

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos



Dissertação

Efeitos da secagem e do beneficiamento industrial sobre parâmetros tecnológicos de avaliação de qualidade e teores de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em grãos de arroz

Ismael Aldrighi Bertinetti

Pelotas, 2017

Ismael Aldrighi Bertinetti

Efeitos da secagem e do beneficiamento industrial sobre parâmetros tecnológicos de avaliação de qualidade e teores de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em grãos de arroz

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

Orientador: Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias
Coorientadores: Prof. Dr. Jander Luis Fernandes Monks
Prof. Dr. Mauricio de Oliveira
Prof. Dr. Nathan Levien Vanier

Banca examinadora:

Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias (UFPEL - FAEM)

Prof. Dr. Rafael Gomes Dionello (UFRGS – Dpto. Fitossanidade)

Prof. Dr. Fábio Clasen Chaves (UFPEL – FAEM)

Dr. Ricardo Scherer Pohndorf (UFPEL - FAEM)

Dedico a minha esposa, meus pais, minha irmã e meus avós,
Pelo incentivo de me fazer seguir em frente.

AGRADECIMENTOS

Aos estagiários e bolsistas, que de forma direta ou indireta colaboraram para a execução deste estudo, executando análises ou organizando o ambiente de pesquisa.

Aos colegas de pós-graduação, agradeço o ambiente colaborativo, a amizade, a troca de conhecimento e as risadas.

Aos professores, Moacir Cardoso Elias, meu orientador; Maurício de Oliveira e Nathan Levien Vanier, que me acompanharam durante praticamente todo período de graduação e durante esta etapa, pelo tempo disponibilizado, pelo conhecimento compartilhado e pela amizade.

Ao LABGRÃOS, ao DCTA, à FAEM e à UFPEL pela oportunidade de aprimorar meu conhecimento e pelo suporte físico a pesquisa.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Rio-Grandense, nomeadamente ao professor Jander Luís Fernandes Monks, pelo suporte logístico e pela confiança, e ao professor Pedro José Sanches Filho, pelo auxílio na pesquisa, pelo conhecimento compartilhado e pelo tempo disponibilizado.

A Indústria Puro Grão Ltda., a Cerealista Polisul e a Cerâmica Aldrighi, pelo fornecimento de matéria-prima para o estudo de forma gratuita.

À Capes, ao CNPQ e ao Polo de Alimentos da Região Sul, pelo auxílio financeiro durante todo período de pesquisa.

Meu muito obrigado a todos

RESUMO

BERTINETTI, ISMAEL ALDRIGHI. **Efeitos da secagem e do beneficiamento industrial sobre parâmetros tecnológicos de avaliação de qualidade e teores de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em grãos de arroz.** 2017. 70f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O arroz é a base alimentar de aproximadamente 60% da população mundial. Sendo uma cultura sazonal, permitir o acesso ao grão durante todo ano torna seu armazenamento obrigatório. A operação de secagem é indispensável para conservação no armazenamento e afeta diretamente as características físico-químicas, biológicas e tecnológicas dos grãos, mas pode contribuir para a adição de compostos indesejados nos mesmos. Visou-se, com o trabalho, verificar efeitos da fonte de aquecimento e da temperatura do ar utilizados na secagem, e do beneficiamento industrial, sobre parâmetros tecnológicos de avaliação de qualidade e deposição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em grãos de arroz. Em doze tratamentos foram avaliados quatro fontes de aquecimento e três temperaturas do ar de secagem. Concluiu-se que (a) a fonte de aquecimento não influencia nos parâmetros tecnológicos de avaliação de qualidade, (b) o perfil sensorial dos grãos é afetado pela fonte de aquecimento, (c) os teores totais e o perfil de HPAs podem ser influenciados pela fonte de aquecimento e pela temperatura do ar de secagem e também pelo beneficiamento industrial a que são submetidos os grãos de arroz.

Palavras-chave: grãos, pós-colheita, fonte de aquecimento, resíduos na secagem de arroz.

ABSTRACT

BERTINETTI, ISMAEL ALDRIGHI. **Effects of drying and industrial processing on technological parameters of quality assessment and polycyclic aromatic hydrocarbon content in rice grains.** 2017. 70f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Rice is a staple food of 2/3 of the world's population. Being a seasonal crop, allow access to the grain throughout the year makes its storage mandatory. The drying operation is indispensable for storage preservation and directly affects the physico-chemical, biological and technological characteristics of the grains, but may contribute to the addition of unwanted compounds in the grains. The objective of this study was to verify the effects of the heating source and the air temperature used in the drying process and of the industrial processing on technological parameters of quality evaluation and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in rice grains. In twelve treatments, four heating sources and three drying air temperatures were evaluated. (a) the heating source does not influence the technological parameters of quality assessment, (b) the sensorial profile of the grains is affected by the heating source, (c) the total contents and HPA profile can be influenced by the heating source and the drying air temperature and also by the industrial processing to which the rice grains are submitted.

Keywords: grains, post-harvest, heating source, rice drying residues.

Índices de Figuras

Figura 1. Principais países importadores do arroz brasileiro	17
Figura 2. Estruturas dos 16 HPAs considerados prioritários pela Agência Ambiental dos Estados Unidos da América-USEPA.....	21
Figura 3. Mecanismo de formação do benzo [a] pireno	24
Figura 4. Esquema da ação do metabolismo celular sobre os HPAs e formação de compostos carcinogênicos.....	27
Figura 5. Da esquerda para direita, termômetro digital, termo higrômetro e termômetro de escala externa.....	30
Figura 6. Temperatura do ar insuflado no secador durante o período de secagem com diferentes fontes de calor, madeira de eucalipto (A), casca de arroz (B), gás GLP (C) e aquecimento elétrico (D)	36
Figura 7. Temperatura máxima atingida pela massa de grãos durante o período de secagem	37
Figura 8. Cromatogramas por CG-MS, em modo de monitoramento de íons (SIM) de compostos encontrados e seus padrões correspondentes utilizados	47
Figura 9. Comparação de picos cromatográficos entre beneficiamentos em grãos secados com madeira.....	53

Índice de Tabelas

Tabela 1. Teores máximos de HPAs permitidos em alimentos pela UE	22
Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos HPAs estudados	23
Tabela 3. Classificação de Carcinogenicidade de compostos químicos (IARC).....	27
Tabela 4. Escala sensorial utilizada em grãos brancos polidos	35
Tabela 5. Parâmetros de secagem adquiridos e calculados a partir de dados das secagens	38
Tabela 6. Umidade de grãos de arroz em casca após a operação de secagem	38
Tabela 7. Peso volumétrico de grãos de arroz em base seca.	39
Tabela 8. Peso de mil grãos de arroz em casca em função das condições de secagem	40
Tabela 9. Rendimento total (%) de grãos inteiros em grãos de arroz beneficiados polidos .	41
Tabela 10. Índice de acidez percentual de óleo bruto extraído de grãos de arroz.....	42
Tabela 11. Tempo de cocção (minutos) de grãos de arroz secados com diferentes fontes de aquecimento e temperaturas	42
Tabela 12. Rendimento de cocção (%) de grãos de arroz secados com diferentes fontes de aquecimento e temperaturas	43
Tabela 13. Parâmetros texturométricos de grãos de arroz cozidos secados com diferentes fontes de aquecimento e temperaturas	43
Tabela 14. Parâmetros sensoriais de cor e em grãos brancos polidos secados por diferentes fontes de aquecimento	44
Tabela 15. Tempo de retenção, monitoramento de íons, limites de detecção e quantificação, e linearidade do método em HPAs em grãos de arroz moídos	45
Tabela 16. Efeito de diferentes fontes de aquecimento e temperaturas de secagem sobre a concentração (ug. kg ⁻¹ em bs) de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em grãos de arroz moídos.....	47
Tabela 17. Teor de HPAs (ug. kg ⁻¹ bs) em arroz integral em função do processo de parboilização	48
Tabela 18. Teor de HPAs (ug. kg ⁻¹ bs) em arroz integral e em arroz branco polido	49
Tabela 19. Teor de HPAs (ug. kg ⁻¹ bs) em grãos beneficiados brancos polidos antes e após o processo de cocção	50
Tabela 20. Concentrações de naftaleno (ug. kg ⁻¹ bs) encontradas em amostras de arroz após secagem e beneficiamento	51
Tabela 21. Concentrações de acenaftileno e fluoreno (µg. kg ⁻¹ bs) encontradas em amostras de arroz após secagem e beneficiamento.....	52
Tabela 22. Concentrações de fenantreno e antraceno (µg. kg ⁻¹ bs) encontradas em amostras de arroz após secagem e beneficiamento.....	54
Tabela 23. Concentrações de fluoranteno (µg. kg ⁻¹ bs) encontradas em amostras de arroz após secagem e beneficiamento	56
Tabela 24. Concentrações de benzo[a]antraceno (µg. kg ⁻¹ bs) encontradas em amostras de arroz após secagem e beneficiamento	57
Tabela 25. Teores de HPAs (µg. kg ⁻¹ bs) encontrados que são regulamentados pela UE	58

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

Casca de arroz (produto da operação de descascamento no beneficiamento do grão)

Gás ou GLP - gás liquefeito de petróleo

UE – União Europeia

bs – Base seca

Códigos de tratamentos:

L40 - lenha (madeira) de eucalipto 40°C

L60 – lenha (madeira) de eucalipto 60°C

L80 – lenha (madeira) de eucalipto 80°C

C40 - casca de arroz 40°C

C60 - casca de arroz 60°C

C80 - casca de arroz 80°C

G40 - gás liquefeito de petróleo 40°C

G60 - gás liquefeito de petróleo 60°C

G80 - gás liquefeito de petróleo 80°C

R40 – resistência para aquecimento elétrico 40°C

R60 - resistência para aquecimento elétrico 60°C

R80 - resistência para aquecimento elétrico 80°C

SUMÁRIO

1.	Introdução	13
1.1.	Hipóteses	15
1.2.	Objetivos	15
1.2.1.	Geral	15
1.2.2.	Específicos	15
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1.	O arroz, constituição, produção, consumo e importância socioeconômica	16
2.2.	Secagem e caracterização de fontes de aquecimento	18
2.3.	Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	20
2.3.1.	Estudos, evolução e legislações sobre HPAs	21
2.3.2.	Contaminação de alimentos por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e toxicidade	25
2.3.3.	Extração e quantificação de HPAs.....	28
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1.	Materiais	29
3.2.	Procedimento operacional na secagem	29
3.3.	Procedimento operacional para beneficiamento do arroz.....	30
3.4.	Delineamento experimental	31
3.5.	Avaliações.....	31
3.5.1.	Desempenho industrial	31
3.5.2.	Umidade	31
3.5.3.	Peso Hectolítrico	31
3.5.4.	Peso de mil grãos.....	32
3.5.5.	Processo de beneficiamento	32
3.5.6.	Acidez do óleo bruto	32
3.5.7.	Tempo de cocção	32
3.5.8.	Rendimento volumétrico e gravimétrico de cocção.....	33
3.5.9.	Perfil texturométrico	33
3.5.10.	Análise de HPAs	34
3.5.10.1.	Extração.....	34
3.5.10.2.	Análise cromatográfica	35

3.5.11.	Análise sensorial	35
3.5.12.	Análise estatística	35
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1.	Comportamento no período de secagem	36
4.2.	Parâmetros tecnológicos industriais e de qualidade.....	39
4.3.	Teor de HPAs nos grãos de arroz	45
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1. Introdução

O arroz é um produto agrícola com grande importância econômica, social e política em todo mundo, sendo o principal constituinte na dieta de mais de dois terços da população mundial. Dentre os cereais se destaca junto ao milho e o trigo pelo seu amplo uso na indústria de alimentos, podendo ser consumido na forma de grão beneficiado integral, parboilizado, polido e na forma de produtos derivados da farinha como pães, bolos, biscoitos e bolachas. Possui um bom balanço nutricional e juntamente com o feijão faz parte da cultura gastronômica brasileira há gerações, tendo seu consumo difundido juntamente ao do feijão devido à complementariedade dos dois na dieta humana.

Antes de chegar à mesa do consumidor ou mesmo às prateleiras do comércio, o arroz já na forma de grão, tem uma longa jornada a percorrer desde o momento da colheita. Por ser uma cultura sazonal, é colhido em poucas semanas durante o ano, necessitando de etapas posteriores à colheita destinadas a minimizar as perdas tanto em quantidade como em qualidade dos grãos.

A mais tradicional e mais importante operação é a secagem, pois através dela é possível aumentar em muitos meses a conservabilidade do arroz, devido à redução do metabolismo dos grãos e à diminuição do potencial de desenvolvimento de microrganismos depreciativos e alguns potencialmente micotoxigênicos.

No arroz, esse processo visa reduzir a umidade de colheita do arroz que em geral é próxima a 20%, até a umidade de armazenamento que fica em torno de 12%. No entanto, mesmo sendo possível utilizar ar nas condições ambientais (sem nenhum condicionamento) para efetuar a secagem, dependendo das condições psicrométricas do ar ambiente, essa secagem é muito ineficiente, sendo necessárias tecnologias de secagem mais elaboradas.

A principal técnica e mais efetiva para adequar o ar para secagem é o condicionamento prévio do ar, geralmente sendo utilizado o aquecimento.

O calor obtido pela queima de fontes de aquecimento orgânicas é o mais utilizado na secagem de grãos, havendo no setor predominância da queima de madeira, tanto pelas vantagens econômicas como pela praticidade de manuseio do material, que exige pouco conhecimento técnico de quem opera.

Com o avanço tecnológico, outras fontes começaram a surgir e a substituir em alguns casos a madeira, por serem energeticamente mais eficientes e permitirem automatização do sistema como no caso do gás liquefeito de petróleo (GLP), ou por terem na queima um destino nobre, como o caso da própria casca do arroz (botanicamente estruturas da pálea e lema) que anteriormente era considerada como um resíduo do beneficiamento, e encontrou no uso como fonte de aquecimento na própria secagem de grãos uma alternativa viável e de interesse econômico e ambiental.

A secagem por aquecimento direto é muito utilizada devido à vantagem de consumir menos energia do que no aquecimento indireto. Entretanto, uma desvantagem desse sistema é que o ar que passa pela câmara de combustão transporta consigo compostos oriundos da fumaça da queima da fonte de aquecimento, levando-os até o produto na câmara de secagem.

A queima de material orgânico gera uma gama enorme em número de centenas a milhares de compostos que vão desde os mais conhecidos, como o monóxido de carbono e dióxido de carbono, até compostos que ainda não foram identificados, dentre essa enorme variabilidade de compostos produzidos durante a pirólise.

Os HPAs são atualmente um dos principais grupos de contaminantes estudados. Esse grupo de compostos se caracteriza por apresentar dois ou mais anéis benzênicos na sua estrutura, são altamente persistentes no ambiente sendo contaminantes importantes para os processos que envolvam secagem e/ou defumação.

Existem atualmente mais de cem HPAs identificados. Desse total, dezesseis são considerados como prioritários para estudos que envolvam HPAs, por já terem sido comprovados ou ao menos haver indicativos de seu efeito carcinogênico direto ou como indutor de carcinogênese em cobaias de laboratório ou mesmo por associação a casos de câncer por exposição direta em humanos.

O estudo da influência desses fatores sobre a contaminação dos grãos durante a secagem é de grande importância para que, se conhecendo a influência dos mesmos, possam ser desenvolvidas tecnologias e técnicas que auxiliem na diminuição da contaminação dos grãos e a produção de um alimento mais seguro.

1.1. Hipóteses

1.1.1 A temperatura utilizada na secagem modifica a interação fonte de aquecimento-ar-grão.

1.1.2 A fonte de aquecimento e/ou a temperatura utilizada influenciam nos parâmetros tecnológicos de avaliação de qualidade dos grãos de arroz.

1.1.3 A retenção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, nos grãos, varia de acordo com a fonte de aquecimento utilizada e com o beneficiamento industrial.

1.1.4 O processo de cocção pode influenciar no teor total de HPAs contidos nos grãos.

1.1.5 O beneficiamento industrial pode influenciar no teor de HPAs em grãos de arroz.

1.2. Objetivos

1.2.1. Geral

Avaliar efeitos da temperatura e da fonte de aquecimento do ar de secagem, e do beneficiamento industrial sobre propriedades de avaliação tecnológica de qualidade dos grãos de arroz e sobre o acúmulo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

1.2.2. Específicos

1.2.2.1 Descrever os efeitos da temperatura de secagem sobre parâmetros físicos, químicos e de avaliação de qualidade industrial de grãos de arroz.

1.2.2.2 Verificar os efeitos da fonte de aquecimento do ar de secagem sobre parâmetros tecnológicos e sensoriais de avaliação de qualidade de grãos de arroz.

1.2.2.3 Identificar e quantificar hidrocarbonetos policíclicos aromáticos decorrentes do processo de secagem com diferentes fontes de aquecimento e temperatura do ar, e de processos de beneficiamento.

1.2.2.4 Avaliar o teor de HPAs em grãos de arroz beneficiados na forma integral, parboilizado integral e branco polido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O arroz, constituição, produção, consumo e importância socioeconômica

Com centro de origem na Ásia e cultivado a mais de 5000 anos (NUNES, 2015), o arroz (*Oryza sativa*) é alimento básico para 2,4 bilhões de pessoas, sendo produzido em mais de 150 milhões de hectares em todo o mundo e com uma produção anual de 600 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2005). Juntamente com o trigo e o milho, constitui o trio de cereais mais cultivados do mundo.

O cultivo do arroz foi disseminado pelos cinco continentes para fins de alimentação humana, animal e mais recentemente para produção de biocombustíveis, sendo desenvolvidas muitas utilidades para a casca do arroz, entre elas como uma biofonte de aquecimento (BERGQVIST et al., 2008).

Visto como um grão com alto valor energético, em decorrência do alto teor de carboidratos, o arroz também apresenta na sua composição proteínas de alto valor biológico, lipídeos e minerais, sendo fonte de vitaminas do complexo B como o ácido fólico precursor da vitamina B9 e α -tocoferol um precursor da vitamina E, sendo esta primeira de extrema importância para gestantes, pois é responsável pelo correto desenvolvimento do tubo neural do feto.

