

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



Dissertação

Secagem e processamento de genótipos de milho: efeitos sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas do amido e do óleo

Newton da Silva Timm

Pelotas, 2020

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

T584s Timm, Newton da Silva

Secagem e processamento de genótipos de milho:
efeitos sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas
do amido e do óleo / Newton da Silva Timm ; Maurício de
Oliveira, orientador. — Pelotas, 2020.

91 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de
Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas,
2020.

1. Milho farináceo. 2. Milho semiduro. 3. Propriedades
de pasta. 4. Carotenoides. I. Oliveira, Maurício de, orient. II.
Título.

CDD : 664

Newton da Silva Timm

Secagem e processamento de genótipos de milho: efeitos sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas do amido e do óleo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel” da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Maurício de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Cristiano Dietrich Ferreira

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Elessandra da Rosa Zavareze

Coorientador: Pesq. Dr. Ebersson Diedrich Eicholz

Pelotas, 2020

Newiton da Silva Timm

Secagem e processamento de genótipos de milho: efeitos sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas do amido e do óleo

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 24/01/2020

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Elessandra da Rosa Zavareze (coorientadora). Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande.

Prof. Dr. Nathan Levien Vanier. Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal de Pelotas.

Prof. Dr. Ricardo Scherer Pohndorf. Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande.

Dr^a. Inajara Beatriz Brose Piotrowicz. Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande.

**Dedico este trabalho aos meus avós,
Dora Regina Teixeira da Silva e João
Domingos Vargas da Silva.**

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por ter dado a mim, meus familiares, amigos e colegas saúde e paz.

A toda a minha família, em especial aos meus avós João Domingos Vargas da Silva e Dora Regina Teixeira da Silva, aos meus pais Airton Otto Timm e Sandra Mara da Silva Timm, aos meus irmãos Weliton da Silva Timm e Augusto da Silva Timm e a minha companheira Karen da Cunha Lessa, por todo o amor e incentivo na minha caminhada.

Ao orientador, Prof. Maurício de Oliveira, pelas orientações, incentivo, confiança e amizade que perdura desde a graduação.

Ao coorientador, Prof. Cristiano Dietrich Ferreira, pelas orientações, incentivo, confiança, amizade e por ser uma inspiração. Obrigado por mostrar o caminho que deve ser seguido dentro da pós-graduação.

Ao colega e amigo, Adriano Hirsch Ramos, pelo comprometimento, dedicação, ensinamentos, pela forte parceria, companheirismo e amizade. Obrigado pelo auxílio diário em todos os trabalhos desenvolvidos.

Ao colega e amigo, Gustavo Heinrich Lang, pelo companheirismo, ensinamentos, parceria e amizade. Colega e amigo de longa data.

Ao colega e amigo, Henrique Passos Neutzling, aluno de iniciação científica, pelo comprometimento, ensinamentos, parceria, companheirismo e amizade.

Ao colega e amigo, Lucas Ávila do Nascimento, pela parceria, companheirismo, ensinamentos e amizade. Parceiro de estudo para as disciplinas durante o mestrado.

Aos amigos, Roberto Pereira Lessa e Gabriel Dias de Oliveira, amigos desde a infância e que fizeram parte diariamente também deste período.

À coorientadora, Prof. Elessandra da Rosa Zavareze, e a colega e amiga Dianini Hüttner Kringel, pelos ensinamentos, amizade e por terem me oportunizado a ministrar a minha primeira aula para alunos da graduação.

Ao coorientador, Ebersson Diedrich Eicholz, pelos ensinamentos, amizade e por oportunizar a minha colaboração em eventos junto a Embrapa Clima Temperado.

À colega e amiga, Bárbara Biduski, pela parceria e ensinamentos durante atividades realizadas junto a Universidade de Passo Fundo.

Aos colegas e amigos, Lázaro da Costa Corrêa Cañizares, Bernardo Prestes Stuker, Gabriel Sakai Fugita, Emilio dos Passos Nörnberg, Guilherme Hirsch Ramos, Lucas Pires Barbosa, Wellington Bonow Rediss, Marina Peter Schwab, Aléxia Ferreira Mena, Ezequiel Pasa, Daniel Rodrigues e Rafael Coelho pela amizade e auxílio durante as atividades.

A todos os professores do PPGCTA, em especial aos professores Moacir Cardoso Elias, Nathan Levien Vanier, Alvaro Renato Guerra Dias, Giniani Carla Dors, Rui Carlos Zambiasi e Cesar Valmor Rombaldi.

A todos os colegas do PPGCTA, em especial ao Igor da Silva Lindemann e Jeferson Cunha da Rocha pelos ensinamentos, companheirismo e amizade.

Ao Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (LABGRÃOS), o qual tenho orgulho em dizer que faz parte da minha trajetória acadêmica e profissional.

A Embrapa Clima Temperado pela concessão de amostras para a execução dos experimentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa para a execução das atividades de pesquisa.

A Universidade Federal de Pelotas.

E a todos aqueles que de forma indireta contribuíram para minha formação pessoal e profissional.

Muito obrigado!

***“Você erra 100% dos tiros que não dá”
(Wayne Gretzky)***

Resumo

TIMM, Newton da Silva. **Secagem e processamento de genótipos de milho: efeitos sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas do amido e do óleo**. 2020, 91f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

Nas indústrias de alimentos, o amido e o óleo são os principais produtos oriundos dos grãos de milho. As modificações nas propriedades físico-químicas e tecnológicas do amido e do óleo ocorrem em função das condições de secagem e processamento, o que tem sido alvo de estudos. O presente trabalho foi dividido em dois estudos e objetivaram: (1) avaliar efeitos da temperatura de secagem (30, 50, 70 e 90 °C) e do genótipo (amarelo farináceo, branco farináceo e rajado semiduro) sobre a morfologia e sobre as propriedades tecnológicas, térmicas e de pasta de amido isolado de milho; e (2) avaliar efeitos do tempo de espera para extração do óleo do gérmen (0, 30 e 60 dias) e do genótipo (amarelo farináceo, branco farináceo e amarelo semiduro) sobre a qualidade do óleo de milho. Foram utilizados os genótipos de milho amarelo farináceo (CMST 029), branco farináceo (BRS 015FB), rajado semiduro (CMST 012) e amarelo semiduro (BRS 022SE). O milho branco farináceo apresentou o maior rendimento de extração de amido, seguido do amarelo farináceo e do rajado semiduro. O amido extraído do genótipo branco farináceo apresentou maior resistência durante o inchamento dos grânulos antes do colapso físico, pois não foi afetado pelo aumento da temperatura de secagem e a 90 °C apresentou a maior quebra de viscosidade e maior energia necessária para a gelatinização. Foram identificados os ácidos graxos palmítico, esteárico, oleico, linolênico, araquidônico e cis-11-eicosenoico, os tocoferóis δ -tocoferol, γ -tocoferol e α -tocoferol e, os carotenoides luteína, zeaxantina, β -criptoxantina e β -caroteno. Nesse estudo, após 30 dias de espera para a extração do óleo do gérmen de milho houve um aumento da acidez e da atividade de lipase. Após 60 dias, o óleo do milho amarelo semiduro apresentou a menor acidez e atividade de lipase e a maior quantidade de luteína, zeaxantina, β -criptoxantina e β -caroteno.

Palavras-chave: milho farináceo; milho semiduro; propriedades de pasta; carotenoides

Abstract

TIMM, Newton da Silva. **Drying and processing of corn genotypes: effects on physicochemical and technological properties of starch and oil.** 2020, 91f. Dissertation (Masters in Food Science and Technology) Food Science and Technology Postgraduate Program. Federal University of Pelotas, Pelotas, 2020.

In the food industries, starch and oil are the main products derived from corn grains. The changes in the physicochemical and technological properties of starch and oil occur due to the conditions of drying and processing, which has been the subject of studies. The present study was divided into two studies and aimed: evaluate the effects of drying temperature (30, 50, 70, and 90 °C) and genotype (farinaceous yellow, farinaceous white, and semi-hard yellow striped) on the morphology, pasting and thermal properties of the corn starch; and evaluate the effects of waiting time for germ oil extraction (0, 30, and 60 days) and genotype (farinaceous yellow, farinaceous white and semi-hard yellow) on corn oil quality. The genotypes of farinaceous yellow (CMST 029), farinaceous white (BRS 015FB), semi-hard yellow striped (CMST 012), and semi-hard yellow (BRS 022SE) were used. Farinaceous white corn presented the higher starch extraction yield, followed by farinaceous yellow and semi-hard yellow striped. The starch extracted from the white farinaceous genotype showed higher resistance during granules swelling before the physical collapse, as it was not affected by the drying temperature increase and at 90 °C presented the higher breakdown and higher energy required for gelatinization. Palmitic, stearic, oleic, linolenic, arachidonic, and cis-11-eicosenoic acids, δ -tocopherol, γ -tocopherol, and α -tocopherol, lutein, zeaxanthin, β -cryptoxanthin, and β -carotene were observed. In this study, after 30 days of delay for the extraction of corn germ oil, there was an increase in acidity and lipase activity. After 60 days, the semi-hard yellow corn oil showed lower acidity and lipase activity, and the higher amount of lutein, zeaxanthin, β -cryptoxanthin, and β -carotene.

Keywords: farinaceous corn; semi-hard corn; pasting properties; carotenoids

Lista de Figuras

Figura 1. Genótipos amarelo farináceo, branco farináceo e rajado semiduro. .	29
Figura 2. Rendimento de extração de amido de diferentes genótipos de milho em função da temperatura de secagem. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e rajado semiduro (C).....	35
Figura 3. Teor residual de proteína de diferentes genótipos de milho em função da temperatura de secagem. Amarelo farináceo (A) e branco farináceo (B) ...	37
Figura 4. Valor a* (I) e valor b* (II) do perfil colorimétrico de amido isolado de diferentes genótipos de milho em função da temperatura de secagem. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e rajado semiduro (C).....	39
Figura 5. Morfologia dos grânulos de amido isolados de diferentes genótipos de milho em função da temperatura de secagem. Amarelo farináceo – 30 °C (a), branco farináceo – 30 °C (b), rajado semiduro – 30 °C (c), Amarelo farináceo – 50 °C (d), branco farináceo – 50 °C (e), rajado semiduro – 50 °C (f), Amarelo farináceo – 70 °C (g), branco farináceo – 70 °C (h), rajado semiduro – 70 °C (i), Amarelo farináceo – 90 °C (j), branco farináceo – 90 °C (k), rajado semiduro – 90 °C (l)	41
Figura 6. Solubilidade de amido isolado do genótipo de milho rajado semiduro (C) em função da temperatura de secagem.....	43
Figura 7. Temperatura de pasta (I), pico de viscosidade (II), quebra de viscosidade (III), viscosidade final (IV), retrogradação (V) e dureza do gel (VI) de amido isolado de diferentes genótipos de milho em função da temperatura de secagem. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e rajado semiduro (C)	47
Figura 8. Genótipos amarelo farináceo, branco farináceo e amarelo semiduro	55
Figura 9. Acidez (I) e atividade de lipase (II) de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho em função do tempo de espera para a extração Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C).....	61
Figura 10. Produtos primários K232 (I) e produtos secundários K270 (II) de oxidação de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho em função do tempo de espera para a extração Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C).....	63

Figura 11. Perfil colorimétrico de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho em função do tempo de espera para a extração Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)	65
Figura 12. Ácido esteárico de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho em função do tempo de espera para a extração. Amarelo farináceo (A) e amarelo semiduro (C).....	68
Figura 13. Tocoferóis individuais de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho em função do tempo de espera para a extração Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)	70
Figura 14. Luteína, zeaxantina e β -criptoxantina de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho em função do tempo de espera para a extração Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C).....	73

Lista de Tabelas

Tabela 1. Delineamento experimental	28
Tabela 2. Rendimento de extração, valor a*, valor b*, teor de proteínas, poder de inchamento e solubilidade de amido isolado de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes temperaturas de secagem. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e rajado semiduro (C)	36
Tabela 3. Pico de viscosidade, quebra de viscosidade, viscosidade final, retrogradação e dureza do gel de amido isolado de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes temperaturas de secagem. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e rajado semiduro (C)	48
Tabela 4. Propriedades térmicas e cristalinidade relativa de amido isolado de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes temperaturas de secagem. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e rajado semiduro (C)	51
Tabela 5. Delineamento experimental	54
Tabela 6. Acidez, atividade de lipase, produtos secundários de oxidação e perfil colorimétrico de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes tempos de espera para extração. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)	66
Tabela 7. Ácido esteárico de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes tempos de espera para extração. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)	69
Tabela 8. Tocoferóis individuais de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes tempos de espera para extração. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)	72
Tabela 9. Carotenoides individuais de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes tempos de espera para extração. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)	75

Sumário

1. Introdução	15
1.1. Hipóteses	17
1.2. Objetivos	17
1.2.1. Objetivo geral.....	17
1.2.2. Objetivos específicos	17
2. Revisão bibliográfica	17
2.1. Secagem e armazenamento de milho.....	18
2.2. Amido de milho	22
2.3. Óleo de milho.....	24
3. Capítulo 1 – Efeitos da temperatura de secagem e do genótipo sobre a morfologia e sobre as propriedades tecnológicas, térmicas e de pasta de amido isolado de milho	26
3.1. Introdução	26
3.2. Material e métodos.....	27
3.2.1. Delineamento experimental	27
3.2.2. Material e condições de secagem.....	28
3.2.3. Extração do amido	30
3.2.4. Teor de amilose aparente	30
3.2.5. Teor residual de proteínas e lipídeos.....	31
3.2.6. Perfil colorimétrico do amido.....	31
3.2.7. Morfologia dos grânulos de amido	31
3.2.8. Poder de inchamento e solubilidade	31
3.2.9. Propriedades de pasta e dureza do gel	32
3.2.10. Propriedades térmicas	32
3.2.11. Cristalinidade relativa.....	33
3.2.12. Análise estatística	33

3.3. Resultados e discussões	33
3.3.1. Rendimento de extração do amido	33
3.3.2. Teor de amilose e teor residual de proteínas e lipídeos	37
3.3.3. Perfil colorimétrico do amido.....	38
3.3.4. Morfologia dos grânulos de amido	40
3.3.5. Poder de inchamento e solubilidade	42
3.2.6. Propriedades de pasta e dureza do gel	44
3.2.7. Propriedades térmicas e cristalinidade relativa.....	49
3.4. Conclusões	51
4. Capítulo 2 – Efeitos do tempo de espera para extração do óleo do gérmen e do genótipo na qualidade do óleo de milho	52
4.1. Introdução	52
4.2. Material e métodos.....	53
4.2.1. Delineamento experimental	53
4.2.2. Material e condição de armazenamento do gérmen	54
4.2.3. Extração do óleo	55
4.2.4. Acidez	56
4.2.5. Atividade de lipase.....	56
4.2.6. Produtos primários e secundários de oxidação do óleo.....	56
4.2.7. Perfil colorimétrico do óleo.....	56
4.2.8. Perfil de ácidos graxos.....	56
4.2.9. Tocoferóis individuais	57
4.2.10. Carotenoides individuais.....	58
4.2.11. Análise estatística	59
4.3. Resultados e discussões	59
4.3.1. Acidez, atividade de lipase, produtos de oxidação e perfil colorimétrico do óleo.....	59
4.3.2. Perfil de ácidos graxos.....	67

4.3.3. Tocoferóis individuais	69
4.3.4. Carotenoides individuais.....	72
4.4. Conclusões	75
5. Considerações finais	76
Referências	77
Apêndices.....	85

1. Introdução

O milho (*Zea mays* L.) é um dos grãos mais difundidos no mundo devido ao seu alto valor nutricional e à sua fácil adaptação em diferentes condições ambientais (EICHOLZ, 2016). O Estados Unidos é o maior produtor mundial de milho (370 milhões de t), seguido pela China (259 milhões de t), Brasil (97 milhões de t), Argentina (49 milhões de t), entre outros países com produção inferior (FAOSTAT, 2019; CONAB, 2019).

O grão de milho constitui-se de endosperma (vítreo e farináceo) (82,3%), gérmen (11,5%), pericarpo (5,3%) e ponta (0,8%). A composição química média, em base seca, é 72,4% de amido, 10,0% de fibras, 9,6% de proteínas, 4,7% de óleo, 1,9% de açúcares e 1,4% de cinzas (BEMILLER; WHISTLER, 2009).

O endosperma vítreo apresenta uma forte ligação entre a matriz proteica e os grânulos de amido, formando uma estrutura dura e compacta. Já no endosperma farináceo a ligação proteína-amido é fraca, formando uma estrutura macia e porosa. O gérmen do milho armazena a maior quantidade de lipídeos do grão, apresentando entre 25 a 35% de óleo no gérmen isolado (BEMILLER; WHISTLER, 2009).

Há genótipos de milho que apresentam endosperma completamente farináceo e há aqueles que contém tanto a parte vítrea como a parte farinácea. E há genótipos com endosperma completamente vítreo. O milho é consumido na forma de grãos, farinha, amido e óleo, além de ser destinado para a produção de rações e etanol. Os produtos derivados dos grãos de milho possuem aplicações nas indústrias alimentícias, químicas, farmacêuticas e cosméticas (MOREIRA et al., 2015).

O mercado consumidor de grãos de milho vem crescendo ao longo dos anos, promovendo aumento de área e produtividade. De 1961 a 2017 houve um aumento de aproximadamente 453% na produtividade do milho (FAOSTAT, 2019). Esse incremento de produtividade do milho foi resultado de pesquisas, principalmente devido ao melhoramento genético, com o uso de genótipos de polinização aberta, introdução de híbridos, uso de híbridos simples e híbridos simples modificados, visando a resistência de plantas contra patógenos e técnicas avançadas de manejo nas lavouras, para obtenção de maiores potenciais produtivos (BERN; QUICK; HERUM, 2019).

A demanda por material genético de alta qualidade pelos produtores vem aumentando, focado principalmente em resistência à estressores bióticos e abióticos, além de alta produtividade. Essa necessidade surge, principalmente pelo aumento da população mundial e a necessidade de garantir alimentos para todos.

Para manter as características nutricionais e o melhor rendimento durante o processamento é necessário realizar uma série de procedimentos durante a pós-colheita dos grãos. Na maioria dos casos, o cultivo de grãos de milho é realizado em grande escala, tornando-se necessário a utilização da colheita mecanizada. Assim, os grãos são colhidos com grau de umidade de aproximadamente 25% (BERN; QUICK; HERUM, 2019). Devido a esse elevado percentual de umidade, torna-se necessário a secagem artificial até aproximadamente a 12-13% de umidade, com objetivo de auxiliar na conservação dos grãos durante o armazenamento.

Nas indústrias de alimentos, o processamento do milho ocorre pelas chamadas vias seca e úmida. Na via seca ocorre a separação do endosperma, do pericarpo e do gérmen. Assim, o endosperma é destinado para a produção de canjicas e farinhas de diferentes granulometrias, o pericarpo é destinado para a produção de farinha com elevado teor de fibras e, o gérmen é destinado para a extração do óleo, que resulta no farelo desengordurado. Além disso, os grãos de milho podem ser moídos sem esta separação, originando farinhas integrais. Já a via úmida é destinada prioritariamente para a extração do amido de milho, havendo também a possibilidade de extração do óleo do gérmen e utilização do restante do material como farelo, destinado principalmente à ração animal.

O amido e o óleo são os principais produtos gerados a partir dos grãos de milho e estudos sobre efeitos dos manejos aplicados no milho durante as etapas de pós-colheita e industrialização são necessários para garantia da qualidade do produto e dos processos.

Dessa forma, o presente trabalho foi dividido em dois estudos com o objetivo de (1) avaliar efeitos da temperatura de secagem e do genótipo na morfologia, propriedades de parta e térmicas de amido isolado de milho; e (2) avaliar efeitos do tempo de espera para extração do óleo do gérmen e do genótipo na qualidade do óleo de milho.

1.1. Hipóteses

1.1.1. O amido extraído de diferentes genótipos de milho é afetado diferentemente em função da temperatura de secagem dos grãos.

1.1.2. O aumento da temperatura de secagem resultará na maior complexação entre a rede proteica e os grânulos de amido de milho.

1.1.3. O óleo extraído de diferentes genótipos de milho é afetado diferentemente em função do tempo de espera para extração.

1.1.4. Após 30 dias de espera para a extração do óleo do gérmen haverá redução da qualidade industrial do óleo.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

Avaliar efeitos da secagem e do processamento de diferentes genótipos de milho sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas do amido e do óleo.

1.2.2. Objetivos específicos

1.2.2.1. Avaliar efeitos da temperatura de secagem (30, 50, 70 e 90 °C) e do genótipo na morfologia, propriedades tecnológicas, térmicas e de parta de amido isolado de milho.

1.2.2.2. Avaliar efeitos do tempo de espera para extração do óleo do gérmen (0, 30 e 60 dias) e do genótipo na qualidade do óleo de milho.

2. Revisão bibliográfica

O milho apresenta aplicabilidade em diversas áreas, seja a utilização do grão inteiro ou de derivados de seus componentes, isolados ou transformados industrialmente. Segundo Eckhoff (2004), aproximadamente 80% do amido que é produzido no mundo possui origem dos grãos de milho. Por sua vez, farinhas integrais de milho apresentam alto valor biológico ao consumidor, pois na

camada de aleurona e no endosperma vítreo estão presentes compostos fenólicos e carotenoides, que conferem a cor aos grãos de milho (PAES, 2006). Existem grãos de milho com pericarpo branco, amarelo, laranja, azul, roxo, vermelho, rajado e preto (MOREIRA, et al., 2015).

O amido e proteínas de reserva do milho concentram-se principalmente no endosperma. Conforme a classificação de Osborne, as proteínas de reserva são classificadas como proteínas do tipo prolamínas, que em grãos de milho são denominadas de zeínas. Além disso, o gérmen do milho armazena a maior quantidade de lipídeos do grão, apresentando entre 25 a 35% de óleo no gérmen isolado (BEMILLER; WHISTLER, 2009). Em razão do endosperma e o gérmen serem as maiores frações dos grãos de milho, a extração do amido, do óleo e a utilização do farelo altamente proteico são de grande interesse pelas indústrias de alimentos.

A Instrução Normativa Número 60, de 22 de dezembro de 2011 (IN 60/2011), do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2011) estabelece o regulamento técnico para grãos de milho. De acordo com a IN 60/2011 o milho é classificado pela sua consistência e formato em grupos (duro, dentado/farináceo, semiduro e misturado), pela sua coloração em classes (amarela, branca, cores e misturado) e em tipos (tipo 1, tipo 2, tipo 3 e fora de tipo), conforme a sua qualidade, mensurada pela quantidade de defeitos.

Conforme a distribuição dos grânulos de amido e da matriz proteica, o endosperma do milho é classificado em farináceo ou vítreo. No primeiro, os grânulos de amido são arredondados e estão dispersos, o que resulta em espaços de ar internamente. Já no endosperma vítreo há uma matriz proteica densa, com corpos proteicos estruturados, que circundam os grânulos de amido e formam uma estrutura compactada (DELCOUR; HOSENEY, 2010).

2.1. Secagem e armazenamento de milho

Os grãos de milho, quando colhidos com grau de umidade elevado (25-30%), necessitam ser secos até teores seguros (12-13%) a fim de conservar as características físico-químicas e tecnológicas iniciais durante o processamento e armazenamento.

A secagem dos grãos ocorre na presença de um gradiente de pressão de vapor. Nesse caso é necessário que a pressão de vapor dos grãos seja maior que a pressão de vapor do ar secante (GUIMARÃES et al. 2015). Diversos fatores como o formato dos grãos, métodos de secagem, temperatura de secagem e velocidade do ar secante interferem na cinética de secagem e difusividade de umidade ao longo da secagem.

O coeficiente de difusão efetivo pode ser utilizado quando a massa de grãos é considerada homogênea. Tobala, Aguerre e Suárez (1997) mostraram que a difusividade de umidade é diferente entre grãos de arroz, milho e sorgo submetidos a diferentes temperaturas de secagem (30 a 70 °C). Diferentes cinéticas de secagem e difusividades também encontradas em estudos de secagem de diferentes cultivares de arroz longo, médio e curto submetidos a diferentes temperaturas de secagem (VERMA et al., 1985; LU; SIEBENMORGEN, 1992; AGUERRE; SUÁREZ; VIOLLAZ, 1982; STEFFE; SINGH, 1982; IGUAZ et al., 2003) e em estudos com milho em espiga (CORRÊA et al., 2011).

Quanto maior a temperatura do ar de secagem, menor a resistência do grão à remoção de água e a difusividade é maior (SIQUEIRA et al., 2012). Coradi et al. (2015) estudaram a secagem de grãos de milho em diferentes temperaturas (80, 100 e 120 °C) e diferentes modelos de secagem, sendo modelo de Newton, Page, Page Modificado, Henderson e Pabis, Logarítmica, dois termos, dois termos modificada, Wang e Singh, Hernderson e Pabis modificada, Midilli e aproximação por difusão. A elevação da temperatura de secagem resulta na redução do tempo de secagem. O modelo Midilli foi o que melhor se ajustou as curvas de secagem de grãos de milho e a difusividade efetiva foi maior na temperatura de secagem de 120 °C (CORADI et al., 2015).

