento é esperada principalmente como resultado da atividade de insetos e outros organismos da microflora associados, mas também devido a atividade respiratória dos grãos de arroz. A respiração dos grãos pode ser limitada por condições hipóxicas durante o armazenamento hermético, mas pouco se sabe sobre esse comportamento. Sabe-se que o aumento do metabolismo está relacionado com o aumento da temperatura dos grãos e microrganismos associados que aceleram a deterioração dos grãos, reduzindo a sua qualidade (MUIR e WHITE, 2001).

3.5 Acidez do óleo

A Figura 10 mostra os efeitos do uso de absorvedores de O₂ na acidez do óleo dos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias.

A acidez do óleo de grãos de arroz armazenados (Figura 10) em condições de variação de temperatura (10 a 60°C) com absorvedores de O₂ apresentou pequena variação. Enquanto que para os outros tratamentos houve aumento nos teores de acidez ao longo do período de armazenagem.

Malekian et al. (2000) também reportou aumento na quantidade de ácidos graxos livres em grãos de arroz armazenados a temperatura ambiente (20 °C), também verificou um aumento constante, porém menor na atividade da enzima

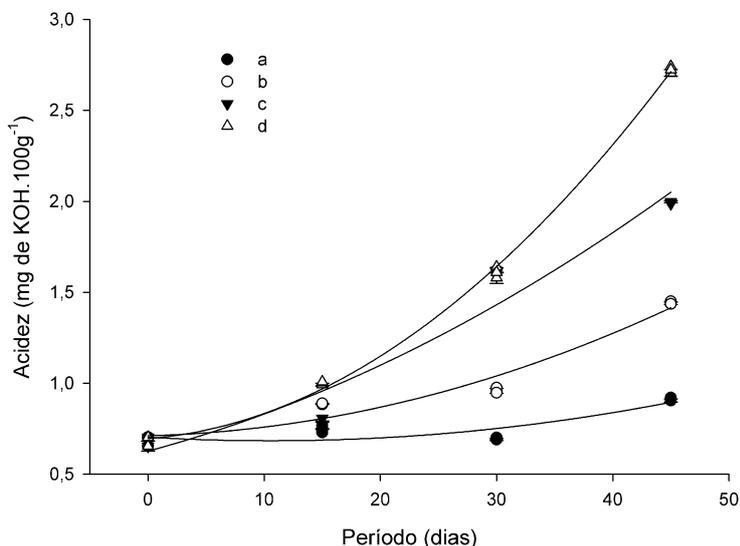


Figura 10 - Efeitos do uso de absorvedores de O₂ (A.O.) sobre a acidez do óleo (mg KOH.100g⁻¹) dos grãos de arroz armazenados durante 45 dias com variação sinusoidal de temperatura simulando condições de transporte em contêineres onde: (a) Variação de temperatura com absorvedor de O₂; (b) Variação de temperatura sem absorvedor de O₂; (c) Temperatura ambiente com absorvedor de O₂; (d) Temperatura ambiente sem absorvedor de O₂

lipase quando os grãos foram armazenados à baixa temperatura (4 °C) em atmosfera modificada por vácuo. Zhang et al. (2007) encontrou grandes aumentos na acidez em grãos de arroz armazenados em altas temperaturas (43 ± 2 °C). Segundo Saunders (1985), a enzima lipase é inativada completamente quando mantida por 3 min a temperaturas entre 97-99 °C, contudo Swaisgood e Bozoglu (1984) relataram que já ocorre inativação da lipase em temperaturas acima de 50 °C logo nos primeiros minutos de aquecimento.

Sung et al. (2014) relatou que a oxidação dos lipídios causa aumento significativo na deterioração e acidez do óleo. A menor acidez graxa dos grãos armazenados com variação de temperatura possivelmente está ligada a amplitude térmica a que estes grãos foram submetidos, atingindo temperaturas em que as enzimas lipolíticas e oxidativas reduzam sua atividade ou sofram

desnaturação, especialmente quando os grãos são armazenados com absorvedores de oxigênio, que reduzem a concentração do oxigênio disponível dentro do recipiente (KAUR, KUMAR e KAPOOR, 1999; MALEKIAN et al., 2000; MORALES-BLANCAS, CHANDIA e CISNEROS-ZEVALLOS, 2002).

3.6 Firmeza dos grãos cozidos

Na Tabela 7 são apresentados os dados referentes aos efeitos do uso de absorvedores de oxigênio sobre a firmeza dos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25°C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias.

Tabela 7 - Efeitos do uso de absorvedores de O₂ (A.O.) sobre a firmeza (N) dos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25°C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias simulando condições de transporte em contêineres

Temperatura	A.O.	Período (dias)			
		Inicial	15	30	45
Variação (10 a 60°C/ 24 h)	Com	58,04 aA	47,88 aB	39,58 bC	47,60 aB
	Sem	58,04 aA	46,66 abB	43,82 abB	47,67 aB
Ambiente (25°C)	Com	58,04 aA	38,15 cC	44,44 aB	42,11 bBC
	Sem	58,04 aA	41,72 bcB	46,40 aB	47,03 aB

Médias de 3 repetições com letras minúsculas iguais na mesma coluna e maiúsculas na mesma linha não apresentam diferença estatística no teste de Tukey ($p < 0,05$)

A firmeza dos grãos de arroz, na análise de variância e significância dos efeitos, mostra que todas as variáveis (variação de temperatura, utilização de absorvedor de O₂ e tempo de armazenamento) foram significativas.

A firmeza dos grãos de arroz (Tabela 7), em função do tempo de armazenamento, sofreu redução em todos os tratamentos logo nos primeiros 15 dias de armazenagem seguindo até 45 dias. Essa redução na firmeza dos grãos foi maior quando os grãos foram armazenados em temperatura ambiente e com absorvedores de oxigênio. Estes resultados diferem do comportamento que é relatado na literatura, onde dados mostram que o aumento do tempo de armazenamento aumenta a firmeza dos grãos de arroz (SILVA et al., 2014, TANANUWONG; MALILA, 2011; TSUGITA; OTA; KATO, 2014, YU et al., 2010).

3.7 Propriedades viscoamilográficas

Na Tabela 8 são apresentados dados referentes a propriedades viscoamilográficas dos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias.

Quando os grãos de arroz foram armazenados com absorvedores de oxigênio sob variação de temperatura (Tabela 8), sofreram aumento no pico de viscosidade logo aos 15 dias de armazenagem e seguiu aumentando até o final do período de armazenagem. Aumentos também foram relatados por Park et al. (2012), porém diferem dos observados por Thanathornvarakul, Anuntagool e Tananuwong (2016), Silva et al. (2014) e Zhou et al. (2003) que verificaram redução do pico de viscosidade dos grãos de arroz armazenados. Para os outros tratamentos de armazenagem os grãos de arroz armazenados sofreram algumas variações, porém se mantiveram com resultados estatisticamente iguais ao final do período de armazenagem. Zhou et al. (2003) sugeriu, ainda, para estes parâmetros em amido nativo armazenado durante 12 meses, que estes efeitos podem ser devido à interação entre o amido e outros componentes.

A quebra de viscosidade dos grãos de arroz armazenados (Tabela 08), mostrou aumento logo aos 15 dias, quando armazenados com variação de temperatura e com absorvedores de oxigênio, e quando armazenados com variação de temperatura sem absorvedores de oxigênio tiveram redução. Esse comportamento permaneceu ao final do período em ambos os tratamentos. Silva et al. (2014) e Zhou et al. (2003) atribuíram a redução da quebra de viscosidade ao envelhecimento dos grânulos de amido indicando que a sua capacidade de ruptura foi significativamente reduzida, mostrando que os absorvedores de oxigênio, ao reduzirem a concentração do gás nos recipientes, obtiveram sucesso na manutenção desta característica mesmo frente a uma situação de envelhecimento acelerado. A quebra de viscosidade não sofreu alterações quando os grãos de arroz foram armazenados em temperatura ambiente com ou sem absorvedores de oxigênio.

