

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FITOTECNIA

SECAGEM E ARMAZENAMENTO DE GRÃOS DE ARROZ: QUALIDADE E  
CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Maurício Albertoni Scariot  
Engenheiro Agrônomo/UFRS  
Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental/UFRS

Tese apresentada como um dos requisitos  
à obtenção do Grau de Doutor em Fitotecnia  
Área de Concentração Sistemas de Produção Vegetal

Porto Alegre (RS), Brasil  
Junho de 2021

### CIP - Catalogação na Publicação

Scariot, Maurício Albertoni      SECAGEM E  
ARMAZENAMENTO DE GRÃOS DE ARROZ:  
QUALIDADE E CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS  
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS / Maurício Albertoni Scariot.  
-- 2021.

108 f.

Orientador: Lauri Lourenço Radünz.

Coorientador: André Luiz Radünz.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, Programa de  
Pós-Graduação em Fitotecnia, Porto Alegre, BR-RS,  
2021.

1. Oryza sativa L.. 2. Danos térmicos. 3.  
Conservação. 4. Rendimento de grãos inteiros. 5.  
Poluentes orgânicos persistentes. I. Radünz, Lauri  
Lourenço, orient. II. Radünz, André Luiz, coorient.  
III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os  
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

MAURÍCIO ALBERTONI SCARIOT  
Engenheiro Agrônomo - UFFS  
Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental - UFFS

## **TESE**

Submetida como parte dos requisitos  
para obtenção do Grau de

### **DOUTOR EM FITOTECNIA**

Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia  
Faculdade de Agronomia  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Porto Alegre (RS), Brasil

Aprovado em: 28.06.2021  
Pela Banca Examinadora  
(via videoconferência)

Homologado em: 11/08/2021  
Por

LAURI LOURENÇO RADÜNZ  
Orientador - PPG Fitotecnia  
UFRGS

CARLA ANDRÉA DELATORRE  
Coordenadora do Programa de  
Pós-Graduação em Fitotecnia

RAFAEL GOMES DIONELLO  
PPG Fitotecnia/UFRGS

LÚCIA BRANDÃO FRANKE  
Depto. de Plantas Forrageiras  
e Agrometeorologia

LUIZ EICHELBERGER  
EMBRAPA Trigo

CARLOS ALBERTO BISSANI  
Diretor da Faculdade de  
Agronomia

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS pelas oportunidades e bênçãos que tem me proporcionado.

À minha família, minha mãe Angela, meu pai Rudimar e minha irmã Vanessa por todo o apoio e incentivo durante a realização dos meus estudos.

À minha esposa Silvia, em especial, por estar sempre ao meu lado, incentivando e apoiando, mas principalmente por sempre confiar e acreditar no meu objetivo.

Ao meu orientador e compadre Prof. Dr. Lauri L. Radünz pelo apoio e ensinamentos repassados desde a graduação, os quais foram determinantes para que eu chegasse até este momento. Agradeço também pela longa amizade e a parceria de sempre.

Ao prof. Dr. Rafael G. Dionello pelos ensinamentos repassados e pelo apoio na realização da pesquisa. Além disso, agradeço pela amizade e parceria para assistir os jogos do Colorado no estádio Beira Rio.

Ao meu coorientador Prof. Dr. André L. Radünz pelo apoio na execução da pesquisa.

À Profa. Dra. Liziara da Costa Cabrera pelo apoio na execução da pesquisa.

A todos os colegas do grupo de pesquisa, não só pelo apoio durante o período de realização do doutorado, mas também pela amizade e parceria.

À CAPES pela bolsa concedida.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta conquista.

Muito obrigado!

# SECAGEM E ARMAZENAMENTO DE GRÃOS DE ARROZ: QUALIDADE E CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS<sup>1</sup>

Autor: Maurício Albertoni Scariot  
Orientador: Prof. Dr. Lauri Lourenço Radünz  
Coorientador: Prof. Dr. André Luiz Radünz

## RESUMO

Os processos de secagem e armazenamento podem promover alterações na composição química, nas características físicas e fisiológicas, bem como na qualidade industrial de grãos de arroz. Além disso, dependendo das condições de secagem, os grãos podem ser contaminados com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). O objetivo por meio do trabalho foi avaliar, após a secagem e ao longo do armazenamento, a qualidade física, fisiológica, química e industrial de grãos de arroz secos com diferentes temperaturas do ar de secagem, utilizando lenha com distintos teores de água como fonte de energia, além de investigar a presença de HPAs após o beneficiamento. O experimento foi conduzido na safra 2017/18, sendo os grãos de arroz, cultivar IRGA 424, colhidos mecanicamente quando atingiram teor de água de aproximadamente 22% em base úmida (b.u). A secagem foi realizada em duplicata, em um secador de fluxo cruzado, operando em sistema intermitente (1:1), utilizando as temperaturas do ar de secagem de 55 e 65 °C. Como fonte de aquecimento foi utilizada lenha de *Eucalyptus* sp. com teores de água de 12% e 32% em base seca (b.s). Após a secagem os grãos foram acondicionados em sacarias e armazenados em ambiente natural por 240 dias. A cada 60 dias, para os grãos secos utilizando a lenha com menor teor de água, foram realizadas as análises físicas, fisiológicas e o beneficiamento em branco polido e integral para a avaliação da qualidade química e industrial. A verificação da presença de HPAs foi realizada nos grãos secos utilizando a lenha com distintos teores de água e submetidos ao beneficiamento, logo após a secagem e ao final do armazenamento. A porcentagem de germinação, assim como o vigor dos grãos aumentaram durante o armazenamento, independente da temperatura do ar de secagem. Os grãos secos com maior temperatura do ar apresentaram menor vigor ao longo do armazenamento. O rendimento de grãos inteiros, dos subgrupos branco polido e integral, reduziu com aumento da temperatura do ar de secagem. O aumento da temperatura do ar de secagem levou à redução do teor de lipídios e ao aumento do teor de cinzas para os grãos do subgrupo branco polido. Os teores de lipídios e proteínas diminuíram, enquanto os teores de fibras e cinzas aumentaram durante o armazenamento para os grãos do subgrupo branco polido. A composição química dos grãos do subgrupo integral não alterou durante o armazenamento. Foi detectada a presença de nove HPAs (2-metilnaftaleno, acenaftileno, benzo[a]antraceno, criseno, fenantreno, fluoreno, naftaleno, pireno e benzo[g,h,i]perileno). A maior contaminação com HPAs foi observada nos grãos do subgrupo integral. O polimento dos grãos promoveu redução na concentração de HPAs. A parboilização promoveu incremento na concentração de HPAs, mesmo após o polimento. A utilização de lenha com maior teor de água promoveu maior contaminação dos grãos com HPAs. Não foi verificado efeito da temperatura do ar de secagem sobre a concentração de HPAs nos grãos. O armazenamento não influenciou na concentração dos HPAs nos grãos, indicando não haver degradação ao longo do tempo.

---

<sup>1</sup> Tese de Doutorado em Fitotecnia, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil. (108 f.) Junho, 2021.

# DRYING AND STORAGE OF RICE GRAINS: QUALITY AND CONTAMINATION BY AROMATIC POLYCYCLIC HYDROCARBONS<sup>1</sup>

Author: Maurício Albertoni Scariot  
Adviser: Prof. Dr. Lauri Lourenço Radünz  
Co-advisor: Prof. Dr. André Luiz Radünz

## ABSTRACT

Drying and storage processes can promote changes in chemical composition, physical and physiological characteristics, as well as industrial quality of rice grains. Also, depending on drying conditions, the grains can be contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The objective through this work was to evaluate, after drying and throughout storage, the physical, physiological, chemical and industrial quality of dry rice grains at different drying air temperatures, using firewood with different moisture contents as a heating source, in addition to investigating the presence of PAHs after milling. The experiment was conducted in the 2017/18 season, with rice grains, cultivar IRGA 424 RI, mechanically harvested when they reached moisture content of approximately 22% on a wet basis (w.b). Drying was performed in duplicate, in a cross-flow dryer, operating in an intermittent system (1:1), using drying air temperatures of 55 and 65 °C. As a heating source, firewood from *Eucalyptus* sp. with moisture contents of 12% and 32% on a dry basis (d.b). After drying, the grains were placed in PP Woven Bags and stored in a natural environment for 240 days. Every 60 days, for dry grains using firewood with lower moisture content, physical and physiological analyzes were performed, as well as processing in polished white and brown to evaluate the chemical and industrial quality. The verification of the presence of PAHs was carried out in dried grains using firewood with different moisture contents and submitted to milling, soon after drying and at the end of storage. The germination percentage, as well as the vigor of the grains increased during storage, regardless of the drying air temperature. Dry grains with higher air temperature showed less vigor during storage. The whole grain yield of the polished white and brown subgroups decreased with increasing drying air temperature. The increase in the drying air temperature led to a reduction in the lipid content and an increase in the ash content for the grains of the polished white subgroup. Lipid and protein contents decreased, while fiber and ash contents increased during storage for the grains of the polished white subgroup. The chemical composition of the brown subgroup grains did not change during storage. The presence of nine PAHs (2-methylnaphthalene, acenaphthylene, benzo[a]anthracene, chrysene, phenanthrene, fluorene, naphthalene, pyrene and benzo[g,h,i]perylene) was detected. The highest PAHs contamination was observed in the brown subgroup grains. Grain polishing reduced the PAHs concentration. The parboilization promoted an increase in the PAHs concentration, even after polishing. The use of firewood with higher moisture content promoted greater PAHs contamination of the grains. There was no effect of drying air temperature on the PAHs concentration in the grains. Storage did not influence the PAHs concentration in the grains, indicating no degradation over time.

---

<sup>1</sup> Doctoral Thesis in Plant Science, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil. (108 p.) June, 2021.

## SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 A cultura do arroz .....	5
2.2 Secagem de grãos.....	6
2.2.2 Sistemas de secagem de grãos .....	7
2.2.2.1 Quanto a movimentação e temperatura do ar de secagem.....	7
2.2.2.2 Quanto a operação .....	8
2.2.2.3 Quanto ao fluxo de ar.....	9
2.2.3 Temperatura do ar de secagem .....	10
2.2.4 Fontes de aquecimento e combustíveis .....	11
2.2.5 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) .....	12
2.3 Armazenamento de grãos.....	14
2.3.1 Armazenamento de grãos de arroz .....	15
2.4 Beneficiamento de grãos de arroz.....	16
2.5 Referências Bibliográficas .....	18
3 ARTIGO 1: Physical and physiological quality of rice seeds in function of drying temperature and storage .....	22
Introduction.....	24
Material and Methods .....	25
Results and Discussion .....	29
Conclusions.....	37
References.....	38
4 ARTIGO 2: Effect of drying air temperature and storage on industrial and chemical quality of rice grains .....	42
1. Introduction.....	45
2. Material and Methods .....	46
2.1. Cultivation and harvest.....	46
2.2. Drying and storage .....	46
2.3. Milling .....	47

	Página
2.4. Industrial quality analysis .....	47
2.5. Chemical composition analysis .....	47
2.6. Experimental design and statistical analysis .....	48
3. Results and Discussion .....	48
3.1. Industrial Quality .....	48
3.2. Chemical composition .....	52
4. Conclusion .....	56
References.....	57
5 ARTIGO 3: Contaminação com HPAs em grãos de arroz submetidos à secagem com lenha contendo distintos teores de água.....	61
5.1 Introdução .....	62
5.2 Material e Métodos .....	65
5.2.1 Cultivo .....	65
5.2.2 Secagem.....	65
5.2.3 Beneficiamento.....	66
5.2.4 Produtos químicos e soluções padrão.....	67
5.2.5 Extração QuEChERS.....	67
5.2.6 Instrumentação e condições cromatográficas.....	68
5.2.7 Método de validação.....	69
5.2.8 Delineamento experimental e análises estatísticas .....	70
5.3 Resultados e Discussão.....	70
5.4 Conclusão.....	76
5.5 Referências.....	76
6 ARTIGO 4: Persistência de HPAs em grãos de arroz no armazenamento .....	79
6.1 Introdução .....	80
6.2 Material e Métodos .....	82
6.2.1 Cultivo .....	83
6.2.2 Secagem.....	83
6.2.3 Armazenamento.....	83
6.2.4 Beneficiamento.....	84
6.2.5 Produtos químicos e soluções padrão.....	84
6.2.6 Extração QuEChERS.....	85
6.2.7 Instrumentação e condições cromatográficas.....	85
6.2.8 Método de validação.....	86
6.2.9 Delineamento experimental e análises estatísticas .....	87
6.3 Resultados e Discussão.....	87



	Página
6.4 Conclusão.....	93
6.5 Referências.....	94
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	96

## RELAÇÃO DE TABELAS

Página

### 3 ARTIGO 1

1. Variance analysis summary for moisture content (MC), thousand seed weight (TSW) and hectoliter weight (HW) of rice grains as a function of drying air temperature and storage time. ....29
2. Variance analysis summary of germination (G), first germination count (FGC), germination speed index (GSI), cold test (CT), electrical conductivity (EC), shoot length (LS) and seedlings dry matter (DM) of rice grains as a function of drying air. ....32

### 4 ARTIGO 2

1. Whole grains yield (WGY) and broken grains percentage (BGP) of rice grains, brown subgroup, as a function of drying air temperature. ....51
2. Rice grains classification, white and brown subgroups, as a function on the temperature of the drying air and storage. ....52

### 5 ARTIGO 3

1. Tempo de retenção, íons monitorados e limites de detecção (LOQ). ....69
2. Concentração de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) em grãos de arroz submetidos a diferentes tipos de beneficiamento após a secagem utilizando lenha com diferentes teores de água como fonte de aquecimento. ....71
3. Concentração de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) em grãos de arroz de diferentes subgrupos após a secagem, independentemente da temperatura do ar de secagem e do teor de água da lenha utilizada como fonte de aquecimento. ....74

### 6 ARTIGO 4

1. Tempo de retenção, íons monitorados e limites de detecção (LOQ). ....86
2. Concentração de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) em diferentes subgrupos do arroz beneficiado, independentemente da temperatura do ar de secagem e do armazenamento. ....89
3. Concentração de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) em grãos de arroz secos com diferentes temperaturas do ar de secagem e armazenados durante 240 dias, independentemente do beneficiamento. ....91

## RELAÇÃO DE FIGURAS

Página

### 3 ARTIGO 1

1. Biweekly mean of temperature and relative humidity in storage site the of rice seeds, IRGA 424 RI cultivar.....26
2. Moisture content (A) and hectoliter weight (B) of rice seeds, cultivar IRGA 424 RI, during conventional storage under environmental conditions for 240 days. ....30
3. Germination (A), first germination count (B) and germination speed index (C) of rice seeds, cultivar IRGA 424 RI, during conventional storage under environmental conditions for 240 days.....33
4. Electrical conductivity (A) and germination, through the cold test, of rice seeds, cultivar IRGA 424 RI, dried at different drying air temperatures and stored in environmental conditions for 240 days.....34

### 4 ARTIGO 2

1. Whole grains yield (A) and broken grains percentage (B) of rice, white subgroup, as a function of drying air temperature and storage.....50
2. Lipids (A) and ash (B) contents in rice grains, white subgroup, as a function on drying temperature and storage.....54
3. Crude fiber (A) and crude protein (B) contents of rice grains, white subgroup, as a function of storage. ....55

## 1 INTRODUÇÃO

O arroz (*Oryza sativa* L.) é uma das principais culturas produzidas no Brasil e no mundo. A produção mundial de arroz na safra 2020/21 foi de 504,4 milhões de toneladas, com área semeada de 162,4 milhões de hectares e produtividade média de 4.661,8 kg ha<sup>-1</sup>. O continente asiático é o principal produtor e consumidor de arroz, sendo a China o maior produtor mundial (USDA, 2021).