Uma secagem mal operada pode comprometer a qualidade final do produto. Quando a temperatura da massa de grãos atinge valores superiores a 60 °C modifica o comportamento do amido, reduzindo o rendimento de extração e a viscosidade. Grãos de milho secos com temperatura superiores a 82 °C apresentam menor rendimento de extração de óleo e proteínas (BEMILLER; WHISTLER, 2009). Nesse sentido, torna-se importante padronizar a secagem de diferentes genótipos de milho.

Alguns estudos evidenciam a importância de adequar as condições de secagem de grãos. Temperaturas elevadas afetam as propriedades térmicas, reológicas e estruturais do amido e da farinha de milho (ALTAY; GUNASEKARAN, 2006; HAROS, TOBALA; SUÁREZ, 2003; HARDACRE; CLARK, 2006; MALUMBA et al., 2009a; MALUMBA et al., 2014).

Elevada temperatura de secagem (110 °C) reduz o rendimento de extração de amido de grãos de milho dentados (farináceo) e duros durante a moagem por via úmida, além de deixar maior quantidade de resíduo proteico no amido (HAROS; TOBALA; SUÁREZ, 2003).

Além da redução do rendimento de extração e da pureza do amido, o estresse térmico causado durante a secagem pode tornar os grânulos de amido rígidos, que diminui o poder de inchamento, os índices de solubilidade de água durante o processo de gelatinização, afeta as características de pasta, reduzindo o pico máximo de viscosidade e a quebra e aumentando a temperatura inicial de gelatinização (MALUMBA et al., 2009a).

O aumento da temperatura de secagem de 54 °C para 130 °C resulta na desnaturação de proteínas do milho, reduzindo a solubilidade das proteínas e a capacidade de extração da zeína, principal proteína encontrada em grãos de milho (MALUMBA et al., 2008). Odjo et al. (2018) avaliaram os efeitos do genótipo, data de colheita e temperatura de secagem nas propriedades de digestão do amido e da proteína de grãos de milho. Esses autores relataram que o aumento da temperatura de secagem de 54 para 130 °C melhora a digestibilidade *in vitro* do amido, enquanto a digestibilidade *in vitro* das proteínas diminui, o que pode estar associado a mudanças estruturais que ocorrem no grão de milho durante a secagem.

O milho também é utilizado para a produção de etanol. Coradi et al. (2016) estudaram os efeitos da temperatura de secagem (80, 100 e 120 °C) e da temperatura de armazenamento (10 e 23 °C) de grãos de milho. Os autores concluíram que os grãos devem ser secos em temperaturas do ar de até 80 °C e temperatura de armazenamento de até 10 °C, assim resultará em maior rendimento industrial na produção de etanol.

Estudos com diferentes métodos de secagem de milho vêm sendo desenvolvidos. Zhao et al. (2018) relataram que a secagem intermitente com relação de intermitência de 1:6 (tempo na câmara de secagem:tempo na câmara

de equalização) pode reduzir os gradientes térmicos e hídricos dos grãos durante a secagem. Além disso, os efeitos da secagem de milho com aquecimento por radiação infravermelha (TUNCEL et al., 2010) e com radiação de micro-ondas (UTHUMPORN et al., 2016) foram estudados.

Os efeitos da secagem são verificados também ao longo do armazenamento dos grãos de milho. Nesse período pode ocorrer mudanças nas propriedades físico-químicas e tecnológicas dos grãos de milho e seus derivados. As mudanças podem estar relacionadas as diferentes condições de temperatura e umidade dos grãos (REHMAN et al., 2002; FARONI et al., 2005; COSTA et al., 2010; PARAGINSKI et al., 2014a; PARAGINSKI et al., 2014b; ZHOU et al. 2004).

Paraginski et al. (2014a) estudaram os efeitos da temperatura de armazenamento (5, 15, 25 e 35 °C) de grãos de milho e observaram que após 12 meses de armazenamento os grãos apresentaram alterações físico-químicas. Os autores relataram que ao longo do tempo de armazenamento houve um aumento da acidez lipídica, do percentual de grãos com defeitos e redução da solubilidade proteica, sendo que esses efeitos foram mais intensos nas maiores temperaturas. Além disso, o rendimento de extração do amido de milho armazenado a 35 °C por 12 meses, reduziu 22,1% em relação ao início do armazenamento (PARAGINSKI et al., 2014a).

Quando grãos são submetidos a secagem com temperatura de massa de grãos superiores a 70 °C, estes apresentam morte celular, resultado do estresse térmico ao qual foram submetidos. Com o metabolismo dos grãos cessado, os microrganismos e insetos possuem condições adequadas para atacarem os grãos. A morte celular pode ser mensurada pelo aumento da condutividade elétrica, resultado de uma maior liberação de solutos devido ao rompimento celular, além da redução da germinação dos grãos de milho secos em elevadas temperaturas (CORADI et al., 2016). Ao longo do armazenamento, grãos que foram secos em elevadas temperaturas apresentam maior percentual de defeitos.

Paraginski et al. (2019) estudaram a extração por via úmida de amido de grãos de milho com diferentes tipos de defeitos (grãos quebrados, fermentados, ardidos, mofados, germinados, atacados por insetos, chochos e imaturos). Os

autores relataram que grãos ardidos apresentaram perfurações nos grânulos de amido, provavelmente causado pela atividade de enzimas amilolíticas.

As temperaturas de secagem e de armazenamento são fatores críticos, pois podem causar a morte celular e facilitar o desenvolvimento de fungos nos grãos (CHANNIAH; MAIER, 2014). Os fungos, quando submetidos a uma condição de estresse, podem produzir micotoxinas como mecanismo de defesa (DUTTON, 2009). As micotoxinas produzidas pelos gêneros fúngicos *Aspergillus*, *Penicillium* e *Fusarium* podem causar efeitos negativos à saúde de pessoas e animais que consomem produtos contaminados, por exemplo, mal-estar, vômito, diarreia, infertilidade e, até mesmo a morte (LEE e RYU, 2017). Grãos de milho que apresentam altas concentrações de micotoxinas devem ser submetidos a processos que visem a separação das frações do milho, com intuito de reduzir os níveis de micotoxinas (CORADI et al. 2015).

2.2. Amido de milho

O amido de milho é composto por 20 a 25% de moléculas de amilose, contendo unidades de glicose conectadas de forma linear por ligações α -(1-4) e, por 75 a 80% de moléculas de amilopectinas com unidades de glicose ligadas de forma linear por ligações α -(1-4) e com ramificações em ligações α -(1-6). Além disso, há genótipos de milho cerosos, com 100% de amilopectina e genótipos com alto teor de amilose, entre 50% a 90% de amilose (HAMAKER, TUNCIL; SHEN, 2019).

O amido é utilizado para modificar a textura de alimentos, atuando como agente espessante, geleificante, adesivo, estabilizador de coloides, retentor de água, entre outras aplicações em alimentos (DENARDIN; SILVA, 2009). A utilização do amido se caracteriza pela formação de um gel consistente, constituindo sopas desidratadas e molhos, que requerem viscosidade do produto à quente. Quando é necessário realizar o armazenamento refrigerado dos produtos é indicado o uso de amido extraído de grãos de milho cerosos. O amido extraído desses genótipos apresenta maior estabilidade em baixas temperaturas, devido a retrogradação lenta da amilopectina. (WEBER et al., 2009; PARKER; RING, 2001).

A gelatinização e a retrogradação são dois comportamentos físicos importantes para a aplicabilidade do amido de milho. A gelatinização é manifestada por alterações irreversíveis em propriedades do amido como: poder de inchamento, solubilidade, cristalinidade relativa, perda de birrefringência e solubilidade (ATWELL et al., 1988). A gelatinização refere-se a ruptura da ordem molecular nos grânulos de amido, conforme são aquecidos na presença de água (WHISTLER; BEMILLER, 1999). Quando os grânulos são aquecidos em água a uma temperatura entre 60 e 70 °C, os grânulos incham irreversivelmente, havendo a perda da birrefringência e da cristalinidade dos grânulos e a lixiviação de componentes, principalmente amilose (ZHONG et al., 2009).

As mudanças que ocorrem no amido gelatinizado, inicialmente de um estado amorfo para um estado mais ordenado ou semicristalino, são chamadas de retrogradação (ELIASSON; GUDMUNDSSON, 2006). A retrogradação é um processo que ocorre quando o amido gelatinizado começa a se associar novamente. Ocorre então a sinerese (saída de água do sistema), resultado de uma forte interação entre as cadeias do amido.

As propriedades e aplicações do amido de milho são dependentes dos métodos de extração. O amido de milho está fortemente associado às proteínas do grão, sendo necessário submeter os grãos de milho ao condicionamento, previamente à extração do amido (HALAL et al., 2019).

Para realizar a extração do amido de milho é necessário interromper ou enfraquecer as ligações entre as proteínas e os grânulos de amido (LI et al., 2015). O método mais utilizado é o processo chamado de moagem por via úmida. Nesse método, o milho passa por uma etapa de hidratação (maceração) em uma solução de ácido sulfuroso (0,2-0,4%, p/v), a 50 °C por 24 h. Nesse caso, a solução de ácido sulfuroso atua como um agente redutor e cliva as ligações dissulfeto das proteínas. Os objetivos da maceração são: hidratação dos grãos de milho, enfraquecendo e quebrando as ligações dissulfeto inter e intramoleculares da matriz proteica e a ativação de proteases endógenas de milho (ECKHOFF; WATSON, 2009). Após a maceração, a separação de fibras e proteínas é realizada por peneiramento e centrifugação.

2.3. Óleo de milho

O óleo de milho apresenta elevado teor de ácidos graxos linoleico e oleico. Entre os ácidos graxos insaturados, o óleo de milho tem em média 30,5% de ácido oleico (C18:1), 52,0% de ácido linoleico (C18:2), que é um ácido graxo essencial e, 1,0% de ácido linolênico (C18:3) (GUNSTONE, 2005; SCRIMGEOUR, 2005; RAMOS et al., 2009). Entre os ácidos graxos saturados, o óleo de milho apresenta basicamente 11,6% de ácido palmítico (C16:0) e 1,8% de ácido esteárico (C18:0). Variações no perfil de ácidos graxos são observadas em diferentes genótipos de milho e/ou quando cultivados em diferentes localidades (WANG; WHITE, 2019).

Além disso, o óleo de milho contém ceras, fosfolipídios, fitoesteróis, tocoferóis e carotenoides. O óleo de milho contém cerca de 0,05% de ceras, especialmente ésteres miricílicos. Essa fração possui ponto de fusão a 80 °C e a baixas temperaturas causam cristalização das ceras, promovendo turbidez no óleo de milho, o que requer sua remoção no processo de refino (POKORNY; SCHMIDT, 2011).

Os tocoferóis apresentam atividade de vitamina E e exercem funções antioxidantes significativas, evitando reações via peroxidação lipídica (WINKLER-MOSER; BREYER, 2011). O óleo de milho é reconhecido como uma importante fonte de tocoferóis, com γ -tocoferol encontrado em maior concentração, seguido de α e δ -tocoferóis (WINKLER-MOSER; BREYER, 2011). Entre essas espécies moleculares, o α -tocoferol se destaca devido à sua alta atividade de vitamina E, mas os outros isômeros exercem propriedades antioxidantes significativas. Em geral, o óleo de milho refinado contém de 0,08% a 0,12% de tocoferóis totais, com valores de 150 mg.kg⁻¹ de α -tocoferol, 10 mg.kg⁻¹ de β -tocoferol, 400-900 mg.kg⁻¹ de γ -tocoferol e 60 mg.kg⁻¹ de δ -tocoferol (GUNSTONE, 2005).

Os carotenoides compreendem um grupo diversificado de compostos, predominantemente lipofílicos, que conferem coloração amarela e vermelha para muitos alimentos. Eles também são compostos bioativos com benefícios comprovados à saúde, além de atuarem como foto protetores celulares nas plantas (KAMAL-ELDIN, 2005). Os carotenoides são divididos em carotenos e xantofilas. A estrutura molecular das xantofilas é semelhante à dos carotenos,

mas eles contêm átomos de oxigênio, enquanto os carotenos são puramente hidrocarbonetos sem oxigênio (DÍAZ-GÓMEZ et al., 2017).

Entre os grãos de milho com diferentes colorações do pericarpo, o milho branco apresenta menor conteúdo de carotenoides ($0,30 \text{ mg} \cdot 100^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) em relação aos grãos de milho com pericarpo amarelo ($6,60 \text{ mg} \cdot 100^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) (DÍAZ-GÓMEZ et al., 2017; TALEON et al., 2017). Há estudos que desenvolveram genótipos de milho com elevado teor de carotenoides, podendo variar de 6 a $9,5 \text{ mg} \cdot 100^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ nesses genótipos (BURT et al., 2010; DÍAZ-GÓMEZ et al., 2017; ZHU et al., 2017).

Os grãos com elevado teor de carotenoides podem ajudar a diminuir a deficiências de vitamina A e podem ser usados para suplementar luteína, zeaxantina e outros nutracêuticos. O uso de milho com alto teor de carotenoide também pode ajudar a pigmentar naturalmente a gema de ovo e a pele de frangos de corte, além de produzir ovos enriquecidos com luteína (LEESON; CASTON, 2004).

No óleo de milho bruto os carotenoides são dos tipos luteína ($123,8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), zeaxantina ($78,3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) e β -caroteno ($36,4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$). No entanto, os níveis de carotenoides no óleo de milho refinado são relativamente baixos devido às perdas no processo de refino, principalmente nos estágios de clarificação e desodorização (MOREAU et al., 2007). Embora os carotenoides tenham função antioxidante, podem atuar como pró-oxidantes quando presentes em altas concentrações em óleos vegetais (POKORNY; SCHMIDT, 2011).

Durante as operações de moagem do milho por via úmida ou por via seca, o gérmen é separado do restante do grão de milho. Devido ao elevado teor de óleo do gérmen isolado (25 a 35%) este é utilizado para a extração do óleo. O óleo de milho pode ser extraído mecanicamente, quimicamente (com solventes apolares) ou usando uma combinação dos dois métodos.

A extração com solvente é o processo de maior uso industrial, pois permite a extração efetiva de praticamente todo o óleo, deixando menos de 1% de óleo residual. O processo é eficiente em termos de consumo de energia, com um gasto energético aproximado de 20 a 25 kWh por tonelada de material processado. O solvente usado para extrair óleos em escala industrial é o hexano, uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos com um ponto de ebulição de 70°C . O processo utiliza extratores contínuos por percolação, com base no princípio de

circulação de solvente em contracorrente (BARRERA-ARELLANO, BADAN-RIBEIRO; SERNA-SALDIVAR, 2019).

3. Capítulo 1 – Efeitos da temperatura de secagem e do genótipo sobre a morfologia e sobre as propriedades tecnológicas, térmicas e de pasta de amido isolado de milho

3.1. Introdução

O amido é um polissacarídeo de armazenamento para plantas e constitui-se de amilose e amilopectina. O amido é utilizado para diversas aplicações na indústria alimentícia, melhorando as propriedades dos alimentos, podendo ser aplicado como agente espessante e xarope. Também é utilizado em outras indústrias, como: farmacêutica, de papel e têxtil. Além disso, o amido é uma fonte para a produção de biocombustível por fermentação (LEHMANN; ROBIN, 2007; CHOI et al., 2018). Dentre as diversas matrizes para extração do amido, os grãos de milho se destacam, sendo fonte de cerca de 85% do amido produzido no mundo (ECKHOFF, 2004).

Os grânulos de amido de milho estão intimamente associados às proteínas, principalmente no endosperma do grão. Essa associação dificulta a extração do amido de milho e requer uma sequência de operações físico-químicas para separação do amido e proteína (HALAL et al., 2019). Normalmente, antes de realizar a aplicação industrial do amido de milho, os grãos são submetidos a etapas de pós-colheita como: limpeza, secagem e armazenamento. A secagem está entre as principais etapas responsáveis pela conservação dos grãos, e a temperatura de secagem influencia diretamente na sua qualidade.

O aumento da temperatura de secagem de grãos de milho de 54 para 130 °C modifica a estrutura dos grânulos de amido, conferindo uma rigidez ao grânulo e reduzindo a capacidade de intumescimento e solubilidade em água durante a gelatinização, que interferem diretamente nas propriedades de pasta e térmicas do amido de milho (MALUMBA et al., 2009a). Esse aumento na temperatura de secagem reduz a solubilidade das proteínas do milho, consequentemente

aumentando a complexação de proteína-amido, o que reduz o rendimento de extração do amido (MALUMBA et al., 2009b).

Altay e Gunasekaran (2006) estudaram os efeitos da temperatura de secagem (20 e 100 °C) de grãos de milho sobre as características de gelatinização do amido isolado e relataram que o aumento da temperatura de secagem aumentou a temperatura necessária para gelatinizar os grânulos de amido. O aumento da temperatura de secagem de 45 para 85 °C aumenta a retrogradação do amido extraído de grãos de sorgo (CRUZ et al., 2015). O aumento da temperatura de secagem de arroz vermelho de 40 para 100 °C resulta no aumento do teor residual de proteínas no amido isolado e reduz a cristalinidade relativa do amido (RAMOS et al., 2019).

Malumba et al. (2014) relataram uma gelatinização parcial dos grânulos de amido durante a secagem dos grãos de milho a 130 °C, que resultou na redução do rendimento de extração do amido, da pureza do amido e da entalpia de gelatinização, em relação a secagem a 54 °C. Na literatura são encontrados somente estudos com secagem de milho com endosperma vítreo (duro), no entanto existem genótipos de grãos de milho com endosperma farináceo (macio), que segundo Haros, Tolaba e Suárez (2003) possuem comportamento de secagem diferente, com maior facilidade de gelatinização o amido.

Sendo assim, objetivou-se avaliar efeitos da temperatura de secagem e do genótipo sobre a morfologia e sobre as propriedades tecnológicas, térmicas e de pasta do amido isolado de milho.

3.2. Material e métodos

3.2.1. Delineamento experimental

Na Tabela 1 está apresentado o delineamento experimental do estudo dos efeitos da temperatura de secagem e do genótipo na morfologia, propriedades tecnológicas, térmicas e de pasta do amido isolado de milho.

Tabela 1. Delineamento experimental

Variáveis independentes		Variáveis dependentes
Temperatura de secagem (°C)	Genótipo	
30	Amarelo farináceo	Rendimento de extração
50	Branco farináceo	Teor de amilose aparente
70	Rajado semiduro	Residual proteico e lipídico
90		Perfil colorimétrico
		Morfologia
		Poder de inchamento
		Solubilidade
		Propriedades de pasta
		Dureza do gel
		Propriedades térmicas
		Cristalinidade relativa

3.2.2. Material e condições de secagem

Foram utilizados genótipos de milho amarelo farináceo (CMST 029), branco farináceo (BRS 015FB) e rajado semiduro (CMST 012), colhidos na Embrapa Clima Temperado, em Pelotas, Rio Grande do Sul, Brasil, na safra 2017/2018. Os genótipos com pericarpo amarelo e branco possuem o endosperma completamente farináceo e o genótipo com pericarpo rajado possui parte do endosperma vítreo e parte farináceo (semiduro) (Figura 1). Imediatamente após a colheita os grãos foram acondicionados em sacos plásticos e transportados ao Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (LABGRÃOS) da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), onde foram realizados os experimentos de secagem. As amostras foram peneiradas, limpas e a umidade inicial dos grãos foi determinada em estufa por 3 h a 140 °C (ASAE, 2000).

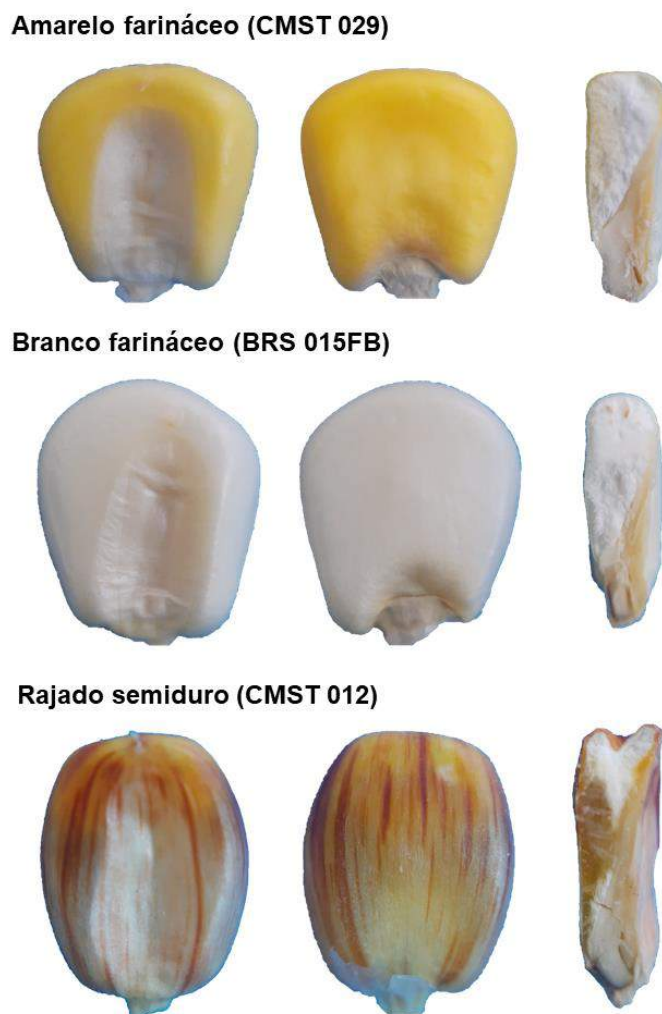


Figura 1. Genótipos amarelo farináceo, branco farináceo e rajado semiduro.

Os grãos de milho (5 kg) foram secos em diferentes temperaturas (30, 50, 70 e 90 °C) com vazão do ar de 0,5 m.s⁻¹ em secador experimental de leito fixo até atingirem umidade próxima a 13%. Em todas secagens realizadas o grau de umidade foi monitorado pela diferença de massa, seguindo a Equação 1, onde mf é a peso final da amostra (g), mi o peso inicial da amostra (g), Ui a umidade inicial (g.g⁻¹) e Uf a umidade final (g.g⁻¹) (Pohndorf et al., 2019).

$$mf = mi \times \left(\frac{100 - U_i}{100 - U_f} \right) \quad (1)$$

A umidade inicial do milho amarelo farináceo foi de 29,7%, os tempos de secagem foram 720, 300, 135 e 90 min e as temperaturas máximas atingidas pela massa de grãos foram 35, 52, 72 e 91 °C, referente as secagens a 30, 50, 70 e 90 °C, respectivamente. A umidade inicial do milho branco farináceo foi de 24,8%, os tempos de secagem foram 570, 190, 100 e 60 min e as temperaturas máximas atingidas pela massa de grãos foram 30, 50, 70 e 90 °C, referente as

secagens a 30, 50, 70 e 90 °C, respectivamente. A umidade inicial do milho rajado semiduro foi de 30,1%, os tempos de secagem foram 960, 360, 185 e 100 min e as temperaturas máximas atingidas pela massa de grãos foram 30, 53, 70 e 90 °C, referente as secagens a 30, 50, 70 e 90 °C, respectivamente.

Após a secagem, os grãos foram colocados em uma caixa isolada termicamente para que a temperatura da massa de grão reduzisse gradualmente. Posteriormente, os grãos foram acondicionados em embalagens plásticas sob refrigeração (16 °C) até a extração do amido.

3.2.3. Extração do amido

A extração do amido de milho foi realizada de acordo com Sandhu et al. (2005), com algumas modificações. Os grãos de milho (200 g) foram adicionados em 500 mL de uma solução de 0,1% bissulfito de sódio, e foram submetidos a 50 ± 2 °C durante 20 h. Após esse tempo, a solução foi drenada e os grãos foram submetidos a uma moagem úmida, com 2 L de água destilada. Os grãos moídos foram filtrados em peneiras de 100 e de 270 mesh, respectivamente. O material filtrado (amido-proteína) foi mantido em repouso por 4 h a 25 °C e o sobrenadante foi removido. Em seguida, o sedimento foi suspenso com água destilada e centrifugado a 2800 rpm por 20 min para separar as frações de amido e proteína. A camada superior (proteína) foi removida e a camada inferior (amido) foi suspendida e centrifugada outras 3 vezes. O amido isolado foi seco em estufa a 40 °C por 12 h e moído em moinho laboratorial (Perten 3100, Perten Instruments, Huddinge, Sweden) e o tamanho das partículas foi uniformizado em 60 mesh. O rendimento de extração (%) foi calculado pela razão entre a massa de amido seco (g) pela massa inicial de grãos (g).

3.2.4. Teor de amilose aparente

O teor de amilose aparente (%) foi determinado pela reação colorimétrica com iodo de acordo com McGrane et al. (1998).

3.2.5. Teor residual de proteínas e lipídeos

O teor de nitrogênio foi determinado pelo método AACC 46-13 (AACC 1995), e o teor de proteína (%) foi obtido pelo fator de conversão de nitrogênio em proteína de 6,25. O conteúdo lipídico (%) foi determinado de acordo com o método AACC 30-20 (AACC 1995).

3.2.6. Perfil colorimétrico do amido

O perfil colorimétrico do amido de diferentes genótipos de milho foi determinado usando um colorímetro (Minolta, CR-310, Osaka, Japão). Os parâmetros obtidos foram luminosidade (L^*) (100 = branco e 0 = preto), a^* (positivo = vermelho e negativo = verde) e b^* (positivo = amarelo e negativo = azul).