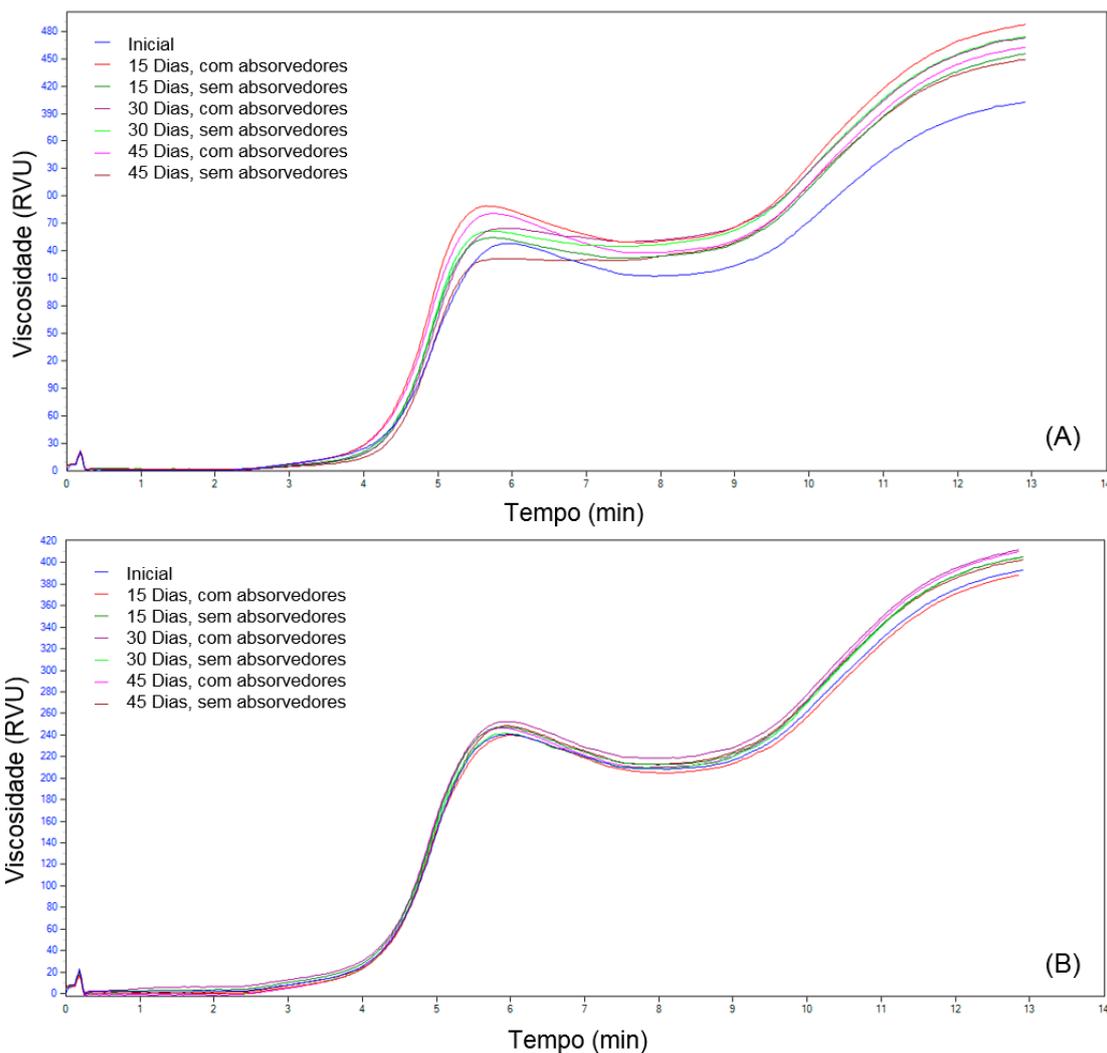


Figura 11 - Efeitos do uso de absorvedores de O₂ (A.O.) sobre as propriedades viscoamilográficas (RVU) dos grãos de arroz armazenados com variação sinusoidal de temperatura (A) e temperatura ambiente à 25 °C (B), durante 45 dias

A temperatura de pasta, permaneceu inalterada ao final dos 45 dias de armazenagem dos grãos de arroz para todos os tratamentos exceto para os grãos armazenados com variação de temperatura e sem absorvedores de oxigênio (Tabela 8), que logo aos 15 dias de armazenagem sofreram aumento, permanecendo assim até o final do período. Thanathornvarakul, Anuntagool e Tananuwong (2016) também relataram aumento na temperatura de pasta logo no período inicial de armazenagem. O aumento da temperatura de pasta indica a maior dificuldade dos grânulos de amido em inicializar o processo de

gelatinização, exigindo maior demanda de energia para isso. (SOWBHAGYA; BHATTACHARAYA, 2001)

Como observado na Tabela 8, a viscosidade final dos grãos de arroz armazenados sob variação de temperatura aumentou logo aos 15 dias de armazenagem, aumentando novamente até os 45 dias de armazenagem, não mostrando diferença entre os tratamentos com ou sem absorvedores de oxigênio. Silva et al. (2014) relatou redução na viscosidade final em função do tempo de armazenamento de grãos arroz assim como Zhou et al. (2003) que ainda demonstrou que a viscosidade final é menor quando os grãos são armazenados a temperaturas mais altas, o que difere dos resultados encontrados neste estudo. Grãos de arroz armazenados em temperatura ambiente com e sem absorvedores de oxigênio não sofreram alterações na viscosidade final.

3.8 Conteúdo de γ -oryzanol e δ -, γ - e α -tocoferol

Na Tabela 9 são apresentados dados referentes aos efeitos do uso de absorvedores de oxigênio sobre o conteúdo de γ -oryzanol nos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias.

Tabela 8 - Efeitos do uso de absorvedores de O₂ (A.O.) sobre o conteúdo de γ -oryzanol ($\mu\text{g.g}^{-1}$) nos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias simulando condições de transporte em contêineres

Temperatura	A.O.	Período (dias)	
		Inicial	45
Variação (10 a 60°C/ 24 h)	Com	12151,30 aB	13058,19 aA
	Sem	12151,30 aA	12067,47 bA
Ambiente (25°C)	Com	12151,30 aB	13013,42 aA
	Sem	12151,30 aA	12725,20 abA

Médias de 3 repetições com letras minúsculas iguais na mesma coluna e maiúsculas na mesma linha não apresentam diferença estatística no teste de Tukey ($p < 0,05$)

O conteúdo de γ -oryzanol dos grãos de arroz (Tabela 9) quando armazenados com absorvedores de oxigênio, sofreram aumento tanto quando

armazenados com variação de temperatura quanto temperatura ambiente. Em contrapartida Pascual et al. (2013) relatou redução de em média 20% no conteúdo de γ -oryzanol em grãos de arroz parboilizados armazenados durante seis meses, Shin e Godber (1996) também relataram redução no conteúdo de γ -oryzanol em grãos de arroz natural armazenados. Contudo, ao final do período de armazenamento os grãos armazenados sem absorvedores de oxigênio sofreram redução no conteúdo de γ -oryzanol sob variação de temperatura enquanto em temperatura ambiente este se manteve inalterado.

Na Tabela 10 são apresentados dados os referentes aos efeitos do uso de absorvedores de oxigênio sobre o conteúdo de δ -, γ - e α -tocoferol nos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias.

Tabela 9 - Efeitos do uso de absorvedores de O₂ (A.O.) sobre o conteúdo de δ -, γ - e α -tocoferol ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nos grãos de arroz armazenados em ambiente à 25 °C e com variação sinusoidal de temperatura, durante 45 dias simulando condições de transporte em contêineres

	Temperatura	A.O.	Período (dias)	
			Inicial	45
δ -tocoferol	Variação	Com	34,51 aA	29,47 aB
	(10 a 60°C/ 24 h)	Sem	34,51 aA	26,53 bB
	Ambiente	Com	34,51 aA	30,60 aB
	(25°C)	Sem	34,51 aA	31,63 aB
γ -tocoferol	Variação	Com	74,37 aA	72,74 aA
	(10 a 60°C/ 24 h)	Sem	74,37 aA	65,08 bB
	Ambiente	Com	74,37 aA	57,34 cB
	(25°C)	Sem	74,37 aA	39,49 dB
α -tocoferol	Variação	Com	185,75 aA	173,54 aA
	(10 a 60°C/ 24 h)	Sem	185,75 aA	200,77 aA
	Ambiente	Com	185,75 aA	210,01 aA
	(25°C)	Sem	185,75 aA	157,13 aA

Médias de 3 repetições com letras minúsculas iguais na mesma coluna e maiúsculas na mesma linha não apresentam diferença estatística no teste de Tukey ($p < 0,05$).

De acordo com a análise de variância e significância dos efeitos, todas as variáveis (variação de temperatura, utilização de absorvedor de O₂ e tempo de armazenamento) foram significativas apenas para o conteúdo de δ- e γ- tocoferol dos grãos de arroz enquanto para α-tocoferol não houveram diferenças significativas.