No Brasil, juntamente com o feijão, o arroz constitui a alimentação básica da população. O cultivo é realizado sob irrigação, principalmente por inundação, e sem o auxílio da irrigação artificial (arroz de sequeiro) (CONAB, 2015). O país é o maior produtor fora do continente asiático, sendo que a produção total de arroz na safra 2020/21 foi de 11,6 milhões de toneladas, com área semeada de 1,7 milhões de hectares e produtividade média de 6.905 kg ha<sup>-1</sup>, superior à média de produtividade mundial. O maior produtor de arroz do país é o estado do Rio Grande do Sul, principalmente com cultivo irrigado por inundação, com produção total de 8,2 milhões de toneladas, área semeada de 946 mil hectares e produtividade média de 8.676 kg ha<sup>-1</sup> (CONAB, 2021).

Na cadeia de produção de arroz, a fase de pós-colheita destaca-se como uma das mais importantes, visto que compreende os processos de secagem, armazenamento e beneficiamento, os quais podem alterar significativamente as características quanti e qualitativas dos grãos (Tong *et al.*, 2019).

A secagem artificial é um processo indispensável para a redução do teor de água dos grãos de arroz após a colheita, possibilitando o armazenamento, uma vez que não é recomendada a colheita dos grãos de arroz com teor de água muito baixo, devido à maior

suscetibilidade a quebras e trincas, fato que compromete a qualidade do produto final, principalmente o rendimento de grãos inteiros. No entanto, durante a secagem os grãos de arroz podem sofrer alterações na composição química e nas características físicas e fisiológicas, dependendo das condições em que a secagem é realizada, principalmente em relação à temperatura do ar de secagem (Garcia *et al.*, 2005; Menezes *et al.*, 2012; Tong *et al.*, 2019).

No Brasil, a secagem de grãos é, em grande parte, realizada artificialmente, com o auxílio de secadores que utilizam como fonte de aquecimento, principalmente, a queima de biomassa, como madeira e, no caso do arroz, a própria casca (Coltro *et al.*, 2017). Contudo, estudos indicam que além dos possíveis danos à qualidade dos grãos, a secagem, quando realizada com a queima de biomassa e com “fogo direto” para aquecimento do ar de secagem, pode ser fonte de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), compostos provenientes da queima incompleta do material de combustão (Escarrone *et al.*, 2014; Lima *et al.*, 2017).

No entanto, são escassos os trabalhos com esse contexto, sendo necessárias mais investigações quanto ao uso da biomassa para secagem de grãos, visto que a complexidade da formação destes compostos depende, principalmente, da temperatura, da eficiência da combustão e da umidade do material utilizado como combustível (Samanta *et al.*, 2002; Wey *et al.*, 2006). Além disso, a verificação da persistência destes compostos ao longo do armazenamento e após o processamento ou beneficiamento dos grãos de arroz é de extrema importância, uma vez que HPAs já foram identificados em amostras submetidas ao beneficiamento (Escarrone *et al.*, 2014), além de uma vasta gama de alimentos tais como vegetais, cereais e derivados, leite e derivados, produtos de panificação, produtos cárneos e frutos do mar, óleos e gorduras e bebidas (Garcia *et al.*, 2014).

O armazenamento pode influenciar na qualidade dos grãos de arroz, isto porque durante a armazenagem os grãos sofrem a ação de inúmeros processos de deterioração, como

a redução das reservas, alterações enzimáticas e em ácidos nucleicos, danos às membranas, acumulação de substâncias tóxicas resultantes da oxidação de ácidos graxos, como aldeídos e compostos fenólicos, além do ataque de insetos e fungos (Park *et al.*, 2012).

Portanto, é de extrema importância que as condições de armazenagem estejam próximas as ideais, ou seja, que a umidade do ar e o teor de água dos grãos, além da temperatura e do controle de pragas, estejam nos patamares ideais para a melhor conservação. No entanto, a armazenagem não possibilita incremento na qualidade dos grãos, mas sim a mitigação da perda da qualidade advinda do campo.

O beneficiamento visa a obtenção de grãos de arroz de diferentes subgrupos. No Brasil, os principais subgrupos consumidos são o branco polido, o integral e o parboilizado polido ou integral. As operações de beneficiamento consistem, basicamente, no descasque dos grãos, no polimento, no caso do arroz polido, e na parboilização (CONAB, 2015). Em cada uma destas etapas os grãos estão sujeitos a alterações de qualidade, principalmente relacionadas à qualidade nutricional e sensorial, além de alterações no rendimento de grãos inteiros (Tong *et al.*, 2019). Além disso, estudos sugerem que o tipo de beneficiamento pode influenciar na concentração de HPAs nos grãos submetidos a secagem com lenha (Escarrone *et al.*, 2014; Bertinetti *et al.*, 2018)

Neste contexto, os objetivos com o trabalho foram:

- Avaliar ao longo e ao final do armazenamento a qualidade física e fisiológica de grãos de arroz secos com diferentes temperaturas do ar de secagem, utilizando lenha seca como fonte de energia.

- Verificar o efeito do armazenamento, durante 240 dias, e da secagem com diferentes temperaturas do ar, utilizando lenha seca como fonte de energia, na composição química e na qualidade industrial de grãos de arroz dos subgrupos integral e branco polido.

- Investigar a contaminação por HPAs em grãos de arroz dos subgrupos branco polido, integral e parboilizado polido em função da secagem em diferentes temperaturas do ar, utilizando lenha com distintos teores de água como fonte de energia.

- Analisar o efeito de diferentes temperaturas do ar de secagem e do tempo de armazenamento sobre a contaminação por HPAs em grãos de arroz dos subgrupos integral, branco polido e parboilizado polido.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 A cultura do arroz**

O arroz (*Oryza sativa* L.) é uma das principais culturas produzidas e consumidas no Brasil e no mundo. No país, inicialmente, foi empregada como cultura de subsistência por volta do ano 1530. A primeira lavoura de cunho empresarial, já sob cultivo irrigado, foi implantada em Pelotas/RS em 1904 (CONAB, 2015).

Atualmente, no Brasil, cerca de 95% da população consome arroz pelo menos uma vez por dia e, quando misturado com feijão, se torna um alimento completo no aspecto nutricional, fornecendo a maior parte das proteínas e carboidratos ingeridos pela população brasileira diariamente (CONAB, 2015). O grão de arroz é constituído em sua maioria por carboidratos, além de possuir lipídeos, proteínas e sais minerais. No entanto, os teores de tais nutrientes podem variar de acordo com o genótipo da planta, o local de cultivo, o beneficiamento e armazenamento (Storck *et al.*, 2005).

O consumo de arroz no Brasil ocorre, especialmente, na forma de grão inteiros descascados, os quais, em função do beneficiamento durante a pós-colheita, são classificados em integral (esbramado), branco polido e parboilizado polido ou integral. O arroz integral é composto pelo grão simplesmente descascado. O arroz polido, forma mais consumida no país, é composto de grãos que foram submetidos à retirada do germe (embrião), do pericarpo e da maior parte da camada interna (aleurona). Já o arroz parboilizado é constituído por grãos que passaram por processamento hidrotérmico chamado de parboilização, podendo ser polido ou integral (CONAB, 2015).



## 2.2 Secagem de grãos

A secagem tem a finalidade de reduzir o teor de água dos grãos até patamares que ofereçam segurança para o armazenamento, visando manter pelo maior tempo possível as características organolépticas e nutritivas (Silva, 2008; Bala, 2016).

O processo de secagem ocorre pela transferência simultânea de calor e água na forma de vapor entre a massa do ar de secagem e a massa dos grãos. Este processo somente é possível quando as pressões de vapor do ar de secagem e dos grãos forem distintas, sendo que quando a pressão de vapor do ar de secagem for inferior à dos grãos, a água contida nestes migrará para o ar, promovendo a secagem (Bala, 2016). A migração da água ocorre do interior do grão para a sua periferia por difusão líquida e, após, para o ar de secagem por difusão de vapor (Queiroz & Valente, 2018), sendo carregada pelo deslocamento do ar através da massa de grãos.

Ao longo da secagem as taxas de transferência de calor e massa entre o ar e os grãos se apresentam em diferentes proporções, o que influencia diretamente na velocidade de secagem, formando diferentes taxas de secagem durante o processo. Estes períodos são denominados de taxa de secagem constante e taxa de secagem decrescente (Portella & Eicherberger, 2001; Lima *et al.*, 2016).

Durante o período de taxa constante, a quantidade de água transportada do interior do grão para sua periferia é, no mínimo, igual à quantidade de água transportada da periferia do grão para o ar de secagem. Desta forma, toda a energia (calor) que está sendo transferida do ar de secagem para o grão está sendo transportada em forma de vapor de água (massa) do grão para o ar de secagem. Neste momento a redução do teor de água dos grãos ocorre em maior velocidade, sem danos aos grãos, sem perda energética e sem o aquecimento da massa de grãos, sendo que neste período a taxa de remoção de água é constante por unidade de tempo (Portella & Eicherberger, 2001; Lima *et al.*, 2016).

No período de razão decrescente a taxa de migração da água do interior do grão para a sua periferia diminui, devido à redução no conteúdo de água. Sendo assim, a taxa de transporte de água do grão para o ar diminui, então a energia (calor) que é transferida do ar para o grão é maior que a transportada por vapor de água (massa) do grão para o ar. Neste período, a velocidade de secagem diminui a cada unidade de tempo, acarretando em gasto energético e aquecimento da massa de grãos, tendendo a se aproximar da temperatura do ar de secagem, sendo necessário o monitoramento visando o término do processo de secagem (Portella & Eicherberger, 2001; Lima *et al.*, 2016).

### **2.2.2 Sistemas de secagem de grãos**

A secagem pode ser classificada em natural e artificial. A secagem natural ocorre na própria planta ainda no campo, após a maturidade fisiológica dos grãos, até a colheita. Este tipo de secagem não pode ser manejado, pois ocorre naturalmente pela ação da temperatura e umidade relativa do ar, sendo totalmente dependente das condições psicrométricas do ar ambiente. Já a secagem artificial emprega métodos que proporcionam maior rapidez ao processo de secagem, por meio do manejo de alguns fatores importantes para a operação, como a temperatura e a movimentação do ar e dos grãos (Portella & Eicherberger, 2001; Queiroz & Valente, 2018).

#### **2.2.2.1 Quanto à movimentação e à temperatura do ar de secagem**

Os sistemas de secagem, quanto à movimentação do ar, podem ser classificados em secagem com ventilação natural, com ventilação forçada de ar natural ou aquecido a altas e baixas temperaturas. Além disso, a secagem pode ser realizada de forma combinada, empregando-se altas e baixas temperaturas em diferentes estágios do processo de secagem ou por meio da seca-aeração (Silva, 2008).

A secagem por ventilação natural é caracterizada pelo uso do vento, sendo totalmente dependente das condições psicrométricas do ar. É realizada em terreiros ou em paióis e apresenta baixa eficiência de secagem. A secagem por ventilação forçada com ar natural ou aquecido é realizada em secadores ou em silos-secadores com o auxílio de ventiladores. A ventilação forçada com ar natural depende das condições psicrométricas do ar ambiente para estabelecer a taxa de secagem, a qual normalmente é lenta, podendo levar dias para que a secagem ocorra completamente, sendo que em condições psicrométricas desfavoráveis, a secagem completa pode até não ser atingida (Silva, 2008; Queiroz & Valente, 2018).

A secagem com ar forçado aquecido é realizada em secadores que possuem fonte de aquecimento (fornalhas, resistências elétricas, etc.), podendo ser realizada com alta e baixa temperatura. A secagem a baixa temperatura é realizada com o ar aquecido até 10 °C acima da temperatura ambiente. Já a secagem com altas temperaturas é realizada com ar aquecido a mais de 10 °C acima da temperatura ambiente. Este tipo de secagem apresenta altas taxas de remoção de água, sendo as mais utilizadas para a secagem industrial de grãos (Silva, 2008; Queiroz & Valente, 2018).

#### **2.2.2.2 Quanto à operação**

A secagem pode ser classificada quanto à operação em intermitente ou contínua. Na secagem intermitente, os grãos passam várias vezes pelo secador, em ciclos intermitentes de secagem equalização. Neste sistema os grãos passam pela câmara de secagem a altas temperaturas, por curtos períodos de tempo, intercalados com períodos maiores de tempo em uma câmara de equalização, a qual possibilita a migração da água do interior para a periferia dos grãos. Este processo aumenta a taxa de secagem e diminui o risco de danos físicos pela temperatura de secagem, porém, a maior movimentação dos grãos pode ocasionar trincas e quebras (Lima *et al.*, 2016; Franco *et al.*, 2020).

A secagem contínua se caracteriza pelo fato de os grãos ficarem constantemente em contato com o ar aquecido, até atingirem o teor de água desejado. Neste sistema os grãos entram úmidos no secador e saem secos, sendo primeiramente submetidos ao ar aquecido para a secagem propriamente dita e após ao ar ambiente para o resfriamento. Este sistema diminui significativamente o tempo de secagem, porém pode ocasionar trincas devido à diferença de pressão de vapor entre o interior e a periferia dos grãos (Lima *et al.*, 2016; Franco *et al.*, 2020).

### **2.2.2.3 Quanto ao fluxo de ar**

Os sistemas de secagem podem ser classificados quanto ao fluxo do ar no secador em: camada fixa, fluxos cruzados (coluna), concorrente, contracorrente, misto (cascata), rotativo e de leito fluidizado. Os secadores rotativos são utilizados principalmente para a secagem de café, já os de leito fluidizado para a secagem de arroz durante o processo de parboilização (Silva, 2008; Queiroz & Valente, 2018).