3.2.7. Morfologia dos grânulos de amido

O amido de milho foi revestido com ouro (20 nm) usando um aplicador de pulverização (Denton Vacuum, Inc., Moorestown, NJ, EUA). A morfologia do amido foi examinada usando um microscópio eletrônico de varredura (Jeol JSM6610LV, Nova Jersey, EUA) a uma voltagem de aceleração de 15 kV. As imagens foram capturadas com ampliações de 3000 vezes.

3.2.8. Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos de milho foram determinados de acordo com Leach et al. (1959), com algumas modificações. Os amidos de milho (1 g) foram misturados com 50 mL de água destilada e aquecidos a 90 °C por 30 min. Os amidos gelatinizados foram então resfriados a 25 °C e centrifugados a 4.000 rpm por 20 min. Os sobrenadantes foram removidos e secos a 105 °C por 24 h. O poder de inchamento (g.g^{-1}) foi calculado pela razão entre o peso do sedimento úmido e o peso inicial da amostra seca. A solubilidade (%) foi calculada pela razão entre o peso sólido seco (dos sobrenadantes) e o peso inicial da amostra seca.

3.2.9. Propriedades de pasta e dureza do gel

As propriedades de pasta dos amidos de milho (3 g, em base de 14% de umidade) foram determinadas com um *Rapid Visco Analyzer* - RVA (RVA-4; Newport Scientific, Warriewood, Austrália), utilizando o perfil *RVA Standard Analysis 1*. A amostra foi mantida a 50 °C por 1 min, aquecido a 95 °C em 3,5 min e mantido a 95 °C por 2,5 min. A amostra foi então resfriada a 50 °C em 4 min e mantida a 50 °C por 2 min. A velocidade de rotação foi mantida a 960 rpm por 10 s e depois mantida a 160 rpm durante o processo. Os parâmetros determinados foram: temperatura de pasta (°C), pico de viscosidade (RVU), quebra de viscosidade (RVU), viscosidade final (RVU) e retrogradação (RVU).

A dureza (g) do amido de milho foi obtida utilizando-se um analisador de textura (TA.XTplus, Stable Micro Systems), segundo Yoenyongbuddhagal e Noohorm (2002), com algumas modificações. A mistura gelatinizada após a análise de RVA, foi selada com parafilme e permaneceu a 25 °C por 24 h, permitindo a formação de um gel sólido. Os géis foram perfurados a 1 mm.s⁻¹ a uma distância de 10 mm usando uma sonda cilíndrica de aço inoxidável (P/20; diâmetro de 20 mm).

3.2.10. Propriedades térmicas

As propriedades térmicas dos amidos de milho foram obtidas por *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) (TA - 60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão). As amostras de amido (2,5 mg) foram pesadas diretamente em cadinhos de alumínio (Mettler-Toledo, ME-27331, Greifensee, Suíça) e água destilada foi adicionada para obter uma suspensão aquosa contendo 75% de água. O cadinho foi hermeticamente selado e deixado equilibrar por 24 h antes da análise. Um cadinho vazio foi usado como referência. As amostras foram então aquecidas de 30 a 120 °C a uma taxa de 10 °C.min⁻¹. A temperatura inicial de gelatinização (To), temperatura de pico (Tp), temperatura de conclusão (Tc) e entalpia de gelatinização (ΔH) foi medida. O intervalo de temperatura de gelatinização (ΔT) foi calculado por subtração entre Tc e To.

3.2.11. Cristalinidade relativa

A cristalinidade dos amidos de milho foi determinada com um difratômetro de raio-X (XRD-6000, Shimadzu, Brasil). A região de varredura da difração variou de 5 a 30° com voltagem alvo de 40 kV, corrente de 40 mA e velocidade de varredura de 1°.min⁻¹. A cristalinidade relativa (RC) do amido foi calculada de acordo com Rabek (1980) usando a Equação 2, onde Ac é a área cristalina e Aa é a área amorfa nos difratogramas de raio-X.

$$RC (\%) = \frac{Ac}{Ac+Aa} \times 100 \quad (2)$$

3.2.12. Análise estatística

As determinações analíticas foram realizadas em triplicata, exceto as propriedades térmicas e a cristalinidade relativa, que foram realizadas apenas uma determinação. Os resultados das três determinações analíticas foram submetidos a análise de variância (ANOVA) com 95% de confiabilidade. Quando as variáveis independentes (temperatura de secagem e genótipo) apresentaram efeitos significativos foi realizado o desmembramento em efeitos simples. Quando foi observado efeito significativo da temperatura de secagem (variável quantitativa) os resultados foram submetidos a uma regressão linear, com ajuste do polinômio de maior grau significativo (n-1). Os efeitos simples para a variável qualitativa (genótipo) foram observados por teste de Tukey com 95% de confiabilidade.

3.3. Resultados e discussões

3.3.1. Rendimento de extração do amido

Os resultados de rendimento de extração do amido de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes temperaturas de secagem estão apresentados na Figura 2, na Tabela 2 e no Apêndice A. A análise de variância mostrou efeitos significativos ($P < 0,05$) do genótipo, da temperatura de secagem e da interação entre essas duas variáveis (genótipo x temperatura) no

rendimento de extração do amido (Apêndice A). As equações das regressões lineares estão apresentadas no Apêndice B. Foi observada uma tendência de redução do rendimento de extração de acordo com o aumento da temperatura de secagem (Figura 2). Os maiores rendimentos de extração foram observados no milho farináceo branco, seguido do amarelo farináceo e do rajado semiduro, independente da temperatura de secagem (Tabela 2).

Esses resultados estão de acordo com Malumba et al. (2009a), que estudaram os efeitos da secagem (54 a 130 °C) em grãos de milho semiduro (variedade Baltimore) sobre as propriedades do amido isolado. O aumento da temperatura de secagem de 54 para 130 °C reduziu 28,47% o rendimento de extração do amido de milho (MALUMBA et al., 2009a). Ramos et al. (2019) relataram uma redução de 10,16% no rendimento de extração de amido de arroz vermelho com o aumento da temperatura de secagem de 40 para 100 °C. Essa redução no rendimento de extração está relacionada com a maior complexação amido-proteína. Isso também justifica o menor rendimento de extração de amido do milho rajado semiduro, em relação ao amarelo farináceo e branco farináceo. O milho amarelo farináceo e branco farináceo apresentam um endosperma macio, com menor interação amido-proteína em relação ao milho rajado semiduro.

Os rendimentos de extração apresentados nesse estudo são inferiores aos obtidos por Haros, Tolaba e Suárez (2003) e Malumba et al. (2009a), resultado do procedimento de purificação mais drástico aplicado durante a extração.

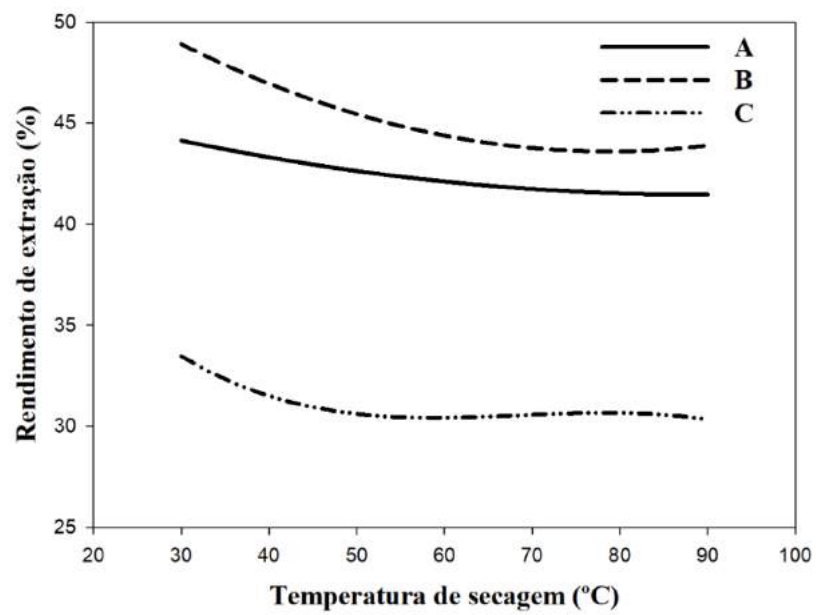


Figura 2. Rendimento de extração de amido de diferentes genótipos de milho em função da temperatura de secagem. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e rajado semiduro (C)

Tabela 2. Rendimento de extração, valor a^* , valor b^* , teor de proteínas, poder de inchamento e solubilidade de amido isolado de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes temperaturas de secagem. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e rajado semiduro (C)

Genótipo**	Rendimento de extração (%)	a^*	b^*	Proteína (%)	Poder de inchamento (g.g ⁻¹)	Solubilidade (%)
<i>Temperatura de secagem – 30 °C</i>						
A	44,06 ± 0,09 ^b	-2,65 ± 0,09 ^c	3,72 ± 0,13 ^a	0,25 ± 0,00 ^c	12,66 ± 0,16 ^a	4,92 ± 0,29 ^a
B	48,98 ± 0,69 ^a	-1,09 ± 0,03 ^a	-0,49 ± 0,09 ^c	0,51 ± 0,04 ^b	12,14 ± 0,17 ^a	4,96 ± 0,30 ^a
C	33,45 ± 0,42 ^c	-1,97 ± 0,16 ^b	2,85 ± 0,38 ^b	0,68 ± 0,03 ^a	12,73 ± 0,09 ^a	5,89 ± 0,38 ^a
<i>Temperatura de secagem – 50 °C</i>						
A	42,86 ± 0,52 ^b	-2,83 ± 0,04 ^c	4,03 ± 0,11 ^a	0,19 ± 0,00 ^b	12,81 ± 0,13 ^a	5,14 ± 0,64 ^a
B	45,23 ± 0,33 ^a	-1,02 ± 0,07 ^a	-0,87 ± 0,20 ^c	0,27 ± 0,00 ^b	12,10 ± 0,12 ^a	4,49 ± 0,16 ^a
C	30,60 ± 0,14 ^c	-2,02 ± 0,07 ^b	2,79 ± 0,50 ^b	0,54 ± 0,05 ^a	12,45 ± 0,42 ^a	5,98 ± 0,27 ^a
<i>Temperatura de secagem – 70 °C</i>						
A	41,51 ± 0,05 ^b	-2,94 ± 0,16 ^c	4,35 ± 0,46 ^a	0,21 ± 0,02 ^b	12,12 ± 0,63 ^a	4,55 ± 0,40 ^b
B	43,98 ± 0,04 ^a	-1,02 ± 0,04 ^a	-0,42 ± 0,05 ^c	0,74 ± 0,02 ^a	12,04 ± 0,33 ^a	4,43 ± 0,01 ^b
C	30,56 ± 0,58 ^c	-2,18 ± 0,09 ^b	3,62 ± 0,38 ^b	0,62 ± 0,07 ^a	11,40 ± 0,55 ^a	5,78 ± 0,30 ^a
<i>Temperatura de secagem – 90 °C</i>						
A	41,53 ± 0,11 ^b	-3,17 ± 0,05 ^c	5,39 ± 0,20 ^a	0,28 ± 0,00 ^c	11,56 ± 0,09 ^a	5,17 ± 0,36 ^a
B	43,81 ± 0,42 ^a	-1,07 ± 0,06 ^a	-0,64 ± 0,18 ^c	0,43 ± 0,01 ^b	11,52 ± 0,04 ^a	4,39 ± 0,28 ^a
C	30,32 ± 0,07 ^c	-2,38 ± 0,05 ^b	4,04 ± 0,16 ^b	0,57 ± 0,01 ^a	10,79 ± 0,13 ^b	4,87 ± 0,03 ^a

**Médias ± desvio padrão seguidos de letras minúsculas diferentes na coluna diferem pelo teste de Tukey entre os genótipos em cada temperatura de secagem.

3.3.2. Teor de amilose e teor residual de proteínas e lipídeos

Os resultados do teor de amilose e lipídeos de amido isolado de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes temperaturas de secagem estão apresentados no Apêndice A e os resultados do teor de proteína residual estão apresentados na Figura 3, na Tabela 2 e no Apêndice A. Não foram observados efeitos ($P \geq 0,05$) do genótipo e da temperatura de secagem no teor de amilose do amido e no teor residual de lipídeos no amido isolado (Apêndice A). Os teores de amilose variaram de 22,64% (rajado semiduro – 90 °C) a 24,89% (amarelo farináceo – 70 °C) (resultados não apresentados) e os teores de lipídeos variaram de 0,55% (amarelo farináceo – 30 °C) a 0,57% (branco farináceo – 90 °C) (resultados não apresentados).

A análise de variância mostrou efeitos significativos ($P < 0,05$) do genótipo, da temperatura de secagem e da interação entre essas duas variáveis (genótipo x temperatura) no teor residual de proteínas do amido isolado (Apêndice A). As equações das regressões lineares estão apresentadas no Apêndice C.

Foi observada uma tendência de aumento do teor residual de proteína no amido do milho amarelo farináceo e branco farináceo de acordo com o aumento da temperatura de secagem (Figura 3).

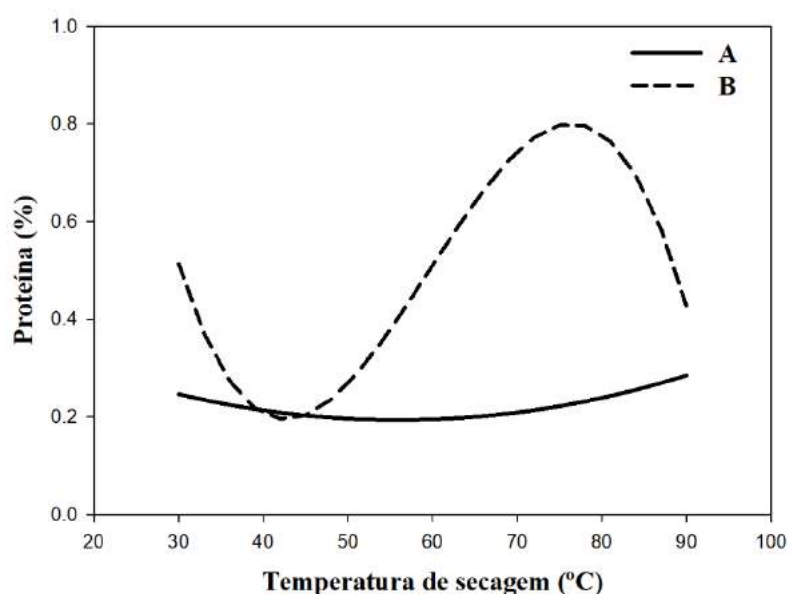


Figura 3. Teor residual de proteína de diferentes genótipos de milho em função da temperatura de secagem. Amarelo farináceo (A) e branco farináceo (B)

A 30 e 90 °C foi observado maior teor de proteína no amido do milho rajado semiduro (0,68 e 0,57%, respectivamente), seguido do branco farináceo (0,51 e 0,43%, respectivamente) e amarelo farináceo (0,25 e 0,28%, respectivamente). A 50 °C foi observado o maior teor de proteína no amido do milho rajado semiduro (0,54%) e entre o milho branco farináceo (0,27%) e amarelo farináceo (0,19%) não foi observado diferença. O maior teor de proteína residual está associado a estrutura do endosperma do milho rajado semiduro, que dificulta a separação amido-proteína por possuir uma ligação amido-proteína mais forte, que pode ser observado pelo menor rendimento de extração de amido desse genótipo (Tabela 2). A 70 °C não foi observado diferença entre o teor de proteína no amido isolado do milho branco farináceo (0,74%) e rajado semiduro (0,62%) e o teor residual de proteína foi menor no amido do amarelo farináceo (0,21%) (Tabela 2).

Malumba et al. (2009a) relataram que o aumento da temperatura de secagem de 54 °C para 130 °C reduziu a pureza do amido de milho de 98,3 para 95,4%, respectivamente. Esses autores também relataram não haver diferença no teor residual de lipídeos e no teor de amilose em função da temperatura de secagem. Já o teor de proteínas aumentou de acordo com o aumento da temperatura de secagem de 54 a 130 °C, de 0,69 para 1,27%, respectivamente.

A temperatura de secagem próxima a 100 °C reduz o rendimento da extração do amido promovendo maior interação amido-proteína, que dificulta extração do amido e aumenta do teor de proteína residual (RAMOS et al., 2019).

3.3.3. Perfil colorimétrico do amido

Os resultados do perfil colorimétrico (a^* , b^* e L^*) do amido isolado de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes temperaturas de secagem estão apresentados na Figura 4, na Tabela 2 e no Apêndice A. A análise de variância mostrou efeitos significativos ($P < 0.05$) do genótipo, da temperatura de secagem e da interação entre essas variáveis nos valores de a^* e b^* (Apêndice A). As equações das regressões lineares estão apresentadas no Apêndice C. Não foram observados efeitos ($P \geq 0.05$) do genótipo e da temperatura de secagem na luminosidade (L^*) do amido (Apêndice A). Os

valores de L^* variaram de 91.48 (rajado semiduro – 50 °C) a 94.32 (branco farináceo – 70 °C) (resultados não apresentados).

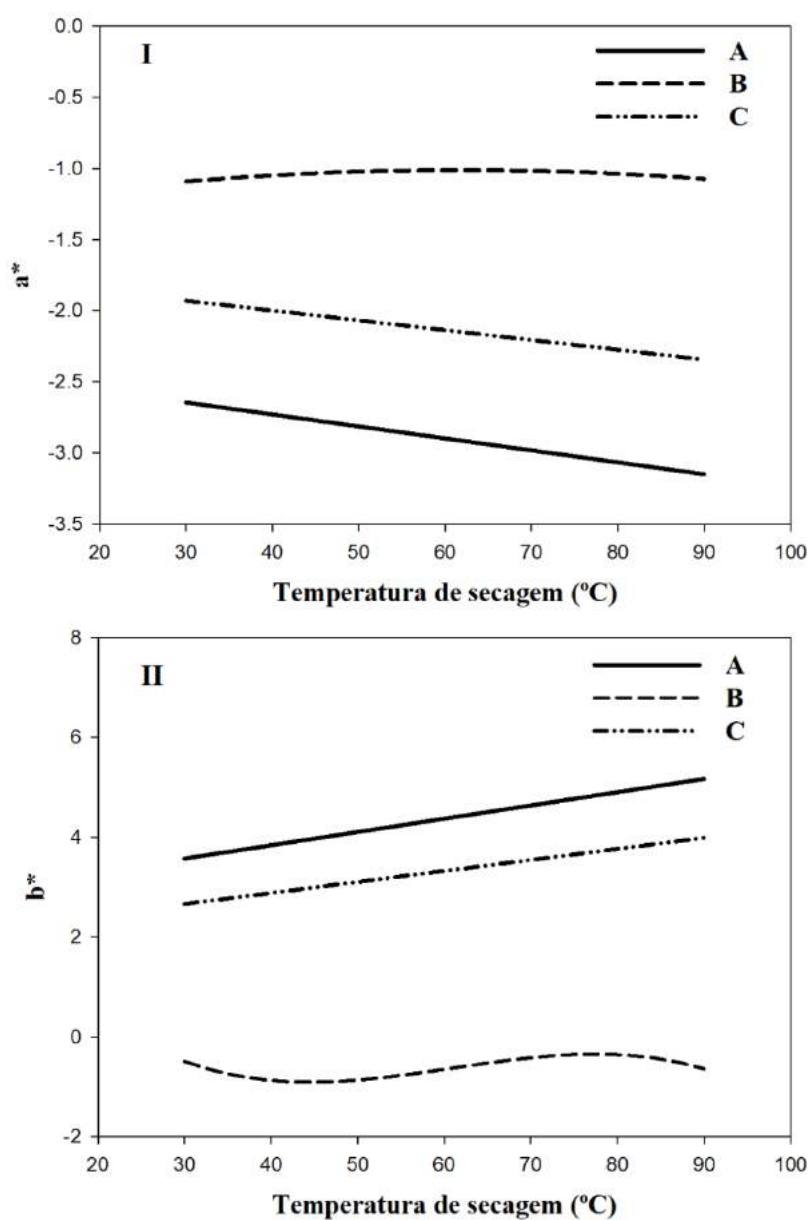


Figura 4. Valor a^* (I) e valor b^* (II) do perfil colorimétrico de amido isolado de diferentes genótipos de milho em função da temperatura de secagem. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e rajado semiduro (C)

Foi observada uma tendência de redução no valor a^* do amido de acordo com o aumento da temperatura de secagem, independente do genótipo (Figura 4). O valor de a^* foi maior no amido do milho branco farináceo, seguido do rajado

semiduro e do amarelo farináceo, respectivamente, independente da temperatura de secagem (Tabela 2).

Foi observada uma tendência de aumento do valor b^* de acordo com o aumento da temperatura de secagem (Figura 4). O valor de b^* foi maior no amido do milho amarelo farináceo, seguido do rajado semiduro e do branco farináceo, respectivamente, independente da temperatura de secagem (Tabela 2).

Ramos et al. (2019) relataram um aumento de 25% no valor b^* de amido de arroz vermelho com o aumento da temperatura de secagem de 40 para 100 °C. Os maiores valores b^* observados no amido extraídos dos genótipos amarelo farináceo e rajado semiduro pode ser em função da maior quantidade de carotenoides em grãos com essa coloração, em relação aos grãos de milho com pericarpo branco (LA PARRA et al., 2007; HU; XU, 2011).

3.3.4. Morfologia dos grânulos de amido

Os resultados da morfologia dos grânulos de amido de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes temperaturas de secagem são apresentados na Figura 5.

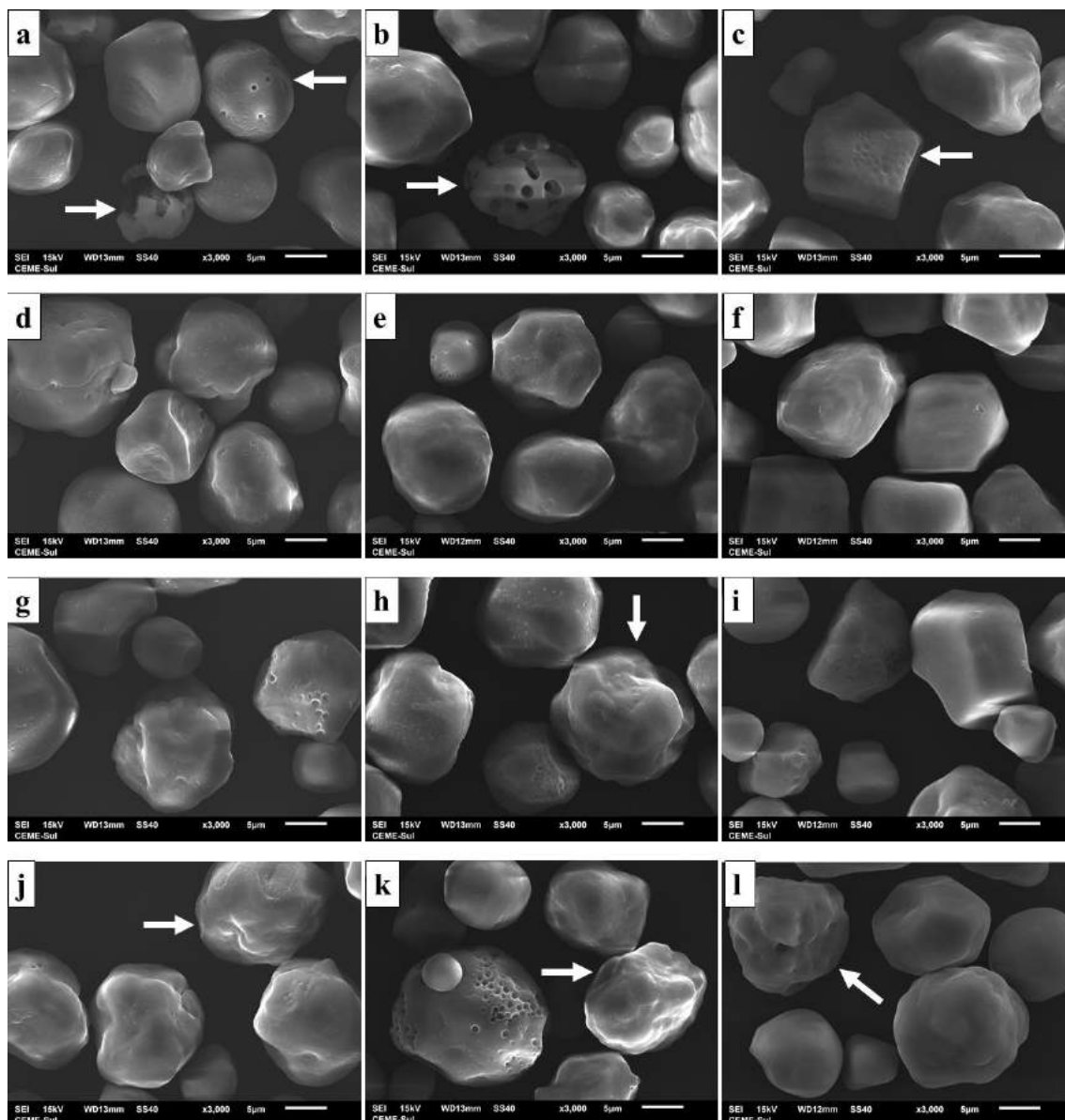


Figura 5. Morfologia dos grânulos de amido isolados de diferentes genótipos de milho em função da temperatura de secagem. Amarelo farináceo – 30 °C (a), branco farináceo – 30 °C (b), rajado semiduro – 30 °C (c), Amarelo farináceo – 50 °C (d), branco farináceo – 50 °C (e), rajado semiduro – 50 °C (f), Amarelo farináceo – 70 °C (g), branco farináceo – 70 °C (h), rajado semiduro – 70 °C (i), Amarelo farináceo – 90 °C (j), branco farináceo – 90 °C (k), rajado semiduro – 90 °C (l)

Foi observada uma deformação dos grânulos de amido de acordo com o aumento da temperatura de secagem. Quanto submetidos a temperatura de secagem de 30 °C, os genótipos amarelo farináceo (Figura 5a) e branco farináceo (Figura 5b) apresentaram perfurações nos grânulos de amido,

provavelmente devido a atuação de enzimas amilolíticas (indicado pelas setas). Provavelmente, pelos genótipos farináceos apresentaram menor compactação proteína-amido são menos resistentes a ação enzimática. A 30 e 50 °C foi observado que os grânulos de amido dos genótipos amarelo farináceo (Figura 5a e Figura 5d, respectivamente) e branco farináceo (Figura 5b e Figura 5e, respectivamente) tendem a um formato esférico, enquanto os grânulos do rajado semiduro apresenta um formato poliédrico bem definido (Figura 5c e Figura 5f, respectivamente), provavelmente pela forte interação proteína-amido. A 90 °C os três genótipos apresentaram deformações dos grânulos de amido (indicado pelas setas), provavelmente devido a elevada temperatura de secagem (Figura 5j, 5k e 5l).