A literatura registra que o grão de arroz beneficiado seja constituído aproximadamente de 80 a 90% de carboidratos, 8 a 10% de proteínas, 0,5 a 2,5% de lipídeos e 0,5 a 1% de cinzas (STORCK, 2004). Em casca possui, em média, de 6,7 a 8,3% de proteínas, 2,1 a 2,7% de lipídeos, 3,4 a 6,0% de cinzas e 70,5 a 84,2% de carboidratos (DENARDIN et al., 2004).

Botanicamente classificado como uma cariopse, o grão de arroz é protegido por uma casca que é formada pela modificação de duas folhas, pálea e lema. A casca corresponde a um pouco mais do que 20% do peso total do grão. Por dentro da casca, mas separadas dela, estão o pericarpo, o tegumento e a aleurona, que representam 5 a 8% do peso do grão integral. A aleurona é constituída por corpos proteicos e lipídicos. O embrião do arroz fica localizado na base do grão sendo rico em lipídeos e proteínas, representando 2 a 3% do peso do arroz integral. O endosperma, a maior estrutura do grão, representa 89 a 94% do arroz integral,

sendo rico em amido, que está fortemente ligado a corpos proteicos (JULIANO & BECHTEL, 1985).

Os países do continente asiático dominam a produção e o consumo de arroz, seguidos pelo continente americano. O Brasil se destaca como o grande produtor de arroz no próprio continente, sendo inclusive um exportador, principalmente na forma de grãos descascados e polidos para países da União Europeia, África e países Americanos (Figura 1).

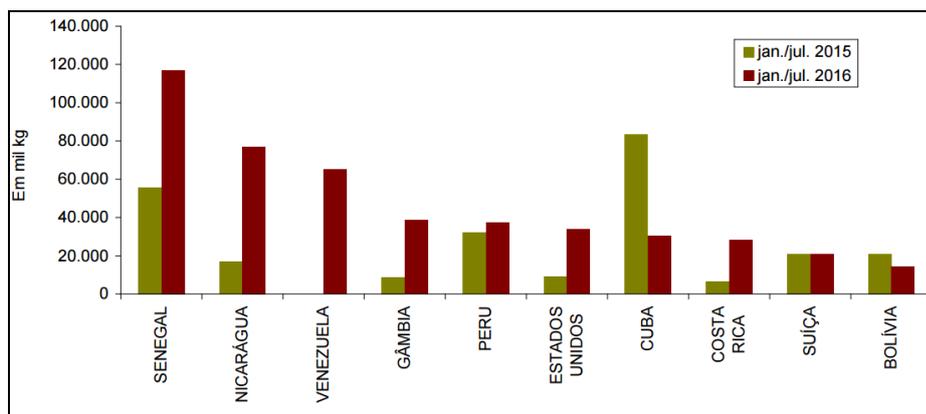


Figura 1. Principais países importadores do arroz brasileiro
Fonte: CONAB, 2016.

O Brasil, o maior produtor de arroz do continente americano, é também o maior produtor fora do continente asiático. Com produção anual em torno de 12 milhões de toneladas, é o 9º maior produtor em todo mundo (FAO, 2017), tendo concentrados em sua região sul cerca de 70% dessa produção, onde a lavoura de arroz irrigado no estado do Rio Grande do Sul responde em números pela produção de cerca de cinco milhões de toneladas, considerada como estabilizadora da safra nacional, a maior entre os Estados da Federação. A cadeia produtiva do arroz no Rio Grande do Sul representa 3,1% do PIB (Produto Interno Bruto), gerando R\$ 175 milhões em ICMS (Imposto para Circulação de Mercadorias e Serviços) e 250 mil empregos (IRGA, 2016).

Os cerca de 950 mil hectares cultivados no Brasil, apresentam uma produtividade média em torno de 5500 kg por hectare, próxima das obtidas em países tradicionais no cultivo de arroz irrigado, ficando pouco abaixo das obtidas em países como Austrália, Estados Unidos da América e Japão.

O consumo per capita brasileiro é estimado em 45 kg.ano⁻¹ de arroz beneficiado, longe ainda dos padrões de consumo asiáticos que ultrapassam a marca de 100 kg.ano⁻¹ (SILVA et al, 20xx), tendo seu consumo em forma de produtos à base de farinha de arroz, bastante explorada nas últimas décadas, em especial como alternativa à farinha de trigo no mercado para pessoas portadoras de enteropatia sensível ao glúten, comumente conhecida como doença celíaca, já que o arroz não possui o arranjo proteico do qual se origina o glúten na composição do grão.

Assim como nos países asiáticos, o arroz tem grande importância econômica em países latino-americanos, além de fazer parte da dieta base da população o arroz é importante para o comércio internacional em países como o Brasil que exportam e importam o produto. Da produção total de arroz do estado do Rio Grande do Sul, cerca de 880 mil toneladas são exportadas, (FARSUL, 2014). No ano de 2012 o Brasil exportou mais de 230 milhões de dólares em grãos de arroz (ABIAP, 2014).

O arroz faz parte da alimentação de toda população brasileira independentemente do poder financeiro do consumidor, entretanto verifica-se que ele é incluído em uma percentagem maior na dieta da parcela da população com menor poder de compra (BORGES, 2015). Há aumento gradual da exigência em razão da qualidade por parte de todos os consumidores com maior poder aquisitivo, não só em relação a produtos de cunho tecnológico e principalmente em relação a parâmetros de qualidade e transparência sobre a composição dos alimentos, bem como a descrição das técnicas e ingredientes aplicados durante os processos industriais, o arroz sendo de grande importância na alimentação se enquadra nesse grupo.

2.2. Secagem e caracterização de fontes de aquecimento

Após a colheita, preservar a integridade física, química e biológica dos grãos torna-se uma necessidade imediata, e a técnica mais empregada para isso é a secagem. A secagem é de fato, a fase mais crítica em relação à manutenção dos parâmetros de qualidade devido à grande influência que o teor de água e a atividade de água no grão têm sobre o metabolismo e o desenvolvimento de microrganismos no armazenamento (GENKAWA et al., 2008). Colhido com aproximadamente 20%

de umidade, o arroz necessita passar por um processo de secagem previamente à armazenagem.

A secagem artificial é a mais utilizada, sendo realizada por estruturas concebidas especificamente para esse fim. Caracterizada pela passagem forçada do ar pela massa de grãos, proporciona que sejam secadas grandes quantidades de grãos em um período de tempo reduzido quando comparados com a secagem natural, independente das condições psicrométricas do ar. Os processos mais utilizados na secagem de grãos são o estacionário onde se utilizam temperaturas em torno dos 40°C para o ar, que pode ser por fluxo de ar axial ou radial, o processo denominado convencional que utiliza temperaturas mais elevadas em torno dos 60 a 80°C de modo geral, que pode ser por fluxo contínuo ou intermitente dos grãos, e o processo misto também conhecido como seca-aeração, sendo mais utilizado o intermitente para secagem de arroz em médias e grandes propriedades (AOSANI, 2007; ELIAS et al., 2012).

Com aproximadamente 70% da produção nacional de arroz, o Rio Grande do Sul seca a sua produção basicamente utilizando como fonte de calor a queima de madeira ou de cascas do próprio arroz. No sistema mais utilizado, o intermitente, o grão circula diversas vezes no interior do secador. Esse sistema é amplamente utilizado já que as características físico-químicas do grão de arroz não permitem o uso de temperaturas elevadas na secagem, sob a penalidade de ruptura do endosperma amiláceo, ao mesmo tempo em que as estruturas da pálea e lema conferem ao grão grande resistência a danos físicos. O sistema proporciona que o grão entre em contato por um período maior do que outros sistemas de secagem com a fumaça da queima da madeira.

A madeira é a fonte de aquecimento mais utilizada para a secagem de grãos no Brasil (SILVA, 2005). Amplamente utilizada por necessitar baixo nível de tecnificação do sistema de secagem e pela garantia de suprimento, já que pode ser produzida na própria propriedade, além de gerar uma baixa quantidade de cinzas após a combustão. No entanto, a madeira é volumosa e quando comparada com outras fontes de aquecimento possui um baixo poder calorífico, atingindo um máximo de 4700 até 5000 kcal.kg⁻¹ (AEAPEL,1986), principalmente quando comparada a fontes gasosas como o gás liquefeito de petróleo (GLP), que possui um poder calorífico de 11.300 kcal.kg⁻¹ (ANP,2004).

Devido às características de rápido crescimento e uniformidade, a madeira do gênero *Eucalyptus* é a mais utilizada para esse fim. A grande variedade dos chamados clones de eucalipto faz com que a composição química da madeira utilizada varie muito de caso para caso, sendo difícil determinar com exatidão a composição química da madeira utilizada. Segundo Gomide et al. (2005), os clones de eucalipto utilizados no Brasil apresentam na sua composição 44-50% de celulose e 27-32% de lignina que são os dois principais compostos da madeira.

Recentemente a casca do arroz, um resíduo industrial do beneficiamento do arroz, tornou-se um problema devido à sua grande produção, e à contaminação ambiental gerada pela mesma. Em consequência, a indústria energética começou a ver nesse antigo resíduo um produto com valor energético, e entre as diversas finalidades apresentadas para esse material, o uso como fonte de aquecimento na própria secagem dos grãos passou a ser uma alternativa muito viável, tendo rápida adoção nos secadores. Com um poder calorífico de 3200 até 3900 kcal.kg⁻¹ (DINIZ et al.,2004; MAYER,2006), a casca de arroz se mostra uma boa fonte de aquecimento, sendo amplamente adotada principalmente em grandes indústrias de secagem e beneficiamento de grãos de arroz. A casca do arroz é constituída de celulose (45%), lignina (35%), minerais (20%), sendo a sílica 95% dos minerais (HOSENEY, 1991).

O GLP tem ganhado espaço como fonte de aquecimento na secagem de grãos, pois facilita a operação de secagem, oferece melhor controle de temperatura e favorece a automatização da secagem, além de possuir um alto poder calorífico (WEBER, 1998). Seu uso, no entanto, necessita de maior domínio tecnológico que a madeira, o que se torna um empecilho para pequenas propriedades já que o uso de derivados do petróleo para secagem de grãos foi proibido no Brasil durante um longo período o que adiou o processo de pesquisa e otimização do uso do GLP para secagem de grãos (FAGUNDES et al, 2000).

2.3. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são uma classe de compostos que decorrem da combustão incompleta de fontes orgânicas de aquecimento e têm como principal característica a presença de dois ou mais anéis benzênicos condensados em sua estrutura (SWALLOW, 1976). Os HPAs são

produzidos por diversas técnicas de beneficiamento de alimentos, principalmente em processos que envolvem secagem e defumação (EUROPEAN COMMISSION, 2002). Pesquisas prévias em relação aos HPAs traçam uma relação entre a deposição dos mesmos no organismo, formação de adutos com DNA e desenvolvimento de câncer, designando estes compostos como agentes carcinogênicos (NETTO et al., 2000).

Existem mais de 100 HPAs caracterizados (CHEN et al., 1996; DABESTANI & IVANOV, 1999), sendo que 16 destes são considerados poluentes prioritários pela Agência Americana de Proteção Ambiental – US EPA. São eles: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoreno, pireno, fluoranteno, benzo [a] antraceno, criseno, benzo [b] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [a] pireno, indeno [1,2,3-cd] pireno, dibenzo [a,h] antraceno e benzo [g,h,i] perileno.

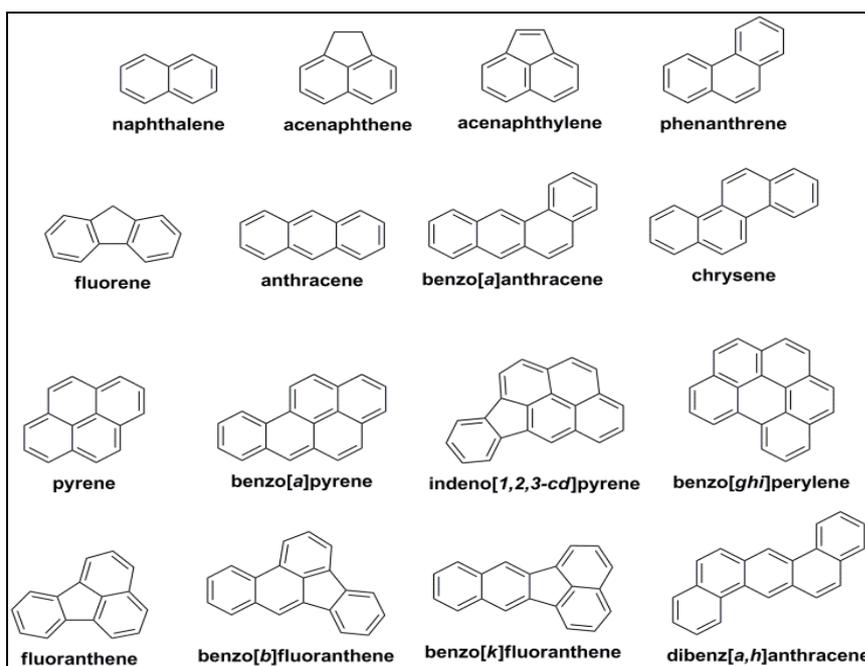


Figura 2. Estruturas dos 16 HPAs considerados prioritários pela Agência Ambiental dos Estados Unidos da América-USEPA
 Fonte: KEUPERS, 2010.

2.3.1. Estudos, evolução e legislações sobre HPAs

O Comitê Científico de Alimentos da União Europeia (SCF), a própria União Europeia (EU) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) são

as principais autoridades no estudo e na classificação de HPAs no mundo, possuindo suas próprias classificações de HPAs. No entanto, devido à importância dada ao assunto, diversas agências de pesquisa das mais diversas áreas têm despendido grandes esforços na pesquisa com HPAs, a partir disso a USEPA estabeleceu 16 HPAs como prioritários para estudos na área de contaminantes.

A IARC (Agência Internacional de Pesquisa do Câncer) conduziu o estudo onde classificou os HPAs de acordo com os riscos que eles trazem. Benzo[a]pireno foi classificado como GRUPO 1 (carcinogênico para humanos); ciclopenta[cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e dibenzo[a]pireno foram classificados como GRUPO 2A (prováveis carcinogênicos para humanos) e 11 HPAs foram classificados como GRUPO 2B (possíveis carcinogênicos para humanos) (IARC,1983).

O JECFA (Comitê Conjunto FAO/OMS de Peritos em Aditivos Alimentares) avaliou o grupo dos HPAs e concluiu que 13 desses compostos são comprovadamente carcinogênicos e genotóxicos: benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, criseno, dibenzo[ah] antraceno, dibenzo[ae]pireno, dibenzo[ah]pireno, dibenzo[ai]pireno, dibenzo[al]pireno, indeno[1,2,3 cd]pireno e 5 - metilcriseno (WHO, 2005).

A União Europeia estabeleceu teores máximos para determinados HPAs em alimentos de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Teores máximos de HPAs permitidos em alimentos pela UE

Gênero alimentício	Teores máximos ($\mu\text{g. kg}^{-1}$)	
	Benzo (a) pireno	Σ benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e criseno
Óleos e gorduras (com exceção da manteiga de cacau e do óleo de coco) destinados ao consumo humano direto ou à utilização como ingredientes alimentares.	2,0	10,0
Grãos de cacau e produtos derivados.	5,0	30,0
Óleo de coco destinado ao consumo humano direto ou como ingrediente alimentar.	2,0	20,0
Carne fumada e produtos à base de carne defumada.	2,0	12,0
Moluscos bivalves (defumados).	6,0	35,0
Alimentos transformados à base de cereais e alimentos para bebês destinados a lactantes e crianças jovens.	1,0	1,0

Adaptado de Jornal Oficial da União Europeia, 2011.

O Brasil não possui legislação que estabeleça limites para HPAs em grãos, somente leis que estabelecem limites máximos de benzo[a]pireno em água potável, azeite de oliva e limites de transferência de aromas de fumaça para alimentos. (BRASIL, 2003, 2007, 2011).

O estudo da interação dos HPAs com o ambiente é recente, no entanto esses compostos são conhecidos de longa data pela ciência. A presença de HPAs no ambiente foi teorizada ainda no século XVIII, segundo Dipple (1984), a primeira correlação feita entre resíduos de combustão e relatos de câncer data de 1775, quando Percival Pott atribuiu câncer de escroto à exposição excessiva a fuligem em limpadores de chaminé em Londres. Kennaway (1924) apud Kennaway (1955) sugeriu que a fração carcinogênica possuía características de hidrocarbonetos e alto ponto de ebulição, Mayneord (1927) apud Cook *et al.* (1932) relatou que essa fração possuía características fluorescentes, característica intrínseca de moléculas capazes de ciclizar elétrons na sua estrutura. Cook *et al.* (1933), isolaram pela primeira vez a fração com as características anteriormente descritas, identificando as estruturas do perileno, benzo[a]antraceno, benzo[e]pireno e benzo[a]pireno, identificando esse último como sendo o principal componente carcinogênico.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos HPAs estudados

HPAs	MM ¹ (g.mol)	PF ² (°C)	PE ³ (°C)	PV ⁴ (Pa)	S ⁵ (mg.L)	Kow ⁶	Koc ⁷
Naftaleno	128	81	217	10,4	30	3,37	3,1
Acenaftileno	152	93	265-75	8,9. 10 ⁻¹	3,93	4,1	1,4
Fluoreno	166	116	295	8,0. 10 ⁻²	1,98	4,2	3,9
Fenantreno	178	100	340	1,6. 10 ⁻²	1,29	4,6	4,1
Antraceno	178	216	342	8,0. 10 ⁻⁴	7,0. 10 ⁻²	4,5	4,1
Fluoranteno	202	150	393	6,0. 10 ⁻⁴	1,4. 10 ⁻¹	5,2	4,6
Pireno	202	109	375	1,2. 10 ⁻³	2,6. 10 ⁻¹	5,2	4,6
Benzo(a)antraceno	228	161	400	2,8. 10 ⁻⁵	1,4. 10 ⁻²	5,6	5,3
Criseno	228	254	448	8,4. 10 ⁻⁵	2,0. 10 ⁻³	5,9	5,3
Benzo(k)fluoranteno	252	216	480	1,3. 10 ⁻⁸	5,5. 10 ⁻⁴	6,8	5,7
Benzo(a)pireno	252	178	496	7,3. 10 ⁻⁷	3,8. 10 ⁻³	6,5	6,7
Dibenzo(a,h) antraceno	278	267	524	1,3. 10 ⁻⁸	5,0. 10 ⁻³	6,5	6,5
Indeno(1,2,3-cd)pireno	278	164	536	1,3. 10 ⁻⁸	6,2. 10 ⁻²	6,6	6,2

¹ massa molar; ² ponto de fusão; ³ ponto de ebulição; ⁴ pressão de vapor a 25°C, ⁵ solubilidade em água a 25°C, ⁶ coeficiente de partição octanol-água; ⁷ Coeficiente de partição com o carbono.