Os secadores de camada fixa (horizontal) e de colunas (vertical), caracterizam-se pela passagem do ar pelos grãos, os quais permanecem estáticos, ou seja, não há movimentação dos grãos, mas sim do ar atravessando a massa de grãos. Nestes sistemas cuidados devem ser tomados quanto à temperatura de secagem, fluxo de ar e altura da camada, pois pode ocorrer super-secagem da camada que entra primeiro em contato com o ar e sub-secagem da camada final, ocasionado desuniformidade no teor de água dos grãos nas diferentes camadas do secador (Silva, 2008; Queiroz & Valente, 2018).

Sistemas de secagem com fluxo contracorrente se caracterizam pela movimentação do ar de secagem e da massa de grãos em sentidos opostos. Já em sistemas de fluxo concorrente, a massa de grãos e o ar de secagem se deslocam na mesma direção. O sistema de fluxo misto ou cascata é o mais adotado para a secagem de grãos no Brasil, sendo caracterizado pela construção interna do secador com calhas em formato de “V” invertido e

pela movimentação do ar em diferentes fluxos (concorrente, contracorrente, cruzado). Este sistema apresenta alta eficiência de secagem, porém altos índices de poluição ambiental (Portella & Eicherberger, 2001; Silva, 2008; Queiroz & Valente, 2018).

### **2.2.3 Temperatura do ar de secagem**

Dentre os principais fatores responsáveis pela velocidade e qualidade do processo de secagem está a temperatura. Porém, a temperatura não atua diretamente na remoção da água dos grãos, mas sim na umidade relativa do ar, a qual é a principal responsável pela secagem. Desta forma, o emprego de altas temperaturas do ar de secagem é utilizado visando a redução da umidade relativa do ar e não o aquecimento da massa de grãos (Silva *et al.* 2008; Bala, 2016).

No entanto, o emprego de altas temperaturas, durante o processo de secagem, deve ser utilizado com cuidado, visto que operações inadequadas podem ocasionar danos aos grãos, reduzindo sua qualidade após o processo. A elevação da temperatura ocasiona a redução acentuada da umidade relativa do ar, fazendo com que as taxas de transporte de água do grão para o ar aumentem. Esta aceleração na velocidade de secagem pode ocasionar danos aos grãos, comprometendo sua qualidade e potencial de armazenamento (Garcia *et al.* 2005; Bala, 2016).

A temperatura do ar utilizada na secagem de arroz está em torno de 65 °C, sendo indicado que a temperatura da massa de grãos não ultrapasse 38 e 41 °C para semente e grão, respectivamente (SOSBAI, 2018). Essas recomendações são importantes, visto que os grãos de arroz são suscetíveis a elevadas temperaturas, as quais podem provocar trincamentos e fissuras, alterações na qualidade organoléptica e de cozimento dos grãos, bem como redução da qualidade fisiológica, no caso de sementes (Saravia *et al.*, 2007; Menezes *et al.*, 2012; Tong *et al.*, 2019).

O estudo de Menezes *et al.* (2012) demonstrou que o aumento na temperatura de secagem de 32 para 55 °C implicou na elevação do percentual de fissuras em grãos de arroz. Da mesma forma, Akowuah *et al.* (2012) verificaram redução no percentual de grãos de arroz inteiros no beneficiamento, após a secagem com elevação da temperatura de 45 para 55 °C. Já Saravia *et al.* (2007) constataram que a elevação da temperatura do ar de secagem de 40 para 60 °C promoveu redução no vigor de sementes de arroz.

#### **2.2.4 Fontes de aquecimento e combustíveis**

A elevação da temperatura do ar de secagem implica na utilização de fontes de aquecimento. No Brasil, a principal fonte de aquecimento utilizada para a secagem de grãos é a lenha em fornalhas, em que o ar é aquecido pelo contato direto com o fogo e passa pela massa de grãos, promovendo a redução do teor de água. No entanto, existem outras fontes de calor como gás liquefeito de petróleo (GLP), carvão, além da queima de restos culturais, como a casca de arroz (Portella & Eicherberger, 2001; Resende *et al.*, 2021).

Outro fator importante a ser levado em consideração, na operação de fornalhas para o aquecimento do ar de secagem, é a qualidade da combustão, a qual pode ser influenciada negativamente pela umidade do material utilizado como combustível, visto que materiais com altos teores de água apresentam menor poder calorífico e, portanto, menor capacidade de combustão. Em consequência disso, pode ocorrer a queima incompleta deste material, gerando resíduos no ar de secagem, os quais podem contaminar os grãos com elementos comprovadamente nocivos à saúde humana, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e, até mesmo, promover alterações na qualidade visual e organoléptica dos grãos (Portella & Eicherberger, 2001; Silva *et al.*, 2018).

### 2.2.5 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os HPAs são uma família de moléculas orgânicas com mais de 100 compostos já identificados, estando amplamente distribuídos na água, no ar, no solo, em plantas, etc. Estes compostos são formados a partir da combustão incompleta da matéria orgânica, durante o processo chamado de pirólise, no qual são produzidos fragmentos de moléculas e radicais livres, dando origem aos HPAs, ou pelo processo de pirossíntese, em que os HPAs já formados combinam-se com radicais livres, originando moléculas maiores (Garcia *et al.*, 2014).

Alguns destes compostos apresentam toxicidade a humanos, com potencial cancerígeno e de bioacumulação. A Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA) considera 16 HPAs como prioritários, considerando-os como principais contaminantes: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoreno, pireno, fluoranteno, benzo[a]antraceno, chrysene, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno (Lima *et al.*, 2017).

Alguns estudos já evidenciaram a presença destes compostos em grãos de arroz após a secagem, como Escarrone *et al.* (2014) que verificaram a presença de naftaleno, fenantreno e fluoranteno em amostras de arroz branco e parboilizado, após a secagem utilizando lenha e GLP como fonte de energia. Da mesma forma, Bertinetti *et al.* (2018) verificaram a presença de nove HPAs (naftaleno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno e criseno) em grãos de arroz, após a secagem utilizando como fonte de energia lenha de *Eucalyptus* sp., GLP, casca de arroz e resistência elétrica. Segundo os autores, grãos dos subgrupos integral e parboilizado integral apresentaram maior contaminação, quando comparados aos grãos do subgrupo branco polido.

Em grãos de milho, Lima *et al.* (2017) constataram a presença de sete HPAs (fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno e benzo[a]antraceno), após a

secagem em diferentes temperaturas e utilizando lenha como fonte de energia. Em outro estudo, Resende *et al.* (2021) encontraram 11 HPAs (benzo[a]antraceno, crisene, 5-metilcriseno, benzo[j]fluoranteno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo[a,e]pireno e dibenzo[a,h]pireno) em grãos de milho, após a secagem utilizando cavacos e lenha de *Eucalyptus* sp. como fonte de energia.

Além disso, alguns estudos já evidenciaram que o uso de lenha com teor de água elevado pode resultar na emissão de maior quantidade de HPAs. O estudo de Bignal *et al.* (2008) demonstrou que a lenha de carvalho com teor de água acima de 40% proporcionou maior emissão de HPAs ( $314,2 \mu\text{g m}^{-3}$ ), quando comparada a lenha com teor de água inferior a 25% ( $26,2 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Já Chomanee *et al.* (2009) verificaram que a combustão de lenha de seringueira com teor de água de 73,6 % promoveu maior concentração de HPAs ( $118,06 \mu\text{g m}^{-3}$ ) em comparação com a lenha com teor de água de 37,4% ( $60,59 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

Desta forma, legislações foram criadas visando estabelecer limites máximos destes compostos em alimentos. No Brasil a legislação sobre a contaminação por HPAs em alimentos é branda, limitando-se apenas sobre o benzo[a]pireno em produtos submetidos à defumação, água e gelo. Portanto, a Resolução RDC n°2/2007 estabeleceu limites de  $0,03 \mu\text{g kg}^{-1}$  para benzo[a]pireno em alimentos submetidos à defumação e a Portaria n° 518/2004, conjuntamente com a Resolução RDC n° 274/2005, estabeleceram limite de  $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$  para água envasada e gelo (Brasil, 2005; Brasil, 2007). Por outro lado, a legislação estabelecida pela União Europeia é mais completa, abrangendo um número maior de produtos e de HPAs a serem controlados, como por exemplo, óleos e gorduras destinados ao consumo humano e alimentos transformados à base de cereais, os quais apresentam limites de  $10,0$  e  $1,0 \mu\text{g kg}^{-1}$  para a soma de benzo[a]pireno, benz[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno e criseno, respectivamente (European Commission, 2011; European Commission, 2015).



### 2.3 Armazenamento de grãos

A produção total de grãos no Brasil estimada para a safra 2020/21 é de cerca de 272 milhões de toneladas, aproximadamente 6% maior que na safra anterior. A capacidade estática de armazenagem do país em 2020 era de aproximadamente 171 milhões de toneladas, apenas 1 % maior do que a capacidade registrada em 2019. Sendo assim, o país apresenta capacidade de armazenar apenas aproximadamente 63% do total produzido (CONAB, 2021).

No Brasil, a armazenagem de grãos é realizada em sua maioria sob dois sistemas: sacaria e a granel, sendo o último o mais utilizado. A armazenagem em sacarias é realizada em armazéns, apresentando gargalos como a maior necessidade de mão-de-obra, dificuldade de movimentação dos grãos, além dos custos com as sacarias. Já a armazenagem a granel é realizada em silos verticais e horizontais, os quais podem ser construídos de madeira, concreto e chapa metálica. No país, os silos mais utilizados são os verticais, confeccionados com chapas metálicas, devido ao baixo custo de construção. No entanto, estes sistemas apresentam vários problemas, como dificuldade de expurgos (hermeticidade), aquecimento e curto período de vida útil quando comparados aos silos de concreto. Já os silos de concreto apresentam melhor isolamento térmico e durabilidade, porém o custo de instalação é elevado (Silva, 2008).

O armazenamento visa o acondicionamento dos grãos a fim de minimizar as perdas de qualidade ao longo do tempo. A qualidade do grão é determinada durante todas as etapas anteriores ao armazenamento, desde a produção até a secagem, sendo o papel do armazenamento apenas minimizar as perdas e não promover melhora. Por outro lado, o armazenamento quando realizado inadequadamente pode ocasionar redução na qualidade dos grãos, principalmente no que diz respeito às condições de temperatura e umidade relativa do local de acondicionamento, do sistema de armazenamento adotado, além do estado físico e sanitário dos grãos no momento do armazenamento (Ziegler *et al.*, 2021).

### 2.3.1 Armazenamento de grãos de arroz

No Brasil, o armazenamento de grãos de arroz é realizado, principalmente, à granel em silos metálicos ou de concreto. Assim como para as demais culturas, o teor de água dos grãos e a temperatura e umidade relativa do ar são os principais fatores levados em consideração para a conservação dos grãos de arroz (Zhou *et al.*, 2015; Ziegler *et al.*, 2021).

Durante o armazenamento, os grãos de arroz podem sofrer modificações em sua qualidade, principalmente em relação a sua composição química, aparência, características de cozimento, além do rendimento de grãos inteiros após o beneficiamento (Zhou *et al.*, 2015; Tong *et al.*, 2019). Estas modificações são devidas ao processo de envelhecimento ou deterioração, uma vez que os grãos de arroz, assim como de outras culturas, são seres vivos e, portanto, respiram utilizando como fonte de energia as reservas acumuladas no endosperma (Ziegler *et al.*, 2021).

Os estudos de El-Kady *et al.* (2013) e Kumar *et al.* (2017) demonstraram que o teor de lipídeos e proteínas em grãos de arroz reduziu após 360 e 120 dias de armazenagem, respectivamente. Já Ziegler *et al.* (2018) verificaram que o armazenamento de até 6 meses promoveu aumento no tempo de cozimento de grãos de arroz do subgrupo integral.

Além disso, durante o armazenamento podem haver modificações fisiológicas nos grãos, promovendo, por exemplo, aumento no percentual de germinação em função do processo de superação da dormência, como observado nos estudos de Marques *et al.* (2014) e Lima *et al.* (2019), os quais demonstraram aumento no percentual germinação durante 240 e 120 dias de armazenagem, respectivamente.

O envelhecimento do arroz é um processo complicado, visto que envolve inúmeros fatores. No entanto, sabe-se que os componentes químicos como amido, proteínas e lipídios desempenham papel fundamental nas alterações ocorridas durante o armazenamento. O amido é considerado um componente inerte, ou seja, as alterações no conteúdo deste componente são pouco percebidas ao longo do armazenamento. Já as alterações na

composição de lipídios e proteínas, podem estar relacionadas às modificações no perfil aromático e nas características de cozimento dos grãos, respectivamente (Zhou *et al.*, 2015).

#### **2.4 Beneficiamento de grãos de arroz**

As operações realizadas durante o beneficiamento de grãos de arroz vão depender do subgrupo de arroz que se está querendo obter. No Brasil, os principais subgrupos de grãos de arroz consumidos são o integral, o branco polido e o parboilizado polido ou integral (CONAB, 2015).

As operações de beneficiamento do arroz são: descascamento, polimento (brunificação) e classificação, além da parboilização, no caso dos subgrupos parboilizado polido e integral. O descascamento é realizado em máquinas equipadas com dois roletes de borracha que giram em sentido contrário, em que os grãos ao passarem em meio aos roletes sofrem um movimento de torção, retirando a casca. No processo de polimento ou brunificação os grãos já descascados são submetidos à fricção em pedras abrasivas, visando a retirada do farelo. Por fim, na classificação são separados os grãos quebrados e de outras cores, com o auxílio de equipamentos específicos (Eifert, 2009).

Os grãos do subgrupo integral são submetidos somente à operação de descascamento, enquanto que os grãos do subgrupo branco polido são submetidos ao descascamento e ao polimento. Já o arroz parboilizado, polido ou integral, antes de todas estas etapas, passa por um processo chamado parboilização (CONAB, 2015). A parboilização consiste em um processo hidrotérmico em que o arroz, ainda na casca, é hidratado a uma temperatura de aproximadamente de 60 °C, sendo em seguida submetido ao aquecimento por autoclave para gelatinização do amido. Por fim, os grãos são secos novamente e submetidos aos processos de descascamento e polimento (Buggenhout *et al.*, 2013; Vanier *et al.*, 2015).

O beneficiamento altera a composição química dos grãos, uma vez que os diferentes subgrupos de arroz apresentam distintos teores de componentes nutricionais como

carboidratos, lipídios, proteínas e fibras, sendo a principal diferença verificada para o arroz integral, o qual apresenta maior teor de lipídios e fibras quando comparado aos demais subgrupos (Storck *et al.*, 2005; CONAB, 2015).

Após o beneficiamento, os grãos são classificados em tipos conforme a legislação definida pelo Ministério da Agricultura e Pecuária, que por meio da Instrução Normativa nº 6 de 16 de fevereiro de 2009 (Brasil, 2009), instituiu o Regulamento Técnico do Arroz. A tipificação, conforme a legislação, leva em consideração alguns parâmetros como o percentual de quebrados, amarelados, mofados, picados, manchados, gessados, verdes, impurezas e materiais estranhos, dentre outros.