Fu et al. (2012) avaliaram os efeitos da gelatinização parcial de amido de milho sobre a estrutura dos grânulos. Esses autores relataram uma deformação dos grânulos de amido em função da gelatinização parcial dos grânulos com temperatura entre 64 a 72 °C e secagem por pulverização a 200 °C. Conforme o aumento da temperatura de gelatinização foram maiores as deformações nos grânulos de amido em relação ao amido nativo (FU et al., 2012).

3.3.5. Poder de inchamento e solubilidade

Os resultados do poder de inchamento e solubilidade do amido isolado de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes temperaturas de secagem estão apresentados na Figura 6, na Tabela 2 e no Apêndice A. A análise de variância mostrou efeitos significativos ($P < 0,05$) do genótipo no poder de inchamento dos grânulos de amido, porém não foi observado efeito ($P \geq 0,05$) isolado da temperatura de secagem (Apêndice A). Na solubilidade do amido foram observados efeitos ($P < 0,05$) do genótipo, da temperatura de secagem e da interação (genótipo x temperatura). A equação da regressão linear está apresentada no Apêndice C.

Foi observada uma tendência de redução da solubilidade do amido de milho rajado semiduro de acordo com o aumento da temperatura de secagem (Figura 6). Essa redução pode ser relacionada a uma restrição ao intumescimento originada aos grânulos de amido pela alta temperatura de

secagem (MALUMBA et al., 2009a). A temperatura de secagem não afetou a solubilidade do amido do milho amarelo farináceo e do branco farináceo.

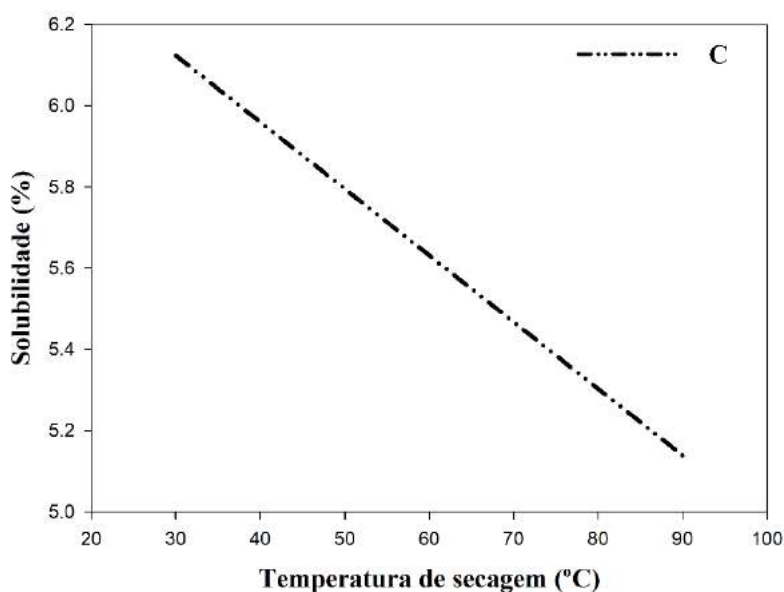


Figura 6. Solubilidade de amido isolado do genótipo de milho rajado semiduro (C) em função da temperatura de secagem

Não foi observada diferença na solubilidade do amido entre os genótipos nas temperaturas de secagem de 30, 50 e 90 °C. A 70 °C, a maior solubilidade foi observada no amido do milho rajado semiduro (5,78%) e não houve diferença entre o milho amarelo farináceo (4,55%) e branco farináceo (4,43%) (Tabela 2). A maior solubilidade é resultado da lixiviação de amilose do grânulo de amido e da difusão durante o inchamento. Provavelmente a 70 °C o amido do milho rajado possui uma estrutura menos rígida dos grânulos de amido, que permite a lixiviação da amilose durante o aquecimento (PARAGINSKI et al., 2014a).

Somente na temperatura de 90 °C foi observado menor poder de inchamento no amido de milho rajado semiduro (10,79 g.g⁻¹), quando comparado aos demais genótipos. Esse comportamento pode ser oriundo do maior residual de proteína observado nesse genótipo, que restringe a capacidade de inchamento dos grânulos de amido durante a gelatinização (DEBET; GIDLEY, 2006). Não houve diferença entre o milho amarelo farináceo (11,56 g.g⁻¹) e o branco farináceo (11,52 g.g⁻¹) (Tabela 2).

3.2.6. Propriedades de pasta e dureza do gel

Os resultados das propriedades de pasta e dureza do gel do amido isolado de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes temperaturas de secagem estão apresentados na Figura 7, na Tabela 3 e no Apêndice B. A análise da variância apresentou efeitos significativos ($P < 0,05$) da temperatura de secagem e da interação entre genótipo e temperatura de secagem na temperatura de pasta. Foi observado efeito do genótipo, da temperatura de secagem e da interação entre as variáveis (genótipo x temperatura) no pico de viscosidade, na quebra de viscosidade, na viscosidade final, na retrogradação e na dureza do gel (Apêndice B). As equações das regressões lineares estão apresentadas no Apêndice C.

A temperatura de pasta é a temperatura em que a viscosidade do amido começa a aumentar na análise de RVA (SANDHU; SINGH, 2007). Foi observado uma tendência de aumento da temperatura de pasta de acordo com o aumento da temperatura de secagem independentemente do genótipo (Figura 7I). Elevadas temperaturas de secagem dos grãos de milho aumentam a estabilidade térmica do amido, devido a modificações na fase amorfa e cristalina dos grânulos (JACOBS; DELCOUR, 1998). No milho rajado semiduro, a redução do poder de inchamento do amido colabora para o aumento da temperatura de pasta (MALUMBA et al., 2009a). Nos milhos amarelo farináceo e branco farináceo o aumento do teor de residual de proteína de acordo com o aumento da temperatura de secagem colabora para o aumento da temperatura de pasta. O aumento da temperatura de pasta é resultado do fortalecimento das interações moleculares e da reticulação do amido, aumentando a energia necessária para o rompimento dessas interações (ZAVAREZE; DIAS, 2011). Não foi observado diferenças da temperatura de pasta do amido entre os genótipos estudados.

Foi observada uma tendência de redução do pico de viscosidade do amido dos milhos amarelo farináceo e rajado semiduro de acordo com o aumento da temperatura de secagem (Figura 7II). Não foi observado efeito da temperatura de secagem no pico de viscosidade do amido do milho branco farináceo. A 30 °C não foram observadas diferenças no pico de viscosidade entre os genótipos. A 90 °C, o maior pico de viscosidade foi observado no amido do milho branco

farináceo (255,33 RVU), seguido do milho amarelo farináceo (233,67 RVU) e rajado semiduro (226,25 RVU) (Tabela 3).

Foi observada uma tendência de redução da quebra de viscosidade de acordo com o aumento da temperatura de secagem (Figura 7III). A 30 °C, a quebra de viscosidade diferiu apenas entre o genótipo amarelo farináceo (96,42 RVU) e branco farináceo (73,13 RVU). A 50 e 70 °C não foram observadas diferenças da quebra de viscosidade entre os genótipos amarelo farináceo e rajado semiduro e a quebra de viscosidade foi menor no milho branco farináceo. A 90 °C a maior quebra de viscosidade foi observada no milho branco farináceo (69,67 RVU), seguido do milho amarelo farináceo (43,75 RVU) e rajado semiduro (35,13 RVU) (Tabela 3).

Malumba et al. (2009a) relataram uma redução do pico de viscosidade e viscosidade de quebra de acordo com o aumento da temperatura de secagem de grãos de milho (de 60 para 130 °C). A alta temperatura de secagem reduziu a capacidade de dilatação dos grânulos de amido, observada pela redução do pico de viscosidade, e reduziu a suscetibilidade à quebra durante o aquecimento dos grânulos (SING et al., 2003; MALUMBA et al., 2009a). Esse efeito foi maior nos genótipos amarelo farináceo e rajado semiduro. O amido extraído do genótipo branco farináceo apresentou maior resistência durante o inchamento dos grânulos antes do colapso físico, pois não foi afetado pelo aumento da temperatura de secagem e a 90 °C apresentou a maior quebra de viscosidade entre os genótipos (Tabela 3).

Foi observado uma tendência de aumento da viscosidade final de acordo com o aumento da temperatura de secagem (Figura 7IV). A 30 e 90 °C não foram observadas diferenças da quebra de viscosidade entre os genótipos branco farináceo e rajado semiduro e a viscosidade final foi maior no milho amarelo farináceo (Tabela 3).

Foi observado uma tendência de aumento da retrogradação do amido dos milhos amarelo farináceo e branco farináceo de acordo com o aumento da temperatura de secagem (Figura 7V). A retrogradação do amido do milho rajado semiduro não foi afetada pela temperatura de secagem. A 30 e 50 °C não foram observadas diferenças na retrogradação do amido entre os genótipos branco farináceo e rajado semiduro e a retrogradação foi menor no amido do milho amarelo farináceo. A 70 °C a retrogradação foi maior no milho rajado semiduro

(113,88 RVU) e entre o amarelo farináceo (102,75 RVU) e branco farináceo (107,34 RVU) não diferiu. A 90 °C a retrogradação diferiu apenas entre os genótipos branco farináceo (115,75 RVU) e rajado semiduro (100,17 RVU) (Tabela 3).

Os resultados de viscosidade final e retrogradação estão de acordo com Malumba et al. (2009a) e Cruz et al. (2015) que estudaram a secagem de grãos de milho (54 a 130 °C) e secagem de grãos de sorgo (45 a 85 °C), respectivamente. A maior viscosidade final reflete em uma maior tendência à retrogradação após o resfriamento, devido a recristalização das moléculas de amilose lixiviadas (FALADE; CHRISTOPHER, 2015).

Foi observada uma tendência de aumento da dureza do gel do amido dos genótipos amarelo farináceo e rajado semiduro de acordo com o aumento da temperatura de secagem (Figura 7VI). A temperatura de secagem não afetou a dureza do amido do milho branco farináceo. A 30 °C não foi observada diferença entre os genótipos. A 50 e 70 °C a menor dureza do gel de amido foi observada no genótipo amarelo farináceo (921,68 e 1073,91 g, respectivamente). A 90 °C a maior dureza foi observada no amido do milho rajado semiduro e não foram observadas diferenças entre os genótipos amarelo farináceo e branco farináceo (Tabela 3). Os resultados de dureza do gel estão associados à viscosidade final e retrogradação dos amidos. O aumento da viscosidade e retrogradação nas maiores temperaturas tenderam a aumentos na dureza do gel.

A dureza do gel é causada principalmente pela retrogradação do amido, associada a sinérese da água e cristalização da amilopectina, aumentando a dureza dos géis de amido (SANDHU; SINGH, 2007).

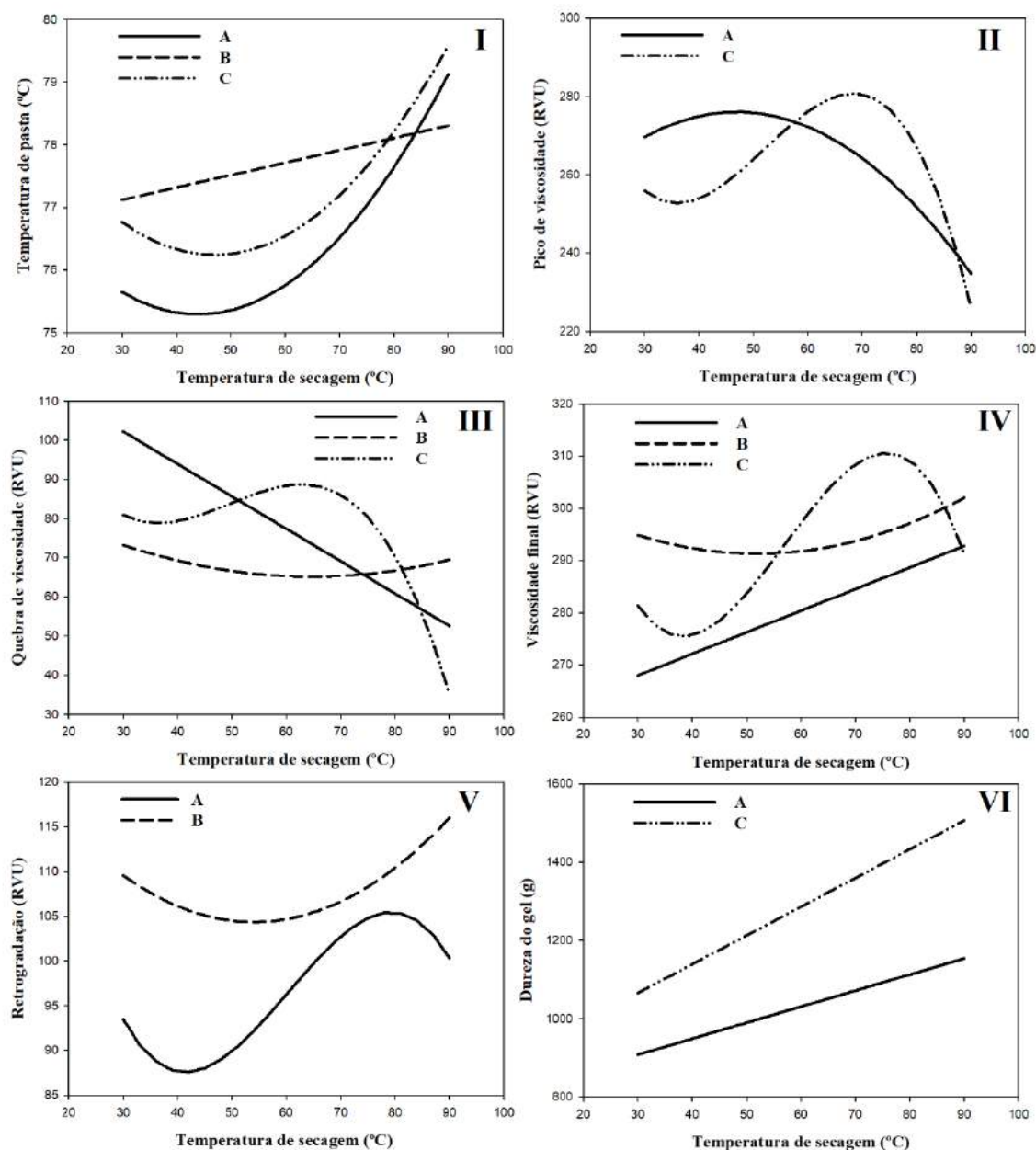


Figura 7. Temperatura de pasta (I), pico de viscosidade (II), quebra de viscosidade (III), viscosidade final (IV), retrogradação (V) e dureza do gel (VI) de amido isolado de diferentes genótipos de milho em função da temperatura de secagem. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e rajado semiduro (C)

Tabela 3. Pico de viscosidade, quebra de viscosidade, viscosidade final, retrogradação e dureza do gel de amido isolado de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes temperaturas de secagem. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e rajado semiduro (C)

Genótipo*	Pico de viscosidade (RVU)	Quebra de viscosidade (RVU)	Viscosidade Final (RVU)	Retrogradação (RVU)	Dureza do gel (g)
<i>Temperatura de secagem – 30 °C</i>					
A	270,75 ± 7,78 ^a	96,42 ± 6,36 ^a	267,83 ± 3,54 ^b	93,50 ± 2,12 ^b	952,45 ± 29,57 ^a
B	258,75 ± 0,24 ^a	73,13 ± 3,83 ^b	295,42 ± 0,94 ^a	109,80 ± 2,65 ^a	1086,74 ± 78,30 ^a
C	255,92 ± 6,48 ^a	80,92 ± 0,59 ^{ab}	281,34 ± 4,36 ^b	106,34 ± 2,71 ^a	1081,96 ± 18,45 ^a
<i>Temperatura de secagem – 50 °C</i>					
A	272,46 ± 5,48 ^a	88,46 ± 2,65 ^a	273,92 ± 1,18 ^b	89,92 ± 4,01 ^b	921,68 ± 43,51 ^b
B	252,79 ± 5,01 ^b	67,05 ± 0,53 ^b	289,54 ± 3,13 ^a	103,79 ± 2,42 ^a	1179,96 ± 80,40 ^a
C	263,92 ± 0,59 ^{ab}	84,00 ± 5,90 ^a	283,63 ± 1,35 ^a	103,71 ± 7,83 ^a	1182,08 ± 23,66 ^a
<i>Temperatura de secagem – 70 °C</i>					
A	267,58 ± 4,24 ^{ab}	80,92 ± 2,12 ^a	289,42 ± 6,36 ^a	102,75 ± 0,00 ^b	1073,91 ± 28,88 ^c
B	253,09 ± 0,23 ^b	65,00 ± 1,88 ^b	295,42 ± 0,71 ^a	107,34 ± 2,35 ^b	1218,26 ± 2,72 ^b
C	280,54 ± 5,95 ^a	86,05 ± 0,53 ^a	308,38 ± 5,24 ^a	113,88 ± 0,18 ^a	1369,88 ± 34,56 ^a
<i>Temperatura de secagem – 90 °C</i>					
A	233,67 ± 2,47 ^b	43,75 ± 0,24 ^b	290,25 ± 0,95 ^b	100,34 ± 3,66 ^{ab}	1174,74 ± 1,48 ^b
B	255,33 ± 0,00 ^a	69,67 ± 1,29 ^a	301,42 ± 0,12 ^a	115,75 ± 1,17 ^a	1174,56 ± 67,01 ^b
C	226,25 ± 0,35 ^c	35,13 ± 1,48 ^c	291,30 ± 3,36 ^b	100,17 ± 5,18 ^b	1508,97 ± 71,54 ^a

*Médias ± desvio padrão seguidos de letras minúsculas diferentes na coluna diferem pelo teste de Tukey entre os genótipos em cada temperatura de secagem.

3.2.7. Propriedades térmicas e cristalinidade relativa

Os resultados das propriedades térmicas e da cristalinidade relativa estão apresentados na Tabela 4. Foi observado um aumento da temperatura de início de pico (T_o), temperatura de pico (T_p), temperatura de conclusão do pico (T_c) e na faixa de temperatura de gelatinização (ΔT) do amido do milho branco farináceo e rajado semiduro de acordo com o aumento da temperatura de secagem. No amido do milho amarelo farináceo não foram observadas variações da temperatura de início de pico (T_o), temperatura de pico (T_p) e temperatura de conclusão do pico (T_c) de acordo com a temperatura de secagem (Tabela 4).

Foi observada uma tendência de redução da entalpia de gelatinização (ΔH) do amido dos milhos amarelo farináceo e rajado semiduro de acordo com o aumento da temperatura de secagem. Foi observado aumento da ΔH do milho branco farináceo de acordo com o aumento da temperatura de secagem (Tabela 4). Essa redução do ΔH pode ser atribuída aos elevados percentuais de umidade iniciais do milho amarelo farináceo (29,7%) e rajado semiduro (30,1%), que resultou em uma pré-gelatinização do amido durante a secagem em temperaturas elevadas (70–90 °C). Devido a essa pré-gelatinização inicial foi menor a energia necessária para gelatinizar os grânulos de amido durante a análise das propriedades térmicas. Resultados semelhantes foram relatados por Chungcharoen et al. (2012) em estudo sobre secagem em diferentes temperaturas (90, 110, 130 e 150 °C) de arroz germinado. Já o milho branco farináceo foi colhido com uma umidade menor (24,8%), o que não possibilitou que o amido fosse pré-gelatinizado durante a secagem em elevadas temperaturas (70–90 °C). O aumento da temperatura de secagem forneceu maior resistência aos grânulos de amido do milho branco farináceo, o que resultou em uma maior energia necessária para gelatinizar os grânulos de amido, além do maior pico de viscosidade e da maior viscosidade de quebra entre os genótipos secos a 90 °C (Tabela 3).

A 30 °C, a maior ΔH foi observada no milho amarelo farináceo (5.59 J.g⁻¹), seguido do rajado semiduro (5.18 J.g⁻¹) e branco farináceo (1.52 J.g⁻¹). A 90 °C a maior ΔH foi observada no milho branco farináceo (6.47 J.g⁻¹), seguido do rajado semiduro (4.98 J.g⁻¹) e amarelo farináceo (1.44 J.g⁻¹) (Tabela 4).

Haros, Tolaba e Suárez (2003) relataram uma redução da ΔH do amido de dois genótipos de milho secos a 70, 90 e 110 °C. Ziegler et al. (2017a) também relataram uma redução da ΔH de amido extraído de arroz de acordo com o aumento do tempo (6 meses) e temperatura (16, 24, 32 e 40 °C) de armazenamento. Os autores atribuíram esses resultados a uma possível hidrólise das cadeias longas de amilopectina. Por outro lado, Paraginski et al. (2014a) relataram um aumento da ΔH de amido extraído de milho de acordo com o aumento da temperatura de armazenamento (5, 15, 25 e 35 °C). Esses autores atribuíram o aumento da entalpia de gelatinização a um aumento das ligações intramoleculares das cadeias de amido.

Além disso, o aumento da ΔH pode ser atribuída aos teores residuais de proteínas e lipídeos no amido (CHUNG et al., 2008; PIECYK et al., 2013). No entanto, nesse estudo, não foi possível verificar essas modificações devido ao baixo nível residual no amido, em relação aos que foram relatados na literatura (MALUMBA et al., 2009a).

O amido de milho isolado dos genótipos amarelo farináceo, branco farináceo e rajado semiduro apresentaram um padrão de difração Tipo A, que apresenta picos marcantes com 15°, 17°, 18°, 20° e 23° (resultados não apresentados). Esse padrão também foi observado em outros estudos com amido isolado de grãos de milho (MALUMBA et al., 2009a; PARAGINKI et al., 2014; PARAGINKI et al., 2018). Foi observado uma tendência de redução da cristalinidade relativa do amido do milho amarelo farináceo e branco farináceo de acordo com o aumento da temperatura de secagem. Setiawan et al. (2010) relataram uma redução de 4,2% na cristalinidade relativa de amido de milho seco ao sol (28,6%) em relação ao milho seco na temperatura de 80 °C (27,4%) e atribuíram esse resultado a uma gelatinização parcial do amido. Além disso, nos genótipos amarelo farináceo e branco farináceo foi observada uma correlação entre uma tendência de aumento do teor residual de proteínas com a redução da cristalinidade relativa de acordo com o aumento da temperatura de secagem. Já no amido do milho rajado semiduro foi observada uma tendência de aumento da cristalinidade relativa de acordo com o aumento da temperatura de secagem.

A 30 °C não foram observadas diferenças na cristalinidade relativa entre os genótipos amarelo farináceo (35,05%) e branco farináceo (35,02%) e a cristalinidade relativa foi menor no milho rajado semiduro (30,47%). A 90 °C a

maior cristalinidade relativa foi observada no milho rajado semiduro (35,70%), seguido do amarelo farináceo (31,15%) e branco farináceo (30,07%) (Tabela 4). Essas diferenças podem estar associadas a estrutura do endosperma de cada genótipo, sendo que o milho rajado semiduro apresenta parte do seu endosperma vítreo.