O conteúdo de δ-tocoferol nos grãos de arroz armazenados (Tabela 10) sofreu redução em todos os tratamentos aplicados em função do tempo de armazenagem, porém essa redução foi mais intensa nos grãos armazenados sob variação de temperatura e sem absorvedores de oxigênio. Em relação ao γ-tocoferol (Tabela 10), com exceção dos grãos armazenados com variação de temperatura e absorvedores de oxigênio, que não sofreram alteração no seu conteúdo, os tratamentos restantes aplicados sofreram redução. Quando comparado o uso de absorvedores de oxigênio em cada condição de temperatura, o conteúdo de γ-tocoferol foi menor quando os grãos de arroz foram armazenados sem absorvedores de oxigênio. Pascual et al. (2013), relatou que os tocoferóis são mais instáveis durante o armazenamento em comparação ao γ-oryzanol, e em seu estudo obteve redução no conteúdo total de tocoferóis durante seis meses de armazenagem e sugeriu que o conteúdo de tocoferóis pode variar de acordo com o tempo e condição do produto. Não houve alteração no conteúdo de α-tocoferol (Tabela 10) em nenhuma condição de temperatura ou com e sem absorvedores de oxigênio ao final do período de armazenagem.

4 Conclusões

Os absorvedores de oxigênio quando utilizados na armazenagem de arroz em casca com variação sinusoidal de temperatura (10 a 60 °C) diminuíram a variação de umidade, a redução do conteúdo de delta tocoferol; ajudaram na manutenção da atividade de água, acidez lipídica, rendimento de grãos inteiros, peso volumétrico, temperatura de pasta dos grãos moídos, conteúdo de gama tocoferol e não permitiu alteração no conteúdo de alfa tocoferol; contribuiu para o aumento do pico de viscosidade, temperatura de quebra de viscosidade e aumentou o conteúdo de gama oryzanol nos grãos de arroz. Quando armazenado à temperatura ambiente (25 °C) os absorvedores de oxigênio

contribuíram para a redução na diferença na atividade de água, no aumento da acidez, na firmeza dos grãos cozidos, e contribuiu para o aumento do conteúdo de gama oryzanol na fração lipídica dos grãos de arroz. A utilização de absorvedores de oxigênio mostrou boa eficiência na preservação da qualidade de grãos de arroz em casca armazenados com variação de temperatura em escala laboratorial, sendo sugerido que futuramente seja executado um trabalho semelhante em escala real.

Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Secretaria da Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul (SCIT-RS), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), Polo de Inovação Tecnológica em Alimentos da Região Sul.

CAPÍTULO 2

EFEITOS DO USO DE ABSORVEDORES DE OXIGÊNIO NO ARMAZENAMENTO DE ARROZ INTEGRAL EM RELAÇÃO AOS COMPOSTOS BIOATIVOS E A RANCIDEZ DO ÓLEO

1 Introdução

A tecnologia de embalagens à vácuo é uma das melhores alternativas para redução de perdas nutricionais e aumento do tempo de prateleira desses produtos, porém por ser uma tecnologia de alto custo e dificuldade de implantação em larga escala, acaba tendo baixa viabilidade ao setor industrial. Na Tailândia, embalagens à vácuo são escolhidas usualmente para o comércio em varejo de arroz polido. Embalagens a vácuo também são adotadas para a manutenção comercial das características de aroma do arroz, ajudando a manter sua característica. Estudos anteriores sobre o envelhecimento do arroz mostram que amostras de grãos embaladas em recipientes de vidro impermeáveis a gases e vapor d'água, sob condições de O₂ reduzido, retardam a deterioração da qualidade do arroz, especialmente induzida pelo desenvolvimento de insetos praga, que pode ser efetivamente desacelerada (TANANUWONG e MALILA, 2011).

Por sua vez, embalagens convencionais não apresentam uma barreira eficaz contra a perda das características nutricionais e aromáticas no armazenamento do arroz integral, assim como a presença de insetos praga. A fração lipídica é a mais suscetível à deterioração durante o armazenamento, que acarreta na redução do conteúdo total, além de apresentar elevada suscetibilidade às alterações estruturais, podendo a rancidez ocorrer na forma hidrolítica e oxidativa. As proteínas podem sofrer oxidação, descarboxilação, além de desaminação e complexação com outros componentes químicos, levando à formação de ácidos orgânicos, aminas, entre outros e açúcares e outros carboidratos para fermentação, nos grãos esses processos ocorrem simultaneamente (ELIAS et al., 2013). Muitos pesquisadores têm estudado a estabilidade de armazenamento de farelo de arroz devido ao seu grande uso industrial, por exemplo, o armazenamento de farelo de arroz a temperaturas elevadas induz a hidrólise rápida de lipídios e rancidez oxidativa subsequente

(GOFFMAN e BERGMAN, 2003; MARASCHIN et al, 2008; RAMEZANZADEH et al., 1999).

O uso de atmosferas modificadas com baixa concentração de O₂ e/ou elevada concentração de CO₂ é uma alternativa ecológica à fumigação usada atualmente para o controle de insetos pragas em grãos armazenados (CHENG et al., 2012). O absorvedor de O₂ surge, neste caso, como uma alternativa promissora para a obtenção de uma atmosfera modificada com baixo custo e a curto prazo, uma vez que a rancificação de lipídios, principalmente em grãos integrais, é rápida e muitas vezes se torna problemática. Portanto, a supressão da degradação de lipídios durante a pós-colheita é importante para a sua utilização posterior (TSUZUKI et al. 2014).

Este estudo objetiva avaliar os efeitos dos absorvedores de oxigênio sobre parâmetros de qualidade e componentes da fração lipídica de grãos de arroz integrais armazenados hermeticamente sob diferentes temperaturas pelo período de 8 meses.

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais

Foram utilizados grãos de arroz da classe longo fino produzidos no estado do Rio Grande do Sul, região de Pelotas, na safra do ano agrícola de 2013/2014 e cultivados sob sistema irrigado. Os grãos com umidade de 13% foram submetidos aos processos de beneficiamento até chegar a arroz natural integral.

Com a finalidade de obter redução na concentração de O₂ na atmosfera interna do recipiente foram utilizados sachês contendo material absorvedor de oxigênio constituídos por uma mistura de pó de ferro fino, carvão ativado, terra diatomácea e sal de sódio acondicionados em sachês (Quimidrol, Joinville, Brasil).

2.2 Procedimento experimental

Amostras de 1 kg em triplicata com e sem absorvedores de O₂ foram armazenadas hermeticamente, na forma de arroz natural beneficiado integral, em pacotes de polietileno de baixa densidade, impermeáveis à troca de gases e umidade, com e sem absorvedores de O₂ (Figura 10) sob as temperaturas de 5,

20 e 35 °C em câmaras com controle de temperatura durante 8 meses no Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (DCTA-FAEM-UFPel). As análises de qualidade foram executadas no início e a cada 2 meses de armazenagem.



Figura 12 – Grãos de arroz natural beneficiado integral armazenados em pacotes de PEDB contendo parcelas de 1 kg cada com e sem absorvedores de O₂

FONTE: Silva, 2016

2.3 Umidade

A umidade foi determinada em triplicata segundo Regras para Análise de Sementes (1992), pesando uma cápsula em alumínio devidamente identificada, em seguida adicionado 10 g de amostra de arroz beneficiado integral, logo foi deixado em estufa durante 24 horas a 105 ± 2 °C, após esse período as cápsulas foram acondicionadas durante 30 minutos em dessecadores para estabilizar sua temperatura com a ambiente sem que absorvessem umidade e em seguida pesadas novamente. O peso foi registrado para que posteriormente fosse calculada a umidade.

2.4 Extração do óleo

Foi realizada pelo método de extração contínua em aparelho do tipo Soxhlet segundo AACC (1995) em grãos de arroz natural beneficiado integral moídos.

2.5 Coeficiente de Extinção Específica a K_{232} nm e K_{270} nm

Os coeficientes de extinção específica (K) foram determinados de acordo com AOCS (2009). Em balão volumétrico de 10 mL foi pesado 0,1 g de óleo de arroz filtrado e diluído em isooctano grau HPLC. A absorbância da solução foi medida usando um espectrofotômetro (Jenway, 6705 UV/Vis) nos comprimentos de onda de 232 e 270 nm. Os valores dos coeficientes foram calculados da seguinte forma: $K=A / (C \times L)$, sendo A a absorbância à 232 e 270 nm; C a concentração de óleo em iso-octano ($\text{g } 100\text{mL}^{-1}$) e L é o comprimento da cubeta (cm).

2.6 Índice de acidez

A acidez do óleo foi determinada seguindo o procedimento descrito no método AACC 02-01A (AACC, 2000). A acidez titulável foi expressa como a massa em miligramas de hidróxido de sódio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 100 g de óleo, usando solução de fenolftaleína como indicador.

2.7 Conteúdo total de carotenóides

O conteúdo total de carotenóides foi determinado de acordo com o método descrito por Rodriguez-Amaya (1999). Os resultados foram expressos em mg de β -caroteno por 100g de óleo.

2.8 Perfil de ácidos graxos

Um cromatógrafo gasoso (GC-14B, Shimadzu, Kyoto, Japão) com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar de sílica fundida medindo 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm DB-225 (50% de cianopropilmetila e 50% de fenilfenilfenila, J & W Scientific, Folsom, CA). O injetor e o detector foram mantidos em 250 °C. O gás transportador era nitrogênio, a uma taxa de 1,0 $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.