Fonte: Adaptado de Brito, 2009.

As pesquisas referentes à contaminação de alimentos por HPAs começaram entre 1950 e 1960 com estudos em carnes e defumados (GORELOVA & DIKUN, 1958 apud ADELMAN & SUESS, 1970; SEPPILLI e SFORZOLINI, 1963). Finalmente, Dungal (1961) associou a incidência de câncer de intestino na Islândia ao consumo de alimentos com HPAs. Desde então devido a serem amplamente difundidos no ambiente os HPAs vêm sendo estudados nas mais diversas áreas da ciência, com ênfase para a área ambiental e de processamento de alimentos (SEPPILLI & SCASSELLATI, 1963; MASUDA, MORI & KURATSUNE, 1967; DENNIS et al., 1983; DIPPLE, MOSCHEL & BIGGER, 1984; LODOVICI et al, 1995; CHEN, WANG & CHIU, 1996; DABESTANI & IVANOVE, 1999; NETTO et al., 2000; CAMARGO & TOLEDO, 2002a, 2002b; FALCO et al, 2003; MCGRATH, CHAN & MOHAMMAD, 2003; CONDE, AYALA, AFONSO & GONZALEZ, 2004; PANDEY et al., 2004; BIANCHI et al., 2008; RATOLA et al., 2008; BRITO, 2009; VIEIRA, 2009; PAN & CAO, 2010; YAMAGUCHI & LEE, 2010; ALBINET et al., 2013; ESCARRONE et al, 2014; ONWUKEME et al., 2015; RAO & KUMAR, 2015; LIMA et al, 2017.

Acredita-se que durante a combustão existam dois processos principais que contribuam para a formação desses compostos, a pirólise (*Pyros* = fogo + *Lysis* = dissolução), que é responsável por quebrar compostos de alta massa molecular em compostos mais simples e reativos como radicais livres, e a pirossíntese (*Pyros* = fogo + *Synthesis* = composição ou arranjo), que é a recombinação de compostos de baixo peso molecular reativos em compostos mais complexos. A combinação desses dois processos seria a responsável pela formação de diversos compostos, entre esses os HPAs. Há modelos propostos para explicar o mecanismo de formação do benzo[a]pireno, como o de Badger et al. (1958), apresentado na figura 3.

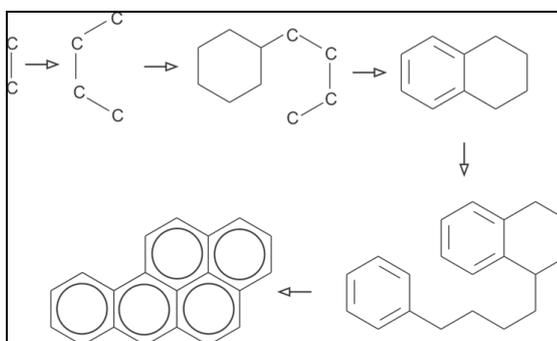


Figura 3. Mecanismo de formação do benzo [a] pireno
 Fonte: Proposto por Badger et al., 1958

Hutt et al. (1978), estudando a contaminação de grãos na secagem por aquecimento com contato direto da fumaça com os grãos, concluíram que secagens com fontes que produzem chamas amarelas contribuem significativamente para o aumento de HPAs nos grãos, visto que esse tipo de chama é característico da queima de fontes de aquecimento sólidos onde se enquadra a madeira, principal fonte de calor no caso da secagem do arroz. Durante a queima de material orgânico como a madeira, os principais componentes que são a celulose, lignina e hemicelulose, vão se degradando em compostos menores, entre eles os HPAs.

Masuda et al. (1967), relataram que quando pirolisadas a 300 °C, moléculas simples como carboidratos, proteínas e lipídeos não produziram HPAs. No entanto, quando utilizadas temperaturas de 500 °C e 700 °C, a produção desses compostos foi detectada nos dois casos. Ainda, segundo os mesmos autores, a quantidade total e a diversificação de HPAs gerados dos compostos teve um aumento significativo com o aumento da temperatura. Similarmente, Conde et al. (2004) relataram que a concentração de HPAs na fumaça aumenta linearmente quando a temperatura de pirólise se encontra na faixa de 400 °C-1000 °C.

Silva *et al.* (2001) relataram que a temperatura mínima de ignição para fontes de aquecimento como madeira e gás liquefeito de petróleo é respectivamente 300 °C e 500 °C, valores estes que já se encontram dentro da faixa de temperatura de produção de HPAs, pois diversos autores relatam que a temperatura de queima em fornalhas utilizadas na secagem de grãos pode chegar a 1200 °C.

2.3.2. Contaminação de alimentos por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e toxicidade

A contaminação de alimentos por substâncias nocivas pode ocorrer de diversas formas. Oxidação lipídica, hidrogenação de gorduras e pirólise são as principais reações associadas à formação de toxinas em alimentos, no entanto existe um consenso geral de que compostos com potencial genotóxico e carcinogênico são formados, em grande parte, quando os alimentos são submetidos a temperaturas elevadas (KNIZE et al., 2002).

Entre os processamentos destacam-se processos que geram fumaça como defumação, secagem e torrefação e entre os diversos contaminantes possuem grande relevância os peróxidos, as nitrosaminas, os ácidos graxos trans, as aminas

heterocíclicas e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Cada um destes compostos possui uma toxicidade característica, que depende de outros fatores como via de absorção e dose, no entanto muitas doenças são associadas a estes contaminantes, com grande destaque para o câncer (ARAÚJO, 1999).

Os grãos são contaminados com HPAs por várias vias, sendo a poluição ambiental um fator de enorme importância para os níveis de HPAs encontrados nos grãos. Grãos ficam grande parte do seu ciclo de vida expostos a ambientes contaminados por HPAs, como ambientes com intenso trânsito de veículos onde estes acabam sendo depositados na superfície do vegetal ou do próprio grão sendo concentrados por adsorção (WHO, 1998; CAMARGO & TOLEDO, 2002a). Camargo & Toledo (2002b) relataram que plantações situadas próximas a rodovias ou estradas com intenso trânsito de veículos geram produtos com maiores teores de HPAs.

Lima et al (2017), estudaram contaminação por HPAs em grãos de milho, concluindo que mesmo amostras de grãos secas por secagem natural possuíam HPAs, encontrando fluoranteno e criseno nas suas amostras, evidenciando que existem diversas fontes de HPAs além da queima de fonte de aquecimento na secagem. Estes mesmos autores relataram que, quando os grãos foram secados com madeira a contaminação por estes compostos superou em 14 vezes o limite máximo tolerado para alimentos segundo a União Europeia. As amostras de milho apresentaram também antraceno, benzo[a]antraceno, criseno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno e pireno. Escarrone et al. (2014), em estudo com secagem, relataram presenças de baixas concentrações de fenantreno, fluoranteno e naftaleno em grãos de arroz, resultados que diferem dos encontrados por Camargo & Toledo (2002b), que identificaram somente presenças de benzo[k]fluoranteno e benzo[a]pireno em baixas concentrações em arroz. Lodovici et al. (1995) relataram a presença em grãos de arroz e milho de fluoranteno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno e benzo[g,h,i]perileno.

Índices elevados de HPAs em grãos são preocupantes devido à grande participação dos mesmos na dieta, sendo na forma de grãos ou de produtos derivados deles, como farinhas, farelos e óleos. Dentre estes, os cereais são os maiores contribuintes para a ingestão de HPAs na dieta, juntamente com óleos e gorduras (DENNIS et al., 1983).

Os HPAs são pertencentes à classe dos pró-carcinogênicos, necessitando ser bioativados no organismo para tornarem o carcinogênico ativo. Como podem ser absorvidos por via aérea, por contato dérmico ou por ingestão, acabam sendo amplamente distribuídos pelo corpo, sendo encontrados principalmente em órgãos ricos em lipídeos. O metabolismo dos HPAs é muito variado, de modo geral são convertidos em epóxidos para então serem convertidos em outras moléculas como fenóis, dióis e trióis, podendo estes ainda se conjugar com o ácido sulfúrico e o ácido glucorônico ou glutathiona (RAO & KUMAR, 2005).

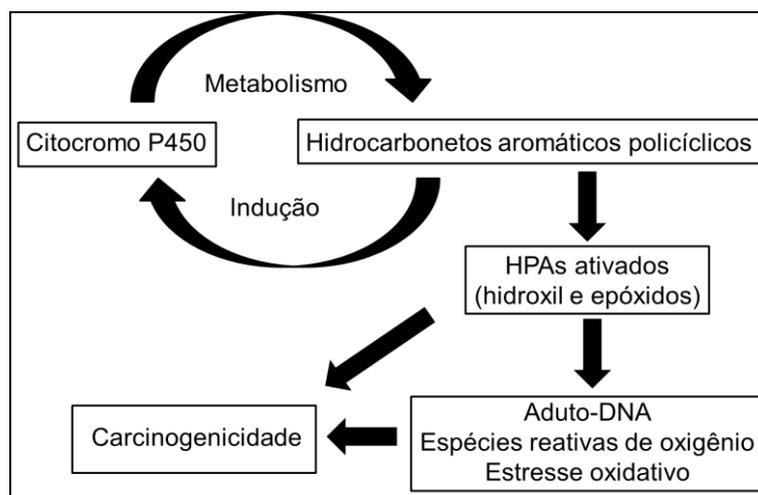


Figura 4. Esquema da ação do metabolismo celular sobre os HPAs e formação de compostos carcinogênicos
 Fonte: adaptado de Rao & Kumar (2005).

Grande parte do metabolismo celular dos HPAs resulta em detoxificação do organismo, no entanto, algumas moléculas formam ligações com proteínas, incluindo o DNA e acabam por dar início a processos que podem levar a uma carcinogênese. Devido à sua natureza, os tumores podem se formar tanto próximo ao local do contato inicial com o corpo como em outros locais do corpo humano, sendo que a forma de exposição influencia no potencial de risco do desenvolvimento de uma carcinogênese (WHO, 1998).

Tabela 3. Classificação de Carcinogenicidade de compostos químicos (IARC)

GRUPO	DEFINIÇÃO
1	O agente (ou mistura do mesmo) é carcinogênico para humanos. As circunstâncias de exposição dependendo será carcinogênica para humanos.
2A	O agente (ou mistura do mesmo) é provavelmente carcinogênico para humanos. As circunstâncias de exposição dependendo será provavelmente carcinogênica para humanos.
2B	O agente (ou mistura do mesmo) é possivelmente carcinogênico para humanos. As circunstâncias de exposição dependendo será possivelmente carcinogênica

	para humanos
3	O agente (mistura do mesmo ou exposição circunstancial), não é classificado quanto à carcinogenicidade para humanos.
4	O agente (ou mistura do mesmo), provavelmente não é carcinogênico para humanos.

Fonte: Adaptado de JCR Technical Notes, 4^o ed., 2011.

2.3.3. Extração e quantificação de HPAs

A extração de HPAs, de forma geral, envolve uma complexa preparação da amostra. Os HPAs convencionalmente são extraídos por solventes apolares, ou com baixa polaridade. A purificação do extrato é obtida por eluição em colunas empacotadas utilizando como fase estacionária sílica, necessitando de grande quantidade de solventes, longos períodos de extração e trabalho intensivo por parte do pesquisador (PAN & CAO, 2010; YAMAGUCHI & LEE, 2011).

Técnicas modernas com baixo consumo de solvente e com execução em menor tempo são muito utilizadas, as mais usuais são extração líquida pressurizada (PLE), extração por fluido supercrítico (SFE), extração por micro-ondas assistida (MAE), microextração em fase líquida por fibra oca (HFLPM) e microextração por fase sólida (SPME) sendo relatado seu uso para extração de HPAs por diversos autores (BIANCHINI et al., 1996; RATOLA et al., 2008; YAMAGUCHI, & LEE, 2010).

Nos últimos anos, o método QuEChERS, sigla em língua inglesa para Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (rápido, fácil, barato, eficiente, robusto e seguro) foi amplamente adotado na análise de resíduos de pesticidas, sendo utilizado para analisar centenas de pesticidas em matrizes alimentares sendo elas gordurosas ou não. Com seu uso ampliado, o método QuEChERS foi adaptado para outros contaminantes, sendo utilizado com sucesso na quantificação de HPAs em amostras de ar e de alimentos (ALBINET et al., 2013; ESCARRONE et al., 2014).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Foram utilizados grãos de arroz da classe longo fino cultivados em sistema de irrigação por inundação no município de Pelotas – RS na safra 2015/2016, colhidos com aproximadamente 20% de umidade. No Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (Labgrãos), os grãos foram submetidos à pré-limpeza em máquina de ar e peneira e mantidos resfriados até a secagem, onde a umidade foi reduzida para valores adequados ao armazenamento (em torno de 13%), acondicionados em sacos de polietileno com capacidade para um quilograma de grãos e armazenados em sala de armazenamento com temperatura controlada (15 °C) no próprio laboratório.

3.2. Procedimento operacional na secagem

A secagem foi executada em protótipo de secador de leito fixo nas dependências do Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (Labgrãos, utilizando o método estacionário de secagem, com uma vazão específica de secagem de aproximadamente $7,0 \text{ m}^3 \text{ ar} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{ton}^{-1}$.

Cada tratamento foi executado em duplicata, com secagem utilizando 2 kg de grãos úmidos, totalizando 4 kg por tratamento.

Foram utilizados como fonte para aquecimento do ar de secagem: (a) madeira maturada de *Eucalyptus* sp., (b) casca de arroz (*Oryza sativa*), (c) gás liquefeito de petróleo (GLP) e (d) aquecimento elétrico.

As temperaturas do ar de secagem na entrada do secador utilizadas foram respectivamente 40 °C, 60 °C e 80 °C.

Temperatura e umidade relativa ambiente foram medidas com auxílio de um termohigrômetro digital (Incoterm- com faixa de trabalho de -10°C a +60 °C e 10%UR a 99%UR), as temperaturas do ar na entrada do secador e na saída da massa de grãos foram monitoradas com auxílio de um termômetro digital (modelo penta III, Full Gauge com faixa de trabalho de -50 °C a 105 °C).

As temperaturas da massa de grãos foram mensuradas em intervalos regulares com auxílio de um termômetro de escala externa, com faixa de trabalho de -10 °C a 150 °C acoplado a uma câmara de poliestireno expandido.



Figura 5. Da esquerda para direita, termômetro digital, termo higrômetro e termômetro de escala externa

Fonte: Arquivo do autor

Após a secagem, os grãos foram submetidos a uma operação complementar de limpeza com maior seletividade em máquina de ar e peneira para reduzir a valores mínimos os teores de impurezas e materiais estranhos, com posterior limpeza manual das amostras, para então serem armazenados em sacos de polietileno de 0,2 mm de espessura.

3.3. Procedimento operacional para beneficiamento do arroz

Para a obtenção de arroz integral os grãos foram descascados em engenho de provas (modelo DTAZ1, Zaccaria), sendo separados manualmente os grãos que se mantinham em casca após a operação.

Para obtenção de grãos brancos, os grãos esbramados foram submetidos ao processo de polimento em engenho de provas (DTAZ1, Zaccaria), sendo removida a camada externa do grão por abrasão até o desaparecimento das estrias longitudinais características dos grãos de arroz integrais.

Para a parboilização, os grãos em casca secados, foram submetidos à operação de hidratação por 4 horas a 60 °C. Posteriormente, o excesso de água foi extraído e os grãos passaram por uma autoclavagem com pressão de 0,5 kgf. cm² por 10 minutos de acordo com processo descrito por Vanier et al., (2015). Após isso, os grãos foram deixados em repouso em recipiente termicamente isolado por um período suficiente para que pressões internas fossem estabilizadas, sendo

posteriormente submetidos à secagem em estufa com aquecimento elétrico a 40 °C com circulação de ar até 12% de umidade.

Para realização das análises que necessitavam grãos de arroz moídos, os grãos foram moídos em moinho Perten 3110 (Perten knife grinder, model Laboratory Mill 3100, Huddinge, Sweden) e peneirados até partículas de tamanho 70 mesh (0,211 mm).

3.4. Delineamento experimental

Foi utilizado um delineamento inteiramente casualizado, em um esquema 4 X 3 x 3, onde foram utilizados 4 fontes de aquecimento de secagem diferentes, 3 temperaturas de secagem diferentes e 3 beneficiamentos industriais com um total de 36 tratamentos, todos executados em duplicata.

3.5. Avaliações

3.5.1. Desempenho industrial

Foram realizadas as operações de descascamento, polimento e separação de quebrados, conforme as Normas de Identidade, Qualidade, Embalagem e Apresentação do Arroz (BRASIL, 2009).

3.5.2. Umidade

A análise foi executada segundo normas da ASAE (2000). Pesando uma cápsula em alumínio devidamente identificada, em seguida adicionado 2 a 3g de amostra de arroz em casca, logo foi deixado em estufa durante 24 horas a 105±3°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.

3.5.3. Peso Hectolítrico

Determinada utilizando-se balança de peso hectolitro Dalle Molle com capacidade de 250 mL, para a medida de volume, sendo necessária transformação para kg.m⁻³. A pesagem foi feita em balança eletrônica digital com precisão de 0,01g,

realizado de acordo com a metodologia descrita por Regras de Análises de Sementes (BRASIL, 1992).

3.5.4. Peso de mil grãos

Determinado segundo a metodologia descrita por Regras de Análises de Sementes (BRASIL, 2009) através da contagem de 8 repetições de 100 grãos e multiplicando a média por 10 .