O percentual de quebrados é um parâmetro bastante usual, principalmente nas indústrias, as quais utilizam este dado para avaliar os lotes de arroz, visando sua destinação no mercado e o valor a ser pago ao produtor. Normalmente, lotes com altos percentuais de grãos quebrados são destinados à parboilização ou para a fabricação de ração animal.

O rendimento de inteiros, que é o percentual de grãos inteiros obtidos após o beneficiamento, pode ser influenciado por alguns fatores tais como a genética, a época de colheita, a secagem e o armazenamento (Buggenhout *et al.*, 2013). Maghelly *et al.* (2020) estudaram 34 variedades de arroz quanto a sua qualidade industrial e verificaram distintos rendimentos de grãos inteiros para as diferentes variedades. O estudo de Smiderle & Dias (2011) demonstrou que o atraso na colheita de grãos de arroz resultou na redução do percentual de grãos inteiros.

Em relação à secagem, o principal parâmetro que influencia no rendimento de grãos de arroz inteiros é a temperatura, como demonstrado nos estudos de Akowuah *et al.* (2012) e Lang *et al.* (2018), em que verificaram que o aumento na temperatura do ar de secagem promoveu a redução no percentual de grãos inteiros. Alguns estudos têm indicado que podem haver alterações no percentual de grãos de arroz inteiros com o passar do tempo de armazenamento, como verificado por Soponronnarit *et al.* (2008) e Jungtheerapanich *et al.*

(2017), os quais constataram aumento no rendimento de grãos de arroz inteiros até 3 e 2 meses de armazenamento, respectivamente.

## 2.5 Referências

AKOWUAH, J. O.; ADDO, A.; BART-PLANGE, A. Influence of drying temperature and storage duration on fissuring and milling quality of Jasmine 85 rice variety. **Journal of Science and Technology**, Kumasi, v. 32, n. 2, p. 26-33, 2012.

BALA, B. K. Principles of drying. *In*: BALA, B. K. (ed.). **Drying and storage of cereal grains**. Nova Jersey: Wiley-Blackwell, 2016. p. 1-3.

BERTINETTI, I. A. *et al.* Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rice subjected to drying with different fuels plus temperature, industrial processes and cooking. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 66, p. 109–115, 2018.

BIGNAL, K. L.; LANGRIDGE, S.; ZHOU, J. L. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons, carbon monoxide and particulate matter from biomass combustion in a wood-fired boiler under varying boiler conditions. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 42, p. 8863–8871, 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 6, de 16 de fevereiro de 2009. Aprova o Regulamento Técnico do Arroz, definindo o seu padrão oficial de classificação, com os requisitos de identidade e qualidade, a amostragem, o modo de apresentação e a marcação ou rotulagem. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 fev. 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada nº 274, de 22 de setembro de 2005. Dispõe sobre o regulamento técnico para águas envasadas e gelo. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 set. 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada nº 2, de 15 de janeiro de 2007. Regulamento Técnico sobre Aditivos Aromatizantes. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 jan. 2007.

BUGGENHOUT, J. *et al.* The breakage susceptibility of raw and parboiled rice: a review. **Journal of Food Engineering**, London, v. 117, p. 304–315, 2013.

CHOMANEE, J. *et al.* effects of moisture content and burning period on concentration of smoke particles and particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from rubber-wood combustion. **Aerosol and Air Quality Research**, Taichung, v. 9, p. 404-411, 2009.

COLTRO, L. *et al.* Environmental profile of rice production in Southern Brazil: a comparison between irrigated and subsurface drip irrigated cropping systems. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 153, p. 491-505, 2017.

CONAB- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO; OLIVEIRA NETO, A. A. (org.). **A cultura do arroz**. Brasília: Conab, 2015.

CONAB- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Safra 2020/2021: nono levantamento. **Acompanhamento da safra brasileira**: grãos, Brasília, v. 8, n. 9, p. 1-121, 2021. Monitoramento agrícola. Projeto Observatório Agrícola. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/safra-graos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 14 jun. 2021.

EIFERT, E. C. Secagem, armazenamento e beneficiamento. *In*: BARRIGOSI, J. A. F. (ed.). **Recomendações técnicas para a cultura do arroz irrigado no Mato Grosso do Sul**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 2009. 148 p.

EL-KADY A. A. *et al.* Effect of storage conditions on grain quality characters of some special rice varieties. **Egyptian Journal of Plant Breeding**, Cairo, v. 17, n. 4, p. 70-84, 2013.

ESCARRONE, A. L. V. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in rice grain dried by different processes: Evaluation of a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction method. **Food Chemistry**, Barking, v. 146, n. 1, p. 597–602, 2014.

EUROPEAN COMMISSION REGULATION (EC) n. 1933/2015, de 27 de outubro de 2015. Amending Regulation (EC) n. 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. **Official Journal of European Union**, Luxembourg, 28 Out. 2015.

EUROPEAN COMMISSION REGULATION (EC) n. 835/2011, de 19 de agosto de 2011. Amending Regulation (EC) n. 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. **Official Journal of European Union**, Luxembourg, 20 Ago. 2011.

FRANCO, C. M. R. *et al.* Modeling and experimentation of continuous and intermittent drying of rough rice grains. **Heat and Mass Transfer**, Heidelberg, v. 56, p. 1003–1014, 2020.

GARCIA, D. C. *et al.* Qualidade fisiológica de sementes de trigo submetidas à secagem estacionária com ar ambiente forçado. **Revista Brasileira de Sementes**, Londrina, v. 27, n. 2, p. 158-166, 2005.

GARCIA, L. P. *et al.* Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em alimentos: uma revisão. **PUBVET**, Curitiba, v. 8, n. 19, p. 1-47, 2014.

JUNGTHEERAPANICH, S.; TANANUWONG, K.; ANUNTAGOOL, J. Aging kinetics of low amylose rice during storage at ambient and chilled temperatures. **International Journal of Food Properties**, London, v. 20, n. 8, p. 1904–1912, 2017.

KUMAR, A. *et al.* Effect of ageing, moisture contents and storage structures on nutritional and cooking characteristics of brown rice during storage. **Chemical Science Review and Letters**, Salem, v. 6, n. 22, p. 793-800, 2017.

LANG, G. H. *et al.* Influence of drying temperature on the structural and cooking quality properties of black rice. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 95, p. 564-574, 2018.

LIMA, A. G. B. *et al.* Intermittent drying: fundamentals, modeling and applications. *In*: DELGADO, J. M. P. Q.; LIMA, A. G. B. (ed.). **Drying and energy technologies**. [S.l.]: Springer International Publishing AG, 2016. p. 19-41. (Advanced Structured Materials).

LIMA, J. M. E. *et al.* Relation of milling process and physiological quality of rice seeds during storage. **Revista de Ciências Agrárias**, Lisboa, v. 42, n.1, p. 30-39, 2019.

LIMA, R. F. *et al.* PAHs in corn grains submitted to drying with firewood. **Food Chemistry**, Barking, v. 215, n. 1, p. 165–170, 2017.

MAGHELLY, O. R. *et al.* Milling yield components of local dryland rice varieties. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 50, [art.] e65085, 2020.

MARQUES, E. R. *et al.* Seed quality of rice cultivars stored in different environments. **Journal of Seed Science**, Londrina, v. 36, n. 1, p. 32-39, 2014.

MENEZES, N. L. *et al.* Temperaturas de secagem na integridade física, qualidade fisiológica e composição química de sementes de arroz. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 42, n. 4, p. 430-436, 2012.

PARK, C. *et al.* Changes in physicochemical characteristics of rice during storage at different temperatures. **Journal of Stored Products Research**, Oxford, v. 48, n. 1, p. 25-29, 2012.

PORTELLA, J. A.; EICHELBERGER, L. **Secagem de grãos**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2001. 194 p.

QUEIROZ, D. M.; VALENTE, D. S. M. Secagem de grãos para unidades armazenadoras. *In*: LORINI, I. *et al.* **Armazenagem de Grãos**. Jundiaí: Instituto Bio Genezis, 2018. p. 231-278.

RESENDE, O. *et al.* Quality of corn grains subjected to drying using direct-fired furnace fed with eucalyptus chips and firewood. **Food Science and Technology**, Campinas, 2021.

SAMANTA, S. K; SINGH, O. V.; JAIN, R. K. Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. **Trends in Biotechnology**, Cambridge, v. 20, n. 6, p. 243-248, 2002.

SARAVIA, C. T; PERES, W. B.; RISSO, J. Manejo da temperatura do ar na secagem intermitente de sementes de arroz irrigado. **Revista Brasileira de Sementes**, Londrina, v. 29, n. 2, p. 23-27, 2007.

SILVA, J. S. **Secagem e armazenagem de produtos agrícolas**. Viçosa: Aprenda Fácil, 2008. 560 p.

SILVA, L. S. *et al.* Ozone in polycyclic aromatic hydrocarbon degradation. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 38, p. 184-189, 2018.

SMIDERLE, O. J.; DIAS, C. T. S. Época de colheita e armazenamento de sementes de arroz produzidas no cerrado de Roraima. **Revista Agro@mbiente On-line**, Boa Vista, v. 5, n. 1, p. 18-23, 2011.

SOPONRONNARIT, S. *et al.* Comparative study of physicochemical properties of accelerated and naturally aged rice. **Journal of Food Engineering**, London, v. 85, p. 268–276, 2008.

SOSBAI- SOCIEDADE SUL-BRASILEIRA DE ARROZ IRRIGADO. Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil. *In*: REUNIÃO TÉCNICA DA

CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 32., 2018, Farroupilha. **Anais** [...] Pelotas: SOSBAI, 2018. 200 p.

STORCK, C. R.; SILVA, L. P.; COMARELLA, C. G. Influência do processamento na composição nutricional de grãos de arroz. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 16, n. 3, p. 259-264, 2005.

TONG, C. *et al.* Impact of postharvest operations on rice grain quality: a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Chicago, v. 18, p. 626-640, 2019.

USDA-UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **World Agricultural Production**. Washington, DC, 2021. Disponível em: <https://www.fas.usda.gov/data/world-agricultural-production/>. Acesso em: 18 maio 2021.

VANIER, N. L. *et al.* Thiamine content and technological quality properties of parboiled rice treated with sodium bisulfite: Benefits and food safety risk. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 19, p. 407- 412, 2015.

WEY, M. Y. *et al.* Formations and controls of HCl and PAHs by different additives during waste incineration. **Fuel**, v. 85, n. 1, p. 755- 763, 2006.

ZHOU, Z. *et al.* The ageing mechanism of stored rice: a concept model from the past to the present. **Journal of Stored Products Research**, Oxford, v. 64, p. 80-87, 2015.

ZIEGLER, V. *et al.* Cooking quality properties and free and bound phenolics content of brown, black, and red rice grains stored at different temperatures for six months. **Food Chemistry**, Barking, v. 242, p. 427–434, 2018.

ZIEGLER, V.; PARAGINSKI, R. T.; FERREIRA, C. D. Grain storage systems and effects of moisture, temperature and time on grain quality: a review. **Journal of Stored Products Research**, Oxford, v. 91, p. 1-9, 2021.



### **3 ARTIGO 1**

## **PHYSICAL AND PHYSIOLOGICAL QUALITY OF RICE SEEDS IN FUNCTION OF DRYING TEMPERATURE AND STORAGE**

\*Artigo publicado na Revista Ceres (v.68, n.1, 2021) e formatado conforme as normas da revista.

## Physical and physiological quality of rice seeds in function of drying temperature and storage<sup>3</sup>

Maurício Albertoni Scariot<sup>2\*</sup> <https://orcid.org/0000-0003-2015-3103>, Gustavo Campos Soares<sup>3</sup>, Lauri Lourenço Radünz<sup>2</sup>, Rafael Gomes Dionello<sup>2</sup>

### ABSTRACT

The objective with the work was to evaluate, during storage, the rice seeds physical and physiological quality, cultivar IRGA 424 RI, dried with different drying air temperatures. For such, rice seeds were harvested with a moisture content of 22%. Then, they were subjected to drying in a cross-flow dryer, operating in an intermittent system and using the 55 and 65 °C drying air temperatures. After, samples containing 50 kg of seeds were stored in PP Woven Bags for 240 days. After drying and every 60 days, physical and physiological analyses were performed. The experiment was conducted under a completely randomized design, arranged in a split-plot scheme, with 4 replications. The physical quality, estimated by the seed hectoliter weight, decreased during storage, regardless of the drying air temperature. The germination percentage, as well as the vigor increased during storage, regardless of drying air temperature due to the dormancy overcoming process. The dry seeds with the highest drying air temperature showed less vigor throughout the storage, according to the cold test. The rice seeds drying with an air temperature of 65 °C, promoted a higher drying speed and did not negatively influence the seeds physical and physiological quality, however, reduced the vigor.

**Keywords:** *Oryza sativa* L.; conservation; thermal damage; germination; vigor.

---

*Submitted on April 15<sup>th</sup>, 2020 and accepted on October 18<sup>th</sup>, 2020.*

<sup>3</sup> This work is part of the doctoral thesis of the first author.

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, Departamento de Fitossanidade, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil. mauricioalbertoniscariot@gmail.com; laurilr@gmail.com; rafdionello@hotmail.com

<sup>3</sup> Instituto Rio-Grandense do Arroz (IRGA), Cachoeirinha, Rio Grande do Sul, Brazil. gustavocampossoares@gmail.com

\*Corresponding author: mauricioalbertoniscariot@gmail.com.

## INTRODUCTION

Rice (*Oryza sativa* L.) is a crop produced and consumed in several countries. In world, rice production in 2018 was 782.0 million tons (Fao, 2020). Brazilian rice production, for the 2020/21 harvest, is estimated at 10.9 million tons with an average productivity of 6,374 kg ha<sup>-1</sup> (Conab, 2020).

The use of rice seeds with better quality promotes larger plant stand and better initial development in the field, providing greater seed productivity (Souza *et al.*, 2007). Seed quality comprises genetic, sanitary, physical and physiological characteristics, which determine its performance in the field, as well as the conservation potential during storage (Rodo *et al.*, 2000).

Drying and storage comprise some of the main processes in the rice seeds production since they provide their conservation until sowing in the next crop. However, when poorly handled, these processes can significantly alter the seed quantitative and qualitative characteristics (Marques *et al.*, 2014a; Scariot *et al.*, 2018).

Artificial drying is an indispensable process for reducing the rice seeds moisture content after harvest, enabling storage, since it is not recommended to harvest seeds with low moisture content, due to the greater susceptibility to breakage and cracks and loss of quality due to staying in the field. However, during drying the seeds can change the chemical composition and physical and physiological characteristics, depending on the conditions in which it is carried out, the most important factor being the temperature of the drying air used (Garcia *et al.*, 2004; Menezes *et al.*, 2012).