Os óleos foram obtidos de grãos de arroz integral natural por extrações contínuas, utilizando o método AACC 30-20 (AACC, 2000). A derivação de ácido graxo foi realizada de acordo com o método relatado por Zambiasi et al. (2007). Brevemente, as amostras de óleo (45 mg) foram pesadas em tubos de ensaio com tampas e foram adicionados éter de petróleo (1 mL) e 0,5 M HCl em metanol (12 mL). Os tubos foram centrifugados e aquecidos a 65 °C durante 1 h. Em seguida, adicionou-se isooctano (5 mL) e água destilada (6 mL) e os tubos foram agitados. A camada superior foi parcialmente transferida para um balão de 1,5 mL, dos quais uma alíquota de 1,5 µL foi injetada no cromatógrafo gasoso com uma proporção de divisão de 1:50. A temperatura da coluna inicial de 100 °C foi mantida durante 0,5 min e depois aumentou para 150 °C a uma taxa de 8 °C.min⁻¹. Depois de mais 0,5 min a 150 °C, a temperatura foi aumentada para 180 °C a uma taxa de 1,5 °C.min⁻¹. A coluna foi realizada a 180 °C durante 5 min, aumentada para uma temperatura final de 220 °C a uma taxa de 2 °C.min⁻¹ e mantida a este nível durante 6 min, dando um tempo de análise total de 58 min.

A identificação de ácidos graxos livres foi realizada de acordo com os tempos de retenção de padrões cromatográficos conhecidos (ácidos mirístico, palmítico, oleico, linoleico e linolênico, todos obtidos da Sigma-Aldrich Co., EUA). O software Class-GC10 (Shimadzu, Kyoto, Japão) foi usado para adquirir e processar os dados do GC.

2.9 Gama oryzanol

Os procedimentos para a determinação de γ -oryzanol foi adaptada a partir de Chen e Bergman (2005). Porções de ca. 250 mg de óleo para γ -oryzanol, foi pesado e diluído com 5 mL de uma mistura 7:3 (v/v) isopropanol-acetonitrila. Para remover os sólidos em suspensão, as misturas foram centrifugadas a 9.000 rpm (7245 g) durante 6 min (NT-800 micro centrífuga, Nova Técnica, Piracicaba, Brasil), e a amostra foi transferida para um frasco de 1,5 mL. Alíquotas de 20 a 40 µL foram injetadas no cromatógrafo líquido. Todas as separações de HPLC foram realizadas a 25°C com uma taxa de fluxo constante de 1 mL.min⁻¹. O detector UV-Vis espectro fotômetro, ajustado em 325 nm, foi utilizado para γ -oryzanol. O software Class-VP (Shimadzu) foi utilizado para adquirir e processar

os dados. Padrão mínimo de γ -oryzanol foi utilizado para construir curvas de calibração externas.

2.10 Tocoferóis individuais

Um sistema de HPLC (Shimadzu), composto por um amostrador automático (SIL-10AF), um módulo de mistura de solventes (LC-10 ALvp), um degenerador automático (FCV-10ALvp), uma bomba quaternária (DGu-14A), um compartimento de forno de coluna (CTO-10ASvp), um detector espectrofotométrico UV-Vis (SPD-10Avp) ou, alternativamente, um detector de fluorescência (RF-10AxI) e um sistema de controle (SCL-10avp), foi utilizado para a determinação de α - δ - e γ -tocoferol. A HPLC foi realizada usando uma coluna Shim-Pak CLC-ODS (3,9 cm x 150 mm, e tamanho de partícula de 4 μ m) (Shimadzu). O procedimento para a determinação de tocoferóis foi adaptado de Chen e Bergman (2005). As porções de óleo (150 mg) foram pesadas e diluídas com 7:3 (v/v) de isopropanol-acetonitrilo (5 mL). Para remover os sólidos em suspensão, as misturas foram centrifugadas a 9000 rpm (7245 g) durante 6 min (microcentrífuga NT-800, Nova Técnica, Piracicaba, Brasil) e a amostra foi transferida para um frasco de 1,5 mL e foram alinhadas por alíquotas (10 μ L) na cromatografia líquida. Todas as separações por HPLC foram realizadas a 25 °C com uma taxa de fluxo constante de 1 μ L.min⁻¹. A detecção fluorimétrica, com comprimentos de onda de excitação e emissão ajustados a 290 e 330 nm, respectivamente, foi utilizada para os tocoferóis. As fases móveis iniciais e finais foram as misturas 50:40:10 (A) e 30:65:5 (B) acetonitrilo-metanol-isopropanol (v/v/v), respectivamente. As amostras foram submetidas a eluição isocrática com 100% de A por 5 min, mudando para um gradiente linear de 100% A para 100% B ao longo de 10 minutos, seguido de eluição isocrática durante 5 minutos com 100% de B e depois retornando à fase A por 5 min. O software Class-VP (Shimadzu) foi usado para adquirir e processar os dados. As curvas de calibração externa foram construídas usando padrões de δ - e γ -tocoferol. Os resultados foram expressos como mg de α -/ δ -/ γ -tocoferol por 100 g de óleo.

2.11 Análise estatística

Para comparação dos resultados, a análise de variância (ANOVA) e a comparação das médias pelo teste de Tukey foram realizadas com o programa Statistica v12.0 (Statsoft Tulsa, OK, EUA). Foi utilizado um nível de significância de 5 % em todos os casos.

3 Resultados e discussão

3.1 Umidade dos grãos

Na Tabela 11 são apresentados os efeitos do uso de absorvedores de oxigênio sobre o grau de umidade (%) dos grãos de arroz armazenados a 5, 20 e 35 °C, durante 8 meses.

Tabela 10 - Efeitos do uso de absorvedores de O₂ (A.O.) sobre umidade (%) dos grãos de arroz armazenados a 5, 20 e 35 °C durante 8 meses

T (°C)	A.O.	Período (meses)				
		Inicial	2	4	6	8
5	Com	13,02 aB	14,39 aA	13,48 aAB	12,93 aB	13,51 aAB
	Sem	13,02 aAB	13,86 abA	13,46 aAB	13,29 aAB	12,90 abB
20	Com	13,02 aB	13,58 abA	12,64 abBC	12,62 aBC	12,34 bC
	Sem	13,02 aB	14,07 aA	13,21 aB	12,90 aB	13,04 abB
35	Com	13,02 aA	12,68 bA	11,97 bAB	11,15 bB	11,13 cB
	Sem	13,02 aAB	13,52 abA	12,11 bB	12,46 aB	12,50 bA

Médias de 3 repetições com letras minúsculas iguais na mesma coluna e maiúsculas na mesma linha não apresentam diferença estatística no teste de Tukey ($p < 0,05$).

A umidade dos grãos (Tabela 11) ao final do período de armazenamento não sofreu alteração significativa ($p < 0,05$) quando armazenados à 5 °C, tanto com o uso de absorvedores de oxigênio quanto sem. Já quando armazenados com absorvedores de oxigênio nas temperaturas de 20 e 35 °C apresentaram redução a partir do 4º mês de armazenamento. Road (2006) também observou que a umidade de grãos de arroz armazenados à 25 e 45°C diminuem quando armazenados hermeticamente por 6 meses, enquanto que os grãos armazenados pelo mesmo período à 10 °C não sofrem alterações na umidade. Segundo Dillahunty et al. (2000), o aumento da umidade ocorre principalmente

devido à maiores temperaturas no ambiente que aceleram a atividade metabólica dos grãos. Os absorvedores de oxigênio utilizam também umidade para catalisar a reação de oxidação (CICHELO, 2015), o que pode ser associado a redução da umidade nos grãos armazenados a 20 e 35 °C a partir dos 4 meses de armazenamento.

3.2 Índice de acidez do óleo e coeficientes de extinção específica a K₂₃₂ nm e K₂₇₀ nm

Na Tabela 12 são apresentados os dados referentes aos efeitos do uso de absorvedores de O₂ sobre a acidez e os coeficientes de extinção específica do óleo extraído de grãos de arroz integrais armazenados sob diferentes temperaturas ao final do período de 8 meses.