3.5.5. Processo de beneficiamento

As operações de descascamento, polimento, separação de quebrados e separação de defeitos, foram realizadas conforme as Normas de Identidade, Qualidade, Embalagem e Apresentação do Arroz (BRASIL, 2009).

As operações foram realizadas em engenho de provas, marca Zaccaria modelo DTAZ1. A operação de descascamento foi complementada manualmente para remoção dos grãos não descascados, o polimento foi feito de modo aos grãos fiquem tempo suficiente para retirada de em torno de 9-11% de farelo. A separação dos grãos quebrados foi feita preliminarmente em cilindro alveolado (trieur) por um minuto com posterior repasse manual.

3.5.6. Acidez do óleo bruto

A acidez do óleo foi determinada de acordo com o procedimento descrito pelo método da AOCS (2009). Para extração foi utilizado o método de extração de Soxhlet utilizando como solvente o éter de petróleo.

3.5.7. Tempo de cocção

O tempo de cocção foi avaliado pela metodologia proposta por Martinez & Cuevas (1989), com adaptações por Gularte (2002). O tempo de cocção foi determinado colocando-se um becker de volume 250 mL contendo 150 mL de água destilada em chapa de ferro aquecida por energia elétrica, após atingir a temperatura de 80 °C uma colher de sopa rasa de arroz era adicionada e o Becker tampado, iniciando-se a contagem do tempo de cocção. Após 10 minutos de cocção, a cada minuto verificava-se 10 grãos amassando-os em placas de vidro, quando 90

% dos grãos não apresentassem mais o hilo branco no centro do grão a amostra era considerada cozida.

3.5.8. Rendimento volumétrico e gravimétrico de cocção

Para a avaliação do rendimento em volume e da absorção de água na cocção, que corresponde ao rendimento gravimétrico (em peso) foi utilizada a metodologia calibrada no Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos da UFPel, descrita por Schiavon (2012). Para rendimento gravimétrico e volumétrico, as amostras, cozidas simultaneamente em chapa de ferro aquecida por energia elétrica, em panelas apropriadamente desenvolvidas para o Laboratório de Pós Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos, experimento eram compostas de 35 g de arroz, sendo adicionada água com temperatura a 95 °C, medida com auxílio de proveta determinando-se a proporção de 2,2 de volume de para o volume determinado dos 35 g de arroz.

Após a adição da água, as panelas foram tampadas, monitorando o controle da temperatura em termômetro. O tempo de cocção foi medido com o auxílio de cronômetro digital a partir do momento em que a temperatura da água da panela atingisse 80 °C, e deixando cozinhar sempre cuidando para que não ocorresse transbordamento.

Para a avaliação do rendimento em volume e da absorção de água na cocção, que corresponde ao rendimento gravimétrico (em peso) foi utilizada metodologia calibrada no Laboratório de Pós Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos da UFPel, a qual consiste na avaliação de volume dos grãos de arroz antes da cocção e após esta. O rendimento volumétrico é obtido através da divisão do volume final, sem compressão dos grãos cozidos, pelo volume inicial do arroz cru.

O rendimento gravimétrico de cocção, que corresponde à absorção de água pelos grãos durante o cozimento, foi calculado pela diferença percentual entre os pesos do arroz cozido e da amostra crua.

3.5.9. Perfil textuométrico

O perfil textuométrico dos grãos cozidos foi determinado de acordo com a metodologia descrita por Paraginski et al. (2014).

Consta dos seguintes procedimentos: em equipamento *Stable Micro Systems Texture Analysers*, modelo TAXTplus, com uma célula de carga de 5 kg com uma compressão de dois ciclos. Uma força de compressão de dois ciclos de tempo versus programa foi utilizada para comprimir as amostras até 90% da espessura original de grão cozido, retornar à sua posição original e novamente comprimir com uma velocidade de teste de 1 milímetro por segundo e de pré e pós teste de 5 milímetros por segundo. Sendo coletados os valores para os parâmetros de firmeza e adesividade.

3.5.10. Análise de HPAs

3.5.10.1. Extração

Os compostos foram extraídos conforme metodologia descrita por Escarrone et al. (2014), com modificações.

Inicialmente, todo material utilizado para a extração foi devidamente higienizado, de modo a eliminar quaisquer vestígios de contaminantes.

Os grãos de arroz beneficiados foram moídos em partículas de granulometria igual ou menor do que 70 mesh. Amostras de 10 gramas de grãos moídos foram pesados com precisão de 4 casas decimais em tubo de polipropileno com capacidade para 50 mL, na sequência foram adicionados 10 mL de água ultra pura e 10 mL de acetonitrila (acidificada com 1% de ácido acético glacial) juntamente com 50 µL de padrão de 4 HPAs deuterados.

As amostras eram então agitadas manualmente por um período de 1 minuto para em seguida serem adicionados 6 gramas de sulfato de magnésio anidro e 1,5 gramas de acetato de sódio anidro. Na sequência, as amostras eram novamente agitadas manualmente por 1 minuto e centrifugadas a 5000 RPM por 1 minuto.

Após a centrifugação, 1,5 mL do sobrenadante foram coletados e transferidos para um tubo de polipropileno com capacidade de 15 mL, para então serem adicionados 150 mg de sulfato de magnésio anidro e 50 mg de adsorvente de aminas primárias e secundárias (PSA). As amostras eram agitadas manualmente por 20 segundos e centrifugadas a 5000 RPM por 5 minutos.

Após a centrifugação 1 mL era coletado do sobrenadante e transferido para um vial e analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

3.5.10.2. Análise cromatográfica

A análise cromatográfica foi executada em um cromatógrafo gasoso com acoplamento de espectrômetro de massas (Modelo GCMS – QP2010PLUS, Shimadzu, Kyoto, Japan), equipado com fonte de ionização por impacto de elétrons (70eV), analisador de íons quadrupolo, injetor automático (Modelo AOC-20i, Shimadzu, Kyoto, Japan) e coluna capilar (OV-5MS – 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

A análise foi executada em modo de monitoramento de íons (SIM), com os íons característicos de identificação dos 16 HPAs (considerados prioritários pela USEPA) monitorados, as condições de análise foram: Temperatura do injetor e da interface de 280 °C, com forno iniciando a 100 °C por 5 minutos, seguido de aquecimento a taxa de 10 °C. min⁻¹, até 160°C e de 4 °C. min⁻¹, até 300 °C, com subsequente isoterma de 25 minutos de acordo com a rotina laboratorial preconizada pelo LACA (Laboratório de Análises de Contaminantes Ambientais) do Instituto Federal Sul-riograndense.

3.5.11. Análise sensorial

A análise sensorial foi executada por 15 julgadores treinados que avaliaram: cor, odor, aceitação e intenção de compra do arroz cru através de um teste de avaliação de atributos com uma escala não estruturada de 9 cm, adaptado segundo metodologia proposta por Gularte (2005).

Tabela 4. Escala sensorial utilizada em grãos brancos polidos

Cor	0 = Branco acinzentado	9 = Amarelo
Odor	0 = Sem odor	9 = Fortíssimo
Aceitação	0 = Desgostei muito	9 = Gostei muito
Intenção de compra	0 = Certamente não compraria	9 = Certamente compraria

3.5.12. Análise estatística

Os resultados estatísticos foram obtidos através de análise de variância ANOVA e pela comparação de médias das amostras pelo teste de tukey com $p \leq 0,05$.

Para análise estatística foi utilizado o software SAS® University Edition e para plotagem de gráficos os dados foram processados no software de Sigmaplot v.13.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Comportamento no período de secagem

Na

Figura 6 estão apresentados os dados de temperatura do ar coletados na entrada da câmara de secagem.

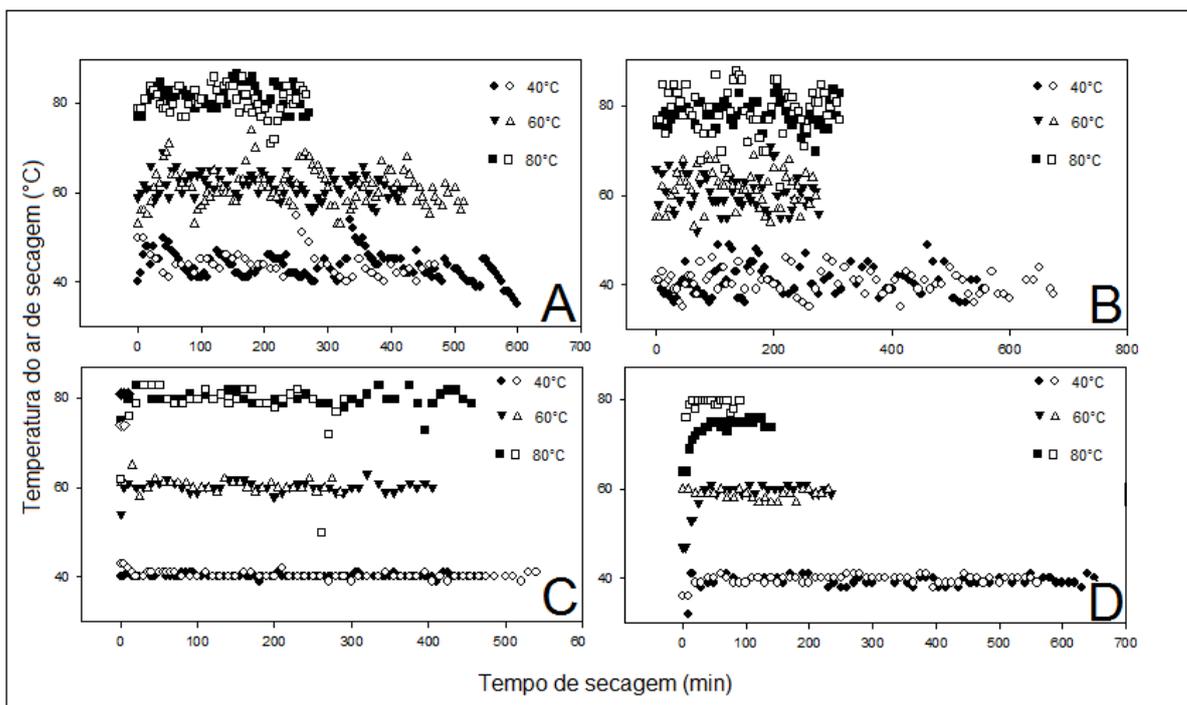


Figura 6. Temperatura do ar insuflado no secador durante o período de secagem com diferentes fontes de calor, madeira de eucalipto (A), casca de arroz (B), gás GLP (C) e aquecimento elétrico (D)

As temperaturas do ar ao longo do período de secagem com madeira (lenha) e casca de arroz apresentaram uma amplitude térmica acentuada quando comparada a amplitude térmica dos tratamentos com GLP e aquecimento elétrico. Essas diferenças podem ser atribuídas ao controle da alimentação das fornalhas, que nos tratamentos com madeira e casca possuíam alimentação manual intermitente, e nos tratamentos com GLP e aquecimento elétrico possuíam fornecimento contínuo de energia no caso do GLP e com intermitência rápida no caso do aquecimento elétrico onde os sensores térmicos eram acionados quando a temperatura atingia a faixa de ± 5 °C da temperatura programada.

O tempo total de secagem entre repetições e temperaturas oscilou bastante, esse comportamento pode ser atribuído às mudanças nas condições psicrométricas que ocorrem durante os períodos diurnos e noturnos de secagem (Figura 6). Estes resultados estão de acordo com Fagundes (2001), que reportou comportamento similar durante a secagem, em estudo de secagens com madeira de eucalipto e GLP.

Na figura 7 estão apresentados os dados referentes à temperatura máxima atingida pelos grãos durante o processo de secagem.

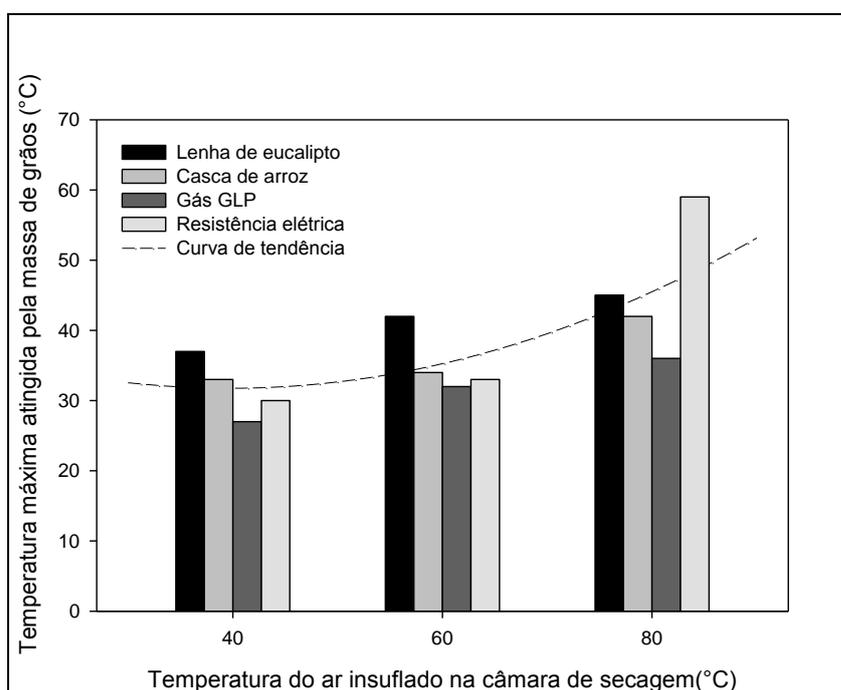


Figura 7. Temperatura máxima atingida pela massa de grãos durante o período de secagem

A temperatura máxima atingida pela massa de grãos correlacionou positivamente ao aumento de temperatura do ar de secagem como pode ser verificado na Figura 7. Quando comparadas as temperaturas da massa de grãos dentro de uma mesma temperatura de ar de secagem foi observado que, quanto maior a intermitência na alimentação da fornalha, maiores foram às temperaturas atingidas pela massa de grãos. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato dos grãos possuírem baixa condutividade térmica, e também associado ao fato de tratamentos com maiores intermitências na alimentação terem apresentado picos de temperatura do ar de secagem mais elevados, contribuindo para o acúmulo de calor nos grãos, elevando assim sua temperatura. Segundo Andrade et al. (2004), a

temperatura da massa de grãos tende a aumentar nos estágios finais do processo de secagem quando a quantidade de água a ser evaporada torna-se menor, elevando os gradientes térmico e hídrico entre a superfície e o interior do grão.

Estão apresentados nas Tabelas 5 e 6, respectivamente, os parâmetros de secagem e dados psicrométricos coletados e os valores de umidade de grãos em casca após a secagem.

Tabela 5. Parâmetros de secagem adquiridos e calculados a partir de dados das secagens

Tratamento	PI ¹	TS ²	Ar ambiente ³	UR ambiente ⁴	ar de secagem ³	UR do ar de secagem ⁵	UA do ar de secagem ⁵	Saída do secador ³	UR Saída do secador ⁴	UA do ar na saída ⁵	Capacidade de retirada de água ⁵
L40	3992	1065	19	91	43	23,1	12,5	31	61,1	17,3	4,8
L60	4040	935	19	91	61	9,5	12,4	35	63,7	22,9	10,5
L80	4108	535	22	90	81	4,8	14,9	39	70,22	31,6	16,7
C40	4044	1230	24	79	41	30,2	14,8	30	71,5	19,1	4,3
C60	4054	545	21	69	61	8,2	10,7	33	68,3	21,7	11,0
C80	4086	620	18	71	78	3,3	8,9	34	77,7	26,6	17,6
G40	4052	1015	17	65	40	17,0	7,8	27	58,1	12,9	5,1
G60	4038	690	19	57	60	6,28	7,8	33	58,2	18,4	10,6
G80	4054	745	18	70	79	3,2	9,0	34	79,1	26,9	17,8
R40	4018	1210	16	74	40	18,2	8,3	28	55,5	13,1	4,8
R60	4078	465	18	69	59	7,48	8,8	38	41,1	17,2	8,3
R80	3730	230	19	81	75	4,6	11,1	39	57,0	25,5	14,3

¹= Peso inicial das amostras em gramas; ² = Tempo total de secagem em minutos; ³ = Temperatura média do ar em graus Célsius; ⁴ = Umidade Relativa em porcentagem; ⁵ = umidade absoluta em gramas por quilogramas de ar seco; L= lenha ou madeira; C = casca de arroz; G = gás GLP; R = resistência ou elétrica.

Tabela 6. Umidade de grãos de arroz em casca após a operação de secagem

Temperatura (°C)	Umidade (%)			
	Madeira	Casca	Gás	Elétrico
40	12,5±0,6 ^{aA}	12,5±0,2 ^{aA}	12,1±0,8 ^{aA}	10,4±0,6 ^{bA}
60	12,7±0,0 ^{aA}	12,5±0,0 ^{aA}	11,5±0,2 ^{bA}	10,5±0,9 ^{bA}
80	12,5±0,0 ^{aA}	12,0±0,1 ^{aA}	12,0±0,3 ^{aA}	10,6±0,5 ^{bA}

Média aritmética simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas iguais, na mesma coluna, e letras minúsculas iguais, na mesma linha, não diferem entre si, pelo teste de tukey a 5% de significância

Observou-se a influência da temperatura do ar sobre a capacidade de retirada de água da massa de grãos. A capacidade de remover a água dos grãos aumentou

conforme a temperatura do ar de secagem foi sendo elevada. Esse comportamento pode ser atrelado ao fato da secagem ser um processo isoentalpico, o que faz com que o ar com mais energia calorífica possua uma capacidade de troca de calor por água mais elevada. Segundo Milman (2002), o aquecimento do ar de secagem, com a finalidade de diminuir sua umidade relativa, aumentar sua entalpia e sua capacidade evaporativa, deve ser controlado dentro de limites determinados, em virtude dos danos físico-químicos e biológicos que podem causar aos grãos.