In storage, the most important factors for maintaining seed quality are the moisture content and the temperature and relative humidity of the air, since these are the main responsible for breathing and, consequently, for deterioration. Also, during storage, seeds undergo the action of numerous processes that favor deterioration, such as reserves

reduction, enzymatic changes, damage to membranes and toxic substances accumulation resulting from the oxidation of fatty acids, such as aldehydes and phenolic compounds, beyond to the insect and fungi attack (Park *et al.*, 2012).

Seed's preservation capacity during storage is related to its initial quality and the drying conditions and storage (Deliberali *et al.*, 2010). Therefore, the use of high temperatures can cause immediate damage to the seeds, found right after drying, and latent damage, observed over time by reducing the seed storage potential (Afonso Júnior & Corrêa, 2000).

Given the above, the objective with the work was to evaluate, after drying and during storage, the rice seeds physical and physiological quality, cultivate IRGA 424 RI, dried with different drying air temperatures.

## **MATERIAL AND METHODS**

The study was carried out in the 2017/18 crop at the Rio Grandense rice Institute (IRGA), located in the municipality of Cachoeirinha/RS, the Experimental Agronomic Station of the Federal University of Rio Grande do Sul (EAS / UFRGS), located in the municipality of Eldorado do Sul / RS and at the Grain Post-Harvest Laboratory at the Federal University of Rio Grande do Sul Faculty of Agronomy, located in Porto Alegre/RS.

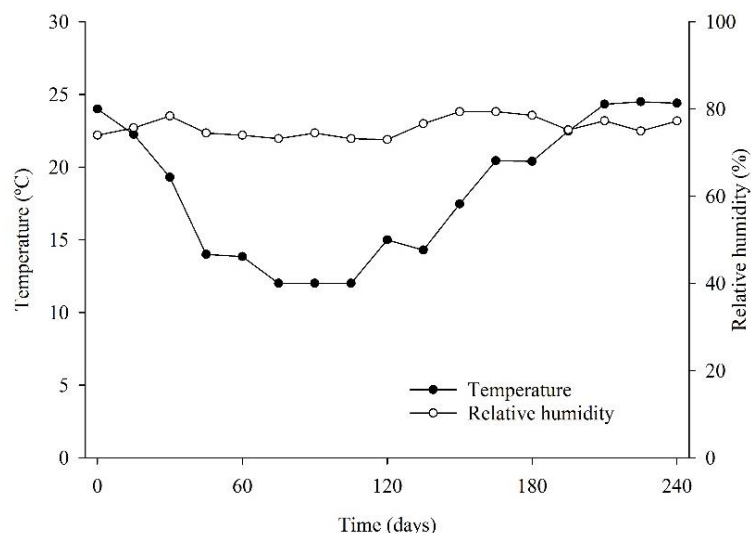
The experiment was conducted completely randomized design, in a split-plot scheme, with 4 replications. The plots were composed by the storage time (0, 60, 120, 180 and 240 days) and the subplots by the drying air temperature (55 and 65 °C).

The cultivation to obtain rice seeds, cultivar IRGA 424 RI, was carried out at IRGA, according to the technical indications of the culture (Sosbai, 2016). When the seeds reached a moisture content of 22% on a wet basis (w.b.) mechanized harvesting was performed, with the aid of a self-propelled harvester. After the harvest the pre-cleaning process was carried, in an air machine and sieves, aiming at reducing the percentage of impurities to 1%.

The seeds were dried at EEA / UFRGS in a cross-flow dryer with static capacity for 1 m<sup>3</sup> of seeds, operating in an intermittent system with a 1:1 ratio (drying time and equalization time). Drying was carried using two different drying air temperatures, 55 and 65 °C, until the seeds reached a moisture content of approximately 12% w.b.

During the drying, seed samples were taken every 30 minutes, through a trapdoor in the dryer's discharge duct, to monitor the moisture content and the temperature of seeds. Moisture content was determined with the aid of a portable meter from the brand Gehaka® and model G650, with subsequent confirmation by the oven method at  $105 \pm 3$  °C for 24 h (Brazil, 2009). To determine the temperature, the seeds were placed in a styrofoam container for 2 minutes. Afterwards, the temperature was measured with the aid of a mercury thermometer.

After drying, samples containing 50 kg of rice seeds were stored in PP Woven Bags for 240 days. During the storage, which occurred between the months of April and December 2018, the temperature and relative humidity of the place were monitored with the aid of a digital thermohygrometer. The means temperature and relative humidity recorded during storage were 18.6 °C and 80.1%, respectively (Figure 1).



**Figure 1:** Biweekly mean of temperature and relative humidity in storage site the of rice seeds, IRGA 424 RI cultivar.

Every 60 days, during storage, physical analyzes were carried, consisting of the determination of moisture content, weight 1000-seeds, hectoliter weight, and physiological analyzes, consisting of germination test, first germination count, germination speed index, cold test, electrical conductivity, shoot length and dry-matter transfer.

The moisture content was determined in triplicate by repetition for each treatment, using oven method at  $105 \pm 3$  °C for 24 h (Brazil, 2009).

The thousand seed weight was determined by counting eight repetitions of 100 seeds per treatment. Determination result was obtained by multiplying the average weight obtained at the eight repetitions by ten and expressed in grams (g) (Brazil, 2009).

The hectoliter weight was determined on a hectoliter weighing-machine, with capacity of a quarter of liter. Test was performed in triplicate by repetition for each treatment. The result being determined from average of values obtained and expressed in  $\text{kg hL}^{-1}$  (Brazil, 2009).

The germination test was conducted with 400 seeds per treatment, which were sown in rolls of germitest paper soaked in distilled water at a proportion of 2.5 times their weight and kept in a germinator at  $25 \pm 3$  °C and photoperiod of 12 h. Evaluations were carried out in accordance with Rules for Seed Analysis and the results expressed in percentage (Brazil, 2009).

The first germination count was performed together with the germination test. These assessments occurred at 5 days after sowing, by counting the number of normal seedlings. Results was expressed in percentage (Brazil, 2009).

The germination speed index followed the same methodology described for the germination test to perform sowing. However, only 20 seeds were placed in the upper third of each roll, for a total of eight rolls for each treatment. Over the course of seven days, the number of germinated seeds that gave rise to normal seedlings each day was counted. The index was calculated as described by Maguire (1962).

The cold test was conducted on germitest paper rolls, using the same methodology described for the germination test. However, immediately after sowing, the rolls were packed in plastic bags and placed at a temperature of 10 °C for seven days in a BOD chamber, according to Loeffler *et al.* (1985). Afterwards, the rolls were transferred to a germinator at a temperature of 25 °C, for seven days. Then, normal seedlings were counted, with the results expressed in percentage.

The seed electrical conductivity was carried out by the massal system, in which 50 seeds were weighed by repetition of each treatment, which were later placed in containers and immersed in 50 mL of distilled water. The containers were kept in BOD chambers at 25 °C for 24 hours. The evaluations were performed with the aid of a bench conductivimeter (Gehaka®, model CG-220), and the values expressed in  $\mu\text{s cm}^{-1}\text{g}^{-1}$  (Marcos Filho *et al.*, 1987).

The shoot length was obtained along with the germination speed index, through measurement, with the aid of a ruler graduated in millimeters, of the aerial part of 10 seedlings, obtained at random, on the 14th day after sowing (Kappes *et al.*, 2012). The dry matter transfer was performed together with the determination of the shoot length. After measuring the aerial part of the seedlings, the endosperm of normal seedlings was excised, which were subsequently dried in an oven at a temperature of 65 °C until constant weight, the results being expressed in grams per seedling.

The data were submitted to analysis of variance by the F Test ( $p \leq 0.05$ ) with the aid of the R® software. The storage time was submitted to regression analysis using the SigmaPlot® 14.0 software. The drying temperatures were analyzed by the Tukey Test ( $p \leq 0.05$ ) with the aid of the R® software.

## RESULTS AND DISCUSSION

After drying, the rice seeds, from different temperature conditions, had moisture content between 12.2 and 12.3%. The drying temperature directly affected the drying time, with shortest drying time (5.5 h) being observed for the temperature of 65 °C and the longest time (6.5 h) for the temperature of 55 °C.

The average seed mass temperatures for conditions of 55 and 65 °C were 34.9 and 37.7 °C, respectively. The maximum reached in each drying temperature were 38 °C and 43 °C for 55 and 65 °C, respectively.

According to variance analysis (F Test ( $p \leq 0.05$ )), there was only significant effect of storage time for the variables moisture content and hectoliter weight (Table 1). As for the thousand seed weight, there was no significant effect of the factors studied, presenting an average of 25.0 g.

**Table 1:** Variance analysis summary for moisture content (MC), thousand seed weight (TSW) and hectoliter weight (HW) of rice grains as a function of drying air temperature and storage time.

SV	DF	<i>p</i> value		
		MC	TSW	HW
ST	4	<0.0001	0.0929	<0.0001
DT	1	0.4284	0.6009	0.6008
DT x ST	4	0.9710	0.8616	0.8392
CV (%)		1.65	1.88	0.25

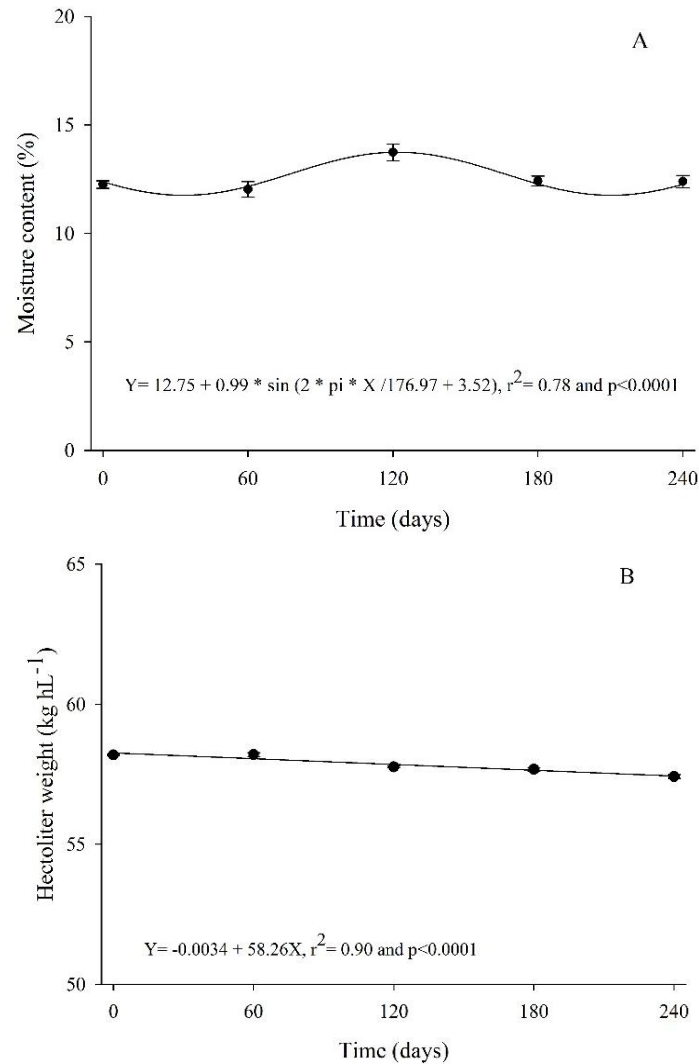
SV: sources of variation; DF: degrees of freedom; ST: storage time; DT: temperature. CV: coefficient of variation.

Rice seeds moisture content, due to the tendency to hygroscopic balance with air, showed a higher value around 120 days of storage, with lower and similar values in the other analyzed times (Figure 2A).

The observed increase in seeds moisture content after 120 days of storage may be related to occurrence of winter period, in which the temperature is lower and, in this



condition, the hygroscopic balance of the seeds with the air occurs in moisture contents higher, since it the relative humidity of the air did not show significant oscillations over time (Figure 1) (Choi *et al.*, 2010). This variation in seeds moisture content was also observed by other authors (Ferrari Filho *et al.*, 2014; Tiecker Junior *et al.*, 2014; Lima *et al.*, 2016).



**Figure 2:** Moisture content (A) and hectoliter weight (B) of rice seeds, cultivar IRGA 424 RI, during conventional storage under environmental conditions for 240 days.

Seeds hectoliter weight reduced linearly during storage, regardless of drying air temperature (Figure 2B). Similar results were found by Morás *et al.* (2006) and Scariot *et al.* (2018) in which they verified a reduction in the hectoliter weight of rice and wheat seeds over 360 and 240 days of storage under environmental conditions, respectively.

However, the seeds hectoliter weight decreased 1.2% at the end of the experiment, a value considered low. Therefore, this variation along storage could only be verified due to the high precision of experiment, in view of the low coefficient of variation (0.25%) obtained for this variable.

The reduction seeds density, observed by decrease of hectoliter weight, may be due to the consumption of dry matter due to the respiratory process (Atungulu *et al.*, 2017). Another factor that can reduce the hectoliter weight is the attack of insects and fungi (Antunes *et al.*, 2011), however in this period the presence of storage insects and fungi in the rice grains was not observed.

Thousand seed weight did not show statistically significant changes during storage, regardless of the drying air temperature used. Similar results were found by Lima *et al.* (2019), who found that the thousand seed weight of rice, cultivar Jaçanã, did not vary until 120 days of storage.

The results for thousand seeds weight and the low reduction of seeds hectoliter weight along time may be related to storage temperature, which can be considered adequate for maintaining the rice seeds physical quality according to Ying *et al.* (1998), since it presented an average of 18.6 °C.

According to the variance analysis (F test ( $p \leq 0.05$ )), there was a significant effect of storage time for the variables germination, first germination count and germination speed index of the rice seeds (Table 2). For the variables cold test and electrical conductivity, an effect of interaction between storage time and drying temperatures was verified. As for the variables dry matter transfer and shoot length, no significant effect of factors tested was observed, with general averages of 6.5 g seedling<sup>-1</sup> and 6.4 cm being obtained, respectively.