Tabela 11 - Efeitos do uso de absorvedores de O₂ (A.O.) sobre o índice de acidez (mg de NaOH.g de óleo⁻¹) e o coeficiente de extinção específica (K₂₃₂ e K₂₇₀ nm) do óleo extraído de grãos de arroz integrais armazenados a 5, 20 e 35 °C ao final do período de 8 meses

T (°C)	A.O.	Acidez (mg.g ⁻¹)	K ₂₃₂	K ₂₇₀
	Inicial	2,08 f	2,26 e	1,97 d
5	Com	3,10 e	2,40 e	2,04 d
	Sem	3,91 d	2,43 e	2,23 d
20	Com	4,19 d	3,58 d	2,60 c
	Sem	4,68 c	3,96 c	2,87 bc
35	Com	5,04 b	4,80 b	2,95 ab
	Sem	5,41 a	5,69 a	3,24 a

Médias de 3 repetições com letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença estatística no teste de Tukey (p < 0,05)

A acidez do óleo de arroz (Tabela 12) sofreu aumento em todos os tratamentos ao longo do período de armazenagem. No geral, os grãos armazenados com absorvedores de oxigênio obtiveram menores valores no índice de acidez do óleo, sendo 20,7, 10,5 e 6,8% menores para 5, 20 e 35 °C

respectivamente em comparação aos grãos armazenados sob tais temperaturas sem absorvedores de oxigênio.

O índice de acidez é medido pela quantidade de ácidos graxos livres encontrados na fração lipídica. Na literatura, tem sido relatado o aumento na acidez do óleo em baixa temperatura (4 °C), bem como em temperatura ambiente (20 °C) e principalmente em altas temperaturas (43°C), tanto em atmosfera modificada por vácuo ou não, que pode ser atribuído a atividades de enzimas lipolíticas e oxidativas (MALEKIAN et al., 2000; SUNG et al., 2014; ZHANG et al., 2007).

Os maiores índices de acidez verificados com o aumento da temperatura são atribuídos à maior atividade da enzima lipase, já que esta enzima tem sua temperatura ótima de clivagem em 37 °C (MALEKIAN et al., 2000).

Os coeficientes de extinção específica (K) são parâmetros importantes no controle de qualidade de óleos e gorduras, determinando as concentrações de produtos de oxidação primária como peróxidos e hidroperóxidos no comprimento de onda de 232 nm, enquanto o comprimento de onda 270 nm são observados os produtos de oxidação secundária (cetonas, álcoois e aldeídos) resultantes da degradação dos produtos primários (CLODOVEO et al., 2007; RODRIGUES et al., 2012).

Na Tabela 12 é possível observar que ambos os coeficientes do óleo sofreram um aumento significativo ao final do período de 8 meses de armazenamento do arroz integral, quando armazenados sob as temperaturas de 20 e 35 °C, independentemente da utilização de absorvedores de O₂. Entretanto quando foram armazenados com adição de absorvedores de O₂, os coeficientes de degradação primária (K₂₃₂) foram 9,6 e 15,6% menores para os óleos de grãos armazenados em temperatura de 20 e 35 °C, respectivamente. Resultados semelhantes foram relatados por Clodoveo et al. (2007) ao armazenarem azeite de oliva a 5 e 20 °C. Para os coeficientes de degradação secundária (K₂₇₀), não houve diferença significativa quanto ao uso ou não de absorvedores de O₂. A oxidação da fração lipídica ocorre principalmente pela ação das peroxidases e do oxigênio nas insaturações de ácidos graxos livres, produzindo oxidação primária e subseqüentemente degradando estes produtos e formando produtos secundários, que alteram o sabor e odor de óleos vegetais (Rodrigues et al., 2012).

3.4 Conteúdo total de carotenoides, γ -oryzanol e tocoferóis

Na Tabela 13 são apresentados resultados referentes aos efeitos do uso de absorvedores de O₂ sobre o conteúdo total γ -oryzanol, δ -, γ - e α -tocoferol e o conteúdo total de carotenoides do óleo extraído de grãos de arroz integrais armazenados sob diferentes temperaturas ao final do período de 8 meses.

Tabela 12 - Efeitos do uso de absorvedores de O₂ (A.O.) sobre o conteúdo de γ -oryzanol, δ -, γ - e α -tocoferol e o conteúdo total de carotenoides do óleo extraído de grãos de arroz integrais armazenados a 5, 20 e 35 °C ao final do período de 8 meses

T (°C)	A.O.	γ -oryzanol (mg.g ⁻¹)	δ -tocoferol (μ g.g ⁻¹)	γ -tocoferol (μ g.g ⁻¹)	α -tocoferol (μ g.g ⁻¹)	Carotenoides (mg β -caroteno. 100g ⁻¹)
	Inicial	25,86 ab	29,47 a	72,82 a	136,69 ab	23,69 a
5	Com	23,62 ab	22,27 b	39,36 bc	127,46 abc	22,42 b
	Sem	22,90 ab	21,43 b	39,40 bc	128,77 abc	21,38 bc
20	Com	21,41 bc	19,49 c	34,56 bc	122,14 bc	20,71 c
	Sem	21,52 bc	18,41 d	34,19 bc	119,23 bc	19,19 d
35	Com	18,29 cd	17,22 e	24,13 d	95,47 d	18,77 d
	Sem	17,75 cd	14,45 f	22,94 d	91,80 d	16,75 e

Médias de 3 repetições com letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença estatística no teste de Tukey ($p < 0,05$)

Derivados de metabolismo secundário das plantas, os carotenoides são compostos bioativos antioxidantes que podem ter seu conteúdo alterado de acordo com cultivar e variações do ambiente (Ziegler et al., 2016). O conteúdo total de carotenoides mostrado na Tabela 13 indica que este composto sofreu reduções em função do tempo de armazenamento, da temperatura em que os grãos foram armazenados e do uso de absorvedores de oxigênio. A maior redução foi observada quando os grãos foram armazenados na temperatura de 35 °C e sem absorvedores de O₂, diminuindo de 23,69 para 16,75 mg β -caroteno.100⁻¹ de óleo, ou seja, uma redução de 29,3%. As reduções no conteúdo total de carotenoides foram maiores sempre que os grãos foram armazenados sem absorvedores de O₂. Ziegler et al. (2017) obtiveram reduções

semelhantes no conteúdo de carotenoides armazenando arroz sob diferentes temperaturas durante 6 meses. Os menores conteúdos encontrados nos óleos dos grãos armazenados a 20 e 35 °C com absorvedores de O₂ mostram que o uso desses aditivos ajudou a diminuir a perda de compostos antioxidantes nos grãos de arroz armazenados por 8 meses.

O γ -oryzanol e os tocoferóis são antioxidantes naturais presentes nos grãos de arroz que possuem excelentes propriedades, como auxiliar na redução do colesterol, prevenção de cânceres, doenças cardiovasculares, doenças neurodegenerativas entre outros problemas de saúde (Ziegler et al., 2017).

O conteúdo de γ -oryzanol (tabela 13) diminuiu significativamente ao final do período de 8 meses de armazenagem para os grãos armazenados com e sem absorvedores de O₂, quando foram armazenados a 20 e 35 °C. Nesta temperatura de 35°C houve a maior redução de γ -oryzanol, com 20,3 e 31,4% a menos que a quantidade inicial, para grãos armazenado com e sem absorvedores, respectivamente. Pascual et al. (2013) e Ziegler et al. (2017) observaram redução no conteúdo de γ -oryzanol em grãos de arroz natural integral armazenados sob diferentes temperaturas durante 6 meses. Goufo et al. (2014) armazenaram grãos de arroz natural integral por dois anos com elevada concentração de CO₂ (550 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) e também encontraram redução na concentração de γ -oryzanol, o que corrobora com o resultados encontrados neste trabalho. Apesar da diferença de 2,9 % nos valores encontrados entre as concentrações de γ -oryzanol dos grãos armazenados à 35 °C, a utilização de absorvedores de O₂ não mostrou diferença significativa ($p>0,05$) em relação aos grãos armazenados sem a presença dos absorvedores de O₂.

Para grãos armazenados a baixa temperatura (5 °C), o isômero δ -tocoferol (Tabela 13), apesar de sofrer redução na sua concentração em função do tempo de armazenagem, não apresentou diferença ($p>0,05$) entre o uso ou não de absorvedores de O₂. No entanto quando os grãos foram armazenados a temperatura de 20 °C, a redução na concentração deste isômero foi 5,54% maior nos grãos armazenados sem absorvedores de O₂ em relação aos armazenados com absorvedores. Reduziu seu conteúdo em 30,16 e 32,84 % em relação ao conteúdo inicial para os grãos de arroz armazenados por 8 meses a 35 °C com e sem absorvedores de O₂ respectivamente, sendo esta a maior diferença entre

as temperaturas analisadas, e com uma diferença significativa de 3,84 % na concentração entre estes.

Constatou-se que o isômero γ -tocoferol (Tabela 13), reduziu sua concentração em função do tempo de armazenagem dos grãos, porém não houve diferença significativa referente ao uso ou não de absorvedores de O_2 para os grãos armazenados por 8 meses sob temperaturas de 5 e 20 °C. Quando os grãos foram armazenados por 8 meses sob alta temperatura (35 °C) houve diferença na concentração do isômero γ -tocoferol apenas em relação às temperaturas mais baixas testadas, não havendo também diferença entre o uso ou não de absorvedores de O_2 .