Pequenas variações na umidade final dos grãos foram verificadas entre os tratamentos. Essas variações podem ser atribuídas à dinâmica de secagem, como a influência do tempo de exposição dos grãos ao ar de secagem. Sendo os grãos de arroz possuidores de constituição química e estrutura interna porosa que lhes confere alta higroscopicidade e má condutibilidade térmica, embora o grão deixe de receber calor ao final do processo de secagem, a água próxima à superfície do grão ainda é perdida para o ambiente pela absorção do calor remanescente nos grãos. Para evitar a deterioração após a colheita o arroz deve imediatamente ser secado a um nível de atividade de água que permita seu armazenamento seguro, isto corresponde a um grau de umidade inferior a 14%, que é considerado adequado para a armazenagem e beneficiamento (ELIAS, 2007).

4.2. Parâmetros tecnológicos industriais e de qualidade

Nas Tabelas 7 e 8 estão apresentados respectivamente, os dados referentes ao peso hectolítrico de grãos de arroz após a secagem e os dados referentes ao peso de mil grãos de arroz após a secagem.

Tabela 7. Peso volumétrico de grãos de arroz em base seca.

Temperatura (°C)	Peso Hectolítrico (kg . m ⁻³)			
	Madeira	Casca	Gás	Elétrico
40	558,0 ^{aA}	560,0 ^{aA}	550,4 ^{aA}	555,9 ^{aA}
60	545,6 ^{aA}	552,0 ^{aA}	547,2 ^{aA}	549,2 ^{aA}
80	555,2 ^{aA}	542,4 ^{abB}	537,6 ^{bA}	551,7 ^{aA}

Média aritmética simples, de dez repetições, seguidas por letras maiúsculas iguais, na mesma coluna, e letras minúsculas iguais, na mesma linha, não diferem entre si, pelo teste de tukey a 5% de significância.

Tabela 8. Peso de mil grãos de arroz em casca em função das condições de secagem

Temperatura (°C)	Peso de mil grãos (g. 1000 grãos ⁻¹)			
	Madeira	Casca	Gás	Elétrico
40	25,8 ^{aA}	26,1 ^{aA}	26,0 ^{aA}	25,8 ^{aA}
60	26,2 ^{aA}	26,3 ^{aA}	25,9 ^{aA}	26,0 ^{aA}
80	26,1 ^{aA}	26,0 ^{aA}	25,8 ^{aA}	26,0 ^{aA}

Média aritmética simples, de três repetições de mil grãos, seguidas por letras maiúsculas iguais, na mesma coluna, e letras minúsculas iguais, na mesma linha, não diferem entre si, pelo teste de tukey a 5% de significância.

Observando a Tabela 7 verifica-se que não ocorreram alterações significativas no peso volumétrico dos grãos para a maioria dos tratamentos, sendo verificadas diferenças somente em grãos secados com casca de arroz, onde houve uma diminuição no peso volumétrico na temperatura de 80 °C, esse compostamento pode ser atribuído a diminuição da aderência da casca. Entre diferentes fontes de aquecimento somente entre tratamentos com secagem a 80 °C foi verificado diferença significativa em grãos secos com GLP. Autores como Oliveira (2008) e Oliveira et al. (2010), trabalhando respectivamente com soja e aveia, relataram que o peso volumétrico dos grãos tende a diminuir conforme o aumento da temperatura de secagem. Segundo Silva et al. (1995), o peso volumétrico pode sofrer alterações durante o processo de secagem, com o emprego de uma temperatura mais elevada na secagem de um produto, o material pode acabar sendo danificado resultando em diminuição do volume do endosperma do arroz dentro da cariopse em um menor peso volumétrico.

Conforme apresentado na Tabela 8, os valores para peso de mil grãos não diferiram significativamente entre os tratamentos. Esse resultado era esperado já que na literatura não há trabalhos que atribuam perda de peso dos grãos diretamente ao processo de secagem, sendo este parâmetro relacionado intimamente a queima de reservas energéticas dos grãos. De acordo com Barbosa et al. (2005), perdas de peso são mais passíveis de ocorrer durante o processo de armazenamento devido ao metabolismo dos grãos, sendo comumente relatadas na literatura.

Na tabela 9 estão apresentados os dados referentes ao efeito dos tratamentos de secagem sobre o rendimento de grãos inteiros de arroz.

Tabela 9. Rendimento total (%) de grãos inteiros em grãos de arroz beneficiados polidos

Temperatura (°C)	Fonte de aquecimento			
	Madeira	Casca	Gás	Elétrico
40	66,39 ^{aA}	67,43 ^{aA}	66,95 ^{aA}	66,95 ^{aA}
60	56,84 ^{bB}	55,52 ^{bB}	59,65 ^{aB}	59,24 ^{aB}
80	40,59 ^{bC}	42,03 ^{bC}	47,81 ^{aC}	42,94 ^{bC}

Média aritmética simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas iguais, na mesma coluna, e letras minúsculas iguais, na mesma linha, não diferem entre si, pelo teste de tukey a 5% de significância.

Observando a Tabela 9 é possível verificar que o rendimento de grãos inteiros foi afetado pela temperatura do ar de secagem. Temperaturas mais elevadas reduziram o rendimento de grãos inteiros. Grãos secados com GLP apresentaram um maior rendimento de grãos inteiros quando comparados com os demais tratamentos em temperaturas de secagem de 60 °C e 80 °C. Estes resultados concordam com resultados encontrados por Fagundes (2001) em estudo similar com secagem utilizando madeira e GLP como fonte de aquecimento. Ainda, segundo o mesmo o autor, o equilíbrio de tensões internas na secagem com GLP ocorre mais rapidamente que na secagem com madeira devido à uniformidade térmica durante a secagem. A inércia térmica em combustíveis sólidos, como a madeira e a casca de arroz, é mais elevada, provocando maior desuniformidade na temperatura do ar durante a secagem (Figura 1), o que resulta em maiores danos à integridade física dos grãos.

Alterações na temperatura e na umidade relativa do ar de secagem podem ocasionar fissuras nos grãos. A secagem em si, como aumento da temperatura da massa de grãos e taxa de retirada de água, também pode ocasionar fissuras, tanto mais severas quanto maior forem as taxas de umidade retiradas por unidade de tempo. A ocorrência das fissuras não ocorre imediatamente após a secagem, mas a partir de 24 horas depois, devido à acomodação dos grânulos de amido e a diminuição das pressões internas dos grãos (Calderwood, 1980).

Na tabela 10 estão apresentados os dados referentes ao índice de acidez do óleo bruto de arroz extraído por éter de petróleo.

Tabela 10. Índice de acidez percentual de óleo bruto extraído de grãos de arroz

Temperatura (°C)	Índice de Acidez (%)			
	Madeira	Casca	Gás	Elétrico
40	0,05±0,004 ^{aA}	0,05±0,004 ^{aA}	0,05±0,004 ^{aA}	0,05±0,005 ^{aA}
60	0,05±0,008 ^{aA}	0,05±0,002 ^{aA}	0,05±0,009 ^{aA}	0,05±0,009 ^{aA}
80	0,05±0,006 ^{aA}	0,05±0,006 ^{aA}	0,05±0,004 ^{aA}	0,05±0,004 ^{aA}

Média aritmética simples, de três repetições, seguidas por letras maiúsculas iguais, na mesma coluna, e letras minúsculas iguais, na mesma linha, não diferem entre si, pelo teste de tukey a 5% de significância.

Observando os dados da Tabela 10 é possível verificar que tanto a fonte de aquecimento utilizada na secagem quanto à temperatura não influenciou na acidez graxa do óleo bruto de arroz. Esses resultados estão de acordo com resultados de acidez encontrados em outros trabalhos com secagem de arroz, também não encontrando diferenças significativas na acidez graxa após o processo (SCHIAVON, 2010; 2012). A acidez graxa é um parâmetro importante para verificação da qualidade do óleo, estando ligada ao estado de conservação do mesmo. Segundo Schiavon (2010), a secagem não possui efeito imediato sobre a acidez, enquanto que o aumento da acidez se deve principalmente a ação de enzimas que degradam o óleo, sendo que esta é a parte mais reativa dos grãos.

Nas Tabelas 11, 12 e 13 estão apresentados respectivamente, os dados referentes ao tempo de cocção de grãos, aos rendimentos gravimétrico e volumétrico de cocção, e aos parâmetros texturais de firmeza e adesividade dos grãos brancos polidos.

Tabela 11. Tempo de cocção (minutos) de grãos de arroz secados com diferentes fontes de aquecimento e temperaturas

Temperatura (°C)	Fonte de aquecimento			
	Madeira	Casca	Gás	Elétrico
40	15,3 ^{aA}	15,3 ^{aA}	16,3 ^{aA}	15,7 ^{aA}
60	14,7 ^{aA}	16,0 ^{aA}	16,0 ^{aA}	16,0 ^{aA}
80	15,7 ^{aA}	16,3 ^{aA}	15,7 ^{aA}	15,3 ^{aA}

Média aritmética simples, de cinco repetições, seguidas por letras maiúsculas iguais, na mesma coluna, e letras minúsculas iguais, na mesma linha, não diferem entre si, pelo teste de tukey a 5% de significância.

Tabela 12. Rendimento de cocção (%) de grãos de arroz secados com diferentes fontes de aquecimento e temperaturas

	Temperatura (°C)	Fonte de aquecimento			
		Madeira	Casca	Gás	Elétrico
Rendimento gravimétrico (%)	40	253 ^{aA}	254 ^{aA}	269 ^{aA}	259 ^{aA}
	60	231 ^{aA}	259 ^{aA}	262 ^{aA}	252 ^{aA}
	80	249 ^{aA}	267 ^{aA}	291 ^{aA}	261 ^{aA}
Rendimento volumétrico (%)	40	248 ^{aA}	280 ^{aA}	267 ^{aA}	287 ^{aA}
	60	222 ^{aA}	261 ^{aA}	284 ^{aA}	262 ^{aA}
	80	253 ^{aA}	259 ^{aA}	274 ^{aA}	255 ^{aA}

Média aritmética simples, de cinco repetições, seguidas por letras maiúsculas iguais, na mesma coluna, e letras minúsculas iguais, na mesma linha, não diferem entre si, pelo teste de tukey a 5% de significância.

Tabela 13. Parâmetros texturométricos de grãos de arroz cozidos secados com diferentes fontes de aquecimento e temperaturas

	Temperatura (°C)	Fonte de aquecimento			
		Madeira	Casca	Gás	Elétrico
Firmeza (g)	40	4350 ^{aA}	4097 ^{aA}	4837 ^{aA}	4167 ^{aA}
	60	4479 ^{aA}	4030 ^{aA}	4998 ^{aA}	4365 ^{aA}
	80	4131 ^{aA}	4062 ^{aA}	4203 ^{aA}	4291 ^{aA}
Adesividade (g.s ⁻¹)	40	-82 ^{aA}	-120 ^{aA}	-189 ^{aA}	-108 ^{aA}
	60	-90 ^{aA}	-87 ^{aA}	-185 ^{aA}	-112 ^{aA}
	80	-80 ^{aA}	-106 ^{aA}	-117 ^{abA}	-125 ^{bA}

Média aritmética simples, de trinta repetições, seguidas por letras maiúsculas iguais, na mesma coluna, e letras minúsculas iguais, na mesma linha, não diferem entre si, pelo teste de tukey a 5% de significância.

Conforme apresentado na Tabela 11, não foram encontradas variações significativas entre todos os tratamentos avaliados para o tempo de cocção. Provavelmente as pequenas variações no tempo de cocção ocorram devido ao pouco tempo transcorrido entre a secagem dos grãos e a operação de cocção. Segundo Silva (2014), o tempo de cocção é afetado pela disposição das partículas de amido e as suas interações com os outros constituintes do grão o que podem reforçar ou afrouxar a estrutura da matriz de proteica. De acordo com Sowbhagya & Bhattacharya (2001), mudanças no tempo de cocção são somente perceptíveis em longo prazo já que é a reorganização estrutural do grão durante períodos de repouso que influencia na capacidade de hidratação dos grânulos de amido.

Observando os dados de rendimento gravimétrico e volumétrico de cocção de todos os tratamentos apresentados na Tabela 12, é possível perceber que houveram oscilações nos rendimentos entre tratamentos, no entanto estas oscilações não mantiveram um padrão e não foram significativas. Estes resultados concordam com os encontrados por Schiavon (2010) em estudo com arroz secado por métodos de

secagem intermitente escalonada e por seca aeração, o autor relatou não haver influência do método de secagem nos rendimentos de cocção. Ainda segundo Schiavon (2010), a não promoção de diferenças nos rendimentos gravimétrico e volumétrico em grãos de arroz permitem verificar que há em curto prazo uma equivalência entre a drasticidade térmica dos métodos de secagem.

Observando os dados da Tabela 13, verifica-se que não houveram variações significativas nos tratamentos avaliados para parâmetros primários como firmeza e adesividade, com exceção de grãos secos a 80 °C, onde grãos secados com aquecimento elétrico apresentaram adesividade superior a grãos secados com madeira e casca de arroz. Resultados semelhantes para diferentes temperaturas de secagem foram encontrados por Champagne et al. (1998) e por Schiavon (2010). As mudanças em parâmetros texturais em grãos de arroz estão associadas a reestruturação dos grãos após a secagem, sendo esse fenômeno lento e não perceptível a curto prazo. Segundo Zhou et al. (2010), durante o envelhecimento dos grãos pode ocorrer uma redução na capacidade da hidratação dos grânulos de amido, associados a isso pode ocorrer um incremento na firmeza e uma redução na adesividade dos grãos após o cozimento.

Na tabela 14 estão apresentados parâmetros sensoriais de cor e odor na avaliação dos grãos secados com diferentes fontes de aquecimento.

Tabela 14. Parâmetros sensoriais de cor e em grãos brancos polidos secados por diferentes fontes de aquecimento

Fonte de aquecimento	Parâmetro			
	Cor	Odor	Aceitação	Intenção de compra
Madeira	Branco típico	Forte	Indiferente	Talvez comprasse
Casca de arroz	Branco típico	Forte	Indiferente	Talvez comprasse
Gás	Branco típico	Fraco	Gostou	Provavelmente comprasse
Aquecimento elétrico	Branco pouco intenso	Sem odor	Gostou	Provavelmente comprasse

Os valores qualitativos foram obtidos a partir da média simples de 15 repetições, aplicados a uma escala qualitativa não estruturada de nove centímetros com base em um valor numérico.

Conforme pode ser observado na tabela 14, os parâmetros sensoriais de cor e odor foram alterados pela secagem. Verificou-se que grãos secados com ar aquecido por queima de combustíveis apresentaram odor mais acentuado e

diferença de cor quando comparados a grãos secados por aquecimento elétrico, também foi verificado que grãos secados com madeira de eucalipto e casca de arroz apresentaram odor mais intenso que o apresentado por grãos secados por GLP.

A aceitação do produto e a intenção de compra são dois parâmetros que correlacionaram positivamente entre si em todos os resultados obtidos. Os tratamentos com odor de fumaça mais pronunciado receberam as menores notas para ambos os parâmetros, no entanto mesmo tratamentos com aroma de fumaça considerado forte não inibiram totalmente a intenção de compra do produto, mas diminuiram o interesse pelo mesmo.

Estudos sobre o efeito dos gases de secagem nos parâmetros organolépticos de grãos de arroz não foram encontrados na literatura. Resultados sobre o efeito de diferentes combustíveis em parâmetros organolépticos de grãos foram reportados por Eze (2012). No entanto o autor avaliou-os em função da cocção, encontrando diferenças entre grãos de arroz e feijão cozidos por madeira, GLP e gás natural.

4.3. Teor de HPAs nos grãos de arroz

Na Tabela 15 e na Figura 8 estão apresentados os parâmetros de análise por CG-MS utilizados, bem como os dados referentes a parâmetros de identificação dos 16 HPAs monitorados durante o estudo e seus respectivos padrões.

Tabela 15. Tempo de retenção, monitoramento de íons, limites de detecção e quantificação, e linearidade do método em HPAs em grãos de arroz moídos

HPA	Retenção (min)	m/z	LOD ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	R ²
Naftaleno	7,69	128	0,29	0,86	0.9978
Acenaftileno	12,74	152	0,32	0,97	0.9991
Acenafteno	13,40	154	0,39	1,11	0.9986
Fluoreno	15,34	166	0,20	0,52	0.9989
Fenantreno	19,58	178	0,14	0,37	0.9992
Antraceno	19,80	178	0,16	0,41	0.9995
Fluoranteno	25,90	202	0,11	0,28	0.9990
Pireno	27,09	202	0,11	0,27	0.9992
Benzo(a)antraceno	34,24	228	0,17	0,46	0.9995
Criseno	34,47	228	0,18	0,48	0.9993
Benzo(b)fluoranteno	40,37	252	0,19	0,49	0.9992
Benzo(k)fluoranteno	40,50	252	0,21	0,56	0.9995
Benzo(a)pireno	41,99	252	0,24	0,63	0.9997
Benzo(g,h,i)perileno	47,45	276	0,38	1,00	0.9987
Dibenzo(a,h) antraceno	47,65	278	0,78	1,56	0.9986
Indeno(1,2,3-cd)pireno	48,70	276	0,26	0,69	0.9993

Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), o tempo de retenção e o monitoramento de íons característicos para os 16 HPAs monitorados (Tabela 15), foram determinados utilizando o método de sinal do ruído por comparação com o sinal emitido pelo análio com concentração conhecida, LOD e LOQ foram estabelecidos como sendo, respectivamente 3 e 10 vezes o desvio padrão da média das áreas dos picos do ruído de base de uma amostra em branco, sendo determinada por auto integração por software (GCMS post run solution, Shimadzu, Kyoto, Japan).

As curvas analíticas apresentaram uma boa linearidade, com coeficiente de linearidade (R^2) ficando entre 0,9978 e 0,9997, respectivamente para naftaleno e benzo[a]pireno (Tabela 1). Os limites de quantificação (LOQ) encontrados em arroz ficaram entre 0,27 e 1,56 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente para o pireno e dibenzo[a,h]antraceno. O método apresentou boa sensibilidade, LOQ do presente trabalho foram menores que LOQ de trabalhos similares com grãos por GC-MS (Escarrone et al., 2014; Lima et al., 2017). LOQ é dependente de vários fatores como: composto analisado, resultante do ruído, fatores de resposta dos instrumentos, interferências de matriz e método de cálculo estabelecido (Saadati et al., 2013).