Tabela 4. Propriedades térmicas e cristalinidade relativa de amido isolado de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes temperaturas de secagem. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e rajado semiduro (C)

Genótipo	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	ΔT (Tc-To)	ΔH (J.g ⁻¹)	Cristalinidade relativa (%)
<i>Temperatura de secagem – 30 °C</i>						
A	68,02	71,38	75,05	7,03	5,59	35,05
B	69,87	72,85	75,29	5,42	4,01	35,02
C	69,69	72,69	76,22	7,07	5,18	33,48
<i>Temperatura de secagem – 50 °C</i>						
A	68,48	71,93	75,23	6,75	5,26	33,53
B	70,36	74,08	77,74	7,38	4,60	35,30
C	68,63	72,25	75,73	7,10	5,54	34,07
<i>Temperatura de secagem – 70 °C</i>						
A	69,34	73,05	76,95	7,61	4,60	33,46
B	70,53	74,04	77,38	6,85	4,83	34,66
C	69,92	73,39	77,41	7,29	4,73	33,75
<i>Temperatura de secagem – 90 °C</i>						
A	67,42	68,48	74,41	6,99	3,44	31,15
B	71,29	74,61	78,99	7,70	6,47	33,77
C	70,72	75,40	79,40	8,68	4,98	35,70

3.4. Conclusões

O milho branco farináceo apresentou o maior rendimento de extração, seguido do amarelo farináceo e rajado semiduro. Nas menores temperaturas de secagem os grânulos de amido dos genótipos amarelo farináceo e branco farináceo apresentaram formato esférico, enquanto os grânulos do rajado semiduro apresentou formato poliédrico bem definido. Houve uma redução do pico de viscosidade do amido dos milhos amarelo farináceo e rajado semiduro de acordo com o aumento da temperatura de secagem. O amido extraído do genótipo branco farináceo apresentou maior resistência durante o inchamento dos grânulos antes do colapso físico, pois não foi afetado pelo aumento da

temperatura de secagem e a 90 °C apresentou a maior quebra de viscosidade e maior energia necessária para a gelatinização.

4. Capítulo 2 – Efeitos do tempo de espera para extração do óleo do gérmen e do genótipo na qualidade do óleo de milho

4.1. Introdução

O milho (*Zea mays* L.) é um cereal amplamente produzido e apresenta inúmeras aplicações como farinha, amido, proteína e óleo, além da aplicação *in natura* para alimentação humana e farelo para ração animal. Dentre estes produtos destaca-se o óleo comestível, que gira ao redor de 3 a 5% da composição do grão. Durante o processamento do milho para obtenção de amido (moagem por via úmida) e farinha (moagem por via seca), resultam na separação do gérmen, que representa entre 9 a 11% do grão sendo composto de 25 a 35% de óleo. O óleo de milho extraído comercialmente é obtido a partir do gérmen (MOREAU; JOHNSTON; HICKS, 2007).

O milho apresenta compostos antioxidantes, como carotenoides e tocoferóis, que auxiliam na conservação do grão e na prevenção de doenças no consumidor. Os carotenoides são antioxidantes, atuando na eliminação de radicais livres de origem lipídica e como provitamina A, principalmente o β -caroteno, podendo atuar na prevenção de doenças cardíacas e câncer nas coronárias (MORALES-DE LA PENA, et al., 2011). Os tocoferóis auxiliam na prevenção de câncer, doenças cardiovasculares e doenças neurodegenerativas, como Alzheimer e Parkinson (KUMAR et al., 2009).

Mesmo com a presença de antioxidantes, produtos com elevado teor de óleo, como o gérmen isolado, são altamente energéticos e reativos, podendo se degradar rapidamente. A degradação lipídica resulta no ranço hidrolítico ou ranço oxidativo (NAZ et al., 2004). A oxidação lipídica inicia com a formação de produtos primários (peróxidos, hidroperóxidos e dienos conjugados) seguindo para formação de produtos secundários de oxidação (acetonas, aldeídos, éster e álcoois), que são responsáveis pelas alterações de odor e sabor dos óleos vegetais (RODRIGUES et al., 2012).

Ziegler et al. (2017b) estudaram os efeitos do armazenamento de arroz com pericarpo branco, preto e vermelho integrais por 6 meses em diferentes temperaturas (16, 24, 32 e 40 °C) sobre a qualidade do óleo de arroz. Esses autores relataram uma redução do teor de carotenoides e tocoferóis após o armazenamento, principalmente nas maiores temperaturas de armazenamento. Além disso, o armazenamento do arroz branco a 40 °C resultou em uma redução de ácidos graxos polinsaturados e um aumento relativo dos ácidos graxos saturados, não havendo modificações no óleo extraído do arroz preto e do arroz vermelho (ZIEGLER et al., 2017b).

Devido a essas alterações no óleo, assim que o gérmen é removido do grão, o óleo deve ser rapidamente extraído devido à baixa estabilidade microbiológica e química do gérmen. Ainda não há estudos avaliando o período máximo em que o gérmen pode ficar em espera antes da extração do óleo, sem que ocorra alterações químicas e tecnológicas indesejadas. A separação do gérmen aumenta a área de contato entre os corpos lipídicos e o oxigênio atmosférico, facilitando o processo de oxidação, além de acelerar o metabolismo, ativando enzimas lipolíticas endógenas.

Sendo assim, objetivou-se avaliar os efeitos do tempo de espera para extração do óleo do gérmen e do genótipo na qualidade do óleo de milho.

4.2. Material e métodos

4.2.1. Delineamento experimental

Na Tabela 5 está apresentado o delineamento experimental dos efeitos do tempo de espera para extração do óleo do gérmen e do genótipo na qualidade do óleo de milho.

Tabela 5. Delineamento experimental

Variáveis independentes		Variáveis dependentes
Tempo de espera (dias)	Genótipo	
0	Amarelo farináceo	Acidez
30	Branco farináceo	Atividade de lipase
60	Amarelo semiduro	Produtos de oxidação
		Perfil colorimétrico
		Perfil de ácidos graxos
		Tocoferóis
		Carotenoides

4.2.2. Material e condição de armazenamento do gérmen

Foram utilizados genótipos de milho amarelo farináceo (CMST 029), branco farináceo (BRS 015FB) e amarelo semiduro (BRS 022SE), colhidos na Embrapa Clima Temperado, em Pelotas, Rio Grande do Sul, Brasil, na safra 2017/2018. O genótipo amarelo farináceo possui 3,84% de óleo no grão inteiro, 34,25% de óleo no gérmen isolado e apresenta o endosperma completamente farináceo. O genótipo branco farináceo possui 3,80% de óleo no grão inteiro, 29,49% de óleo no gérmen isolado e apresenta o endosperma completamente farináceo. O genótipo amarelo semiduro possui 3,78% de óleo no grão inteiro, 26,31% de óleo no gérmen isolado e apresenta parte do endosperma vítreo e parte farinácea (Figura 8).

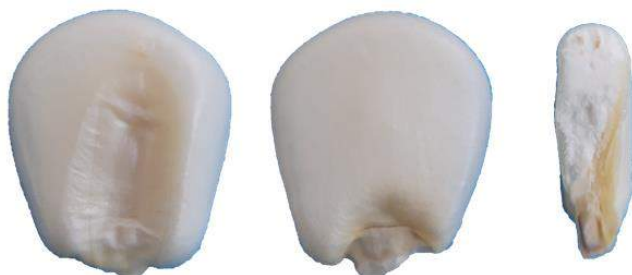
Imediatamente após a colheita, os grãos foram acondicionados em sacos polietileno e transportados ao Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (LABGRÃOS) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). As amostras foram peneiradas, limpas e a umidade inicial dos grãos foi determinada em estufa por 3 h a 140 °C (ASAE, 2000). Os grãos (2,5 kg) foram secos a 30 °C com vazão do ar de 0,5 m.s⁻¹ em secador experimental de leito fixo até atingirem umidade próxima a 13%.

Após a secagem foi realizada a separação manual do gérmen. Parte do gérmen foi imediatamente moído em moinho laboratorial (Perten 3100, Perten Instruments, Huddinge, Sweden) com peneira de diâmetro de 35 mesh e submetido a extração do óleo (inicial). O restante do gérmen foi submetido a 30 e 60 dias de espera para a extração do óleo. O gérmen foi armazenado em embalagens de polietileno 25 °C.

Amarelo farináceo (CMST 029)



Branco farináceo (BRS 015FB)



Amarelo semiduro (BRS 022SE)



Figura 8. Genótipos amarelo farináceo, branco farináceo e amarelo semiduro

4.2.3. Extração do óleo

A extração de óleo do gérmen de milho foi realizada com solvente apolar hexano, através de extração via aparelho Soxhlet, por 8 horas. O solvente foi removido utilizando um evaporador rotativo (Heidolph, Laborota Model 4000, Kelheim, Bavaria, Alemanha) sob vácuo a 35 °C. O óleo bruto foi coletado e armazenado em recipientes âmbar a -18 °C até posteriores análises.

4.2.4. Acidez

A acidez lipídica (mg de NaOH.100g⁻¹) foi realizada de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

4.2.5. Atividade de lipase

A atividade da enzima lipase (%) no óleo de milho foi realizada conforme Kaur, Ramamurthy e Kothari (1993).

4.2.6. Produtos primários e secundários de oxidação do óleo

Foram pesados 0,1 g de óleo em balão volumétrico de 10 mL sendo o volume ajustado com isooctano grau HPLC. Após, a solução foi filtrada e a absorbância foi determinada em espectrofotômetro (Jenway, 6705 UV/Vis) a 232 e 270 nm. As leituras de absorbâncias foram utilizadas para determinação do coeficiente de extinção específico (K_{232} e K_{270}) utilizando método proposto por *American Oil Chemists' Society* (AOCS, 2009).

4.2.7. Perfil colorimétrico do óleo

O perfil colorimétrico do óleo foi determinado usando um colorímetro (Minolta, CR-310, Osaka, Japão). Os parâmetros obtidos foram luminosidade (L) (100 = branco e 0 = preto), a^* (positivo = vermelho e negativo = verde) e b^* (positivo = amarelo e negativo = azul).

4.2.8. Perfil de ácidos graxos

A derivatização dos ácidos graxos foi realizada de acordo com método proposto por Hartman e Lago (1973), com pequenas modificações. As amostras de óleo (100 mg) foram pesadas em tubos de ensaio com tampa, onde foram adicionados 0,5 mL de KOH 0,1 N (em metanol), em seguida as amostras foram deixadas em banho-maria por 1,5 h. Após esfriar, foram adicionados 1,5 mL de H₂SO₄ 1 M e as amostras levadas novamente ao banho-maria por 1,5 h. Após

esfriar, foram adicionados 2 mL de hexano P.A e as amostras agitadas em vórtex por 30 segundos. A fase de hexano foi acondicionada em vial e uma alíquota de 1,5 µL foi injetada em cromatógrafo gasoso (GC-14B, Shimadzu, Kyoto, Japan) com detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar de sílica (30m x 0,25mm x 0,25µm DB-225). O injetor e o detector foram mantidos a 250 °C. O gás de arraste foi o nitrogênio na vazão de 1,0 mL min⁻¹. A temperatura inicial da coluna foi mantida em 100 °C por 0,5 min, sendo aumentada para 150 °C a uma taxa de 8 °C min⁻¹. Após 0,5 min a 150 °C a temperatura foi aumentada para 180 °C a uma taxa de 1,5 °C min⁻¹. A coluna foi mantida a 180 °C durante 5 min, e posteriormente aumentada para 220 °C a uma taxa de 2 °C min⁻¹ e mantida nessa temperatura durante 6 min, totalizando um tempo de análise de 58 min. A identificação dos ácidos graxos foi realizada de acordo com os tempos de retenção dos padrões conhecidos, obtidos pela Sigma-Aldrich Co., USA).

O Software Class-CG10 foi utilizado para adquirir e processar os dados. Os resultados dos ácidos graxos (mg.g⁻¹) foram obtidos pela integralização das áreas para cada ácido.

4.2.9. Tocoferóis individuais

Foram pesados 150 mg de óleo em balão volumétrico de 5 mL e o volume aferido com isopropanol grau HPLC. A solução foi homogeneizada e centrifugada por 6 min a 9000 x g, sendo o sobrenadante coletado. Os tocoferóis individuais foram determinados por HPLC. A coluna utilizada foi uma Octadecyl shim pack CLC-ODS (5 µm, 4,6 mm x 150 mm) a 25 °C. A fase móvel utilizada consistiu em metanol, isopropanol e acetonitrila grau HPLC, em um sistema isocrático de eluição, por 10 min na proporção de 40:50:10, e depois modificado para 65:30:5. Após 2 min, a razão da fase móvel retornou para linha de base até o final da corrida - 15 min, operando a 290 nm de excitação e 330 nm de emissão. A identificação dos compostos foi realizada por comparação com os padrões cromatográficos gama (γ), e delta (δ) tocoferóis (CHEN & BERGMAN, 2005; PESTANA-BAUER et al., 2012). Os resultados foram expressos em mg.g⁻¹ de óleo.

4.2.10. Carotenoides individuais

O perfil de carotenoides de óleo de soja foi determinado de acordo com Mercadante e Rodriguez-Amaya (1998). A extração de pigmentos foi realizada com a saponificação em solução de KOH (35% em metanol) durante a noite. O extrato foi lavado com hexano P.A. e despejado em funil de separação contendo uma solução éter etílico:éter de petróleo (1:1). As amostras foram lavadas com água destilada para a retirada de todo o sabão, sendo posteriormente coletado o extrato contendo os pigmentos. O extrato foi evaporado em evaporador rotativo (Fisatom, Modelo 801, Brasil) ($T < 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) e armazenado em congelador ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) para quantificação por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC).

Para análise por HPLC, as amostras armazenadas em um freezer foram diluídas com éter terc-butílico (MTBE-JT Baker, número CAS 1634-04-4, pureza 99,96%), sonicado (Unique, Modelo USC 1400) por 1 min e filtrado (Millex LCR 0,45 μm , 13 mm) para injeção no HPLC (Agilent 1100 Series, Santa Clara, Califórnia, EUA), um detector e com um sistema quaternário. A coluna utilizada foi uma coluna de fase inversa polimérica C30 ($250 \times 4,6\text{ mm ID}$, 3 μm , YMC, modelo CT99SO3-2546WT). O gradiente da fase móvel (água: metanol: MTBE) (JT Baker, CAS número 04.04.1634, 99,96% de pureza) começou em 5:90:5, alcançando 0:95:5 aos 12 min, 0:89:11 aos 25 minutos, 0:75:25 aos 40 minutos e finalmente às 00:50:50 aos 60 minutos. A temperatura da coluna foi de $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma taxa de fluxo de 1 mL min^{-1} (espectros foram obtidos em um comprimento de onda fixo de 450 nm para carotenoides). Os compostos foram identificados comparando o tempo de retenção da amostra com os tempos de retenções obtidos para os controles. Para quantificação, uma curva padrão foi construída para carotenoides nas seguintes faixas: Luteína 1 a $65\text{ }\mu\text{g/mL}$ ($> 95\%$, Sigma-Aldrich); Zeaxantina 1 a $40\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ ($> 95\%$, Sigma-Aldrich); β -criptoxantina 4 a $100\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ ($> 97\%$, Sigma-Aldrich); α -caroteno 2 a $25\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ ($> 95\%$, SigmaAldrich); β -caroteno 5 a $50\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ ($> 97\%$, Sigma-Aldrich)) e Licopeno 2 a $100\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ ($\geq 85\%$ Sigma-Aldrich).

4.2.11. Análise estatística

As determinações analíticas foram realizadas em triplicata. Os resultados das três determinações analíticas foram submetidos a análise de variância (ANOVA) com 95% de confiabilidade. Quando as variáveis independentes (tempo de espera e genótipo) apresentaram efeitos significativos foi realizado o desmembramento em efeitos simples. Quando foi observado efeito significativo do tempo de espera (variável quantitativa) os resultados foram submetidos a uma regressão linear, com ajuste do polinômio de maior grau significativo (n-1). Os efeitos simples para a variável qualitativa (genótipo) foram observados por teste de Tukey.

4.3. Resultados e discussões

4.3.1. Acidez, atividade de lipase, produtos de oxidação e perfil colorimétrico do óleo

Os resultados de acidez, atividade de lipase, produtos primários (K_{232}) e secundários (K_{270}) de oxidação e perfil colorimétrico (a^* , b^* e L^*) do óleo de milho de diferentes genótipos e submetido a diferentes tempos de espera para extração são apresentados na Figura 9, na Figura 10, na Figura 11, na Tabela 6 e no Apêndice D, respectivamente. A análise de variância mostrou efeitos significativos ($P < 0.05$) do genótipo, do tempo de espera e da interação entre as variáveis (genótipo x temperatura) na acidez, atividade de lipase, produtos secundários de oxidação (K_{270}) e no perfil colorimétrico. Nos produtos primários de oxidação foi observado apenas o efeito isolado do tempo de espera (Apêndice D). As equações das regressões lineares em função do tempo de espera e o coeficiente de determinação (R^2) são apresentados no Apêndice H.

Foi observada uma tendência de aumento da acidez e da atividade de lipase do óleo de acordo com o aumento do tempo de espera para extração, independente do genótipo (Figura 9). Inicialmente não foram observadas diferença entre a acidez do óleo do milho branco farináceo (9,82 mg NaOH.100⁻¹.g⁻¹) e do amarelo semiduro (10,22 mg NaOH.100⁻¹.g⁻¹) e a acidez foi menor no óleo do milho amarelo farináceo (5,29 mg NaOH.100⁻¹.g⁻¹). Após 30 e 60 dias de

espera a maior acidez foi observada no óleo do milho branco farináceo (39,16 e 61,40 mg NaOH.100⁻¹.g⁻¹, respetivamente) (Tabela 6).

Inicialmente não foi observada atividade de lipase no óleo dos genótipos estudados. Após 30 dias de espera a maior atividade de lipase (7,23%) foi observada no óleo do milho branco farináceo, seguido do amarelo semiduro (4,21%) e do amarelo farináceo (1,77%). Após 60 dias de espera não foi observada diferença na atividade de lipase entre os genótipos amarelo farináceo e branco farináceo e o amarelo semiduro apresentou a menor atividade de lipase (5,72%) (Tabela 6).

O aumento da acidez do óleo de milho foi resultado da hidrólise lipídica de triacilgliceróis (NAZ et al., 2004), devido a ação da lipase presente nos próprios grãos ou produzidas por microrganismos associados (RAJARAMMANNA; JAYAS; WHITE, 2010). A lipase hidrolisa a ligação éster entre glicerol e ácidos graxos, promovendo aumento da concentração de ácidos graxos livres e conseqüentemente, da acidez. Esses resultados estão de acordo com estudo realizado por Ziegler et al. (2017b), que estudaram os efeitos do armazenamento por 6 meses de arroz integral (branco, preto e vermelho) em diferentes temperaturas (16, 24, 32 e 40 °C) sobre a qualidade do óleo e por Chen et al. (2015), que estudaram os efeitos do armazenamento por 18 meses de arroz japonico submetido a diferentes doses de γ -radiação (0, 0,2, 0,5, 1,0 e 2,0 kGy). A diferença inicial do índice de acidez origina de características intrínsecas do próprio genótipo e/ou influenciadas pelas condições de cultivo e colheita (ZIEGLER et al., 2017b), sendo as diferenças na composição química do óleo o principal fator responsável pelas diferenças na degradação do óleo extraído dos genótipos de milho.

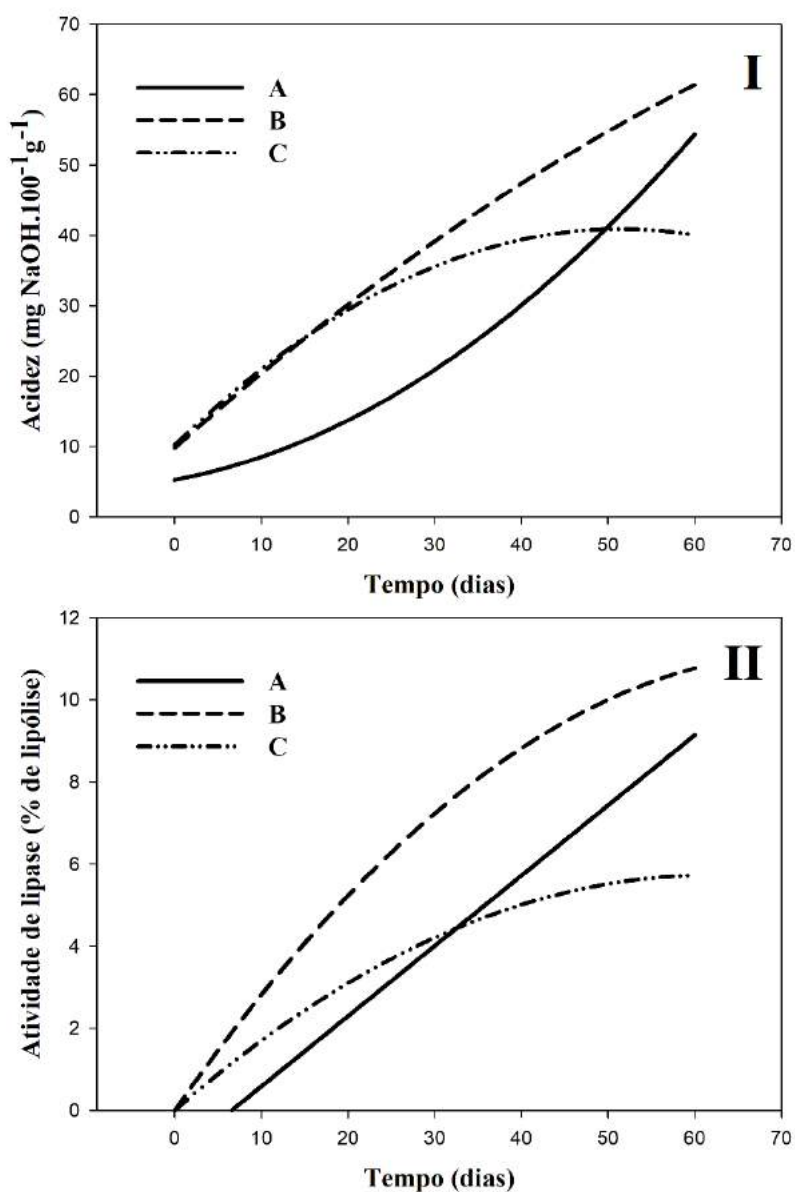


Figura 9. Acidez (I) e atividade de lipase (II) de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho em função do tempo de espera para a extração Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)

Foi observada uma tendência de aumento dos produtos primários de oxidação (K_{232}) do óleo do milho amarelo farináceo de acordo com o aumento do tempo de espera. Não foi observado efeito do tempo de espera sobre os produtos de oxidação primários do óleo do milho branco farináceo e amarelo semiduro (Figura 10). A formação de produtos de oxidação primários variou de 1,31 (amarelo farináceo) a 1,66 (branco farináceo), de 1,76 (amarelo farináceo) a 1,96 (amarelo semiduro) e de 1,84 (branco farináceo) a 1,94 (amarelo

farináceo), referente aos resultados iniciais, 30 e 60 dias, respectivamente, e não foram observadas diferenças entre os genótipos (resultados não apresentados).

Foi observada uma tendência de aumento dos produtos secundários de oxidação do óleo do milho amarelo farináceo e branco farináceo de acordo com o aumento do tempo de espera. No óleo do milho amarelo semiduro foi observado uma tendência de redução dos produtos secundários de oxidação de nos pontos intermediários de espera (Figura 10). Inicialmente a maior oxidação lipídica foi observada no óleo do milho amarelo semiduro, mensurado pelo valor de K_{270} (0,0014), seguido pelo óleo do milho branco farináceo (0,012) e amarelo farináceo (0,009). Após 30 dias de espera foi observada diferença nos produtos secundários de oxidação apenas entre os genótipos amarelo farináceo e branco farináceo. Após 60 dias de espera, a maior oxidação lipídica foi observada no óleo do milho branco farináceo (0,019), seguido do milho amarelo semiduro (0,014) e do amarelo farináceo (0,011) (Tabela 6).

O ranço hidrolítico ocorre pela ação das enzimas lipases, sejam elas endógenas ou exógenas, clivando as ligações de triglicerídeos, resultando em ácidos graxos livres. O ranço oxidativo ocorre pela ação do oxigênio nas insaturações, principalmente nos ácidos graxos livres, produzindo radicais peróxidos e hidroperóxidos. Os hidroperóxidos são formados principalmente durante a oxidação de ácidos graxos insaturados, sendo os principais compostos primários de oxidação. São compostos bastante instáveis, que levam à formação de produtos secundários de oxidação, principalmente cetonas, aldeídos, álcoois, hidrocarbonetos e ácidos de cadeia curta. Essas modificações alteram o sabor, cor e odor dos óleos vegetais (RODRIGUES et al., 2012). A remoção do gérmen do restante do grão aumenta a área superficial, resultando na maior exposição dos corpos lipídicos ao oxigênio e desencadeando um aumento da atividade enzimática.