O isômero α -tocoferol (Tabela 13), considerado o mais importante das vitaminas E (MALEKIAN, 2000), também sofreu redução na sua concentração em função do período de armazenagem dos grãos de arroz, sendo essa redução semelhante quando os grãos foram armazenados por 8 meses a temperaturas de 5 e 20 °C. A redução foi maior quando os grãos foram armazenados a temperatura de 35 °C, com uma diferença de 24,73 % (em média) em relação as temperaturas de armazenamento de 5 e 20 °C.

Malekian (2000) verificou que a perda de atividade nos tocoferóis aumentava na ordem delta-, gama- e alfa-tocoferol com o aquecimento dos óleos. A eficácia dos tocoferóis como antioxidantes lipídicos pode ser atribuída à sua capacidade de quebrar as reações em cadeia, reagindo com radicais peróxi de ácido graxo. Tsuzuki et al. (2014) relataram em seu estudo a redução de tocomanóis (tocoferóis + tocotrianóis) quando armazenaram grãos de arroz integral por 8 semanas a 26 °C, tendo a maior redução destes quando o produto foi armazenado sem absorvedores de O_2 . Ziegler et al. (2017) também relataram reduções na concentração de tocoferóis quando armazenaram arroz integral durante 6 meses em temperaturas que foram de 16 a 40 °C. Shin e Godber (1996) propuseram que a perda sinérgica aparente está ligada a formação radicais livres e produtos de reação secundária que podem atacar a vitamina E durante o processamento ou armazenamento subsequente.

4 CONCLUSÕES

Com este estudo é possível concluir que o uso de absorvedores de oxigênio durante a armazenagem de grãos de arroz natural beneficiado integral reduz a umidade em temperaturas de 20 e 35 °C; retarda o aumento da acidez do óleo; ajuda a reduzir os coeficientes de extinção específica K_{232} e K_{270} ; ajuda na manutenção do conteúdo total de carotenoides e delta tocoferol. Mostrando-se assim eficientes em preservar os compostos bioativos e reduzir a rancificação da fração lipídica dos grãos de arroz natural beneficiado integral armazenados hermeticamente pelo período de 8 meses.

Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Secretaria da Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul (SCIT-RS), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), Polo de Inovação Tecnológica em Alimentos da Região Sul.

Referências bibliográficas

- AACC - AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. **Approved methods of the American Association of Cereal Chemists**. 9^a ed. St. Paul, v. 1 e 2; 1995.
- AACC. Fat acidity and general method. Method 02-01A: Approved methods of the American association of cereal chemists (pp. 11–12). St. Paul, MN, USA: Author. 2000.
- ADAY, M. S.; CANER, C.; RAHVALI, F. Effect of oxygen and carbon dioxide absorbers on strawberry quality. **Postharvest Biology and Technology**, v. 62, n. 2, p. 179–187, 2011.
- ADAY, M. S.; CANER, C. The shelf life extension of fresh strawberries using an oxygen absorber in the biobased package. **LWT - Food Science and Technology**, v. 52, n. 2, p. 102–109, jul. 2013.
- ADHIKARINAYAKE, T. B.; PALIPANE, K. B.; MÜLLER, J. Quality change and mass loss of paddy during airtight storage in a ferro-cement bin in Sri Lanka. **Journal of Stored Products Research**, v. 42, n. 3, p. 377–390, jan. 2006.
- AMATO, G.W.; CARVALHO, J.L.V.; SILVEIRA FILHO, S. Arroz Parboilizado: Tecnologia Limpa, Produto Nobre. Porto Alegre: Ricardo Lenz, 2002, 240p.
- AMATO, G. W.; ELIAS, M.C. A Parboilização do Arroz. 1. ed. Porto Alegre: Ricardo Lenz Editor, 2005. v. 1. 160 p.
- AMEZANZADEH, F. M., RAO, R. M., WINDHAUSER, M., PRINYAWIWATKUL, W., e MARSHALL, W. E. Prevention of oxidative rancidity in rice bran during storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 47, 2997-3000, 1999.
- AOCS - American Oil Chemists' Society. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**, 5th Edition, Champaign, IL, 2009.
- AVILA-ACEVEDO, J. G.; TSOTSAS, E. Transient natural convection and heat transfer during the storage of granular media. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 51, n. 13–14, p. 3468–3477, jul. 2008.
- BENDER, D. A., E MAYER, P. A. Vitamins and minerals. In R. K. MURRAY, D. K. GRANNER, P. A. MAYCS, e V. W. RODWELL (Eds.), **Harper's**

- illustrated biochemistry** (26th ed.). New York: Lange Medical Books/McGraw-Hill 45 pp. 2003.
- BRASIL. **Regras para Análise de Sementes**. Ministério da Agricultura e da Reforma Agrária, 365 p. 1992.
- BRASIL. **Regulamento Técnico do Arroz**. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA). Brasília, 2012.
- CHEN, M-H; BERGMAN, C.J. A rapid procedure for analyzing rice bran tocopherol, tocotrienol and γ -orizanol contents. **Journal of Food Analysis** 18. p. 139–151, 2005.
- CHENG, W.; LEI, J.; AHN, J.-E.; LIU, T.-X.; ZHU-SALZMAN, K. Effects of decreased O₂ and elevated CO₂ on survival, development, and gene expression in cowpea bruchids. **Journal of insect physiology**, v. 58, n. 6, p. 792–800, 2012.
- CICHELO, S. A. Oxygen absorbers in food preservation: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 4, p. 1889–1895, 6 abr. 2015.
- CLODOVEO, M.; DELCURATOLO, D.; GOMES, T.; COLELLI, G. Effect of different temperatures and storage atmospheres on *Coratina* olive oil quality. **Food Chemistry**, v. 102, n. 3, p. 571–576, 2007.
- CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. In: Acompanhamento de safra brasileira: Grãos, quarto levantamento, janeiro/2017 / Companhia Nacional de Abastecimento. – Brasília: Conab, 2017.
- DENARDIN, C.C.; SILVA, L.P.; STORCK, C.R.; NÖRNBERG, J.L. Mineral composition of brown, parboiling and white rice cultivars. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 15, n. 2, p. 125-130, 2004.
- DENARDIN, C.C.; WALTER, M.; SILVA, L.P. Influência do beneficiamento na composição nutricional em farelo de arroz. **II SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE QUALIDADE DE ARROZ**. Anais. Pelotas: Abrapós, 660p. 2005.
- DILLAHUNTY, A. L.; SIEBENMORGEN, T. J.; BUESCHER, R. W.; SMITH, D. E.; MAUROMOUSTAKOS, A. Effect of Moisture Content and Temperature on Respiration Rate of Rice. **Cereal Chemistry Journal**, v. 77, n. 5, p. 541–543, set. 2000.

- DOBLADO-MALDONADO, A. F.; PIKE, O. A.; SWELEY, J. C.; ROSE, D. J. Key issues and challenges in whole wheat flour milling and storage. **Journal of Cereal Science**, v. 56, n. 2, p. 119–126, 2012.
- ELIAS, M. C. Manejo tecnológico da secagem e do armazenamento de grãos. Pelotas: Ed. Santa Cruz, 2008. 367p.
- ELIAS, M. C. OLIVEIRA, M.; VANIER, N. L.; PARAGINSKI, R. T.; CASARIL, J. Manejo tecnológico na pós-colheita e inovações na conservação de grãos de arroz. In: ELIAS, M.C.; OLIVEIRA, M.; VANIER, N.L. (Org.). **Qualidade de arroz da pós-colheita ao consumo**. 1ed.Pelotas: Editora Universitária da UFPel, p. 21-42, 2012.
- ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; PARAGINSKI, R. T.; VANIER, N. L.; SILVA, W. S. V.; DIAS, A. R. G. Manejo técnico e operacional do armazenamento e da conservação de grãos. In: ELIAS, M.C.; OLIVEIRA, M.; PARAGINSKI, R.T.. (Org.). **Certificação de unidades armazenadoras de grãos e fibras no Brasil**, 2ed.Pelotas: Ed. Santa Cruz, p. 147-206, 2013.
- FAOSTAT, 2017. Crop Production Data. Food and Agriculture Organization of The United Nations, Rome, Italy. Disponível em: <http://faostat.fao.org>. Acesso em Março de 2017.
- GOFFMAN, F. D., e BERGMAN, C. Hydrolytic degradation of triacylglycerols and changes in fatty acid composition in rice bran during storage. **Cereal Chemistry**, 80, p.459-461, 2003.
- GOMES, A.S.; MAGALHÃES JUNIOR, A.M. Arroz Irrigado no Sul do Brasil. Brasília, DF: Embrapa Informação. 2004. 899p.
- GONÇALVES, P.R.; ELIAS, M.C.; RODRIGUES, M.R.A.; CHAGAS, C.D.; BRISOLARA, G.F.; ZIEMERMAN, M.A. Perfil cromatográfico dos ácidos graxos em arroz. **II SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE QUALIDADE DE ARROZ**, 2005, Pelotas, Anais. Abrapós, 2005.
- GOUFO, P.; PEREIRA, J.; FIGUEIREDO, N.; OLIVEIRA, M. B. P. P.; CARRANCA, C.; ROSA, E. A. S.; TRINDADE, H. Effect of elevated carbon dioxide (CO₂) on phenolic acids, flavonoids, tocopherols, tocotrienols, γ -oryzanol and antioxidant capacities of rice (*Oryza sativa* L.). **Journal of Cereal Science**, v. 59, n. 1, p. 15–24, 2014.
- GUENHA, R.; SALVADOR, B. D. V.; RICKMAN, J.; GOULAO, L. F.; MUOCHA, I. M.; CARVALHO, M. O. Hermetic storage with plastic sealing to reduce