Dos dezesseis HPAs monitorados, nove foram encontrados nas amostras de arroz (Figura 8), sendo eles: naftaleno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno e criseno. Existe uma grande variabilidade quanto aos níveis de HPAs encontrados em alimentos nas mais diversas regiões do mundo, dentre os cereais a literatura relata níveis entre 0,21 $\mu\text{g. kg}^{-1}$ e 127,32 $\mu\text{g. kg}^{-1}$ (HUTT et al., 1978; LODOVICI et al., 1995; CAMARGO et al., 2002; FALCO et al., 2003; ESCARRONE et al., 2014; LIMA et al., 2017.)

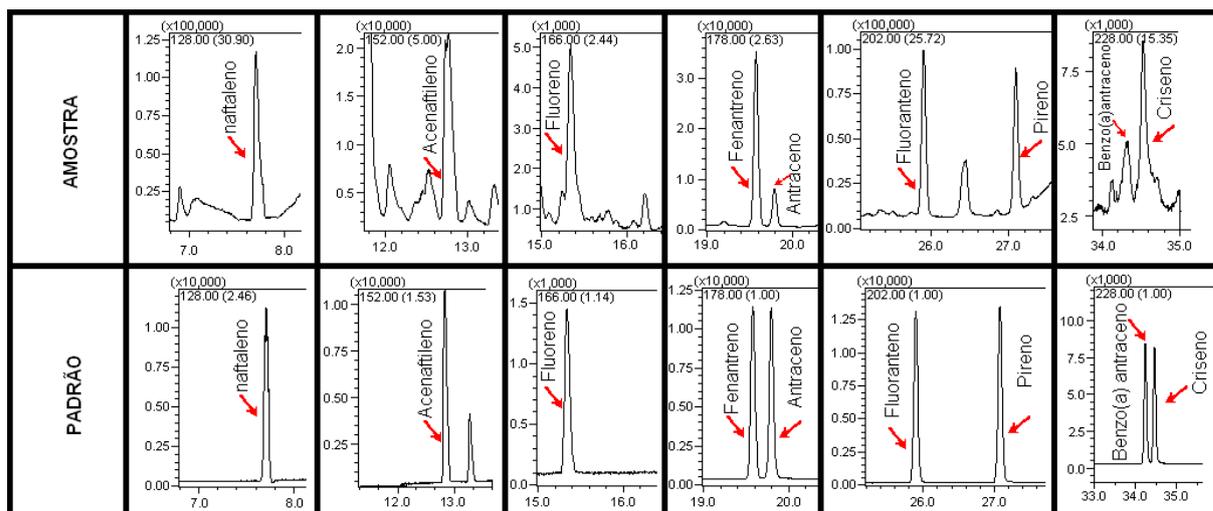


Figura 8. Cromatogramas por CG-MS, em modo de monitoramento de íons (SIM) de compostos encontrados e seus padrões correspondentes utilizados

Na Tabela 16 estão apresentados os teores totais de HPAs em grãos de arroz após a secagem com diferentes fontes de aquecimento e temperaturas do ar de secagem.

Tabela 16. Efeito de diferentes fontes de aquecimento e temperaturas de secagem sobre a concentração ($\mu\text{g. kg}^{-1}$ em bs) de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em grãos de arroz moidos

Temperatura (°C)	Fonte de aquecimento			
	Madeira	Casca	Gás	Elétrico
40	137,59 ^{aB}	45,72 ^{bA}	15,01 ^{cA}	6,73 ^{dA}
60	216,56 ^{aA}	40,89 ^{bA}	19,77 ^{cA}	8,43 ^{dA}
80	216,55 ^{aA}	45,72 ^{bA}	14,79 ^{cA}	6,90 ^{dA}

Os valores foram obtidos a partir da média simples de três repetições, valores na mesma linha diferem por letras minúsculas e valores na mesma coluna diferem por letras maiúsculas pelo teste de tukey ao nível de significância de 0,05 ($p \leq 0,05$).

A secagem de grãos a uma temperatura de 40 °C com madeira contaminou significativamente menos os grãos do que secagens com ar a temperaturas de 60 °C e 80 °C, no entanto para os demais tratamentos não foi verificada uma influência significativa da temperatura de secagem sobre a deposição de HPAs nos grãos.

Lima et al. (2017) atribuíram em seu estudo com secagem de grãos de milho a concentração total de HPAs após a secagem como um fator dependente do tempo de exposição dos grãos ao ar aquecido, no entanto este comportamento não foi verificado neste estudo para todas as fontes de aquecimento. A concentração destes compostos no ar de secagem pode ser afetada por diversos fatores, nomeadamente

fatores como o material pirolisado, temperatura de combustão, tempo de residência das moléculas na fornalha e concentração de oxigênio na queima (HUTT et al., 1978; MCGRATH; CHAN & MOHAMMAD, 2003).

O menor teor de HPAs em grãos de arroz secados com casca de arroz, quando comparados com grãos de arroz secados com madeira, pode ser atribuído ao fato da casca de arroz possuir um menor tamanho de partícula, bem como uma maior uniformidade de tamanho, o que acarreta numa combustão mais homogênea com uma melhor mistura de oxigênio, diminuindo a emissão de HPAs durante o período de secagem. A contaminação em grãos secados por GLP pode ser atribuída a combustão incompleta do gás durante a secagem, já que a intensidade da chama depende do fluxo regulado pelo queimador, podendo este ser excessivo não permitindo a completa combustão do gás.

A presença de HPAs em grãos secados com aquecimento elétrico indica que a contaminação por HPAs pode acontecer em etapas anteriores à secagem, os valores encontrados no presente estudo em grãos secados por aquecimento elétrico são similares aos encontrados por Lima et al. (2017) em amostras de milho não secadas. Esses compostos podem ser advindos da contaminação direta dos grãos ainda no campo ou em etapas posteriores de transporte, no entanto existe a possibilidade da própria poluição ambiental contribuir para esse aumento durante a secagem, sendo necessários estudos específicos para aferir as reais causas.

Na tabela 17 estão apresentados os dados referentes ao efeito do processo de parboilização sobre o teor total de HPAs em grãos de arroz.

Tabela 17. Teor de HPAs (ug. kg⁻¹ bs) em arroz integral em função do processo de parboilização

Beneficiamento	Fonte de aquecimento			
	Madeira	Casca	Gás	Elétrico
Arroz integral	131,59 ^B	45,72 ^B	15,01 ^B	6,73 ^B
Arroz parboilizado integral	164,12 ^A	111,60 ^A	63,99 ^A	9,14 ^A

Os valores foram obtidos a partir da média simples de três repetições, valores na mesma coluna diferem por letras maiúsculas pelo teste de tukey ao nível de significância de 0,05 (p≤0,05).

O processo de parboilização contribuiu significativamente com a intensificação da contaminação por HPAs nos grãos, com incrementos que ficaram entre 18% e 300% após a parboilização. O aumento no teor de HPAs após parboilização pode ser atribuído ao arraste de HPAs retidos na casca dos grãos durante o processo de

secagem para o interior dos grãos, ficando retidos nas camadas externas do endosperma na fração apolar do grão, representada principalmente pelos lipídeos, os quais possuem alta afinidade com HPAs. Durante a parboilização a umidade dos grãos é elevada até não menos que 30% (Amato e Elias, 2005), esse processo cria um fluxo de água para o interior dos grãos. Esses resultados discordam dos reportados por Escarrone et al. (2014), que encontraram valores de 6,0 ug kg⁻¹ e 7,0 ug kg⁻¹ em grãos de arroz secados por madeira e GLP respectivamente. Os autores não justificaram os valores encontrados. Lima et al. (2017), comparando resultados próprios com secagem de milho à resultados com secagem de arroz de Escarrone et al. (2014), atribuíram a presença da casca no arroz durante a secagem como um fator importante na retenção de HPAs.

Na tabela 18 estão apresentados os dados referentes aos teores totais de HPAs em grãos de arroz em grãos de arroz antes e após o processo de polimento.

Tabela 18. Teor de HPAs (ug. kg⁻¹ bs) em arroz integral e em arroz branco polido

Beneficiamento	Fonte de aquecimento			
	Madeira	Casca	Gás	Elétrico
Arroz integral	131,59 ^A	45,72 ^A	15,01 ^A	6,73 ^A
Arroz Branco polido	12,67 ^B	6,62 ^B	5,79 ^B	2,91 ^B

Os valores foram obtidos a partir da média simples de três repetições, valores na mesma coluna diferem por letras maiúsculas pelo teste de tukey ao nível de significância de 0,05 (p≤0,05).

O processo de beneficiamento por polimento reduziu os teores de HPAs em todos os tratamentos, com reduções que variaram entre os 90,4 % e os 56,8%. Essa diminuição no teor de HPAs após o polimento se justifica pelo fato desses compostos devido a sua alta lipofilicidade ficarem adsorvidos as camadas externas dos grãos, onde se concentram os lipídeos dos grãos de arroz, dessa forma ao remover as camadas mais externas dos grãos no polimento, os HPAs adsorvidos são removidos juntamente.

Os resultados encontrados para grãos brancos polidos secados com GLP concordam com os reportados por Escarrone et al. (2014), no entanto os valores totais encontrados em grãos brancos polidos secados com madeira foram 10 vezes maiores no presente estudo. Não foram encontrados resultados similares a estes na literatura para grãos secados com casca de arroz.

Na tabela 19 estão apresentados os dados referentes ao efeito do processo de cocção sobre os teores totais de HPAs em grãos de arroz branco polido antes e após o processo de cocção.

Tabela 19. Teor de HPAs ($\mu\text{g. kg}^{-1}$ bs) em grãos beneficiados brancos polidos antes e após o processo de cocção

Beneficiamento/ Processo	Fonte de aquecimento			
	Madeira	Casca	Gás	Elétrico
Arroz Branco polido	12,67	6,62	5,79	2,91
Arroz Branco cozido	ND	ND	ND	ND

*ND = Não detectado

Os valores foram obtidos a partir da média simples de três repetições.

Observando-se os dados da tabela 19, verifica-se que o processo de cocção reduziu os teores de HPAs de forma que não foi detectada a presença dos mesmos em nenhum dos tratamentos. Esses resultados podem ser atribuídos à liberação de HPAs adsorvidos para a água de cocção, que se mantem em ebulição durante o processo, associados à baixa afinidade dos HPAs pela matriz amilácea do endosperma, fazendo com que os HPAs sejam arrastados no processo de evaporação. Não foram reportados resultados e estudos similares na literatura. Zaupe et al. (2016) reportaram que durante o processo de cocção os grãos de arroz sofrem rompimento da sua estrutura celular devido à alta temperatura e a absorção de água. Este processo pode promover a liberação de HPAs para a água de cocção, fazendo com que sejam perdidos no processo de evaporação por arraste. Onwukeme, Obijiofor, Asomugha & Okafor (2015) avaliaram diferentes métodos de preparo em carne de frango (cozidos, fritos, grelhados e torrados). Eles reportaram que a cocção por fervura é a mais segura para evitar o acúmulo de HPAs e que alimentos com menor teor de gordura tendem a reter teores inferiores de HPAs durante a cocção.

Na Tabela 20 estão apresentados os dados referentes ao efeito da fonte de aquecimento na secagem e dos processos de beneficiamento sobre os teores de naftaleno em grãos de arroz.

Tabela 20. Concentrações de naftaleno ($\mu\text{g. kg}^{-1}$ bs) encontradas em amostras de arroz após secagem e beneficiamento

Fonte de aquecimento	Beneficiamento/Processo		
	Integral	Parboilizado integral	Branco polido
Madeira	35,61 ^{aA}	10,66 ^{bA}	6,21 ^{cA}
Casca	13,42 ^{aB}	14,13 ^{aA}	4,72 ^{bB}
GLP	9,81 ^{aC}	9,89 ^{aA}	4,44 ^{bB}
Elétrico	4,52 ^{aD}	3,46 ^{abB}	2,91 ^{bC}

Os valores foram obtidos a partir da média simples de três repetições, valores na mesma linha diferem por letras minúsculas e valores na mesma coluna diferem por letras maiúsculas pelo teste de tukey ao nível de significância de 0,05 ($p \leq 0,05$).

O naftaleno foi um dos compostos que apresentou maiores concentrações nas amostras analisadas (Tabela 20). Grãos de arroz secados com madeira como fonte de aquecimento apresentaram os maiores teores de naftaleno, seguidos por grãos secados com casca de arroz, GLP e por aquecimento elétrico. O fato de grãos apresentarem naftaleno mesmo sendo secados por aquecimento elétrico pode ser justificada por uma prévia contaminação dos grãos anterior à secagem. Segundo Scussel et al. (2014) não há como avaliar a presença destes compostos em alimentos isoladamente, isto é, sem relacionar à presença de HPAs no ambiente.

O processo de polimento reduziu os teores significativamente em todos os tratamentos, no entanto o processo de parboilização reduziu os teores de naftaleno somente para secagem com madeira. Segundo experimento executado por Kin Oanh et al. (1999), onde comparou a emissão de HPAs por fontes de aquecimento de uso doméstico, a madeira possui um fator de emissão de HPAs leves como naftaleno até dez vezes maior que de HPAs de alto peso molecular.

Verificando os dados da (Tabela 2) é possível concluir que apesar do seu caráter lipofílico o naftaleno é consideravelmente mais solúvel em água e possui uma tendência menor de ser adsorvido por partículas orgânicas que os demais HPAs monitorados, essas características contribuem para que o naftaleno fique fracamente adsorvido, sendo removido pelo fluxo de água durante a operação hidrotérmica de parboilização. Este comportamento pode ser explicado principalmente pela sua menor massa molecular (128 g mol^{-1}) e menor afinidade com lipídeos ($\log K_{ow} = 3,37$) fazendo com que este composto tenha uma maior

capacidade de penetração quando comparados aos demais HPAs. No entanto o naftaleno é facilmente eliminado na cocção principalmente pelo seu menor ponto de ebulição (217 °C) além das demais propriedades físico-químicas citadas. Esses resultados diferem de trabalhos como os de Escarrone et al. (2014) e Lima et al (2017), onde os primeiros reportaram baixos teores de naftaleno em grãos de arroz secados por madeira e GLP e os segundos não detectaram naftaleno em grãos de milho secados com madeira.

Na Tabela 21 estão apresentados respectivamente os dados referentes ao efeito da fonte de aquecimento de secagem e dos processos de beneficiamento sobre as concentrações de acenaftileno e fluoreno em grãos de arroz.

Tabela 21. Concentrações de acenaftileno e fluoreno ($\mu\text{g. kg}^{-1}$ bs) encontradas em amostras de arroz após secagem e beneficiamento

Composto	Fonte de aquecimento	Beneficiamento/Processo		
		Integral	Parboilizado integral	Branco polido
Acenaftileno	Madeira	14,36 ^{aA}	13,01 ^{aA}	ND
	Casca	2,12 ^{bB}	13,78 ^{aA}	ND
	Gás	ND	9,84 ^{aB}	ND
	Elétrico	ND	0,91 ^{aC}	ND
Fluoreno	Madeira	12,86 ^{aA}	14,72 ^{aA}	ND
	Casca	5,76 ^{bB}	15,30 ^{aA}	ND
	Gás	ND	4,64 ^{aB}	ND
	Elétrico	ND	ND	ND

*ND= Não detectado pelo método

Os valores foram obtidos a partir da média simples de três repetições, valores na mesma linha diferem por letras minúsculas e valores na mesma coluna diferem por letras maiúsculas pelo teste de tukey ao nível de significância de 0,05 ($p \leq 0,05$).

O acenaftileno foi encontrado em grãos integrais secados com madeira e casca de arroz, não sendo detectado em grãos integrais secados por GLP e aquecimento elétrico (Tabela 21). Em grãos parboilizados integrais, todos os tratamentos apresentaram acenaftileno, a parboilização mostrou um resultado inverso ao encontrado para teores de naftaleno, com a tendência ao aumento nos teores de acenaftileno após a parboilização. A presença de acenaftileno em grãos secados por aquecimento elétrico pode indicar contaminação ambiental, no entanto os incrementos obtidos pela parboilização em grãos secados com casca e GLP indicam que a casca do grão reteve grande parte desses compostos durante o processo de

secagem. O processo de polimento removeu completamente ou reduziu a valores inferiores ao nível de detecção do método.

O comportamento do fluoreno (Tabela 21) se mostrou similar ao do acenaftileno, ambos possuem características físico-químicas similares conforme pode ser visto na tabela 2, no entanto diferente dos resultados de acenaftileno, o fluoreno não foi detectado em grãos de arroz secados por aquecimento elétrico mesmo após parboilizados integrais, indicando uma menor participação ou ausência de contaminação ambiental.

Resultados comparativos a estes para acenaftileno e fluoreno não foram encontrados na literatura especializada, e estudos similares com cereais como os de Escarrone et al. (2014) e Lima et al. (2017) não reportaram a presença desses compostos em grãos após a secagem.

Na Tabela 22 e na Figura 9 estão apresentados os dados referentes aos teores de fenantreno e antraceno encontrados em grãos de arroz analisados.