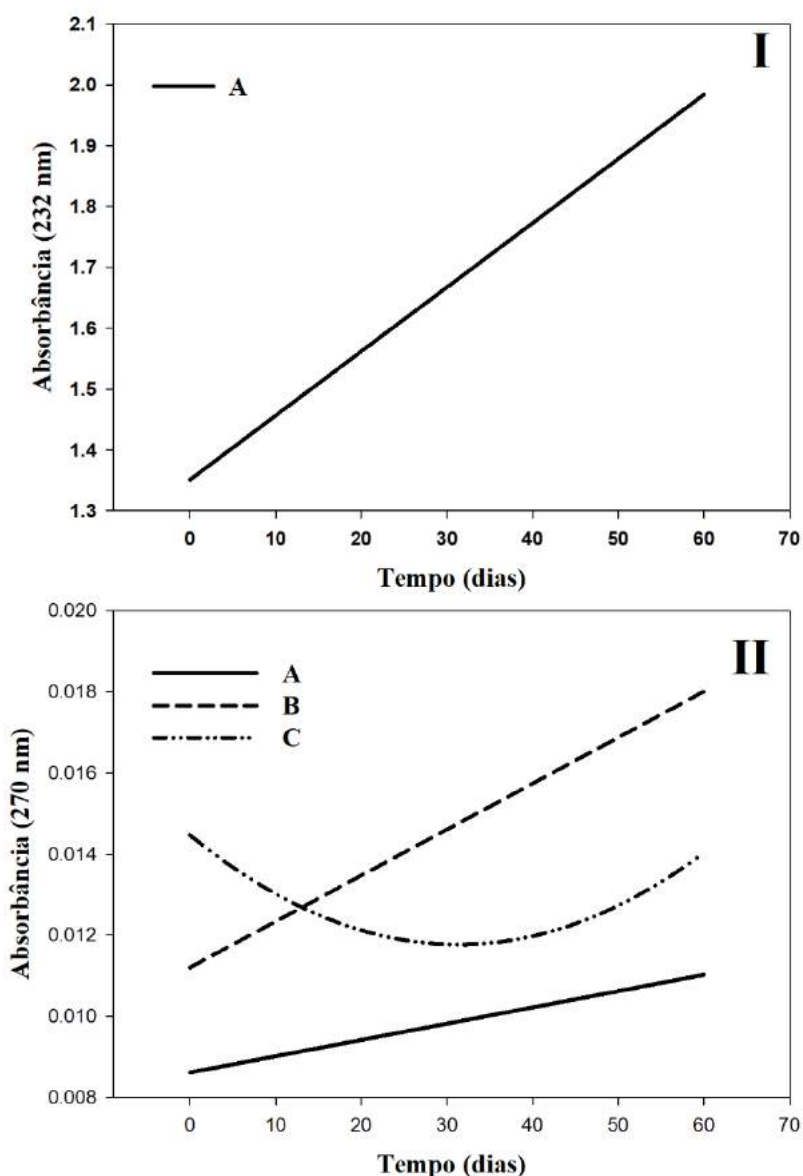


Figura 10. Produtos primários K_{232} (I) e produtos secundários K_{270} (II) de oxidação de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho em função do tempo de espera para a extração Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)

Foi observada uma tendência de redução do valor a^* e aumento do valor b^* de acordo com o aumento do tempo de espera, independente do genótipo. Foi observado uma tendência de aumento do valor de L^* de acordo com o aumento do tempo de espera, no óleo do milho amarelo farináceo e amarelo semiduro. No óleo do milho branco farináceo foi observada uma tendência de redução do valor L^* de acordo com o aumento do tempo de espera (Figura 11).

Inicialmente o menor valor a^* foi observado no óleo do milho amarelo farináceo (0,18) e entre os genótipos branco farináceo (0,58) e amarelo semiduro (0,52) não foram observadas diferenças. Após 30 e 60 dias foram observados os maiores valores de a^* no óleo do milho branco e entre os genótipos amarelo farináceo e amarelo semiduro não foram observadas diferenças. Foi observado que os valores b^* e L^* apresentaram a mesma tendência entre os diferentes genótipos. Inicialmente o maior valor b^* (1,55) e maior valor L^* (35,66) foi observado no óleo do milho amarelo farináceo. Após 30 e 60 dias de espera os maiores valores b^* e L^* foram observados no genótipo amarelo semiduro (Tabela 6).

O aumento dos valores de L^* durante o período de espera para extração do óleo dos genótipos amarelo farináceo e amarelo semiduro, se deve provavelmente com relação a redução no teor de pigmentos (MORELLÓ, MOTILVA; TOVAR; ROMERO, 2004). Os valores de b^* estão diretamente correlacionados com o teor de carotenoides totais em cada genótipos ao longo do tempo de espera (30 e 60 dias) (Tabela 9).

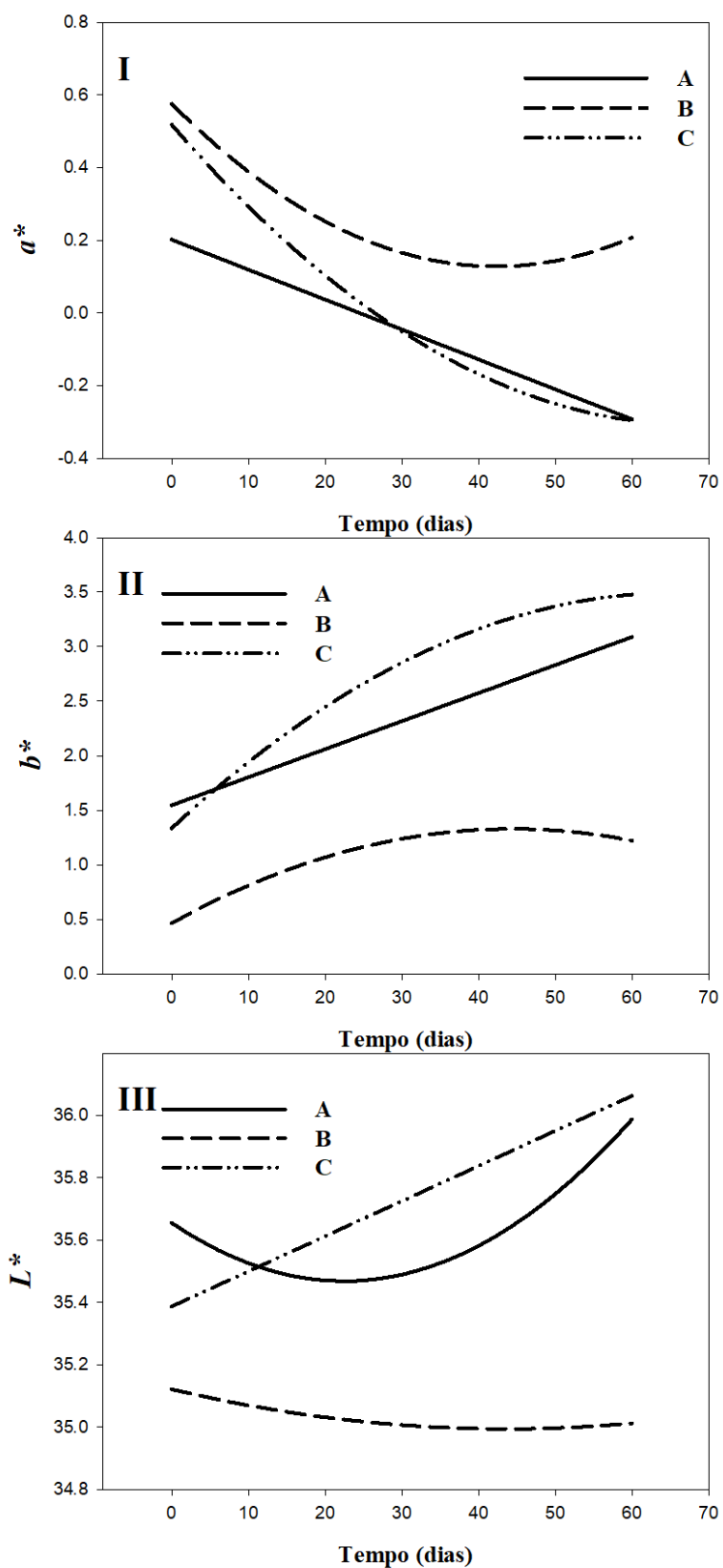


Figura 11. Perfil colorimétrico de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho em função do tempo de espera para a extração Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)

Tabela 6. Acidez, atividade de lipase, produtos secundários de oxidação e perfil colorimétrico de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes tempos de espera para extração. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)

Genótipo**	Acidez (mg NaOH.100g ⁻¹)	Atividade de lipase (%)	Produtos secundários de oxidação (K270)	a*	Perfil colorimétrico b*	L*
<i>Tempo de espera – Inicial (0 dias)</i>						
A	5,29 ± 0,09 ^b	0,00 ± 0,00 ^a	0,009 ± 0,001 ^c	0,18 ± 0,08 ^b	1,55 ± 0,08 ^a	35,66 ± 0,04 ^a
B	9,82 ± 1,26 ^a	0,00 ± 0,00 ^a	0,012 ± 0,000 ^b	0,58 ± 0,06 ^a	0,46 ± 0,07 ^c	35,12 ± 0,05 ^c
C	10,22 ± 1,29 ^a	0,00 ± 0,00 ^a	0,014 ± 0,000 ^a	0,52 ± 0,11 ^a	1,34 ± 0,09 ^b	35,41 ± 0,34 ^b
<i>Tempo de espera – 30 dias</i>						
A	20,91 ± 0,76 ^c	1,77 ± 0,12 ^c	0,009 ± 0,001 ^b	0,00 ± 0,06 ^b	2,31 ± 0,11 ^b	35,49 ± 0,04 ^b
B	39,16 ± 0,50 ^a	7,23 ± 0,24 ^a	0,013 ± 0,000 ^a	0,17 ± 0,10 ^a	1,24 ± 0,07 ^c	35,01 ± 0,03 ^c
C	35,56 ± 0,51 ^b	4,21 ± 0,24 ^b	0,012 ± 0,000 ^{ab}	-0,05 ± 0,11 ^b	2,85 ± 0,09 ^a	35,68 ± 0,05 ^a
<i>Tempo de espera – 60 dias</i>						
A	54,34 ± 0,89 ^b	10,26 ± 1,19 ^a	0,011 ± 0,000 ^c	-0,31 ± 0,08 ^b	3,09 ± 0,11 ^b	35,99 ± 0,07 ^b
B	61,40 ± 0,55 ^a	10,77 ± 0,00 ^a	0,019 ± 0,001 ^a	0,21 ± 0,07 ^a	1,22 ± 0,09 ^c	35,01 ± 0,04 ^c
C	40,06 ± 0,75 ^c	5,72 ± 0,00 ^b	0,014 ± 0,000 ^b	-0,30 ± 0,07 ^b	3,48 ± 0,06 ^a	36,09 ± 0,04 ^a

**Médias ± desvio padrão seguidos de letras minúsculas diferentes na coluna diferem pelo teste de Tukey entre os genótipos em cada tempo.

4.3.2. Perfil de ácidos graxos

Os resultados do perfil de ácidos graxos do óleo de milho de diferentes genótipos e submetido a diferentes tempos de espera para extração são apresentados na Figura 12, na Tabela 7 e no Apêndice E. Foram identificados os ácidos: palmítico (C 16:0), esteárico (C 18:0), oleico (C 18:1), linolênico (C 18:3), araquidônico (C 20:0) e cis-11-eicosenoico (C 20:1). Foi observado efeito significativo ($P < 0,05$) isolado do genótipo e do tempo de espera no ácido esteárico e não foi observado efeito da interação entre as variáveis (Apêndice E). A equação da regressão linear em função do tempo de espera e o coeficiente de determinação (R^2) está apresentada no Apêndice I.

A quantidade de ácido oleico variou de 2,29 (branco farináceo – inicial) a 2,77 mg.g⁻¹ (amarelo farináceo – 30 dias), linolênico variou de 3,23 (amarelo farináceo – 30 dias) a 3,53 mg.g⁻¹ (amarelo semiduro – 60 dias), ácido araquidônico variou de 0,18 (amarelo semiduro – inicial) a 0,24 mg.g⁻¹ (amarelo semiduro – 60 dias) e de ácido cis-11-eicosenoico variou de 0,1 (amarelo semiduro – inicial) a 0,12 mg.g⁻¹ (amarelo semiduro – 60 dias) (resultados não apresentados) e não diferiram ($P \geq 0,05$) entre genótipos e tempo de espera (Apêndice E).

Foi observado uma tendência de redução do ácido esteárico dos genótipos amarelo farináceo e amarelo semiduro de acordo com o aumento do tempo de espera. Não foram observados efeitos do tempo de espera no ácido esteárico do milho branco farináceo (Figura 12). No início o ácido esteárico foi menor no milho amarelo farináceo (44,69 mg.g⁻¹) e entre o branco farináceo (53,06 mg.g⁻¹) e o amarelo semiduro (52,41 mg.g⁻¹) não diferiu. Após 30 dias não foram observadas diferenças no ácido esteárico entre os genótipos. Após 60 dias o ácido esteárico foi maior no branco farináceo (40,24 mg.g⁻¹) e não diferiu entre o amarelo semiduro (28,19 mg.g⁻¹) e o amarelo farináceo (30,45 mg.g⁻¹) (Tabela 7).

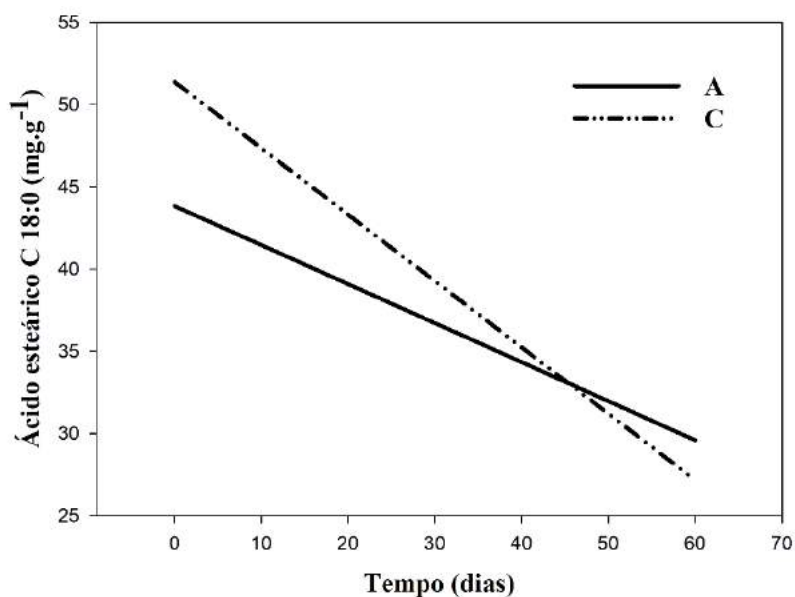


Figura 12. Ácido esteárico de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho em função do tempo de espera para a extração. Amarelo farináceo (A) e amarelo semiduro (C)

Ziegler et al. (2017b) relataram um aumento do ácido palmítico e uma redução do ácido linolênico de óleo extraído de arroz armazenado por 6 meses em diferentes temperaturas (16, 24, 32 e 40 °C). O aumento do tempo de armazenamento ou espera para extração do óleo, aliado a temperaturas elevadas (25-40 °C), favorece a oxidação lipídica e a degradação de ácidos graxos polinsaturados, aumentando os ácidos graxos saturados (MORELLÓ, MOTILVA; TOVAR; ROMERO, 2004). Dessa forma a redução do ácido esteárico (C18:0) está associado a oxidação da cadeia carbônica, resultando em compostos de cadeia menor, como o ácido palmítico (C16:0) observado.

Tabela 7. Ácido esteárico de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes tempos de espera para extração. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)

Genótipo*	Esteárico C18:0 (mg.g ⁻¹)
<i>Tempo de espera – Inicial (0 dias)</i>	
A	44,69 ± 3,87 ^b
B	53,06 ± 1,43 ^a
C	52,41 ± 1,03 ^a
<i>Tempo de espera – 30 dias</i>	
A	35,00 ± 1,07 ^a
B	40,17 ± 0,07 ^a
C	37,21 ± 5,05 ^a
<i>Tempo de espera – 60 dias</i>	
A	30,45 ± 0,02 ^b
B	40,24 ± 6,85 ^a
C	28,19 ± 0,90 ^b

*Médias ± desvio padrão seguidos de letras minúsculas diferentes na coluna diferem pelo teste de Tukey entre os genótipos em cada tempo.

4.3.3. Tocoferóis individuais

Os resultados dos tocoferóis individuais do óleo de milho de diferentes genótipos e submetido a diferentes tempos de espera para extração são apresentados na Figura 13, na Tabela 8 e no Apêndice F. Foram identificados o δ -tocoferol, γ -tocoferol e o α -tocoferol. A análise de variância mostrou efeitos significativos ($P < 0,05$) do genótipo, do tempo de espera e da interação entre as variáveis (genótipo x temperatura) no δ -tocoferol, γ -tocoferol e α -tocoferol (Apêndice F). As equações das regressões lineares em função do tempo de espera e o coeficiente de determinação (R^2) são apresentados no Apêndice I.

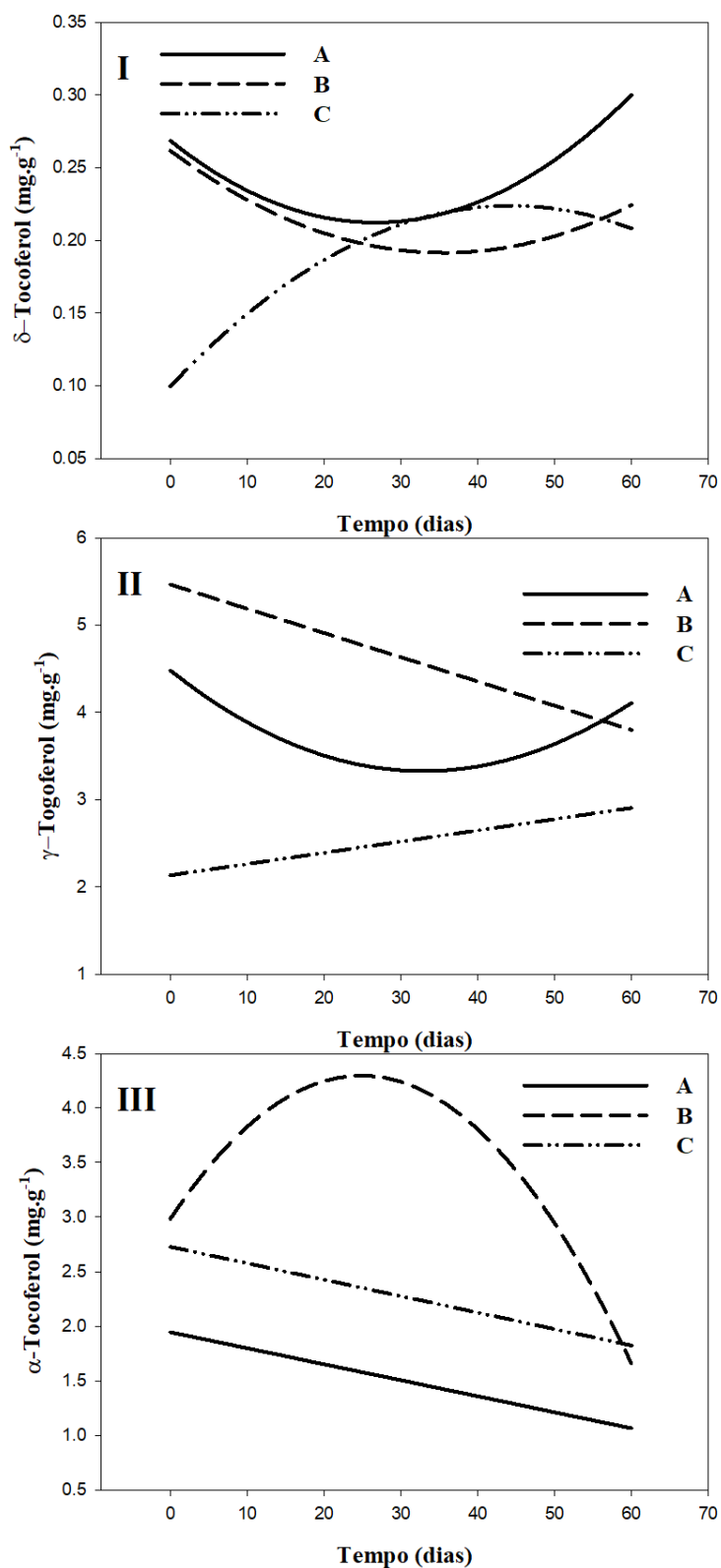


Figura 13. Tocoferóis individuais de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho em função do tempo de espera para a extração Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)

Foi observada uma tendência de redução do δ -tocoferol do milho amarelo farináceo e branco farináceo nos tempos de espera intermediários. Para o milho amarelo semiduro foi observado uma tendência de aumento do δ -tocoferol de acordo com o aumento do tempo de espera (Figura 13I). No início, o δ -tocoferol foi menor no milho amarelo semiduro ($0,10 \text{ mg.g}^{-1}$) e entre o milho amarelo farináceo ($0,27 \text{ mg.g}^{-1}$) e o branco farináceo ($0,26 \text{ mg.g}^{-1}$) não foi observada diferença. Após 30 dias não foram observadas diferenças no δ -tocoferol entre os genótipos. Após 60 dias o δ -tocoferol foi maior no óleo do milho amarelo farináceo ($0,30 \text{ mg.g}^{-1}$) e entre o branco farináceo ($0,22 \text{ mg.g}^{-1}$) e o amarelo semiduro ($0,21 \text{ mg.g}^{-1}$) não foi observada diferença (Tabela 8).

Foi observada uma tendência de redução do γ -tocoferol do milho amarelo farináceo nos tempos de espera intermediários. Para o milho branco farináceo foi observada uma tendência de redução do γ -tocoferol e no milho amarelo semiduro uma tendência de aumento do γ -tocoferol de acordo com o aumento do tempo de espera (Figura 13II). No início o γ -tocoferol foi maior no milho farináceo branco ($5,47 \text{ mg.g}^{-1}$), seguido do amarelo farináceo ($4,48 \text{ mg.g}^{-1}$) e do amarelo semiduro ($2,02 \text{ mg.g}^{-1}$). Após 30 dias de espera o γ -tocoferol foi maior no milho farináceo branco ($4,61 \text{ mg.g}^{-1}$) e entre o amarelo farináceo ($3,34 \text{ mg.g}^{-1}$) e amarelo semiduro ($2,75 \text{ mg.g}^{-1}$) não diferiu. Após 60 dias de espera não foi observada diferença do γ -tocoferol entre os genótipos amarelo farináceo e branco farináceo e o γ -tocoferol foi menor no milho amarelo semiduro (Tabela 8).

Foi observada uma tendência de redução do α -tocoferol de acordo com o aumento do tempo de espera, independente do genótipo (Figura 13III). Inicialmente não foi observado diferença entre os genótipos. Após 30 dias de espera o α -tocoferol foi maior no milho branco farináceo ($4,24 \text{ mg.g}^{-1}$) e entre o amarelo farináceo ($1,82 \text{ mg.g}^{-1}$) e o amarelo semiduro ($2,25 \text{ mg.g}^{-1}$) não diferiu. Após 60 dias não foi observada diferença do α -tocoferol entre o milho branco farináceo ($1,66 \text{ mg.g}^{-1}$) e o amarelo semiduro ($1,84 \text{ mg.g}^{-1}$) e o α -tocoferol foi menor no milho amarelo farináceo ($0,91 \text{ mg.g}^{-1}$) (Tabela 8). Segundo Schneider (2005), o α -tocoferol é o tocoferol mais química e biologicamente ativo.

Ziegler et al. (2016) relataram reduções de δ -tocoferol e γ -tocoferol em óleo extraído de grãos de soja armazenados por 12 meses a 12, 15 e 18% de umidade a 32°C . Os tocoferóis possuem capacidade de eliminar os radicais

livres formados por reações de oxidação lipídica. Dessa forma, quanto maior a oxidação do óleo, maior será a quantidade de tocoferóis usados para inibir a oxidação, resultando na redução da quantidade de tocoferóis (ROSSI; ALAMPRESE; RATTI, 2007).

Tabela 8. Tocoferóis individuais de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes tempos de espera para extração. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)

Genótipo	Tocoferóis individuais		
	δ -Tocoferol (mg.g ⁻¹)	γ -Tocoferol (mg.g ⁻¹)	α -Tocoferol (mg.g ⁻¹)
<i>Tempo de espera – Inicial (0 dias)</i>			
A	0,27 ± 0,01 ^a	4,48 ± 0,27 ^b	1,79 ± 2,98 ^a
B	0,26 ± 0,00 ^a	5,47 ± 0,03 ^a	2,98 ± 0,02 ^a
C	0,10 ± 0,01 ^b	2,02 ± 0,17 ^c	2,74 ± 0,49 ^a
<i>Tempo de espera – 30 dias</i>			
A	0,21 ± 0,01 ^a	3,34 ± 0,02 ^b	1,82 ± 0,04 ^b
B	0,19 ± 0,02 ^a	4,61 ± 0,28 ^a	4,24 ± 0,18 ^a
C	0,21 ± 0,01 ^a	2,75 ± 0,24 ^b	2,25 ± 0,24 ^b
<i>Tempo de espera – 60 dias</i>			
A	0,30 ± 0,01 ^a	4,11 ± 0,02 ^a	0,91 ± 0,03 ^b
B	0,22 ± 0,01 ^b	3,80 ± 0,10 ^a	1,66 ± 0,06 ^a
C	0,21 ± 0,01 ^b	2,79 ± 0,22 ^c	1,84 ± 0,21 ^a

*Médias ± desvio padrão seguidos de letras minúsculas diferentes na coluna diferem pelo teste de Tukey entre os genótipos em cada tempo.

4.3.4. Carotenoides individuais

Os resultados dos carotenoides individuais do óleo de milho de diferentes genótipos e submetido a diferentes tempos de espera para extração são apresentados na Figura 14, na Tabela 9 e no Apêndice G. Foram verificados os carotenoides: luteína, zeaxantina, β -criptoxantina e β -caroteno. A análise de variância mostrou efeitos significativos ($P < 0,05$) do genótipo, do tempo de espera e da interação entre as variáveis (genótipo x temperatura) na luteína, zeaxantina e β -criptoxantina (Apêndice G). As equações das regressões lineares em função do tempo de espera e o coeficiente de determinação (R^2) são apresentados no Apêndice I. Foi observado apenas o efeito isolado do genótipo na quantidade de β -caroteno (Apêndice G).