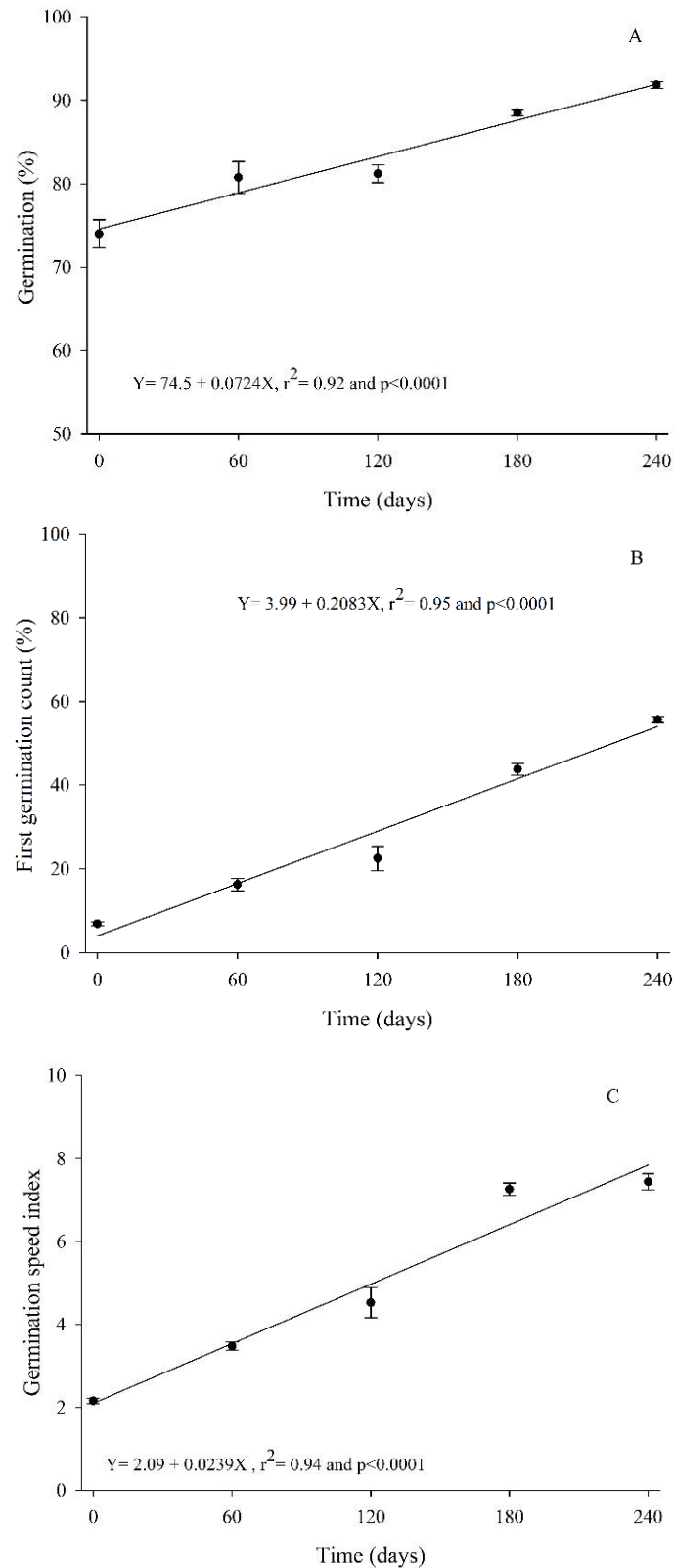
**Table 2:** Variance analysis summary of germination (G), first germination count (FGC), germination speed index (GSI), cold test (CT), electrical conductivity (EC), shoot length (LS) and seedlings dry matter (DM) of rice grains as a function of drying air.

SV	DF	<i>p</i> value						
		G	FGC	GSI	CT	EC	LS	DM
ST	4	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.2911	0.1122
DT	1	0.3717	0.7604	0.6726	<0.0001	<0.0001	0.2278	0.9263
ST x DT	4	0.8377	0.2703	0.3053	<0.0001	0.0120	0.8976	0.1267
CV (%)		1.81	11.56	6.83	3.34	3.33	6.9	3.78

SV: sources of variation; DF: degrees of freedom; ST: storage time; DT: temperature. CV: coefficient of variation

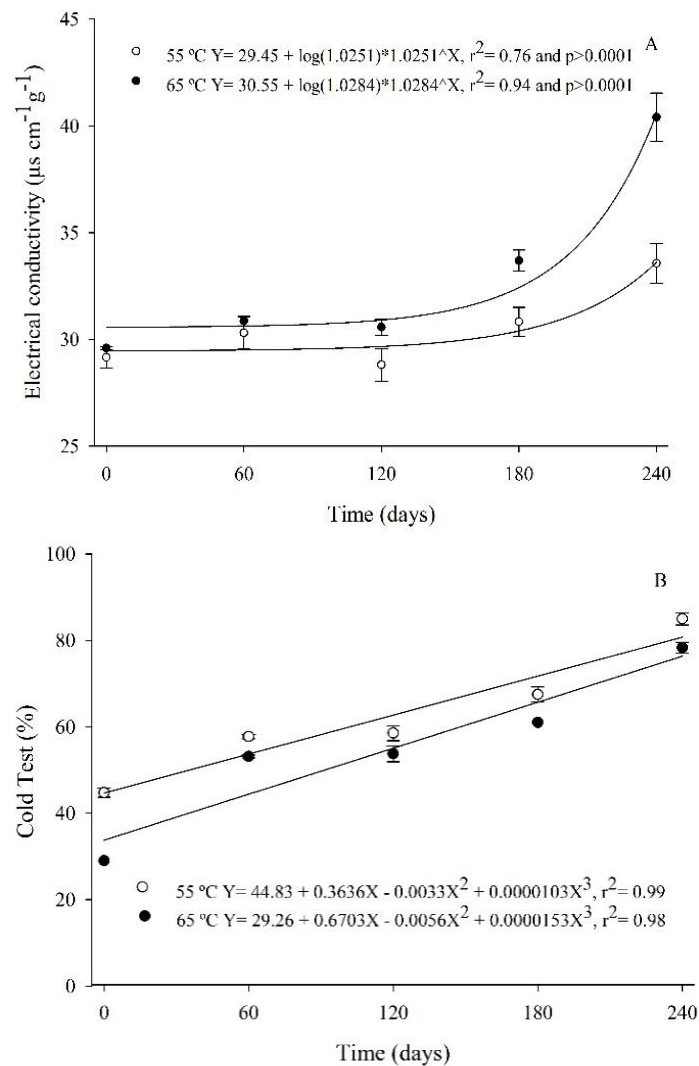
Rice seeds germination increased linearly during storage, regardless of drying air temperature (Figure 3A). This result agrees with those obtained by Vieira *et al.* (2002), Marques *et al.* (2014) and Lima *et al.* (2019), which verified an increase in rice seeds germination up to 270, 240 and 120 days of storage, respectively.

Germination speed index and first germination count values of rice seeds (Figures 3 B and C) increased linearly during storage, regardless of drying air temperature, as verified for the germination test (Figure 3A). These results are in agreement with those obtained by Lima *et al.* (2019), which verified an increase in the first germination count values of rice seeds up to 120 days of storage. Vieira *et al.* (2002) observed an increase in the rice seeds germination speed up to approximately 180 days of storage.



**Figure 3:** Germination (A), first germination count (B) and germination speed index (C) of rice seeds, cultivar IRGA 424 RI, during conventional storage under environmental conditions for 240 days.

Seeds electrical conductivity increased during storage for both drying air temperatures, but with a more prominent increase in seeds subjected to higher temperatures (Figure 4A). These results are in agreement with those found by Wang *et al.* (2017), where they found that drying air temperatures above 60 °C caused an increase in the electrical conductivity of rice seeds. Marques *et al.* (2014a) and Lima *et al.* (2019) found an increase in the electrical conductivity values of rice seeds during storage for 360 and 120 days, respectively.



**Figure 4:** Electrical conductivity (A) and germination, through the cold test, of rice seeds, cultivar IRGA 424 RI, dried at different drying air temperatures and stored in environmental conditions for 240 days.

The highest electrical conductivity values, observed for dry seeds at the highest temperature (65 °C), are due to the damage caused by the use of high drying air temperatures, which reflect primarily on damage to seeds cell membranes, changing their permeability and causing greater solute leaching (Garcia, 2004).

The increase in the electrical conductivity values during storage evidence the progress of rice seeds deterioration process over time, since the determination of electrical conductivity is based on the principle that more deteriorated seeds have less capacity to repair cell membranes during the water absorption process and, in consequence, greater solute leaching occurs, culminating in the increase in electrical conductivity values (Marcos Filho, 2015).

According to the cold test, there was an increase in seed vigor during storage, for both drying air temperatures, due to the dormancy overcoming process. Right after drying and throughout the storage period, dry seeds with the highest drying air temperature (65 °C) exhibited lower germination percentages, when compared to dry seeds with the lowest drying air temperature (55 °C) (Figure 4B). These results are in agreement with those obtained by Saravia *et al.* (2007), who verified, through the cold test, that dry rice seeds with a temperature of 60 °C showed less vigor soon after drying and over 180 days of storage, when compared with dry seeds with the temperature of 40 °C.

The results obtained by cold test allow inferring that the higher temperature caused immediate and latent damages on the rice seeds vigor, since the dried seeds with the highest temperature presented less vigor soon after drying and along the whole experiment, when comparing the dry seeds with the lowest temperature. According to Garcia *et al.* (2004), the thermal damages caused in seeds due to the drying temperature elevation are reflected in the physiological system, such as, for example, in subcellular changes, reserves denaturation, damages to the embryonic axis and the cell membranes. According to the results obtained, it is suggested that the total dormancy overcoming of rice seeds did not occur during the

experiment execution, since the germination percentage, germination speed, first count values and the vigor, measured by cold test, showed an increase until the last evaluation period.

Overcoming dormancy of rice seeds may be related to enzymatic processes, inhibiting compounds of germinative process, storage temperature, genetic aspects of each cultivar and environmental conditions during grain maturation in the field (Vieira *et al.*, 2008). As with other cereals, dormancy is overcome during storage and, thus, seed germination may increase over time.

According to Vieira *et al.* (2008), the rise in temperature during storage promotes the dormancy overcoming of rice seeds in a faster way, while lower temperatures cause the maintenance of dormancy for a longer time. Therefore, the storage temperature may have influenced the time for overcoming seed dormancy in the present study, since the temperature during storage remained, for the most part, below 20 °C and presenting an average of 18,6%. These temperature values can be considered low according to Marques *et al.* (2014b), who found that rice seeds stored at temperatures up to 18 °C showed an increase in the germination percentage up to 7 months of storage, while seeds stored under environmental conditions, with an average temperature of 25 °C, showed the highest percentages of germination at 3.5 months of storage.

The results obtained in tests based on seedling growth showed that they were not sensitive enough to estimate seed vigor as a function of drying air temperature and storage time, except for the tests of first germination count and germination speed index, which provided seed vigor estimates during storage.

In contrast, the cold and electrical conductivity tests showed sufficient sensitivity to measure the vigor of the seeds due to the increase in the drying air temperature and storage time. This result shows that the primary damage caused by high drying air temperatures

occurs on the seeds cell membranes, since their integrity can directly influence the results of these tests.

According to Marcos Filho *et al.* (2015), the electrical conductivity test is based on the theory that deteriorated seeds have less capacity to restructure the cell membrane during the imbibition process, culminating in a greater amount of leachate. One of the stresses suffered by seeds during the cold test execution is the increase in the extravasation of cellular solutes during the water absorption process, which is favored by low temperature since this slows down the process of reorganization and repair of cell membranes.

## **CONCLUSIONS**

Hectoliter weight of rice seeds, cultivar IRGA 424 RI, decreased over 240 days of storage under environmental conditions, while the thousand seeds weight did not vary.

Germination and vigor percentage of rice seeds, cultivar IRGA 424 RI, increased over 240 days of storage due to the dormancy overcoming process.

Rice seeds dormancy, cultivar IRGA 424 RI, is influenced by storage conditions, mainly by air temperature, it is not possible to observe the total overcoming up to 240 days of storage under the conditions in which the experiment was conducted.

Rice seeds drying, cultivar IRGA 424 RI, with drying air temperature of 65 °C, promoted a higher drying speed and did not negatively influence the seeds physical and physiological quality, however, they promoted a reduction of vigor (cold test) and an increase in electrical conductivity.

## **ACKNOWLEDGEMENTS, FINANCIAL SUPPORT AND FULL DISCLOSURE**

The authors would like to thank the Instituto Rio Grandense do Arroz (IRGA) for support for the development of this research and the Coordenação de Aperfeiçoamento de



Pessoal de Nível Superior (CAPES) for the Phd scholarship granted to the first author. The authors have declared not any conflict of interests.

## REFERENCES

Afonso Júnior PC & Corrêa PC (2000) Efeitos imediato e latente da secagem de sementes de feijão colhidas com diferentes níveis de umidade. *Ciência e Agrotecnologia*, 24:33-40.

Antunes LEG, Viebrantz PC, Gottardi R & Dionello RG (2011) Características físico-químicas de sementes de milho atacados por *Sitophilus zeamais* durante o armazenamento. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 15:615-620.

Atungulu GG, Thote S & Wilson S (2017) Dry matter loss for hybrid rough rice stored under reduced-oxygen conditions. *Cereal Chemistry*, 94:497-501.

Brasil (2009) Regras para análise de sementes. Brasília, Mapa/ACS. 399p.

Choi BM, Lanning SB & Siebenmorgen TJ (2010) A review of hygroscopic equilibrium studies applied to rice. *Transactions of the ASABE*, 53:1859-1872.

Conab - Companhia Nacional De Abastecimento (2020) Acompanhamento da safra brasileira de grãos, v. 8 - Safra 2020/21, n. 5: segundo levantamento. Brasília, CONAB. 184p.

Deliberali J, Oliveira M, Durigon A, Dias ARG, Gutkoski LC & Elias MC (2010) Efeitos de processo de secagem e tempo de armazenamento na qualidade tecnológica de trigo. *Ciência e Agrotecnologia*, 34:1285-1292.

Fao - Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (2020). Available at: <http://www.fao.org/faostat/en/#home>. Accessed on: December 11<sup>th</sup>, 2020.

Ferrari Filho E, Antunes LEG, Tiecker A, Lima RF & Dionello RG (2014) Efeito de diferentes fontes energéticas na secagem e de tempos de armazenagem sobre as características físicas e tecnológicas de sementes de milho. *Pesquisa Agropecuária Gaúcha*, 20:71-79.

Garcia DC, Barros ACSA, Peske ST & Menezes NL (2004) A secagem de sementes. *Ciência Rural*, 34:603-608.

Kappes C, Arf O, Ferreira JP, Portugal JR, Alcalde AM, Arf MV & Vilela RG (2012) Qualidade fisiológica de sementes e crescimento de plântulas de feijoeiro, em função de aplicações de paraquat em pré-colheita. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, 42:9-18.

Lima JME, Smiderle OJ, Galvão LM, Sá AR & Cordeiro AC (2019) Relation of milling process and physiological quality of rice seeds during storage. *Revista de Ciências Agrárias*, 42:30-39.

Lima RF, Tiecker A, Rizzoto PRJ, Dionello RG & Radunz LL (2016) Qualidade de sementes de milho submetidos à secagem com lenha e posteriormente armazenados em ambiente natural. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, 15:594-606.