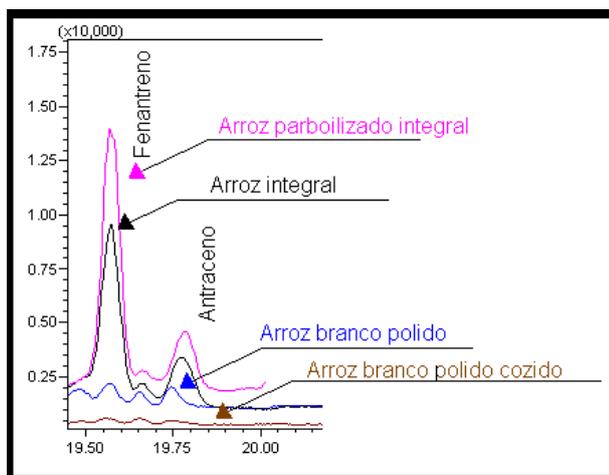


Figura 9. Comparação de picos cromatográficos entre beneficiamentos em grãos secados com madeira

Tabela 22. Concentrações de fenantreno e antraceno ($\mu\text{g. kg}^{-1}\text{bs}$) encontradas em amostras de arroz após secagem e beneficiamento

Composto	Fonte de aquecimento	Beneficiamento/Processo		
		Integral	Parboilizado integrais	Branco polido
Fenantreno	Madeira	36,92 ^{bA}	81,41 ^{aA}	3,53 ^{cA}
	Casca	13,22 ^{bB}	44,38 ^{aB}	0,38 ^{cB}
	Gás	3,00 ^{bC}	22,86 ^{aC}	ND
	Elétrico	0,69 ^{bD}	4,04 ^{aD}	ND
Antraceno	Madeira	10,37 ^{bA}	19,17 ^{aA}	ND
	Casca	2,58 ^{bB}	11,59 ^{aB}	ND
	Gás	ND	4,75 ^{aC}	ND
	Elétrico	ND	ND	ND

*ND= Não detectado pelo método

Os valores foram obtidos a partir da média simples de três repetições, valores na mesma linha diferem por letras minúsculas e valores na mesma coluna diferem por letras maiúsculas pelo teste de tukey ao nível de significância de 0,05 ($p \leq 0,05$).

Observando a Figura 9 é possível verificar a influência dos processos de beneficiamento sobre os teores de fenantreno e antraceno em grãos secados com madeira, nos quais foram detectados os maiores teores desses compostos.

O fenantreno foi o HPA encontrado em concentrações mais elevadas em todos os tratamentos. Esses resultados concordam com os encontrados por (FALCO et al., 2003) em seu estudo com HPAs em alimentos. Os teores de fenantreno demonstraram diferenças significativas entre fontes de aquecimento, sendo que a secagem com madeira apresentou um elevado teor quando comparada as demais fontes de aquecimento. Apesar de apresentar teores inferiores ao dos grãos secados com madeira, grãos secados com casca de arroz também apresentaram elevado teor de fenantreno, seguidos por grãos secados com GLP e por aquecimento elétrico. A presença de fenantreno em grãos secados por aquecimento elétrico reforça a indicação de que a contaminação por HPAs pode advir do ambiente.

O processo de parboilização aumentou os teores de fenantreno em todos os tratamentos, o indicativo da presença de fenantreno no ambiente e nos gases de secagem, associados à possível capacidade de retenção da casca do arroz e as características físico-químicas do fenantreno colaboram para que haja um grande incremento nos teores no grão após a parboilização. Nas fontes de aquecimento

com maior concentração de fenantreno (madeira e casca de arroz), mesmo após o processo de polimento, os grãos apresentaram teores de fenantreno quantificáveis, demonstrando a capacidade de penetração que estes compostos possuem quando em contato com os grãos.

Segundo Wang et al. (2016), a casca de arroz apresenta em sua constituição celulose (25 até 35%), hemicelulose (18 até 21%), lignina (26 até 31%) e sílica (15 até 17%). Segundo Salloum et al. (2002) a celulose e lignina possuem as menores capacidades de retenção de fenantreno dentre os compostos analisados em seu estudo, confirmado pelo coeficiente partição por carbono, para algas ($\log K_{oc} = 4,39$), algas degradadas ($\log K_{oc} = 4,66$), colágeno ($\log K_{oc} = 4,72$), cutícula ($\log K_{oc} = 4,50$), celulose ($\log K_{oc} = 3,33$), e lignina ($\log K_{oc} = 4,18$). Os altos teores de fenantreno encontrados neste estudo concordam com os encontrados por Lima et al. (2017) em milho secado com madeira, no qual fenantreno foi encontrado na faixa de $35,52 - 51,28 \mu\text{g kg}^{-1}$, no entanto é importante salientar que grãos de milho não possuem uma casca como barreira física durante a secagem como ocorre no caso do arroz e a literatura não registra resultados similares ao presente estudo utilizando casca de arroz como fonte de aquecimento.

Grãos de arroz secados com madeira apresentaram um maior teor de antraceno (tabela 22), seguido pelos secados com casca de arroz. Não foram detectados teores de antraceno em grãos secados com GLP e aquecimento elétrico para grãos integrais. O processo de parboilização aumentou os teores de antraceno para todos os tratamentos com exceção do tratamento por aquecimento elétrico no qual não foi detectado mesmo após parboilização. A presença de antraceno no parboilizado integral secado por GLP indica possível ação de retenção do composto pela casca do arroz durante a secagem. Lima et al. (2017), reportaram concentrações similares às encontradas no presente estudo para grãos de milho secados com madeira. Não foram encontrados resultados similares na literatura para grãos secados com as demais fontes de aquecimento.

Na Tabela 23 estão apresentados respectivamente os dados referentes à concentração de fluoranteno e pireno em grãos de arroz secados por diferentes fontes de aquecimento e beneficiados por diferentes processos.

Tabela 23. Concentrações de fluoranteno e pireno ($\mu\text{g. kg}^{-1}\text{bs}$) encontradas em amostras de arroz após secagem e beneficiamento

Composto	Fonte de aquecimento	Beneficiamento/Processo		
		Integral	Parboilizado integral	Branco polido
Fluoranteno	Madeira	9,03 ^{aA}	11,29 ^{aA}	0,81 ^b
	Casca	3,51 ^{bB}	8,95 ^{aA}	ND
	Gás	1,07 ^{bC}	5,24 ^{aB}	ND
	Elétrico	0,71 ^{aC}	0,73 ^{aC}	ND
Pireno	Madeira	9,16 ^{aA}	9,05 ^{aA}	1,23 ^{bA}
	Casca	3,31 ^{bB}	6,53 ^{aA}	0,59 ^{cB}
	Gás	1,13 ^{bC}	4,33 ^{aB}	0,74 ^{cAB}
	Elétrico	0,82 ^{aC}	ND	ND

*ND = Não detectado pelo método

Os valores foram obtidos a partir da média simples de três repetições, valores na mesma linha diferem por letras minúsculas e valores na mesma coluna diferem por letras maiúsculas pelo teste de tukey ao nível de significância de 0,05 ($p \leq 0,05$).

Fluoranteno foi encontrado em grãos integrais para todas as fontes de aquecimento, sendo encontrado em maiores concentrações em grãos integrais secados com madeira, seguidos pelos secados com casca de arroz, e pelos secados com GLP e aquecimento elétrico (Tabela 23). A presença de fluoranteno em grãos secados por aquecimento elétrico, assim como de outros HPAs pode indicar contaminação ambiental. O processo de parboilização aumentou os teores de fluoranteno nos grãos, tendo um aumento em grãos secados com casca de arroz e com GLP. O processo de polimento removeu o fluoranteno, no entanto para o tratamento com madeira que originalmente foi o que apresentou maiores concentrações, mesmo após o polimento o composto foi detectado nos grãos, indicando uma maior capacidade de penetração do composto.

Todos os tratamentos apresentaram teores de pireno quando os grãos foram avaliados na forma integral (tabela 23), assim como nos demais compostos a presença de pireno em grãos secados com aquecimento elétrico é um indicativo de uma possível contaminação externa provinda do ambiente. O processo de parboilização aumentou os teores de pireno em grãos secados com casca de arroz e GLP, no entanto, para grãos secados com madeira não foram verificadas variações e em grãos secados por aquecimento elétrico o composto não foi detectado após a

parboilização. O processo de polimento reduziu os teores de pireno em todos os tratamentos, no entanto, nos tratamentos com madeira, casca e GLP o composto ainda pode ser detectado.

No presente estudo fluoranteno e pireno tiveram comportamentos similares de resposta à secagem e aos processos de beneficiamento. Essa similaridade também foi reportada nos resultados de Lima et al (2017), que encontraram concentrações similares para fluoranteno e pireno em seu estudo com grãos de milho secados por madeira. Resultados semelhantes não foram encontrados na literatura para as demais fontes de aquecimento.

Na tabela 24 estão apresentadas as concentrações encontradas nas amostras analisadas respectivamente, para benzo[a]antraceno e criseno.

Tabela 24. Concentrações de benzo[a]antraceno e criseno ($\mu\text{g. kg}^{-1}\text{bs}$) encontradas em amostras de arroz após secagem e beneficiamento

Composto	Fonte de aquecimento	Beneficiamento/Processo		
		Integral	Parboilizado integral	Branco polido
Benzo[a]antraceno	Madeira	0,68 ^b	1,49 ^{aA}	ND
	Casca	ND	1,14 ^{aA}	ND
	Gás	ND	ND	ND
	Elétrico	ND	ND	ND
Criseno	Madeira	2,60 ^{aA}	3,31 ^{aA}	0,90 ^{bA}
	Casca	1,80 ^{bA}	4,98 ^{aA}	0,93 ^{cA}
	Gás	0,97 ^{bA}	2,44 ^{aB}	0,61 ^{bA}
	Elétrico	ND	ND	ND

*ND= Não detectado pelo método

Os valores foram obtidos a partir da média simples de três repetições, valores na mesma linha diferem por letras minúsculas e valores na mesma coluna diferem por letras maiúsculas pelo teste de tukey ao nível de significância de 0,05 ($p \leq 0,05$).

Em grãos integrais somente foi detectado o benzo[a]antraceno no tratamento secado com madeira, no entanto após a parboilização houve um incremento no teor de benzo[a]antraceno nos grãos secados com madeira, sendo também detectado em grãos secados com casca de arroz. Estes incrementos de benzo[a]antraceno após a parboilização indicam um possível efeito de retenção do composto na casca do arroz durante a secagem. Quando os grãos passaram pelo processo de polimento o benzo[a]antraceno não foi detectado em nenhum dos tratamentos indicando que não houve uma penetração em profundidade no grão.

Em grãos integrais, com exceção de grãos secados com aquecimento elétrico no qual não foi detectado, não foi encontrada diferença nos teores de criseno entre as fontes de aquecimento de secagem (Tabela 24). O processo de parboilização aumentou os teores de criseno nos grãos, indicando uma migração do composto durante o processo, enquanto o processo de polimento não foi capaz de remover completamente o composto dos grãos, mostrando haver uma alta persistência do mesmo quando adsorvido.

Os resultados encontrados para grãos secados com madeira concordam com os encontrados em grãos de milho por Lima et al. (2017), que também identificaram benzo[a]antraceno e criseno em suas amostras, no entanto os valores do presente estudo foram inferiores aos encontrados pelos autores, que foram de 6,89 e 6,18 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ para benzo[a]antraceno e criseno, respectivamente.

De todos os compostos detectados no presente estudo, benzo[a]antraceno e criseno foram os dois compostos que possuem limites regulamentados pela União Européia. De acordo com o regulamento da união europeia o máximo permitido da soma de benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno e criseno para alimentos baseados em cereais processados é de 1,0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, sendo está à categoria de alimentos que exige os menores níveis de contaminação dentre todas as categorias.

A soma dos valores encontrados para benzo[a]antraceno e criseno está apresentada na Tabela 25.

Tabela 25. Teores de HPAs ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ bs) encontrados que são regulamentados pela UE

Tratamento		Σ benzo [a]pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno e criseno
Madeira	Integral	3,28
	Parboilizado integral	4,80
	Branco Polido	0,90
Casca	Integral	1,80
	Parboilizado integral	6,12
	Branco Polido	0,93
Gás	Integral	0,97
	Parboilizado integral	2,44
	Branco Polido	0,61
Elétrico	Integral	ND
	Parboilizado integral	ND
	Branco Polido	ND

Os grãos na forma integral apresentaram respectivamente teores em torno de 3 e 2 vezes superiores aos permitidos pela União Européia, quando secados com madeira e casca de arroz, respectivamente. Grãos parboilizados integrais apresentaram teores aproximadamente 5, 6 e 2 vezes superior ao permitido pela UE respectivamente para madeira, casca de arroz e GLP.

Para nenhuma fonte de aquecimento estudada os teores de HPAs superaram os permitidos pela UE quando na forma de grãos brancos polidos. Grãos secados com aquecimento elétrico não apresentaram contaminação com HPAs regulamentados pela União Europeia em nenhum dos tratamentos estudados.

Em todos os tratamentos os teores encontrados nos grãos moidos não superaram os limites regulamentados para óleos e gorduras que é de $10,0 \mu\text{g. kg}^{-1}$, no entanto é necessário considerar que os lipídeos se encontram na periferia dos grãos sendo concentrados os HPAs nessa área, essa constatação é importante tendo em vista que o óleo de arroz é um dos produtos do beneficiamento do farelo e que a diminuição no teor de HPAs no arroz polido pode ser explicada pela abrasão que remove as camadas mais externas do grão juntamente com a camada de aleurona durante o processo de polimento, onde se concentram os lipídeos dos grãos de arroz. Essa constatação de que concentrações mais elevadas seriam encontradas no óleo de arroz extraído desses grãos é reforçada pelos resultados de Pandey, Mishra, Khanna & Das (2004) que reportaram elevados teores de HPAs em azeite de oliva virgem ($624.0 \mu\text{g kg}^{-1}$) e óleo de arroz ($94.0 \mu\text{g kg}^{-1}$).

CONCLUSÕES

5.1 A fonte de aquecimento utilizada na secagem não influencia os parâmetros de desempenho industrial e tecnológico dos grãos de arroz, no entanto influencia nos parâmetros sensoriais dos grãos.

5.2 Os parâmetros sensoriais testados de cor e odor não são parâmetros seguros para avaliar a contaminação de HPAs em grãos.

5.3 A fonte de aquecimento utilizada na secagem de grãos de arroz possui maior influência sobre o teor de HPAs totais e o perfil dos HPAs produzidos durante a secagem do que a temperatura do ar.

5.4 Os processos de beneficiamento dos grãos influenciam significativamente os teores de HPAs, sendo que a parboilização aumenta o teor dos compostos nos grãos e o polimento diminui, no entanto o comportamento dos HPAs varia de acordo com as características individuais de cada composto.

5.5 O processo de cocção reduz o teor de HPAs em grãos de arroz.

5.6 Para secar grãos de arroz por aquecimento direto é necessário o emprego de técnicas que minimizem as emissões de HPAs, como a secagem com aquecimento elétrico.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIAP – Associação Brasileira das Indústrias de Arroz Parboilizado. **Relatório de exportação, exportações de arroz parboilizado(base casca)**. 2014. Disponível em:<http://www.abiap.com.br/sitept/content/exportacao/relatorios_de_exportacao.php>. Acesso em 15 de maio de 2015.

ADELMAN, J. B.; SUESS, M. J. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Water. Environment, **Bulletin of World Health Organization**, v.43 (3), p. 479-508, 1970.

AEAPEL – ASSOCIAÇÃO DOS ENGENHEIROS AGRÔNOMOS DE PELotas. **Perspectivas e alternativas da agropecuária e agroindústria do município de Pelotas**. Pelotas, CORAG, 573p, 1986.

AHMIDA, R.; ELSHATSHAT, S. Phytotoxicity of synthesized butenolide: Response of medicinal plant *Lepidium sativum* L. seed germination and seedling development to different concentrations. **European Journal of Experimental Biology**, v.3 (2). p. 396-401, 2013a.

AHMIDA, R.; ELSHATSHAT, S. Genotoxic evaluations of *Allium cepa* L. using different concentrations of synthesized butenolide. **Asian Journal of Plant Science and Research**, v. 3 (4), p. 8-12, 2013b.

ALBINET, A.; TOMAZ, S.; LESTREMAU, F. A really quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) extraction procedure for the analysis of particle-bound PAHs in ambient air and emission samples, **Science of The Total Environment**. V. 450–451, p. 31–38, 2013.

AMATO, G.W; ELIAS, M.C. **A parboilização do arroz**. Porto Alegre Ricardo Lenz editor, 160p., 2005.

ANDRADE, E. T.; COUTO, S. M.; QUEIROZ, D. M.; PEIXOTO, A. B. Determinação de propriedades térmicas de grãos de milho. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 28 (3), p. 488-498, 2014.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biofontes de aquecimento. **Anuário Estatístico**, 2004. Disponível em http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_2004.asp. Acesso em 24 de fevereiro de 2017.

AOSANI, E. **Efeitos da temperatura do ar de secagem e das condições de armazenamento sobre a conservabilidade de grãos de soja**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial), Universidade Federal de Pelotas 2007. 84f.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 2a.ed. Viçosa: UFV; 1999.

ARRUDA, Y.M.B.C.; FERRAZ, I.D.K.; ALBUQUERQUE, M.C.F. Fontes e concentrações de águas de fumaça na germinação de sementes e no vigor de plântulas de tomate. **Horticultura Brasileira**, v.30, p. 293-299, 2012.

ASAE - American Society of Agricultural Engineers. **Moisture measurement- unground grain and seeds**. In: Standards, 2000. St. Joseph: ASAE, 2000.p. 563.

BADGER, G. M; BUTTERY, R. G.; KIMBER, R. W. L.; LEWIS, G. E.; MORITZ, A. G.; NAPIER, I. M. The formation of aromatic hydrocarbons in Icelandic smoked food. **Journal of Chemical Society**, v.498, p. 2449-2463, 1958.

BARBOSA, F.F.; ELIAS, M.C.; FAGUNDES, C. A. A.; PEREIRA, F. M.; RADÜNZ, L. L. Efeitos das secagens estacionária e intermitente e do tempo de armazenamento no desempenho industrial de grãos de arroz. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.30, n.1, p.83-90, 2005.

BERGQVIST, M.; SAMUEL, K.; DAS, A.; AHLGREN E. A techno-economic assessment of rice husk-based power generation in the Mekong River Delta of Vietnam. **WileyInterScience**, ago, 2008, 65p.

BIANCHI, F., CARERI, M., MANGIA, A., MATTAROZZI, M., MUSCI, M. Experimental design for the optimization of the extraction conditions of polycyclic aromatic hydrocarbons in milk with a novel diethoxydiphenylsilane solid-phase microextraction fiber. **Journal of Chromatography A**, v.1196(1197), p. 41–45, 2008.