- insect infestation and secure paddy seed quality: A powerful strategy for rice farmers in Mozambique. **Journal of Stored Products Research**, v. 59, p. 275–281, 2014.
- GULARTE, M.A. Metodologia analítica e características tecnológicas e de consumo na qualidade do arroz. 2005. 95f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas. 2005.
- GWINNER, J. RÜDIGER, H.; MÜCK, O. Manual sobre prevenção das perdas de grãos no pós-colheita. **Projeto de proteção dos produtos armazenados do Ministério Federal da Cooperação Econômica e de Desenvolvimento (BMZ) da República Federal da Alemanha**. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, Eschborn - FRG, 1997. 143p.
- HAMAKER, B. R., SIEBENMORGEN, T. J., DILDAY, R. H. Aging of rice in the first six months after harvest. **Farm Research** 42, 8-9, 1993.
- HELBIG, E.; DIAS, A.R.G.; TAVARES, R.A.; SCHIRMER, M.A.; ELIAS, M.C. Arroz parboilizado: efeito na glicemia de ratos Wistar. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**. V. 58, p. 149 – 155, 2008.
- HOSENEY, R.C. Principios de ciencia y tecnología de los cereales. Editoria Acribia, S.A. Zaragoza. España, 1991. 320p.
- HOSENEY, R. C. Principles of cereal science and technology. 2 edition. Edited by Hosenev: C. American Association of Cereal Chemists, USA, 1994.
- INTERNATIONAL RICE RESEARCH INSTITUTE (IRRI). World rice statistics, selected year, 2017.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz - **Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**, 4ª Ed. São Paulo, 2005.
- ITO, A. P.; AMENDOLA, M.; PARK, K. J. Determinação da condutividade térmica de grãos de soja. **Revista Iberoamericana de Tecnologia Poscosecha**, México, v.5, n.2, p.82-85, 2003.
- JANSEN, P. N., SORENSEN, G. B., BROCKHOFF, P., & BERTELSEN, G. Investigation of packaging systems for systems for shelled walnuts based on oxygen absorbers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 51(17), p. 4941–4947, 2003.

- JULIANO, B. O.; BECHTEL, D.B. The rice grain and its gross composition. In: JULIANO, B.O. (Ed.). **Rice: chemistry and technology**. Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists Cap.2, p.17-57, 1985.
- JULIANO, B. O., PEREZ, C. M., ALYO-SHIN, E. P., ROMANOV, V. B., BLAKENEY, A. B., WELSH, L. A. International cooperative test on texture of cooked rice. **Journal of Texture Studies** 15, 357–376, 1984.
- KALIYAN, N.; MOREY, R. V.; WILCKE, W. F.; CARRILLO, M. a.; CANNON, C. a. Low-temperature aeration to control Indianmeal moth, *Plodia interpunctella* (Hübner), in stored grain in twelve locations in the United States: a simulation study. **Journal of Stored Products Research**, v. 43, n. 2, p. 177–192, jan. 2007.
- KAUR, C.; KUMAR, S.; KAPOOR, H. C. Heat Stability of Lipoygenase and Peroxidase During Blanching of Vegetables. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 58, n. 12, p. 1005–1009, 1999.
- KUCEROVA, Z.; KYHOS, K.; AULICKY, R.; LUKAS, J.; STEJSKAL, V. Laboratory experiments of vacuum treatment in combination with an O₂ absorber for the suppression of Sitophilus granarius infestations in stored grain samples. **Crop Protection**, v. 61, p. 79–83, jul. 2014.
- LABUZA, T. P. The Effect of Water Activity on Reaction Kinetics of Food Deterioration. **Food Technology**, v. 34 (4) 1, p. 36-41, 1980.
- LAMBERTS, L.; BRIJS, I. R.; GEBRUERS, K.; DELCOUR, J. A. Impact of parboiling conditions on Maillard precursors and indicators in long-grain rice cultivars. **Food Chemistry**. V. 110 p. 916–922, 2008.
- LATOU, E.; MEXIS, S. F.; BADEKA, A. V; KONTOMINAS, M. G. Shelf life extension of sliced wheat bread using either an ethanol emitter or an ethanol emitter combined with an oxygen absorber as alternatives to chemical preservatives. **Journal of Cereal Science**, v. 52, n. 3, p. 457–465, 2010.
- LOPES, D. C., MARTINS, J. H., FILHO, A. F. Aeration strategy for controlling grain storage based on simulation and on real data acquisition. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 63, n. 2, p. 140–146, 2008.

- LORINI, I.; KRZYZANOWSKI, F. C.; FRANÇA-NETO, J. B.; HENNING, A. A. **Principais pragas e métodos de controle em sementes durante o armazenamento**. Informativo Abrates, v. 19, p. 21-28, 2009.
- MAIER, D. E. Chilled Air Grain Concitioning and Pest Management. **Association of Operative Millers** – Bulletin, Salt Lake City, Utah, p. 6655-6663, dec. 1995.
- MALEKIAN, F.; RAO, R. M.; PRINYAWIWATKUL, W.; MARSHALL, W. E. Lipase and Lipoxygenase Activity, Functionality, And Nutrient Losses in Rice Bran During Storage. **Louisiana Agricultural Experiment Station Bulletin**, n. 870, 2000.
- MARASCHIN, C.; ROBERT, H.; BOUSSARD, A.; POTUS, J.; BARET, J.-L.; NICOLAS, J. Effect of storage temperature and flour water content on lipids, lip- oxygenase activity, and oxygen uptake during dough mixing. **Cereal Chemistry**, 85,372-378, 2008.
- MENEGHETTI, V. L. PARÂMETROS INDUSTRIAIS E QUALIDADE DE CONSUMO DO ARROZ NA SECAGEM E NO ARMAZENAMENTO. 2008. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.
- MEXIS, S. F.; KONTOMINAS, M. G. Effect of oxygen absorber, nitrogen flushing, packaging material oxygen transmission rate and storage conditions on quality retention of raw whole unpeeled almond kernels (*Prunus dulcis*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 1, p. 1–11, jan. 2010.
- MORALES-BLANCAS, E.; CHANDIA, V.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. Thermal inactivation kinetics of peroxidase and lipoxygenase from broccoli, green asparagus and carrots. **Journal of food science**, v. 67, n. 1, p. 146–154, 2002.
- MU, H.; GAO, H.; CHEN, H.; TAO, F.; FANG, X.; GE, L. A nanosised oxygen scavenger: Preparation and antioxidant application to roasted sunflower seeds and walnuts. **Food Chemistry**, v. 136, n. 1, p. 245–250, 2013.
- MUIR, W. E., WHITE, N. D. G. Microorganisms in stored grain. In: Muir,W.E. (Ed.), **Grain Preservation Biosystems**. Department of Biosystems Engineering, University of Manitoba Winnipeg, Manitoba, Canada, 28-42, 2001.