Loeffler TM, Meyer JL & Burris JS (1985) Comparação dos dois processos de ensaio para utilização em estudos de secagem do milho. *Ciência e Tecnologia de Sementes*, 13:653-658.

Maguire JD (1962) Velocidade de germinação na seleção e avaliação de emergência e vigor de plântulas. *Crop Science*, 2:176-177.

Marcos Filho J (2015) Seed vigor testing: an overview of the past, present and future perspective. *Scientia Agricola*, 72:363-374.

Marcos Filho J, Cicero SM & Silva WR (1987) Avaliação da qualidade de sementes. Piracicaba, FEALQ. 320p.

Marques ER, Araújo RF, Araújo EF, Martins Filho S, Soares PC & Mendonça EG (2014) Dormancy and enzymatic activity of rice cultivars seeds stored in different environments. *Journal of Seed Science*, 36:435-442.

Marques ER, Araújo EF, Araújo RF, Martins Filho S & Soares PC (2014a) Seed quality of rice cultivars stored in different environments. *Journal of Seed Science*, 36:32-39.

Menezes NL, Pasqualli LL, Barbieri APP, Vidal MD & Conceição GM (2012) Temperaturas de secagem na integridade física, qualidade fisiológica e composição química de sementes de arroz. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, 42:430-436.

Morás A, Gelain J, Romano CM, Lorini I, Gularte MA & Elias MC (2006) Effects of diatomaceous earth used to control stored grain pests on technological, physical and cooking characteristics of parboiled and conventionally processed rice. In: 9th International Working Conference on Stored Product Protection, Campinas. Anais, ABRAPOS. p. 816-822.

Park C, Kim Y, Park K & Kim B (2018) Changes in physicochemical characteristics of rice during storage at different temperatures. *Journal of Stored Products Research*, 48:25-29.

Rodo AB, Panobianco M & Marcos Filho J (2000) Metodologia alternativa do teste de envelhecimento acelerado para sementes de cenoura. *Scientia Agricola*, 57:289-292.

Saravia CT, Peres WB & Risso J (2007) Manejo da temperatura do ar na secagem intermitente de sementes de arroz irrigado. *Revista Brasileira de Sementes*, 29:23-27.

Scariot MA, Radünz LL, Dionello RG, Toni JR, Mossi AJ & Reichert Júnior FW (2018) Quality of wheat grains harvested with different moisture contents and stored in hermetic and conventional system. *Journal of Stored Products Research*, 75:29-34.

Sosbai - Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado (2016) Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil. Pelotas: Sosbai, 200p.

Souza LCD, Yamashita OM & Carvalho MAC (2007) Qualidade de sementes de arroz utilizadas no norte de Mato Grosso. *Revista Brasileira de Sementes*, 29:223-228.

Tiecker Junior A, Guimarães LE, Ferrari Filho E, Castro B, Del Ponte EM & Dionello RG (2014) Qualidade Físico-Química de Sementes de Milho Armazenados com Diferentes Umidades em Ambientes Hermético e Não Hermético. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, 13:174-186.

Vieira AR, Fraga AC, Vieira MGGC, Soares AA & Oliveira JA (2002) Dormência e qualidade fisiológica de sementes de arroz armazenadas em diferentes regiões do estado de Minas Gerais. *Ciência e Agrotecnologia*, 26:33-44.

Vieira AR, Oliveira JÁ, Guimarães RM, Pinho ÉVRV, Pereira CE & Clemente ACS (2008) Marcador isoenzimático de dormência em sementes de arroz. *Revista Brasileira de Sementes*, 30:81-89.

Wang P, Li D & Wang L (2017) Drying damage on physiological properties of rice seed associated with ultrastructure changes. *International Journal of Food Engineering*, 13:1-9.

Ying G, Jianxin Y, Shenbin L, Huachang Z, Shuanglin W & Lan L (1998) Effects of temperature on rice quality and mass loss. In: 7th International Working Conference on Stored-Product Protection, Beijing. *Anais, Sichuan Publishing House of Science and Technology*. p.1413-1421.

## **4 ARTIGO 2**

### **EFFECT OF DRYING AIR TEMPERATURE AND STORAGE ON INDUSTRIAL AND CHEMICAL QUALITY OF RICE GRAINS**

\*Artigo publicado no Journal of Stored Products Research (v. 89, 2020) e formatado conforme as normas da revista.

Effect of drying air temperature and storage on industrial and chemical quality of rice  
grains

Maurício Albertoni Scariot<sup>a,\*</sup>, Lucas Karlinski<sup>b</sup>, Rafael Gomes Dionello<sup>a</sup>, André Luiz  
Radünz<sup>c</sup>, Lauri Lourenço Radünz<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Dept. de Fitossanidade, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS – Faculdade de Agronomia, Avenida Bento Gonçalves, 7712, CEP 91540-000 Porto Alegre, RS, Brazil. E-mails: mauricioalbertoniscariot@gmail.com; rafdionello@hotmail.com; laurilr@gmail.com.

<sup>b</sup> Laboratório Federal de Defesa Agropecuária, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Avenida Loureiro da Silva, 515, CEP 90010-420, Porto Alegre, RS, Brazil. E-mail: lucaskarlinski@hotmail.com.

<sup>c</sup> Universidade Federal da Fronteira Sul, câmpus Chapecó, Rodovia SC 484, Km 02, CEP 89815-899, Chapecó, SC, Brazil. E-mail: andre.radunz@uffs.edu.br.

\*Corresponding author:

Maurício Albertoni Scariot

Dept. de Fitossanidade, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS – Faculdade de Agronomia  
Avenida Bento Gonçalves, 7712, CEP 91540-000 Porto Alegre, RS, Brazil

e-mail: mauricioalbertoniscariot@gmail.com

**Abstract**

The drying air temperature and storage time can change the milling yield and chemical composition of rice grains. Therefore, the objective was to verify the industrial quality and chemical composition of rice grains, white and integral subgroups, in response to drying air temperature and storage time. For such, the rice grains were subjected to drying in a column dryer with a grain capacity of 1 m<sup>3</sup>, using 55 and 65 °C drying air temperatures. After, they were stored in PP Woven Bags under environmental conditions for 240 days. After drying and every 60 days the milling was performed, aiming to evaluate the industrial quality and chemical composition of the grains. The whole grains yield was negatively affected by the increase in drying air temperature for both subgroups. The increase in the drying air temperature led to a reduction in the lipid content and an increase in the ash content for grains of white subgroup. The storage time promoted an increase in the whole grains yield in the white subgroup when the grains were dried with the highest drying air temperature. The lipids and proteins contents decreased, while the fibers and ash contents increased during storage for the white subgroup grains. The chemical composition of grains from the brown subgroup did not change during storage, regardless of drying air temperature.

**keywords:** *Oryza sativa L.*; thermal damage; aging; grain quality

## 1. Introduction

Rice (*Oryza sativa* L.) is one of the main crops produced and consumed in Brazil and worldwide. World rice production in 2018 was 782.0 million tons, with a sown area of 167.1 million hectares and average productivity of 4,679 kg ha<sup>-1</sup> (Fao, 2020). In Brazil, the rice total production for the 2019/20 crop season is estimated at 10.8 million tons, with a sown area of 1.6 million hectares and average productivity of 6,595 kg ha<sup>-1</sup> (Conab, 2020).

In the country, about 95% of the population consumes rice, which half consumes the grain daily. The rice consumption in Brazil occurs, essentially, in the form of whole grains, which, depending on the processing during the post-harvest, are classified as brown, white (polished) and parboiled (Conab, 2015).

The rice grain is composed mainly of carbohydrates, containing lipids, proteins, fibers and ashes in smaller quantities. Thus, rice is an excellent source of energy, due to the presence of large concentrations of starch, also providing vitamins and minerals (Walter et al., 2008). In addition to chemical composition, industrial quality, which is determined by the yield of whole grains obtained after beneficiation, is extremely important, since it defines the destination of rice grains in the final processing and the price paid to farmers (Mingotte et al., 2012).

The chemical composition, as well as the industrial quality of rice grains, can be influenced by post-harvest processes, mainly by drying and storage. Drying can cause grain cracking and, consequently, considerable reductions in the yield of whole grains, in addition to negatively affecting the grain chemical composition, especially when carried out at high drying air temperatures. In storage, the chemical composition and industrial quality of the grains can be affected by the storage time, system and temperature, as well as by the grain physical integrity. Due to the grain aging process, changes in the activities of endogenous enzymes occur, which cause structural changes in cell membranes and in the main constituents: carbohydrates, lipids and proteins (Zhou et al., 2002; Tong et al., 2019).



Given the above, the objective of this work was to verify the industrial quality and chemical composition of rice grains, white and brown subgroups, in response to the drying air temperature and storage time.

## **2. Material and Methods**

### *2.1. Cultivation and harvest*

The study was carried out in the 2017/18 crop season. The rice grains, cultivar IRGA 424 RI, were obtained from cultivation, with soil preparation, sowing and other cultural treatments carried out according to the crop technical indications (Sosbai, 2016). The harvest was carried out mechanically, with the aid of a self-propelled harvester, when the grains reached a moisture content of 22% on a wet basis (w.b.). After harvesting, the grains were subjected to the pre-cleaning process in air machine and sieves, until they reached at least 1% impurities and foreign matters.

### *2.2. Drying and storage*

Drying was performed in cross-flow dryer, with capacity for 1 m<sup>3</sup> of seeds (approximately 580 kg of rice grains in shell) in intermittent operation with a 1: 1 ratio (drying time and equalization time) and at two different drying air temperatures (55 and 65 °C), until the grains reached a moisture content of approximately 12% (w.b). As a heating source, eucalyptus wood with a water content of 12% on a dry basis (d.b) was used.

During the drying operation, seed samples were taken every 30 minutes, through a trapdoor in the dryer's discharge duct, to monitor the temperature of seeds. Grain mass temperature was determined by packaging the grains in a styrofoam container, keeping them for 2 minutes, then measuring the temperature with the aid of a mercury thermometer, which was inserted into the grain mass through a hole in the container lid.

After drying, samples containing 50 kg of grains were placed in PP Woven Bags and kept in a dry and ventilated place for 240 days. Grain storage took place between April and December 2018, during which the temperature and relative humidity of the place were

monitored with the aid of a digital thermohygrometer, with averages of temperature and relative humidity of 18.6 °C and 73.9%, respectively.

### *2.3. Milling*

After drying and every 60 days, the grains were processed in a Zaccaria rice machine (brand Zaccaria® model PAZ-1-DTA), to obtain grains from the white and brown subgroups, aiming at carrying the industrial quality analyzes and grain classification, besides chemical composition analyzes. A sample of 100 g of rice grains were used for each repetition of each treatment. The white subgroup was obtained by husking of the rice grains, followed by polishing for 1 min, aiming at the removal of the grain external part by abrasion, until the disappearance of the longitudinal groove's characteristic at the brown rice grains. The brown subgroup was obtained only by husking of the rice grains. (Mingotte et al., 2012).

### *2.4. Industrial quality analysis*

The grain industrial quality analyzes were constituted by the determination of the milled rice yield, whole grain yield and percentage of broken grains. Milled rice yield was determined by sum the yield of whole and broken grains. The yield of whole grains and the percentage of broken grains were obtained by separating in a "trieur". The classification of grains was carried out according to the Normative Instruction 06, 2009 from the Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento of Brazil (Brasil, 2009).

### *2.5. Chemical composition analysis*

The grain chemical composition analyzes were composed by the crude protein contents determination, using the Kjeldahl method (AACC, 2000); lipids, in Soxhlet apparatus (AOCS, 1996); ash, by previous incineration and calcination in muffle at a temperature of 560-580 °C until constant weight (AOAC, 1990); crude fiber, by the methodology described by AOCS (1996); and carbohydrates, by proximal analysis, being subtracted from 100 the results obtained for the protein, lipid, crude fiber and ash contents. All results were expressed as a percentage, on a dry basis.

## 2.6. Experimental design and statistical analysis

The experiment was carried out according to a completely randomized design, arranged in a split-plot scheme, with 4 replications. Five storage times (0, 60, 120, 180 and 240 days) were studied, which were allocated in the plot, and two drying air temperatures (55 and 65 °C), which were allocated in the subplot. The data obtained were subjected to variance analysis by F Test ( $p \leq 0.05$ ) using the software R<sup>®</sup>. Being significant, they were submitted to regression analysis or to means multiple comparison test. The storage time factor was subjected to regression analysis using the SigmaPlot<sup>®</sup> 14.0 software. The mathematical models were selected based on the equation significance, by F Test ( $p \leq 0.05$ ), the parameters significance of equation by "T" Test ( $p \leq 0.05$ ) and by determination coefficient ( $r^2$ ). The drying temperature averages were analyzed by Tukey Test ( $p \leq 0.05$ ) using the software R<sup>®</sup>.

## 3. Results and Discussion

After drying, the rice grains, from different temperature conditions, had a moisture content between 12.2 and 12.3%. The maximum temperatures reached by the grain mass, for drying conditions with air heated to 55 and 65 °C, were 38 and 43 °C, respectively. The average temperature verified in each drying condition was 34.9 °C and 37.7 °C for 55 and 65 °C, respectively.

### 3.1. Industrial Quality

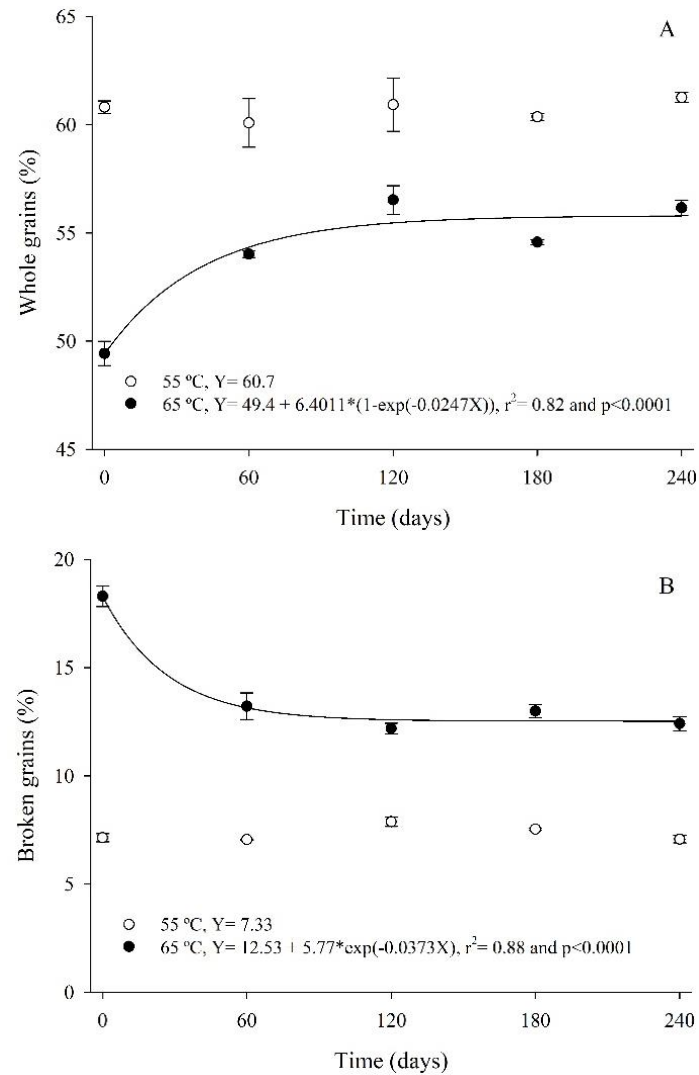
According to the variance analysis, using the F test ( $p \leq 0.05$ ), for white subgroup, a significant effect of the interaction between drying air temperature and storage time for the variable's whole grains yield and broken grains percentage was verified. For the brown subgroup, the effect of drying air temperature on the whole grains yield and broken grains percentage was verified.