BORGES, C. B.; CLARO, M. C.; MARTINS, A. P. B.; VILLAR, B. S. Quanto custa para as famílias de baixa renda obterem uma dieta saudável no Brasil? **Cadernos de Saúde Pública**, v. 31(1), p. 137-148, 2015.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 281, de 06 de outubro de 2003. Exige como procedimento de importação para "aceite de orujo de oliva" ou óleo de bagaço e ou caroço de oliva, sem prejuízo da documentação exigida para este fim, a apresentação do laudo de análise do produto quanto à presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, especificamente o alfa-benzopireno, com identificação do lote e ou data de produção ou fabricação.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 2 de 15 de Janeiro de 2007. Aprova o Regulamento técnico sobre aditivos aromatizantes.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Norma de classificação, embalagem e marcação do arroz. Instrução normativa Nº 6**, Diário Oficial da União, Seção 1, Página 3. 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para Análise de Sementes**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Defesa Agropecuária, Brasília, Mapa / ACS, 399p., 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

BRITO, C. F. de. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em sedimentos.** Avaliação da represa Parque Pedroso, Santo André, SP. 2009. 158 p. Dissertação (Mestre em Ciências na área de tecnologia nuclear - materiais) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, associada à Universidade de São Paulo.

CALDERWOOD, D. L., **Systems for drying of rice.** In: HALL, C. W. Drying and storage of agricultural crops. Westport : Connecticut, 1980. p. 68-91.

CAMARGO, M.C.R.; TOLEDO, M.C.F. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – uma revisão. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos.** v. 36,n. 1, p. 69 - 78, 2002a.

CAMARGO, M.C.R.; TOLEDO, M.C.F. Avaliação da contaminação de diferentes grupos de alimentos por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Brazilian Journal of Food Technology.** v. 5, p.19-26, 2002b.

CEC – Commission of the european communities. Commission Regulation (EC) n°835/2011, 19 agosto 2011. **Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.** Official Journal of European Union, 2011. Disponível em:<<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:215:0004:0008:PT:PDF>>. Acesso em: 27 de março de 2017.

CHAMPAGNE, E. T.; LYON, B, G.; MN, B. K.; VINYARD, B. T.; BETT, K. L.; BARTON, F. E.; WEBB, B. D.; MCCLUNG, A. M.; MOLDENHAUER, K. A.; LINScombe, S.; MCKENZIE, K. S.; KOHLWEY, D. E. Effects of postharvest processing on texture profile analysis of cooked rice. **Cereal Chemistry.** V. 75, n. 2, p. 181- 86,1998.

CHEN, B.H.; WANG, C.Y.; CHIU, C.P. Evaluation of analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products by liquid chromatography. **Journal of Agriculture and Food Chemistry,** V.44, n.8, p. 2244-2251, 1996.

CONAB. Companhia Nacional do Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos- Safra 2015/16,** v.3, n 12- Décimo Segundo levantamento, 2016.

CONDE, F.J.; AYALA, J.H.; AFONSO, A.M.; GONZÁLEZ, V. Optimization of a sampling method to determine polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke from incomplete biomass combustion. **Analytica Chimica Acta.** v. 524, p.287-94, 2004.

COOK, J.; HEWETT, C.; HIEGER, I. Coal tar constituents and cancer. **Nature,** v.130, p. 926, 1932.

COOK, J.; HEWETT, C.; HIEGER, I. The isolation of a cancer producing hydrocarbon from coal tar. Parts I, II, III. **Journal of The Chemical Society,** p.395 - 405, 1933.

DABESTANI, R.; IVANOV, I.N. Invited review – A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic Hydrocarbons. **Photochemistry and Photobiology**.v.70, p.10-34, 1999.

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

DENNIS, M.J;MASSEY,R.C; MCWEENY,D.J.; KNOWLES, M.E., WATSON, D. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in UK total diets. **Food and Chemical toxicology**, v. 21(5),p. 569-574, 1983.

DINIZ, Juraci. **Conversão térmica de casca de arroz em baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo silico-carbonoso adsorvente**. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Federal de Santa Maria, 2005.

DINIZ, J.; CARDOSO, A. L.; STAHL, J. A.; VILLETTI, M. A.; MARTINS, A. F. Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêssego, serragem de eucalipto e de seus produtos de pirólise. **Ciência e Natura**, Santa Maria, v. 26, n. 2, p. 25-32, 2004.

DIPPLE, A.; MOSCHEL, R. C.; BIGGER, C.A.H. Polynuclear aromatic carcinogens. In: Chemical Carcinogens. **American Chemical Society**, v.1, p. 41-163, 1984.

DUNGAL, N.; REYKJAVIK, M. D. The Special Problem of Stomach Cancer in Iceland With Particular Reference to Dietary Factors. **JAMA**, v.178 (8), p. 789-798, 1961.

EICHOL, E. D.; PERES, W. B. Monitoramento da qualidade física de secagem de sementes de milho em secadores estacionários. **Revista Brasileira de Sementes**, Londrina, v. 30, n. 2, p. 57-64, 2008.

ELIAS, M.C. **Pós-colheita de arroz: secagem, armazenamento e qualidade**. 1. Ed. Pelotas: Editora e Gráfica Universitária UFPEL, 2007. V. 1. 424p.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Cultivo do Arroz Irrigado no Brasil. Importância Econômica, Agrícola e Alimentar do Arroz**, 2005. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap01.htm>>. Acesso em 15 de maio de 2015.

ESCARRONE, A. L. V.; CALDAS, S. S.; FURLONG, E. B.; MENEGHETTI, V. L.; FAGUNDES, C. A. A.; ARIAS, J. L. O. Polycyclic aromatic hydrocarbons in rice grain dried by different processes: Evaluation of a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction method. **Food Chemistry**, v.146, p. 597-602, 2014.

EUROPEAN COMMISSION, SCF/CS/CNTM/PAH/29. **Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food**, 2002. Disponível em: http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out153_en.pdf. Acesso em 9 de Julho de 2015.

EZE, J. I. Nutritional and organoleptic properties of three common Nigerian foods cooked with three different energy sources. **Scientific Research and Essays**, v.7(22), p. 2010 - 2016, 2012.

FAGUNDES, C.A.A.; ELIAS, M.C.; ATHOS, D.C.G.; SOUZA, J.A.B. **Energia de modificação do ar de secagem a baixas temperaturas e conservação do arroz em casca na armazenagem**. Porto Alegre, IRGA/UFPEL, 2000. 60 p. (Projeto Técnico).

FAGUNDES, C.A.A. **Secagem intermitente de arroz com GLP no aquecimento ar**. 2001. 64f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - Faculdade de Agronomia "Eliseu Maciel", Universidade Federal de Pelotas, Pelotas. 2001.

FALCO,G.; DOMINGO,J. L.; LLOBET,J. M.; TEIXIDO,A.;CASAS,C.; MULLER, L. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods: Human Exposure through the Diet in Catalonia, Spain. **Journal of Food Protection**, v.66, p. 2325 - 2331, 2003.

FAO Statistical Yearbook 2017 – World Food and Agriculture. TABLE 22: **Top rice producers and their productivity, 2010**. Disponível em: < <http://www.fao.org/docrep/018/i3107e/i3107e03.pdf>>. Acesso em 15 de maio de 2015.

FARSUL- Federação da Agricultura do Estado do Rio Grande do Sul. **Relatório de exportação-importação, 2014**. Disponível em: < <http://www.farsul.org.br/>>. Acesso em 15 de maio de 2015.

FERRAZ, A.; BAEZA, J.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J. Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis. **Bioresource Technology**. v.74, p.201-212, 2000.

FLEMATTI, G.R.; GHISALBERTI, E.L.; DIXON, W.D.; TRENGOVE, R. D.; A Compound from Smoke That Promotes Seed Germination. **Science**, v. 305 , 2004.

GENKAWA,T.;UCHINO,T.;INOUE,A.;TANAKA,F.;HAMANAKA,D. Development of a low-moisture-content storage system for brown rice: Storability at decreased moisture contents. **Biosystems Engineering**, v.99, p. 515-522, 2008.

GOMIDE, J. G.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de Eucalyptus do Brasil. **Revista Árvore**, v.29, n.1, 2005.

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.

HUTT, W.; MEIERING, A.; OELSCHLAGER, W.; WINKLER, E. Grain contamination in drying with direct heating. **Canadian Agricultural Engineering**, v.20, p. 103-107, 1978.

IARC. International Agency for Research of Cancer. Polynuclear aromatic compounds. **IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemical to humans**. Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data, v.32, December, Lyon, France, 1983.

IRGA – Instituto Riograndense do Arroz. Disponível em : <http://irga.rs.gov.br>. Acesso em junho de 2016

JULIANO, B.O. **Polysaccharides, proteins, and lipids of rice**. In: JULIANO, B.O. **Rice: chemistry and technology**. Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists, Cap.3, p.17-57, 1985.

KENNAWAY, E. The identification of a carcinogenic compound in coal –tar. **British Medical Journal**, v.24, p.749-752, 1955.

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

KEUPERS, I. **Water Quality Assessment: Determining Dioxin Potency by Means of the CALUX Bioassay**. Master dissertation (Interuniversity Programme in Water Resources Engineering), University of Leuven, 2010 . 72f.

KNIZE, M.G.; KULP, K.S.; SALMON, C.P.; KEATING, G.A.; FELTON, J. S. Factors affecting human heterocyclic amine intake and the metabolism of PhIP. **Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**.v.506 (7), p.153-62, 2002.

KUMAR, P. S.; RAMAKRISHMAN, K.; KIRUPHA, S. D.; SIVANESAN, S. Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n.2, p. 347-355, 2010.

LIMA, R. F; DIONELLO, R. G.; PERALBA, M. C. R.; BARRIONUEVO, S. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em grãos de milho submetidos à secagem com Madeira. In: **CONFERÊNCIA BRASILEIRA DE PÓS-COLHEITA**,6.,2014,Maringá. Anais. Londrina: ABRAPÓS, 2014. 833p.

LIMA, R. F; DIONELLO, R. G.; PERALBA, M. C. R.; BARRIONUEVO, S.; RADUNZ,L.L.; JUNIOR, F. W. R. PAHs in corn grains submitted to drying with firewood. **Food Chemistry**, v. 215, p. 165-170, 2017.

LODOVICI, M., DOLARA, P., CASALINI, C., CIAPPELLANO, S., TESTOLINI, G. Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in the Italian food. **Food Additives and Contaminants**, v. 12 (5), p. 703-713, 1995.

MASUDA, Y.; MORI, K.; KURATSUNE M. Kuratsune. Polycyclic aromatic hydrocarbons formed by pyrolysis of carbohydrates, amino acids and fatty acids. **GANN Japanese Journal of Cancer Research**, v. 58, p. 69–74, 1967.

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. **Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz**. XIII SIMPEP - Bauru, SP, Brasil, 06 a 08 de novembro de 2006.

MCGRATH, T. E.; CHAN, W. G.; MOHAMMAD R. H. Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 66, p. 51–70, 2003.

MILLMAN, M. J. **Equipamentos para Pré-Processamento de Grãos**. Pelotas: Editora Gráfica Universitária da Universidade Federal de Pelotas, v. 20, p. 206, 2002.

NETTO, A.; MOREIRA, J.; DIAS, A.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.; OLIVEIRA, A.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v.23, p. 765-773, 2000.

NUNES, J. L. S. **Culturas, Arroz, Histórico**. 2013. Disponível em: < <http://www.agrolink.com.br/culturas/arroz/historico.aspx>>. Acesso em 15 de maio de 2015.

OLIVEIRA, M. **Temperatura na secagem e condições de armazenamento sobre as propriedades da soja para consumo e produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas. 2008. 70f.

OLIVEIRA, L. C.; GUTKOSKI, L. C.; ELIAS, M. C.; MAZZUTI, S.; AOSANI, E.; ROCHA, J. C. Efeito da temperatura de secagem na qualidade de grãos de aveia branca. **Ciência e Agrotecnologia**, v.34, n.2, 2010.

PAN, H., & CAO, Y. Optimisation of pretreatment procedures for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in charcoal-grilled pork. **Analytical Letters**, 43,97-109,2010.

ONWUKEME, V. I., OBIJIOFOR, O. C., ASOMUGHA, R. N., & OKAFOR, F. A. Impact of Cooking Methods on the Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Chicken Meat. **IOSR-JESTFT**, 9(4), 21-27, 2015.

PANDEY, M. K., MISHRA, K. K., KHANNA, S. K., & DAS, M. Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Commonly Consumed Edible Oils and Their Likely Intake in the Indian Population. **JAOCs**, 81(12), 1131-1136, 2004.

PIMENTEL, B. G.; NASCIMENTO, C. S.; SALGADO, E. M.; KAJISHIMA, S.; VERRUMA-BERNARDI, M. R. Avaliação das características físicas e preferência do arroz polido e parboilizado. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE

ALIMENTOS, 5., 2003, Campinas. Anais... Campinas: SLACA, 2003. CD-ROM

PRECCI, R. L.; SOBRINHO, J. C.; SILVA, J. S.; SILVA, J. N. **Fontes de energia para secagem**. In: SILVA, J. S.; FILHO, A. F. L.; AFONSO, A. L. D.; MATOS, A.T.; SAMPAIO, C. P.; SILVA, J. N.; SOBRINHO, J. C.; MACHADO, M. C. **Secagem e armazenagem de café, tecnologias e custos**. Viçosa: Jard editora LTDA. Cap. 4, pág.111-132, 2001.

RAO, P. S. S.; KUMAR, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons and cytochrome P450 in HIV pathogenesis. **Frontiers in Microbiology**, 2015.

RATOLA, N., ALVES, A., KALOGERAKIS, N., PSILLAKIS, E. Hollow-fibre liquid-phase microextraction: A simple and fast cleanup step used for PAHs determination in pine needles. **Analytica Chimica Acta**, v. 618, p. 70–78, 2008.

SAADITI, N., ABDULLAH, M. A., ZAKARIA, Z., SANY, S. B. T., REZAVY, M., & HASSONIZADEH, Limit of detection and limit of quantification development procedures for organochlorine pesticides analysis in water and sediment matrices. **Chemistry Central Journal**, 7, 63-73, 2013.

SALLOUM, M. J., CHEFETZ, B., & HATCHER, P. G. Phenanthrene Sorption by Aliphatic-Rch Natural Organic Matter. **Environmental Science and Technology**, 36, 153–1958, 2002.

SCHIAVON, R.A.S. **Efeitos do método de secagem sobre a qualidade e o desempenho industrial de grãos de arroz armazenados em ambiente controlado com temperatura reduzida**. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas. 2010. 72f.

SCHIAVON, R.A.S. **Efeitos do resfriamento artificial no armazenamento sobre parâmetros de avaliação de qualidade industrial de grãos de arroz**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de alimentos, Universidade Federal de Pelotas. 2012. 82f.

SEPPILLI, A.; SCASSELLATI, S. G. On the presence of cancerigenic polycyclic hydrocarbons in roasted meats. **Bolletino della Societa Italiana di Biologia sperimentali**, v. 39, p. 110-112, 1963.

SILVA, L. C. Fornalhas em secadores cascata. **Boletim Técnico, Universidade Federal do Espírito Santo**. 2005. Disponível em http://www.agais.com/manuscript/ag0505_fornalhas.pdf. Acesso em 23 de fevereiro de 2017.

SILVA, J. S.; AFONSO, A. D. L.; GUIMARÃES, A. C. **Estudos dos métodos de secagem**. In: SILVA, J. S. **Pré-processamento de produtos agrícolas**. Juiz de Fora: Instituto Maria, p.105-143, 1995.

SILVA, O. F.; WANDER, A. E.; FERREIRA, C. M. **Arroz, Mercado, Comercialização e Consumo**, AGEITEC – Agência Embrapa de Informação

Tecnológica,20XX. Disponível em:
<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fok5vmke02wyiv80bhgp5prthjx4.html>>. Acesso em 17 de maio de 2015.

SILVA, W.S.V. **Efeitos do uso de exaustores eólicos como complemento à aeração convencional na qualidade de arroz armazenado em silos metálicos.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de alimentos, Universidade Federal de Pelotas. 2014. 60f.

SOWBHAGYA, C. M., BHATTACHARAYA, K. R. Changes in pasting behaviour of rice during ageing. **Journal of Cereal Science**, v. 34, p. 115 – 124, 2001.

STORCK, C. R. **Variação na composição química em grãos de arroz submetidos a diferentes beneficiamentos.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria. 2004. 108f.

SWALLOW, W. H. Survey of polycyclic aromatic hydrocabons in selected foods and food additives available in New Zealand. **New Zealand Journal of Science**,v.19, p.407-412, 1976.

VANIER, N. L., PARAGINSKI, R.T., BERRIOS, J. J., OLIVEIRA, L. C.,ELIAS, M. C. Thiamine content and technological quality properties of parboiled rice treated with sodium bisulfite: Benefits and food safety risk. **Journal of Food Composition and Analysis**,v.19, p.407-412, 2015.

VIEIRA, M. A. **Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nas etapas do processamento da erva-mate (Ilex paraguariensis) e caracterização química dos resíduos da trituração para o desenvolvimento de produto.** 2009.246f. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

VILLELA, F. A.; PESKE, S. T. **Secagem de sementes.** In: PESKE, S.; ROSENTHAL, M.; ROTA, G. (Eds.). **Sementes: fundamentos científicos e tecnológicos.** Pelotas: UFPel, 2003. p. 283-321.

WANG, Z., LI, J., BARFORD, J. P., HELLGRADT, K. A comparison of chemical treatment methods for the preparation of rice husk cellulosic fibers. **IJOEAR**, 2, 67-77, 2016.

WHO and IPCS. World Health Organization and International Programme on Chemical Safety. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental Health Criteria**, Geneva, n.202, 1998.

WHO – World Health Organization. **Summary and conclusions of the sixty-fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives.** Rome, 47p, 2005.

WEBER, E. A. **Armazenagem Agrícola**. Porto Alegre: Kepler Weber Industrial, 1998. 395p.

YAMAGUCHI, C., LEE, W. A cost effective, sensitive, and environmentally friendly sample preparation method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 6816-6823, 2010.

ZAUPA, M., GANINO, T., DRAMIS, L., PELLEGRINI, N. Anatomical study of the effect of cooking on differently pigmented rice varieties. **Food Structure**, 7, 6-12, 2016.

ZHOU, Z., ROBARDS, K., HELLIWELL, K., BLANCHARD, C. Effect of storage temperature on rice thermal properties. **Food Research International**, 43, 709-715, 2010.