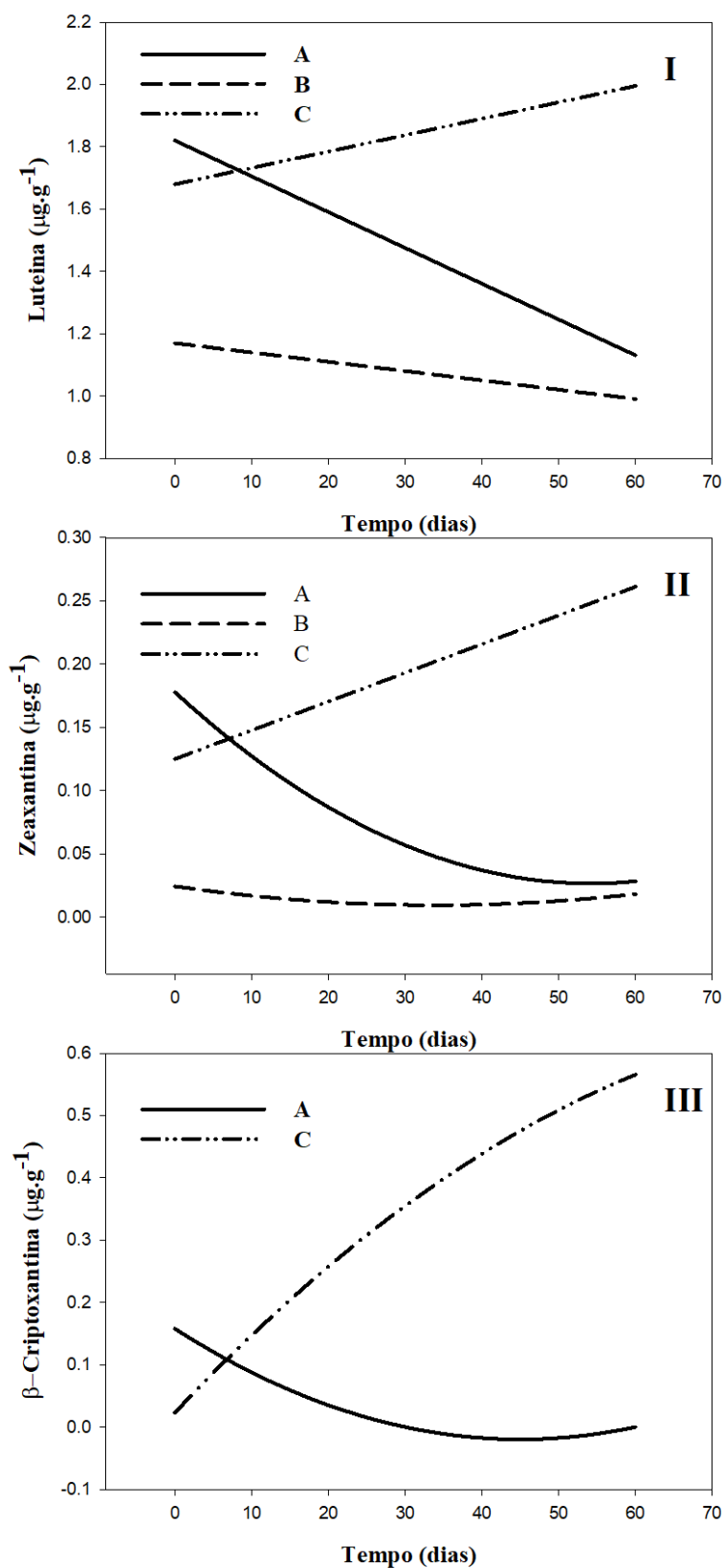


Figura 14. Luteína, zeaxantina e β -criptoxantina de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho em função do tempo de espera para a extração Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)

Foi observada uma tendência de redução da luteína nos genótipos amarelo farináceo e branco farináceo e uma tendência de aumento da luteína no amarelo semiduro de acordo com o aumento do tempo de espera (Figura 14). No início, não foi observada diferença na luteína entre o milho amarelo farináceo ($1,90 \mu\text{g.g}^{-1}$) e amarelo semiduro ($1,69 \mu\text{g.g}^{-1}$) e a luteína foi menor no milho branco farináceo ($1,18 \mu\text{g.g}^{-1}$). Após 30 e 60 dias de espera a luteína foi maior no milho amarelo semiduro ($1,82$ e $2,00 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente) e não foi observada diferença entre os genótipos amarelo farináceo e branco farináceo (Tabela 9).

Foi observada uma tendência de redução da zeaxantina nos genótipos amarelo farináceo e branco farináceo e uma tendência de aumento da zeaxantina no amarelo semiduro de acordo com o aumento do tempo de espera (Figura 14). No início a zeaxantina foi maior no milho amarelo farináceo ($0,18 \mu\text{g.g}^{-1}$), seguido do amarelo semiduro ($0,13 \mu\text{g.g}^{-1}$) e do branco farináceo ($0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$). Após 30 dias de espera a zeaxantina foi maior no milho amarelo semiduro ($0,18 \mu\text{g.g}^{-1}$), seguido do amarelo farináceo ($0,06 \mu\text{g.g}^{-1}$) e do branco farináceo ($0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$). Após 60 dias de espera a zeaxantina foi maior no milho amarelo semiduro ($0,27 \mu\text{g.g}^{-1}$) e entre os genótipos amarelo farináceo ($0,03 \mu\text{g.g}^{-1}$) e branco farináceo ($0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$) não foi observada diferença (Tabela 9).

Foi observada uma tendência de redução da β -criptoxantina do milho amarelo farináceo e um aumento da β -criptoxantina do milho amarelo semiduro de acordo com o aumento do tempo de espera (Figura 14). A quantidade de β -criptoxantina do milho branco farináceo ficou abaixo do limite de quantificação. No início a β -criptoxantina foi maior no milho amarelo farináceo ($0,16 \mu\text{g.g}^{-1}$), seguido do milho amarelo semiduro ($0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$). Após 30 e 60 dias a β -criptoxantina foi observada apenas no milho amarelo semiduro ($0,35$ e $0,57 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente) (Tabela 9).

Independentemente do tempo de espera, foi observado o maior conteúdo de β -caroteno no óleo do milho amarelo semiduro e entre o amarelo farináceo e o branco farináceo não houve diferença (Tabela 9).

Ziegler et al. (2016) estudaram os efeitos do armazenamento de soja por 12 meses com diferentes umidades (12, 15 e 18%) e temperaturas (11, 18, 25 e 32 °C) sobre o óleo e, Ziegler et al. (2017b) estudaram os efeitos do

armazenamento por 6 meses de arroz (branco, preto e vermelho) em diferentes temperaturas (16, 24, 32 e 40 °C) sobre o óleo. Esses autores relataram uma redução no total de carotenoides de óleo extraído de arroz e atribuíram essa redução a oxidação lipídica. Os carotenoides possuem atividade antioxidante (LA PARRA; SALDIVAR; LIU, 2007; BELEFANT-MILLER; GRACE, 2010; HU; XU, 2011), sendo assim apresentam uma tendência de se degradarem para impedir a oxidação lipídica (JIA; KIM; MIN, 2007).

Por outro lado, os carotenoides estão presentes na parede celular, servindo como agentes fotossintetizantes e fotoprotetores. Assim, a demora para a extração do óleo pode ter resultado no rompimento da parede celular, facilitando a liberação de carotenoides e aumentando a quantidade extraída.

Tabela 9. Carotenoides individuais de óleo extraído do gérmen de diferentes genótipos de milho submetidos a diferentes tempos de espera para extração. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)

Genótipo	Carotenoides individuais			
	Luteína ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Zeaxantina ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	β -criptoxantina ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	β -caroteno ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
<i>Tempo de espera – Inicial (0 dias)</i>				
A	$1,90 \pm 0,12^a$	$0,18 \pm 0,01^a$	$0,16 \pm 0,02^a$	$3,86 \pm 0,23^b$
B	$1,18 \pm 0,05^b$	$0,02 \pm 0,00^c$	<LDD	$3,11 \pm 0,22^b$
C	$1,69 \pm 0,02^a$	$0,13 \pm 0,01^b$	$0,02 \pm 0,02^b$	$4,86 \pm 0,10^a$
<i>Tempo de espera – 30 dias</i>				
A	$1,31 \pm 0,09^b$	$0,06 \pm 0,00^b$	<LDD	$3,23 \pm 0,26^b$
B	$1,05 \pm 0,06^b$	$0,01 \pm 0,00^c$	<LDD	$3,09 \pm 0,05^b$
C	$1,82 \pm 0,10^a$	$0,18 \pm 0,00^a$	$0,35 \pm 0,00^a$	$5,04 \pm 0,05^a$
<i>Tempo de espera – 60 dias</i>				
A	$1,21 \pm 0,12^b$	$0,03 \pm 0,00^b$	<LDD	$3,40 \pm 0,37^b$
B	$1,01 \pm 0,02^b$	$0,02 \pm 0,00^b$	<LDD	$2,66 \pm 0,03^b$
C	$2,00 \pm 0,12^a$	$0,27 \pm 0,03^a$	$0,57 \pm 0,02^a$	$5,34 \pm 0,48^a$

*Médias $\pm$ desvio padrão seguidos de letras minúsculas diferentes na coluna diferem pelo teste de Tukey entre os genótipos em cada tempo. LDD: Limite de Detecção

4.4. Conclusões

A demora para a extração do óleo do gérmen de milho aumenta a acidez e a atividade de lipase do óleo. Após 60 dias de espera para a extração, o óleo obtido do milho branco farináceo apresentou a maior acidez. De acordo com o

tempo de espera houve uma redução do ácido esteárico dos genótipos amarelo farináceo e amarelo semiduro e um aumento do ácido linolênico dos genótipos amarelo farináceo e branco farináceo. O γ -tocoferol foi o principal tocoferol e o β -caroteno foi o principal carotenoide encontrado nos genótipos estudados. Independentemente do tempo de espera estudado, o óleo do milho amarelo semiduro apresentou o maior conteúdo de β -caroteno. Após 60 dias o óleo do milho amarelo semiduro apresentou a menor acidez e atividade de lipase e a maior quantidade de luteína, zeaxantina, β -criptoxantina e β -caroteno.

5. Considerações finais

Os experimentos objetivaram (1) avaliar efeitos da temperatura de secagem (30, 50, 70 e 90 °C) e do genótipo sobre a morfologia e sobre as propriedades de parta e térmicas de amido isolado de milho; e (2) avaliar efeitos do tempo de espera para extração do óleo do gérmen (0, 30 e 60 dias) e do genótipo na qualidade do óleo de milho.

O maior rendimento de extração de amido foi obtido a partir do milho branco farináceo, seguido do amarelo farináceo e do rajado semiduro. Houve uma redução do pico de viscosidade do amido dos milhos amarelo farináceo e rajado semiduro de acordo com o aumento da temperatura de secagem. O amido extraído do genótipo branco farináceo apresentou maior resistência durante o inchamento dos grânulos antes do colapso físico, pois não foi afetado pelo aumento da temperatura de secagem e a 90 °C apresentou a maior quebra de viscosidade e maior energia necessária para a gelatinização.

Os tempos de espera para extração do óleo do gérmen de milho aumentaram a acidez e a atividade de lipase do óleo. O γ -tocoferol foi o principal tocoferol e o β -caroteno foi o principal carotenoide encontrado nos genótipos estudados. Independentemente do tempo de espera estudado, o óleo do milho amarelo semiduro apresentou o maior conteúdo de β -caroteno. Após 60 dias o óleo do milho amarelo semiduro apresentou a menor acidez e atividade de lipase e a maior quantidade de luteína, zeaxantina, β -criptoxantina e β -caroteno.

Referências

- AACC. 1995. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists, American Association of Cereal Chemists, Inc., St. Paul, MN.
- AGUERRE, R.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. E. Drying kinetic of rough rice grain. **Journal of Food Technology**, v. 17, n.6, p. 679–686, 1982.
- ALTAY, F.; GUNASEKARAN, S.; Influence of drying temperature, water content, and heating rate on gelatinization of corn starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p.4235–4245, 2006.
- AOCS - American Oil Chemists' Society. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**, 5th ed. AOCS Press, Champaign, IL, USA, 2009.
- ASAE, American Society of Agricultural Engineers. Moisture measurement- unground grain and seeds, in: Standards ASAE, Saint Joseph, 2000, pp. 563.
- ATWELL, W.A.; HOOD, L.F.; LINEBACK, D.R.; VARRIANOMARSTON, E.; ZOBEL, H.F. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. **Cereal Foods World**, v. 33, p. 306–311, 1988.
- BARRERA-ARELLANO, D.; BADAN-RIBEIRO, A. P.; SERNA-SALDIVAR, S. O. Corn oil: composition, processing, and utilization. In: **Corn (Third Edition) Chemistry and Technology**, p. 593-613, 2019.
- BELEFANT-MILLER, H.; GRACE, S. C. Variations in Bran Carotenoid Levels within and between Rice Subgroups. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 65, p. 358-363, 2010.
- BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch: Chemistry and technology**. Third edition. Food Science and Technology, International series. Elsevier, 2009. 879p.
- BERN, C. J.; QUICK, G.; HERUM, F. L. Harvesting and Postharvest Management. In: **Corn (Third Edition) Chemistry and Technology**, p. 109-145, 2019.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Gabinete do Ministro. **Instrução Normativa Nº 60**, de 22 de dezembro de 2011. Brasília, DF, Brasil, 2011.
- BURT, A.J.; GRAINGER, C.M.; YOUNG, J.C.; BARRY, J.S.; LEE, E.A. Impact of postharvest handling on carotenoid concentration and composition in high carotenoid maize (*Zea mays* L.) kernels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 14, p. 8286–8292, 2010.
- CHANNIAH, L.; MAIER, D. E. Best stored maize management practices for the prevention of mycotoxin contamination. In: **Mycotoxin reduction in grain chains**, 2014, p. 78.
- CHEN, M. H.; BERGMAN, C. J. A rapid procedure for analyzing rice bran tocopherol, tocotrienol and γ -oryzanol contents. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, n. 2–3, p. 139–151, 2005.
- CHEN, Y.; JIANG, W.; JIANG, Z.; CHEN, X.; CAO, J.; DONG, W.; DAI, B. Changes in Physicochemical, Structural, and Sensory Properties of Irradiated Brown Japonica Rice during Storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 4361-4369, 2015.
- CHOI, J-M.; PARK, C-S.; BAIK, M-Y.; KIM, H-S.; CHOI, Y-S.; CHOI, H-W.; SEO, D-H. Enzymatic extraction of starch from broken rice using freeze-thaw infusion with food-grade protease. **Starch**, v. 70, n. 1-2, 1700007, 2018.

- CHUNG, H-J.; LIU, Q.; PAULS, K. P.; FAN, M. Z.; YADA, R. In vitro starch digestibility expected glycemic index and some physicochemical properties of starch and flour from common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) varieties grown in Canada. **Food Research International**, v. 41, p. 869-875, 2008.
- CHUNGCHAROEN, T.; PRACHAYAWARAKORN, S.; SOPONRONNARIT, S.; TUNGTRAKUL, P. Effect of Drying Temperature on Drying Characteristics and Quality of Germinated Rices Prepared from Paddy and Brown Rice. **Drying Technology**, v. 30, p. 1844-1853, 2012.
- CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos>>. Acesso em: 09 out. 2019.
- CORADI, P. C.; MILANE, L. V.; DIAS, C. F.; BAIO, F. H. R. Mathematical modeling of drying maize grains in different temperatures. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 14, n. 2, p. 247-259, 2015.
- CORADI, P. C.; MAIER, D. F.; CHANNAIAH, L. H.; CAMPABADAL, C. Effects of the processing on the distribution of aflatoxin and fumonisin levels in corn fractions and feeds. **Journal of Food Process Engineering**, v. 39, p. 215-225, 2016.
- CORADI, P. C.; MILANE, L. V.; ANDRADE, M. G. O, CAMILO, L. J.; SOUZA, A. H. S. Secagem de grãos de milho do cerrado em um secador comercial de fluxos mistos. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 10, n.1, p. 14-26, 2016.
- CORADI, P. C.; MILANE, L. V.; CAMILO, L. J.; ANDRADE, M. G. O. Drying and storage of corn grains for ethanol production in Brazil. **Bioscience Journal**, v. 32, n.5, p. 1175-1190, 2016.
- CORRÊA, P. C.; BOTELHO, F. M.; OLIVEIRA, G. H. H.; GONELI, A. L. G.; RESENDE, O.; CAMPOS, S. C. Mathematical modeling of the drying process of corn ears. **Acta Scientiarum - Agronomy, Maringá**, v. 33, p. 575-581, 2011.
- COSTA, A.R.; FARONI, L.R.D.; ALENCAR, E.R.; CARVALHO, M.C.S; FERREIRA, L.G.; Qualidade de grãos de milho armazenados em silos bolsa. **Revista Ciência Agronômica**, v.41, n.2, p.200-207, 2010.
- CRUZ, D. B.; SILVA, W. S. V.; SANTOS, I. P.; ZAVAREZE, E. R.; ELIAS, M. C. Structural and technological characteristics of starch isolated from sorghum as a function of drying temperature and storage time. **Carbohydrate Polymers**, v.133, p. 46-51, 2015.
- DE LA PARRA, C.; SERNA-SALDIVAR, S. O.; LIU, R. H. Effect of processing on the phytochemical profiles and antioxidant activity of corn for production of masa, tortillas, and tortilla chips. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 10, p. 4177-4183, 2007.
- DE LA PARRA, C.; SERNA-SALDIVAR, S.; LIU, R.H. Effect of processing on the phytochemical profiles and antioxidant activity of corn for production of masa, tortillas, and tortilla chips. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 4177-4183, 2007.
- DEBET, M. R.; GIDLEY, M. J. Three classes of starch granule swelling: Influence of surface proteins and lipids. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 452-465, 2006.
- DELCOUR, J. A.; HOSENEY, R. C. **Principles of Cereal Science and Technology**. Editora AACC International, 2010. 270p.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L.P.; Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, n.3, p.945-954, 2009.

- DÍAZ-GÓMEZ, J., RAMOS, A.J., ZHU, C., MARTÍN-BELLOSO, O., SOLIVA-FORTUNY, R. Influence of cooking conditions on carotenoid content and stability in porridges prepared from high-carotenoid maize. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 72, n. 2, p. 113–119, 2017.
- DÍAZ-GÓMEZ, J., TWYMAN, R.M., ZHU, C., FARRE, G., SERRANO, J.C., PORTERO-OTIN, M., MUNÓZ, P., SANDMANN, G., CAPELL, T., CHRISTOU, P. Biofortification of crops with nutrients: factors affecting utilization and storage. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 44, p. 115–123, 2017.
- DUTTON, M. F. The African fusarium/maize disease. **Mycotoxin Research**, v. 25, n.1, p. 29-39, 2009.
- ECKHOFF, S. R. **Wet milling**, In: WRIGLEY, C.; CORKE, H.; WALKER, C. Encyclopedia of grain science 2 (p.30-46). Oxford, UK: Elsevier. 2004.
- ECKHOFF, S. R.; WATSON, S. A. In **Starch: Chemistry and Technology**, 3rd ed. (Eds: J. BeMiller, R. L. Whistler, J. N. BeMiller), Academic Press, Cambridge, MA 2009.
- EICHOLZ, E. D.; GRIEP, L.; AIRES, R. F.; EICHOLZ, M. D. **Boletim de pesquisa e desenvolvimento: Avaliação agronômica de genótipos de milho de polinização aberta no Rio Grande do Sul**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2016. 26p.
- ELIASSON, A.C.; GUDMUNDSSON, M. Starch: physiochemical and functional aspects. In: Eliasson, A.C. (Ed.), **Carbohydrates in Food**, second ed. CRC, Taylor & Francis, Boca Raton, p. 391–470, 2006.
- FALADE, K.; CHRISTOPHER, A. S. Physical, functional, pasting and thermal properties of flours and starches of six Nigerian rice cultivars. **Food Hydrocolloids**, v. 44, p. 478-490, 2015.
- FAOSTAT. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS STATISTICS DIVISION. **Production of Maize**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>>. Acesso em: 09 out. 2019.
- FARONI, L.R.A.; BARBOSA, G.N.O.; SARTORI, M.A.; CARDOSO, F.S.; ALENCAR, E.R.; Avaliação qualitativa e quantitativa do milho em diferentes condições de armazenamento. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, MG, v.13, n.3, 193-201, 2005.
- FU, Z-Q.; WANG, L-J.; LI, D.; ADHIKARI, B. Effects of partial gelatinization on structure and thermal properties of corn starch after spray drying. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, 1319-1325, 2012.
- GUIMARÃES, D. S.; LUZ, C. A. S.; PERES, W. B.; LUZ, M. L. G. S.; GADOTTI, G. I. **Secagem de Grãos e Sementes**. Pelotas: Gráfica Santa Cruz, 2015. 314p.
- GUNSTONE, F.D. Vegetable oils. In: Shahidi, F. (Ed.), **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. John Wiley & Sons, New Jersey, p. 213–267, 2005.
- HALAL, S. L. M. E-H.; KRINGEL, D. H.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. G. Methods for extracting cereal starches from different sources: A Review. **Starch/Stärke**, 2019.
- HAMAKER, B. R.; TUNCIL, Y. E.; SHEN, X. Carbohydrates of the Kernel. In: **Corn (Third Edition) Chemistry and Technology**, p.305-318, 2019.
- HARDACRE, A.K.; CLARK, S.M.; The effect of hybrid and growing environment on the rheological properties of starch and flour from maize (*Zea mays* L.) grain dried at four temperatures. **International Journal of Food Science and Technology**, v.41, p.144-150, 2006.

- HAROS, M.; TOLABA, M-P.; SUAREZ, C.; Influence of corn drying on its quality for the wet-milling process. **Journal of Food Engineering**, v.60, p.177-184, 2003.
- HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory practice**, v. 22, n. 6, p. 475–476, 1973.
- HU, Q-P.; XU, J-G. Profiles of carotenoids, anthocyanins, phenolics, and antioxidant activity of selected color waxy corn grains during maturation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 2026-2033, 2011.
- IGUAZ, A.; SAN MARTÍN, M. B.; MATÉ, J. I.; FERNÁNDEZ, T.; VÍRSEDA, P. Modelling effective moisture diffusivity of rough rice (*Lido cultivar*) at low drying temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 59, p. 253-258, 2003.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**, 4ª Edição, São Paulo, 2004.
- JACOBS, H.; DELCOUR, J. A. Hydrothermal Modifications of Granular Starch, with Retention of the Granular Structure: A Review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 8, p. 2895-2905, 1998.
- JIA, M.; KIM, H. J.; MIN, D. B. Effects of soybean oil and oxidized soybean oil on the stability of β -carotene. **Food Chemistry**, v. 103, p. 695-700, 2007.
- KAMAL-ELDIN, A. Minor components of fats and oils. In: Shahidi, F. (Ed.), **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. John Wiley & Sons, New Jersey, p. 319–359, 2005.
- KAUR, J.; RAMAMURTHY, V.; ROTHARI, R. M. Characterization of oat lipase for lipase for lipolysis of rice bran oil. **Biotechnology Letters**, v.15, n.3, p.257-262, 1993.
- KUMAR, V.; RANI, A.; DIXIT, A. K.; BHATNAGAR, D.; CHAUHAN, G. S. Relative changes in tocopherols, isoflavones, total phenolic content, and antioxidative activity in soybean seeds at different reproductive stages. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 2705–2710, 2009.
- LEACH, H. W.; MCCOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J. Structure of the starch granule: I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**. 36, 534–544, 1959.
- LEE, H. J.; RYU, D. Worldwide occurrence of mycotoxins in cereals and cereal-derived food products: public health perspectives of their co-occurrence. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 33, p. 7034-7051, 2017.
- LEESON, S.; CASTON, L. **Enrichment of eggs with lutein**. Poultry Sci. 83, 1709–1712, 2004.
- LEHMANN, U.; ROBIN, F. Slowly digestible starch e its structure and health implications: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, p. 346-355, 2007.
- LI, X.; WANG, C.; LU, F.; ZHANG, L.; YANG, Q.; LI, X. Effect of bonding forces on corn starch isolation. **Cereal Chemistry**, v. 92, n. 4, 418-425, 2015.
- LU, R.; SIEBENMORGEN, T. J. Moisture diffusivity of long-grain rice components. **Transactions of the ASAE**, v. 35, n.6, p. 1955–1961, 1992.
- MALUMBA, P.; MASSAUX, C.; DEROANNE, C.; MASIMANGO, T.; BÉRA, F.; Influence of drying temperature on functional properties of wet-milled starch granules. **Carbohydrate Polymers**, v.75, p.299-306, 2009a.
- MALUMBA, P.; ODJO, S.; BOUDRY, C.; DANTHINE, S.; BINDELLE, J.; BECKERS, Y.; BÉRA, F. Physicochemical characterization and in vitro

assessment of the nutritive value of starch yield from corn dried at different temperatures. **Starch/Stärke**, v. 66, p. 738-748, 2014.

MALUMBA, P.; VANDERGHEMA, C.; DEROANNE, C.; BÉRA, F. Influence of drying temperature on the solubility, the purity of isolates and the electrophoretic patterns of corn proteins. **Food Chemistry**, v. 111, p. 564, 572, 2008.