- NAVARRO, S.; NOYES, R. **The mechanics and physics of modern grain aeration management**. New York: crc press, 2002. 647 p.
- NG, J.; MUTUNGI, C.; IMATHIU, S.; AFFOIGNON, H. Effect of triple-layer hermetic bagging on mould infection and aflatoxin contamination of maize during multi-month on-farm storage in Kenya. **Journal of Stored Products Research**, v. 69, p. 119–128, 2016.
- OVIEDO, M. S.; RAMIREZ, M. L.; BARROS, G. G.; CHULZE, S. N. Influence of water activity and temperature on growth and mycotoxin production by *Alternaria alternata* on irradiated soya beans. **International Journal of Food Microbiology**, v. 149, p. 127–132, set. 2011.
- PARK, J.; JANG, E. Y.; KIM, J. Y.; YI, B.; KIM, M. J.; PARK, K. W.; LEE, J. Effects of visible light irradiation on the oxidative stability in rice bran. **Journal of Cereal Science**, v. 58, n. 1, p. 178–181, 2013.
- PASCUAL, C. D. 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, mar. 2013.
- PASTORELLI, S., TORRI, L., RODRIGUEZ, A., VALZACCHI, S., LIMBO, S., & SIMONEAU, C. Solid-phase micro-extraction (SPME-GC) and sensors as rapid methods for monitoring lipid oxidation in nuts. **Food Additives and Contaminants**, 24(11), p. 1219–1225, 2007.
- PESTANA, V.R.; ZAMBIAZI, R.C.; MENDONÇA, C.R.; BRUSCATTO, M.H.; LERMA-GARCIA, M.J.; RAMIS-RAMOS, G. Quality Changes in Tocopherols and γ -Orizanol Concentrations in Rice Bran Oil During the Refining Process. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.85, p.1013–1019, 2008.
- PUZZI, D. Abastecimento e armazenagem de grãos. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 2000. 666p.
- RAMEZANZADEH, F. M., RAO, R. M., WINDHAUSER, M., PRINYAWIWATKUL, W., e MARSHALL, W. E. Prevention of oxidative rancidity in rice bran during storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 47, 2997-3000, 1999.

- RANALLI, R. P.; HOWELL, T. a.; SIEBENMORGEN, T. J. Effects of Controlled Ambient Aeration on Rice Quality During On-Farm Storage. **Cereal Chemistry**, v. 80, n. 1, p. 9–12, 2003.
- RESENDE, O.; CORREA, P.C.; GONELLI, A.L.D.; RIBEIRO, D.M. Propriedades físicas de feijão durante a secagem: determinação e modelagem. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.32, n.1, p.225-230, 2008.
- ROAD, F. Storage effects on nutritional quality of commonly consumed cereals. **Food Chemistry**, v. 95, n. 1, p. 53–57, mar. 2006.
- RODRIGUES, N.; MALHEIRO, R.; CASAL, S.; ASENSIO-S-MANZANERA, M. C.; BENTO, A.; PEREIRA, J. A. Influence of spike lavender (*Lavandula latifolia* Med.) essential oil in the quality, stability and composition of soybean oil during microwave heating. **Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association**, v. 50, n. 8, p. 2894–901, ago. 2012.
- RODRIGUES-AMAYA, D. A Guide to Carotenoid Analysis in Foods, OMNI Research: ILSI Press: Washington D. C. 1999.
- SANTOS, G. L. **Manejo térmico no tempo de secagem, na eficiência energética e nas características industriais e de consumo do arroz.** 2004. 114f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - Faculdade de Agronomia "Eliseu Maciel", Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.
- SANTOS, S. B.; MARTINS, M. A.; D'ANTONINO FARONI, L. R.; JUNIOR, V. R.; DHINGRA, O. D. Quality of maize grains treated with allyl isothiocyanate stored in hermetic bags. **Journal of Stored Products Research**, v. 46, n. 2, p. 111–117, 2010.
- SAUNDERS, R. M. Rice bran: Composition and potential food uses. **Food Reviews International**, v. 1, n. 3, p. 465–495, 3 jan. 1985.
- SCOLARI, D. D. G. Inovação tecnológica e desenvolvimento do agronegócio. **Revista de Política Agrícola**, v. 4, p. 10-11, 2006.
- SHIN, T.-S.; GODBER, J. S. Changes of Endogenous Antioxidants and Fatty Acid Composition in Irradiated Rice Bran during Storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 567–573, 1996.

- SIEBENMORGEN, T. J.; JINDAL, V. K. Effects of Moisture Adsorption on the Head Rice Yields of Long-Grain Rough Rice. **Transactions of the ASAE**, v. 29, n. 6, p. 1767–1771, 1986.
- SILVA, W. S. V.; VANIER, N. L.; ZIEGLER, V.; DE OLIVEIRA, M.; GUERRA DIAS, A. R.; ELIAS, M. C. Effects of using eolic exhausters as a complement to conventional aeration on the quality of rice stored in metal silos. **Journal of Stored Products Research**, v. 59, p. 76–81, 2014.
- SODHI, N. S., SINGH, N., ARORA, M., SING, J. Changes in physicochemical, thermal, cooking and textural properties of rice during aging. **Journal of Food Processing and Preservation** 27, 387-400, 2003.
- SOPONRONNARIT, S.; CHIAWWET, M.; PRACHAYAWARAKORN, S.; TUNGTRAKUL, P.; TAECHAPAIROJ, C. Comparative study of physicochemical properties of accelerated and naturally aged rice. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 2, p. 268–276, mar. 2008.
- SOWBHAGYA, C. M., BHATTACHARAYA, K. R. Changes in pasting behaviour of rice during ageing. **Journal of Cereal Science**, v. 34, 115–124, 2001.
- SUNG, J.; KIM, B. K.; KIM, B. S.; KIM, Y. Mass spectrometry-based electric nose system for assessing rice quality during storage at different temperatures. **Journal of Stored Products Research**, v. 59, p. 204–208, 2014.
- SWAISGOOD, H. E.; BOZOGLU, F. Heat inactivation of the extracellular lipase from *Pseudomonas fluorescens* MC50. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 7–10, jan. 1984.
- TANANUWONG, K.; MALILA, Y. Changes in physicochemical properties of organic hulled rice during storage under different conditions. **Food Chemistry**, v. 125, n. 1, p. 179–185, 2011.
- THANATHORNVARAKUL, N.; ANUNTAGOOL, J.; TANANUWONG, K. Aging of low and high amylose rice at elevated temperature: Mechanism and predictive modeling. **Journal of Cereal Science**, v. 70, p. 155–163, 2016.
- TSUGITA, T., OHTA, T., KATO, H. Cooking flavor and texture of rice stored under different conditions. **Agricultural and Biological Chemistry** 47, 543–549, 1983.
- TSUZUKI, W.; SUZUKI, Y.; YAMADA, S.; KANOC S.; OHNISHI H.; FUJIMOTO T.; HORIGANE A. Effect of oxygen absorber on accumulation of free fatty

- acids in brown rice and whole grain wheat during storage. **LWT - Food Science and Technology**, p. 1–8, 2014.
- VANIER, N. V.; LINDEMMAN, I. S.; POHNDORF, S. R.; OLIVEIRA, M.; ELIAS, M. C. **Classificação oficial, pós-colheita e industrialização de arroz**, Pelotas: Ed. Santa Cruz, 2017, 420p.
- YADAV, B. K.; JINDAL, V. K. Changes in head rice yield and whiteness during milling of rough rice (*Oryza sativa* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 1, p. 113–121, 2008.
- YU, S.; MA, Y.; LIU, T.; MENAGER, L.; SUN, D.-W. Impact of cooling rates on the staling behavior of cooked rice during storage. **Journal of Food Engineering**, v. 96, n. 3, p. 416–420, fev. 2010.
- ZAMBIAZI, R.C.; PRZYBYLSKI, R.; ZAMBIAZI, M.W.; MENDONÇA, C.B. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. **Bol. CEPPA**, v. 25, n.1, p. 111-120, 2007.
- ZANÃO, C. F. P., CANNIATTI-BRAZACA, S. G. C.; PIVA, C. P.; ARTHUR, V.; SARMENTO, S. B. S. Avaliação das características nutricionais do arroz comum (*Oryza Sativa* L.) irradiado. **II CONGRESSO BRASILEIRO DA CADEIA PRODUTIVA DE ARROZ E VIII REUNIÃO NACIONAL DE PESQUISA DE ARROZ**, 2006, Brasília. Anais... Brasília: - RENAPA, 2006.
- ZHANG, Y.; YU, Z.; LU, Y.; WANG, Y.; SHE, D.; SONG, M.; WU, Y. Effect of the absence of lipoxygenase isoenzymes on the storage characteristics of rice grains. **Journal of Stored Products Research**, v. 43, n. 1, p. 87–91, jan. 2007.
- ZIEGLER, V.; FERREIRA, C. D.; CRIZEL CARDOZO, M. M.; OLIVEIRA, M. de; ELIAS, M. C. Pigmented rice oil: Changes in oxidative stability and bioactive compounds during storage of whole grains. **Journal of Food Processing and Preservation**, n. November 2016, p. e13295, mar. 2017.
- ZIEGLER, V.; MARINI, L. J.; FERREIRA, C. D.; BERTINETTI, I. A.; DA SILVA, W. S. V.; GOEBEL, J. T. S.; DE OLIVEIRA, M.; ELIAS, M. C. Effects of temperature and moisture during semi-hermetic storage on the quality evaluation parameters of soybean grain and oil. **Semina:Ciencias Agrarias**, v. 37, n. 1, p. 131–144, 2016.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Effect of rice storage on pasting properties of rice flour. **Food Research International**, v. 36, n. 6, p. 625–634, jan. 2003.