MALUMBAA, P.; JANAS, S.; MASIMANGOB, T.; SINDIC, M.; DEROANNE, C.; BÉRA, F. Influence of drying temperature on the wet-milling performance and the proteins solubility indexes of corn kernels. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 393-399, 2009b.

MCGRANE, S. J., CORNELL, H. J., RIX, C. J. A simple and rapid colorimetric method for determination of amylose in starch products. **Starch/Starke**, v. 50, p. 158–163, 1998.

MERCADANTE, A. Z.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Effects of Ripening, Cultivar Differences, and Processing on the Carotenoid Composition of Mango. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 1, p. 128-130, 1998.

MORALES-DE LA PEÑA, M.; SALVIA-TRUJILLO, L.; ROJAS-GRAÜ, M.A.; MARTÍN-BELLOSO, O. Changes on phenolic and carotenoid composition of high intensity pulsed electric field and thermally treated fruit juice–soymilk beverages during refrigerated storage. **Food Chemistry**, v. 129, p. 982-990, 2011.

MOREAU, R. A.; JOHNSTON, D. B.; HICKS, K. B. 2007. A comparison of the levels of lutein and zeaxanthin in corn germ oil, corn fiber oil and corn kernel oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 84 (11), 1039–1044, 2007.

MOREAU, R., A.; JOHNSTON, D. B.; HICKS, K. B. A Comparison of the Levels of Lutein and Zeaxanthin in Corn Germ Oil, Corn Fiber Oil and Corn Kernel Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 1039-1044, 2007.

MOREIRA, R.; CHENLO, F.; ARUFE S, RUBINOS S. Physicochemical characterization of white, yellow and purple maize flours and rheological characterization of their doughs. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 12, p. 7954–7963, 2015.

MORELLÓ, J. R.; MOTILVA, M. J.; TOVAR, M. J.; TOMERO, M. P. Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. **Food Chemistry**, v. 84, p. 357-364, 2004.

NAZ, S.; SHEIKH, H.; SIDDIQI, R.; SAYEED, S. A. Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions. **Food Chemistry**, v. 88, p. 253-259, 2004

ODJO, S.; BÉRA, F.; BECKERS, Y.; FOUCART, G.; MALUMBA, P. Influence of variety, harvesting date and drying temperature on the composition and the in vitro digestibility of corn grain. **Journal of Cereal Science**, v. 79, p. 218-225, 2018.

PAES, M. C. D. **Circular Técnica 75: Aspectos Físicos, Químicos e Tecnológicos do Grão de Milho**. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2006. 6p.

PARAGINSKI, R. T.; COLUSSI, R.; DIAS, A. G.; ZAVAREZE, E. R.; ELIAS, M. C.; VANIER, N. L. Physicochemical, pasting, crystallinity, and morphological properties of starches isolated from maize kernels exhibiting different types of defects. **Food Chemistry**, v. 274, p. 330-336, 2019.

- PARAGINSKI, R. T.; VANIER, N. L.; BERRIOS, J. J.; OLIVEIRA, M.; ELIAS, M. C. Physicochemical and pasting properties of maize as affected by storage temperature. **Journal of Stored Products Research**, v. 59, p. 209-214, 2014b.
- PARAGINSKI, R. T.; VANIER, N. L.; MOOMAND, K.; OLIVEIRA, M.; ZAVAREZE, E. R.; SILVA, R. M.; FERREIRA, C. D.; ELIAS, M. C. Characteristics of starch isolated from maize as a function of grain storage temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 88-94, 2014a.
- PARKER, R.; RING, S.G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, n. 1, p. 1-17, 2001.
- PESTANA-BAUER, V. R.; ZAMBIAZI, R. C.; MENDONÇA, C. R. B.; BENEITO-CAMBRA, M.; RAMIS-RAMOS, G. γ -Oryzanol and tocopherol contents in residues of rice bran oil refining. **Food Chemistry**, v. 134, 1479-1483, 2012.
- PIECYK, M.; DRUŻYŃSKA, B.; WOROBIJ, E.; WOŁOSIAK, R.; OSTROWSKA-LIGEŻA, E. Effect of hydrothermal treatment of runner bean (*Phaseolus coccineus*) seeds and starch isolation on starch digestibility. **Food Research International**, v. 50, p. 428-437, 2013.
- POHNDORF, R. S.; LANG, G. H.; FERREIRA, C. D.; ZIEGLER, V.; GOEBEL, J.T.; OLIVEIRA, M. Kinetic evaluation and optimization of red popcorn grain drying: Influence of the temperature and air velocity on the expansion properties and β -carotene content. **Journal of Food Process Engineering**, v.42, n. 6, e13204, 2019.
- POKORNY, J.; SCHMIDT, S. **Chemical, Biological, and Functional Aspects of Food Lipids**. Taylor and Francis Group, Oxford, 2011, 512 p.
- RABEK, J. F. (1980). Experimental methods in polymer chemistry: Applications of wide-angle X-ray diffraction (WAXD) to the study of the structure of polymers. Chichester:Wiley Interscience.
- RAJARAMMANNA, R.; JAYAS, D. S.; WHITE, N. D. G. Comparison of deterioration of rye under two different storage regimes. **Journal of Stored Products Research**, v. 46, p. 87-92, 2010.
- RAMOS, A. H.; ROCKENBACH, B. A.; FERREIRA, C. D.; GUTKOSKI, L. C. OLIVEIRA, M. Characteristics of Flour and Starch Isolated from Red Rice Subjected to Different Drying Conditions. **Starch/Stärke**, v. 71, n. 7-8, 1800257, 2019.
- RAMOS, M.J.; FERNÁNDEZ, C.M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 261–268, 2009.
- REHMAN, Z-U.; HABIB, F.; ZAFAR, S.I.; Nutritional changes in maize (*Zea mays*) during storage at three temperatures. **Food Chemistry**, v.77, p.197–201, 2002.
- RODRIGUES, N.; MALHEIRO, R.; CASAL, S.; MANZANERA, M. C. A-S.; BENTO, A.; PEREIRA, J. A. Influence of spike lavender (*Lavandula latifolia* Med.) essential oil in the quality, stability and composition of soybean oil during microwave heating. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, 2894-2901, 2012.
- ROSSI, M.; ALAMPRESE, C.; RATTI, S. Tocopherols and tocotrienols as free radical-scavengers in refined vegetable oils and their stability during deep-fat frying. **Food Chemistry**, v. 102, p. 812-817, 2007.
- SANDHU, K. S.; SINGH, N. Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1499-1507, 2007.

- SANDHU, K. S.; SINGH, N.; MALHI, N. S. Physicochemical and thermal properties of starches separated from corn produced from crosses of two germ pools. **Food Chemistry**, v. 89, p. 541–548, 2005.
- SCRIMGEOUR, C. Chemistry of fatty acids. In: Shahidi, F. (Ed.), **Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Chemical Properties, and Health Effects**. John Wiley & Sons, New Jersey, p. 1–43, 2005.
- SETIAWAN, S.; WIDJAJA, H.; RAKPHONGPHAIRAJ, V.; JANE, J-L. Effects of Drying Conditions of Corn Kernels and Storage at an Elevated Humidity on Starch Structures and Properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 12260-12267, 2010.
- SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N.S.; GILL, B.S.; Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v.81, n.2, p.219-231, 2003.
- SIQUEIRA, V. C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H. Difusividade efetiva de grãos e frutos de pinhão manso. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 33, p. 2919-2930, 2012.
- STEFFE, J. F.; SINGH, R. P. Diffusion coefficients for predicting rice drying behavior. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 27, p. 489–493, 1982.
- TALEON, V.; MUGODE, L.; CABRERA-SOTO, L.; PALACIOS-ROJAS, N. Carotenoid retention in biofortified maize using different post-harvest storage and packaging methods. **Food Chemistry**, v. 232, p. 60–66, 2017.
- TOLABA, M.; AGRERRE, R.; SUÁREZ, C. Modeling cereal grain drying with variable diffusivity. **Cereal Chemistry**, v. 74, n. 6, p. 842-845, 1997.
- TUNCEL, N. B.; YILMAZ, N.; KOCABIYIK, H.; ÖZTÜRK, N.; TUNÇEL, M. The effects of infrared and hot air drying on some properties of corn (*Zea mays*). **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v.8, p. 63-68, 2010.
- UTHUMPORN, U.; NADIAH, N. I.; KOH, W. Y.; ZAIBUNNISA, A. H.; AZWAN, L. Effect of microwave heating on corn flour and rice flour in water suspension. **International Food Research Journal**, v. 23, n.6, p. 2493-2503, 2016.
- VERMA, R. L.; BUCKLIN, J. B.; ENDAN, J. B.; WRATTEN, F. T. Effects of drying air parameters on rice drying models. **Transactions of the ASAE**, v. 28, n.1, p. 296–301, 1985.
- WANG, T.; WHITE, P. J. Lipids of the kernel. In: **Corn (Third Edition) Chemistry and Technology**, p. 337-368, 2019.
- WEBER, F.H.; COLLARES-QUEIROZ F.P.; CHANG, Y.K. Caracterização físicoquímica, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.29, n.4, p.748-753, 2009.
- WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N. 1999. **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**, 2nd Printing. American Association of Cereal Chemists, Inc., Minneapolis, MN, 1999, p. 173–223.
- WINKLER-MOSER, J. K.; BREYER, L. Composition and oxidative stability of crude oil extracts of corn germ and distillers grains. **Industrial Crops Products**, v. 33 n. 3, p. 572–578, 2011.
- YOENYONGBUDDHAGAL, S.; NOOHORM, A. Effect of physicochemical properties of high-amylose Thai rice flours on vermicelli quality. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 4, p. 481-485, 2002.

- ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 317-328, 2011.
- ZHAO, Y.; HUANG, K.; CHEN, X. F.; WANG, F. H.; CHEN, P. X.; TU, G.; YANG, D. Y. Tempering-drying simulation and experimental analysis of corn kernel. **International Journal of Food Engineering**, v. 14, 2018.
- ZHONG, F.; LI, Y.; IBANZ, A.M.; OH, M.H.; MCKENZIE, K.S.; SHOEMAKER, C. The effect of rice variety and starch isolation method on the pasting and rheological properties of rice starch pastes. **Food Hydrocolloids**, v.23, n.2, p.406-414, 2009.
- ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C.; The distribution of phenolic acids in rice. **Food Chemistry**, v.87, n.3, p.401-406, 2004.
- ZHU, C.; FARRE, G.; ZANGA, D.; LLOVERAS, J.; MICHELENA, A.; FERRIO, J.P.; VOLTAS, J.; SLAFER, G.; SAVIN, R.; ALBAJES, R.; EIZAGUIRRE, M.; LOPEZ, C.; CANTERO-MARTINEZ, C.; DIAZ-GOMEZ, J.; NOGAREDA, C.; MORENO, J.A.; ANGULO, E.; ESTANY, J.; PENA, R.N.; TOR, M.; PORTERO-OTIN, M.; ERITJA, N.; ARJO, G.; SERRANO, J.C.E.; MATIAS-GUIU, X.; TWYMAN, R.M.; SANDMANN, G.; CAPELL, T.; CHRISTOU, P. High-carotenoid maize: development of plant biotechnology prototypes for human and animal health and nutrition. **Phytochemistry Reviews**, v. 17, p. 195-209, 2018.
- ZIEGLER, V.; FERREIRA, C. D.; CARDOZO, M. M. C.; OLIVEIRA, M. ELIAS, M. C. Pigmented rice oil: Changes in oxidative stability and bioactive compounds during storage of whole grains. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 41, n. 6, e13295, 2017b.
- ZIEGLER, V.; FERREIRA, C. F.; GOEBEL, J. T. S.; HALAL, S. L. M.; SANTETTI, G. S.; GUTKOSKI, L. C.; ZAVAREZE, E. R.; ELIAS, M. C. Changes in properties of starch isolated from whole rice grains with brown, black, and red pericarp after storage at different temperatures. **Food Chemistry**, v. 216, p. 194-200, 2017a.
- ZIEGLER, V.; MARINI, L. J.; FERREIRA, C. D.; BERTINETTI, I. A.; SILVA, W. S. V.; GOEBEL, J. T. S.; OLIVEIRA, M. ELIAR, M. C. Effects of temperature and moisture during semi-hermetic storage on the quality evaluation parameters of soybean grain and oil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 37, n. 1, p. 131-144, 2016.

Apêndices

Apêndice A. Análise de variância (ANOVA) do rendimento de extração, teor de amilose, parâmetros do perfil colorimétrico, teor residual de proteína e lipídeos, poder de inchamento e solubilidade do amido

Efeitos principais	GL	Quadrado médio								
		Rendimento de extração	Teor de amilose	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>L</i>	Proteínas	Lipídeos	Poder de inchamento	Solubilidade
Genótipo	2	452,2808*	3,0789 ^{NS}	17,2331*	137,7255*	14,3143 ^{NS}	0,2842*	0,00001 ^{NS}	0,4316*	2,3312*
Temperatura	3	16,8649*	0,6386 ^{NS}	0,2655*	3,0118*	0,4517 ^{NS}	0,0413*	0,0004 ^{NS}	1,9854 ^{NS}	0,2792*
Genótipo x Temperatura	6	1,0536*	0,4331 ^{NS}	0,0754*	0,8339*	5,0690 ^{NS}	0,0244*	0,0001 ^{NS}	0,2388 ^{NS}	0,2768*
Repetição	2	0,1509	0,1998	0,01455	0,1951	3,5832	0,0002	0,00003	0,0055	0,3656
CV (%)		0,8564	4,7182	-4,0795	10,9024	1,7731	6,8793	1,8874	2,6293	5,7343
Erro		1,2742	13,5024	0,3014	2,9244	120,0862	0,0101	0,0012	1,0996	0,9215

*Efeito significativo; NS = Efeito não significativo.

Apêndice B. Análise de variância (ANOVA) das propriedades de pasta e da dureza do gel de amido

Efeitos principais	GL	Quadrado médio					
		Temperatura de pasta	Pico de viscosidade	Quebra de viscosidade	Viscosidade final	Retrogradação	Dureza do gel
Genótipo	2	2,3888 ^{NS}	80,2300*	156,8099*	483,9285*	340,6703*	130193,7068*
Temperatura	3	8,9314*	1010,1393*	1452,2279*	409,2008*	84,2899*	76339,8054*
Genótipo x Temperatura	6	0,9314*	357,3929*	422,2908*	94,9420*	52,3502*	14857,9596*
Repetição	2	0,1667	16,8002	12,1410	2,1182	0,7176	617,5596
CV (%)		0,6350	1,6595	4,1077	1,1615	3,5367	4,2923
Erro		2,6483	200,9935	97,6631	123,9349	148,6363	27290,2636

*Efeito significativo; NS = Efeito não significativo.

Apêndice C. Equações polinomiais das variáveis do estudo 1. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e rajado semiduro (C).

Variável dependente	Genótipo	Equação	R ²
Rendimento de extração (%)	A	$Y = -0,13647508X + 0,00076503X^2 + 47,5436851$	0,942946
	B	$Y = -0,35258524X + 0,00223968X^2 + 57,47076176$	0,972760
	C	$Y = -0,86960615X + 0,01292963X^2 - 0,00006274X^3 + 49,59951263$	0,972943
<i>a</i> *	A	$Y = -0,00842X - 2,3928$	0,810875
	B	$Y = 0,0099X - 0,00008X^2 - 1,317$	0,325023
	C	$Y = -0,0069X - 1,723$	0,712703
<i>b</i> *	A	$Y = 0,0266X + 2,777$	0,789897
	B	$Y = -0,3218875X + 0,00569625X^2 - 0,000031125X^3 + 4,878375$	0,637592
	C	$Y = 0,02209X + 2,0001$	0,620280
Proteína (%)	A	$Y = -0,0088189064X + 0,0000788229X^2 + 0,4400876634$	0,959528
	B	$Y = -0,307794766X + 0,00562249X^2 - 0,000031483X^3 + 5,537439194$	0,989637
Solubilidade (%)	C	$Y = -0,016416237X + 6,616029598$	0,566357
Temperatura de Pasta (°C)	A	$Y = -0,1595X + 0,0018125X^2 + 78,80125$	0,944502
	B	$Y = 0,01975X + 76,5275$	0,674338
	C	$Y = -0,1705X + 0,0018125X^2 + 80,24875$	0,919351
Pico de viscosidade (RVU)	A	$Y = 2,09055X - 0,0222594X^2 + 226,9441875$	0,923132
	C	$Y = -12,2277917X + 0,2593438X^2 - 0,0016571X^3 + 434,080625$	0,975440
Quebra de viscosidade (RVU)	A	$Y = -0,827725X + 127,04975$	0,828085
	B	$Y = -0,868X + 0,00671562X^2 + 93,2546875$	0,778285
	C	$Y = -7,4223229X + 0,1609656X^2 - 0,0010818X^3 + 187,9234375$	0,989550
Viscosidade Final (RVU)	A	$Y = 0,4138250X + 255,52425$	0,843434
	B	$Y = -0,77085X + 0,0074187X^2 + 311,281625$	0,837597
	C	$Y = -11,6410625X + 0,2289812X^2 - 0,0013394X^3 + 460,646875$	0,937856
Retrogradação (RVU)	A	$Y = -6,5057708X + 0,1194937X^2 - 0,0006598X^3 + 198,943125$	0,862081
	B	$Y = -0,97445X + 0,0090125X^2 + 130,68325$	0,871990
Dureza do gel (g)	A	$Y = 4,0953250X + 784,97675$	0,790712
	C	$Y = 7,3443X + 845,0645$	0,956417

Apêndice D. Análise de variância (ANOVA) da acidez, atividade de lipase, produtos de oxidação primários (K232) e secundários (K270) e parâmetros do perfil colorimétrico (*a*, *b*, e *L*)

Efeitos principais	GL	Quadrado médio						
		Acidez	Atividade de lipase	K232	K270	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>L</i>
Genótipo	2	168,829643*	11,7004132*	0,0225411 ^{NS}	0,00003724*	1,04005333*	21,80533444*	4,51066333*
Tempo	2	2842,600527*	119,2637062*	0,30821949*	0,00002037*	2,45745333*	17,22121444*	0,91525*
Genótipo x tempo	4	134,627462*	9,3795141*	0,03462216 ^{NS}	0,00000724*	0,20953667*	1,42017278*	0,46605833*
Repetição	2	0,237453	0,1273664	0,04013216	0,00000004	0,01334432	0,01667852	0,02041284
CV (%)		2,765851	9,473684	7,052172	4,227525	71,92651	4,070597	0,336612
Erro		5,786771	1,4151824	0,12018906	0,00000228	0,44255111	0,45323333	1,02778444

*Efeito significativo; NS = Efeito não significativo.

Apêndice E. Análise de variância (ANOVA) do perfil de ácidos graxos

Efeitos principais	GL	Quadrado médio					
		Palmítico (C 16:0)	Esteárico (C 18:0)	Oleico (C 18:1)	Linolênico (C 18:3)	Araquidônico (C 20:0)	cis-11-Eicosenoico (C 20:1)
Genótipo	2	0,0260855 ^{NS}	94,2816123*	0,08351493 ^{NS}	0,49514684 ^{NS}	0,00039752 ^{NS}	0,00008403 ^{NS}
Tempo	2	0,08042633 ^{NS}	470,8662696*	0,22324144 ^{NS}	1,38278416 ^{NS}	0,00070136 ^{NS}	0,00035007 ^{NS}
Genótipo x tempo	4	0,00429091 ^{NS}	22,3041517 ^{NS}	0,00883553 ^{NS}	0,27058455 ^{NS}	0,00131611 ^{NS}	0,00010314 ^{NS}
Repetição	2	0,00026851	26,2055455	0,0050757	0,15463244	0,00117093	0,00000934
CV (%)		8,051719	7,166301	7,899599	6,533304	14,43444	13,15277
Erro		0,12996138	66,255388	0,33141932	0,34032109	0,00715846	0,00171356

*Efeito significativo; NS = Efeito não significativo.

Apêndice F. Análise de variância (ANOVA) dos tocoferóis individuais

Efeitos principais	GL	Quadrado médio		
		δ -tocoferol	γ -tocoferol	α -tocoferol
Genótipo	2	0,01168492*	7,0046817*	3,18643054*
Tempo	2	0,0026667*	0,35924506*	2,83592492*
Genótipo x tempo	4	0,00580456*	1,04321123*	0,71957788*
Repetição	2	0,000296	0,12875358	0,16924174
CV (%)		3,757135	3,904302	7,549962
Erro		0,00054573	0,16760008	0,23016371

*Efeito significativo

Apêndice G. Análise de variância (ANOVA) dos carotenoides individuais

Efeitos principais	GL	Quadrado médio			
		Luteína	Zeaxantina	β -criptoxantina	β -caroteno
Genótipo	2	0,86116078*	0,04697881*	0,17022023*	7,3151454*
Tempo	2	0,07181729*	0,00126084*	0,02471737*	0,04435403 ^{NS}
Genótipo x tempo	4	0,13597667*	0,01045696*	0,0706611*	0,20980608 ^{NS}
Repetição	2	0,01113538	0,00022952	0,0000663	0,04100362
CV (%)		5,777589	8,598762	10,50819	6,564071
Erro		0,05724326	0,00058292	0,00132227	0,50926877

*Efeito significativo; NS = Efeito não significativo.

Apêndice H. Equações polinomiais da acidez, atividade de lipase, K232, K270 e parâmetros do perfil colorimétrico. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)

Variável dependente	Genótipo	Equação	R ²
Acidez (mg NaOH,100g ⁻¹)	A	$Y = 0,223521645X + 0,009897337X^2 + 5,294257706$	0,999453
	B	$Y = 1,096327590X - 0,003944446X^2 + 9,81624503$	0,999198
	C	$Y = 1,19229438X - 0,01158138X^2 + 10,21776959$	0,997591
Atividade de lipase (%)	A	$Y = 0,171040826X - 1,121579184$	0,864377
	B	$Y = 0,3028263796X - 0,0020562285X^2 + 0,0$	0,999530
	C	$Y = 0,1850605653X - 0,0014954389X^2 + 0,0$	0,998391
K232	A	$Y = 0,010539511X + 1,351395547$	0,884098
K270	A	$Y = 0,0000400939X + 0,0086220070$	
	B	$Y = 0,0001132735X + 0,0112097497$	0,838168
	C	$Y = -0,0001720853X + 0,0000027479X^2 + 0,0144649750$	0,975727
<i>a</i> *	A	$Y = -0,0082333333X + 0,2013333333$	0,873468
	B	$Y = -0,0212000000X + 0,0002511111X^2 + 0,5750000000$	0,862296
	C	$Y = -0,0243666667X + 0,0001800000X^2 + 0,5180000000$	0,932946
<i>b</i> *	A	$Y = 0,025716667X + 1,545833333$	0,977393
	B	$Y = 0,0389833333X - 0,0004394444X^2 + 0,4640000000$	0,963300
	C	$Y = 0,065466667X - 0,000495556X^2 + 1,335000000$	0,992644
<i>L</i> *	A	$Y = -0,01661667X + 0,00036944X^2 + 35,65500000$	0,946986
	B	$Y = -0,00585000X + 0,00006722X^2 + 35,12100000$	0,672084
	C	$Y = 0,01126667X + 35,38700000$	0,668533

Apêndice I. Equações polinomiais do ácido esteárico, tocoferóis e carotenoides. Amarelo farináceo (A), branco farináceo (B) e amarelo semiduro (C)

Variável dependente	Genótipo	Equação	R ²
Ácido Esteárico (mg.g ⁻¹)	A	$Y = -0,23735501X + 43,83330823$	0,890732
	C	$Y = -0,40359151X + 51,37831291$	0,935917
δ-Tocoferol (mg.g ⁻¹)	A	$Y = -0,0042134934X + 0,0000789800X^2 + 0,2683335475$	0,959253
	B	$Y = -0,0039434242X + 0,0000553576X^2 + 0,2615156860$	0,929190
	C	$Y = 0,0056105422X - 0,0000633549X^2 + 0,0995573645$	0,990475
γ-Tocoferol (mg.g ⁻¹)	A	$Y = -0,070092166X + 0,001064748X^2 + 4,479544217$	0,949172
	B	$Y = -0,027771319X + 5,462536352$	0,968920
	C	$Y = 0,012850505X + 2,132854673$	0,670937
α-Tocoferol (mg.g ⁻¹)	A	$Y = -0,014682754X + 1,944823371$	0,709085
	B	$Y = 0,105727186X - 0,002130427X^2 + 2,984859832$	0,994402
	C	$Y = -0,015065803X + 2,726443441$	0,705799
Luteína (μg.g ⁻¹)	A	$Y = -0,011484237X + 1,819832422$	0,805584
	B	$Y = -0,002983708X + 1,169282753$	0,769814
	C	$Y = 0,005257751X + 1,679488950$	0,796741
Zeaxantina (μg.g ⁻¹)	A	$Y = -0,0055768729X + 0,0000513877X^2 + 0,1777553595$	0,996102
	B	$Y = -0,0008808589X + 0,0000129823X^2 + 0,0241934820$	0,940358
	C	$Y = 0,0022714014X + 0,1248993403$	0,947968
B-Criptoxantina (μg.g ⁻¹)	A	$Y = -0,0078876021X + 0,00008764X^2 + 0,1577520425$	0,986542
	C	$Y = 0,0130597666X - 0,0000670352X^2 + 0,0232120725$	0,996879