For both subgroups, there was no significant effect of the factors tested for the milled rice yield, presenting general averages of 68.4 and 77% for the white and brown rice,

respectively. This result is due to the fact that the milled rice yield is determined by the sum of the whole and broken grains after removal of the external constituents, such as the husk and, in the case of the white subgroup, also the bran, which are little affected by the processes of drying and storage, which cause changes mainly in the grains internal constituents (Tong et al., 2019).

Throughout the experiment, for the white subgroup grains, drying with an air temperature of 65 °C provided a lower whole grains yield, when compared to drying with an air temperature of 55 °C. In addition, when the drying air temperature of 65°C was used, the whole grains yield increased until the 60 days, remaining unchanged until the end of storage. As for the dry grains with the drying air temperature of 55 °C, there were no changes in the whole grains yield during storage (Fig. 1A).

The white subgroup grains, dried with the lowest drying air temperature (55 °C) showed a lower broken grains percentage throughout the storage, when compared with the dried ones with the highest temperature (65 °C) (Fig. 1B ). It was verified the reduction of the broken grains percentage until the 60 days of storage, for the white subgroup grains dried with the drying air temperature of 65 °C. For dry grains with a drying air temperature of 55 °C, no changes were observed in the broken grains percentage during storage.



**Fig 1.** Whole grains yield (A) and broken grains percentage (B) of rice, white subgroup, as a function of drying air temperature and storage.

The lower whole grains yield and the higher broken grains percentage, observed with the increase in the drying air temperature, were also verified by Akowuah et al. (2012) by raising the drying air temperature from 45 to 55 °C. Similarly, Lang et al. (2018) found that the higher the drying air temperature (40, 60, 80 and 100 °C) of rice grains, lower the whole grain yield values obtained.

The increase in the whole grains yield and the reduction in the broken grains percentage during storage was also verified by Soponronnarit et al. (2008) and Jungtheerapanich et al. (2017) up to 3 and 2 months of storage, respectively. This result may be related to a greater agglomeration of starch grains, making them more resistant to milling (Tong et al., 2019). In addition, rice grains need a time after drying, called tempering, for

the temperature and humidity gradient between the interior and the peripheral region of the grains, caused by drying at high temperature, to stabilize. Therefore, short periods of time between drying and milling the grains provide shorter tempering time and, consequently, lower whole grain yield and higher broken grains percentage (Dong et al., 2010).

For the brown subgroup lower whole grain yield and higher broken grains percentage were found, when using the highest drying air temperature (65 °C) (Table 1). These results are in agreement with those obtained by Siebenmorgen et al. (2005), who verified a reduction in the whole grain yield for brown rice after milling, with an increase in the drying air temperature up to 60 °C.

**Table 1.** Whole grains yield (WGY) and broken grains percentage (BGP) of rice grains, brown subgroup, as a function of drying air temperature.

TE (°C)	WGY (%)	BGP (%)
55	71.2 a	5.9 b
65	64.2 b	12.6 a
CV	3.0	15.9

\*Averages followed by the same letter, in the lines, do not differ statistically by the Tukey test ( $p \leq 0.05$ ).

The damages caused by the drying air temperature to the industrial quality of rice grains, for both subgroups, are related to the higher temperature and humidity gradient caused in high temperature conditions, which can promote a greater amount of cracks in the grains, making most susceptible to breakage during milling (Tong et al., 2019). In addition, the elevated grain mass temperature, verified when using the drying air temperature of 65°C, may have contributed to the cracking and, consequently, to the breaking of the grains, due to possible thermal shocks with the temperature of ambient air, since the grain mass temperature reached 43 °C, being higher than the recommended of 41 °C (Sosbai, 2016).

Table 2 shows the rice grains classification, white and brown subgroups, according to the classification established in NI n° 06/2009 (Brasil, 2009). The grains belonging to both subgroups (white and brown), when dried with the lowest drying air temperature (55 °C),

showed a higher classification than the dried grains with the highest drying air temperature (65 °C). This result is due to the broken grains percentage, which was significantly higher for dried grains with the highest drying air temperature (65 °C).

**Table 2.** Rice grains classification, white and brown subgroups, as a function on the temperature of the drying air and storage.

Storage time	White		Brown	
	Temperature (°C)			
	55	65	55	65
0	Type 2	Type 3	Type 2	Type 3
60	Type 2	Type 3	Type 2	Type 3
120	Type 2	Type 3	Type 2	Type 3
180	Type 2	Type 3	Type 2	Type 3
240	Type 2	Type 3	Type 2	Type 3

The grains classification did not change during storage for both subgroups, regardless of the drying air temperature, since the other defects analyzed as moldy, burnt, yellowish, bite, stained, black and red did not present a statistically significant difference for drying temperature and storage. The incidence of defects in rice grains during storage is due to some factors, including the storage temperature. According to Ziegler et al. (2016) lower storage temperatures, between 16 and 24 °C, provide less metabolic changes in the grains and, consequently, less incidence of defects. Thus, the maintenance of grain classification during storage may be related to storage temperature, which presented an average of 18.3 °C, being within the range considered acceptable by the authors.

### 3.2. Chemical composition

According to the variance analysis, by the F test ( $p \leq 0.05$ ), for the white subgroup grains, there was no significant effect of the factors tested for the carbohydrate content. There was a significant effect of the interaction between drying air temperature and storage time for lipid and ash contents. For the crude fiber and crude protein contents, the effect of storage time was verified.

The drying air temperature and storage time did not significantly influence the carbohydrate content in the rice grains of the white subgroup. This result is in line with those obtained by Kaminski et al. (2013), who did not find a reduction in the carbohydrate content of rice grains over 6 months of storage. The main carbohydrate present in rice grains, white subgroup, is starch. Therefore, the maintenance of carbohydrate content over time may be related to its characteristics, since starch can be considered an inert component, with little variation during storage (Walter et al., 2008; Zhou et al., 2015).

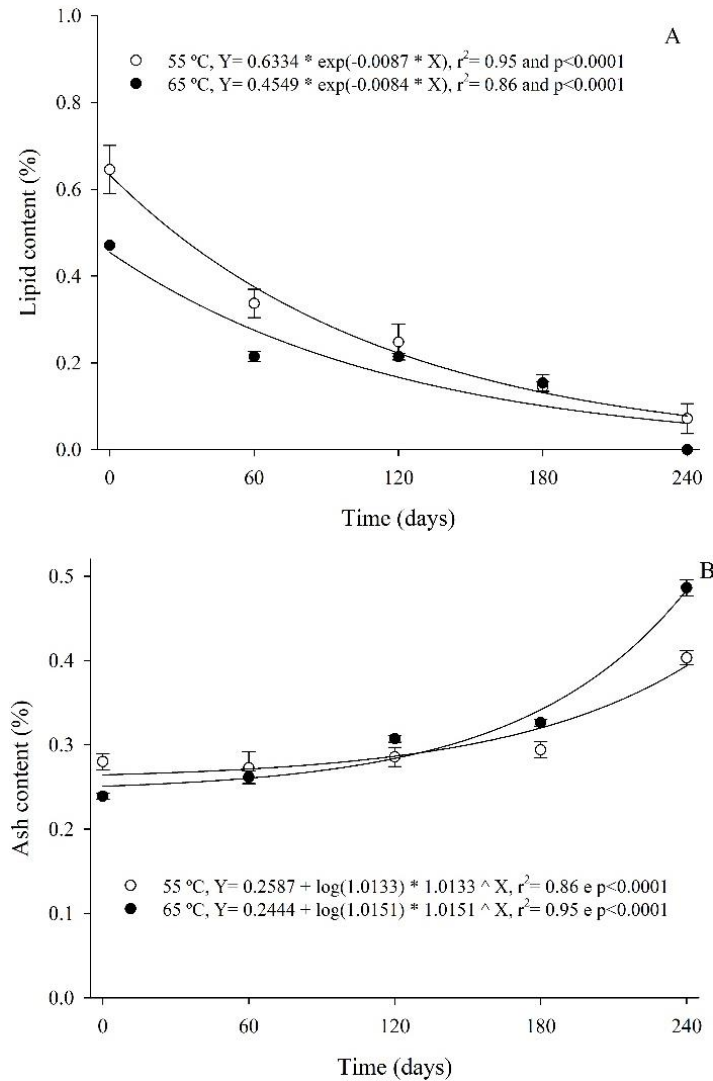
The lipid content decreased during storage for rice grains, white subgroup, dried at both drying air temperatures. However, the values verified for the dried grains with the drying air temperature of 55 °C were significantly higher than those observed in the dried grains with the drying air temperature of 65 °C (Fig. 2A). Similar results were found by Zheng and Lan (2007), who observed that the drying air temperature elevation up to 60 °C promoted an increase in the fatty acids concentration in rice grains, indicating greater lipids degradation.

The effect of drying air temperature on the lipid content of rice grains may be related to the thermal damage caused by the temperature increase, such as cracking and damage to the cell membrane. According to Zhou et al. (2002) the lipids in rice grains are stable in the spherosomes of an intact cell, however, when the cell membrane is damaged, lipid hydrolysis is triggered by the lipases action.

The studies by El-Kady et al. (2013) and Kumar et al. (2017) also demonstrated that there was a reduction in the lipid content of rice grains up to 12 and 4 months of storage, respectively. The lipid content reduction during storage is due to the grains aging process, caused by hydrolysis processes, with the production of free fatty acids, and oxidation (rancification) with the production of hydroperoxides (Joshi et al., 2015).



The rice grains, white subgroup, dried at both temperatures showed an increase in ash content during storage (Fig. 2B). However, a higher ash content was found in the dried grains with the drying air temperature of 65 °C after 120 days of storage, when compared to the dried grains with the drying air temperature of 55 °C.

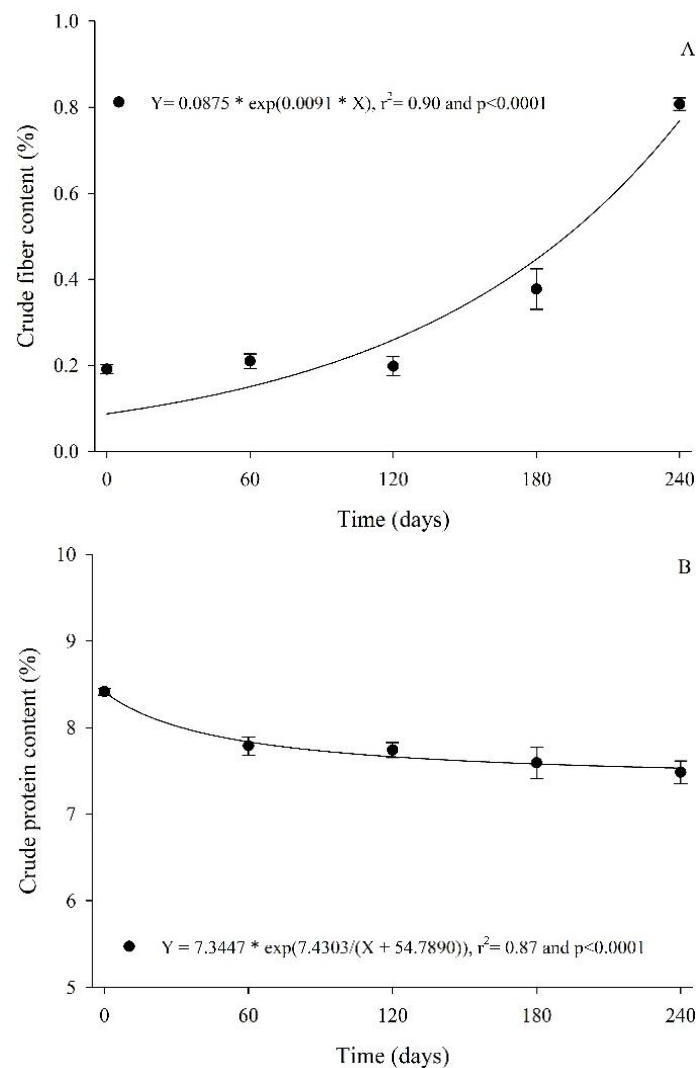


**Fig 2.** Lipids (A) and ash (B) contents in rice grains, white subgroup, as a function on drying temperature and storage.

The results found are in agreement with those obtained by Elias et al. (2009) evaluating wheat and Kaminski et al. (2013) evaluating rice, which found an increase in ash content up to 360 and 180 days of storage, respectively. The studies carried out by Santos et al. (2019) found that the elevation of the drying air temperature caused an increase in the ash content in rice grains. The increase in the ash content is related to the degradation of the organic fraction, due to the metabolic activity of the grains and associated microorganisms,

promoting changes in mineral composition. Thus, as the organic matter is consumed, the ash content increases (Muir et al., 2000).

The crude fiber content increased during storage, regardless drying air temperature, for the white subgroup (Fig. 3A). This result is in line with those obtained by El-Kady et al. (2013) and Millati et al. (2017), who found an increase in crude fiber content in rice grains up to 360 and 5 days, respectively. The increase in the crude fiber content in the rice grains, white subgroup, may be related to an increase in the amount of compounds remaining in the cell wall during storage, which is mainly composed of cellulose and hemicellulose, which gives greater hardness to the grains and can reduce the quality of milling, reflecting a higher fiber content (Zhou et al., 2016; Millati et al. 2017).



**Fig 3.** Crude fiber (A) and crude protein (B) contents of rice grains, white subgroup, as a function of storage.

There was a protein content reduction in the rice grains, white subgroup, according to the storage time, regardless drying temperature (Fig. 3B). The studies by El-Kady et al. (2013) and Kumar et al. (2017) also found a protein content reduction during storage of rice grains. According to Zhou et al. (2015) the protein content in rice grains is not normally changed during storage. However, during the grains aging, changes in protein structures occur, through chemical reactions such as disulfide bridges and other cross-links. In this way, some of its properties are altered, such as solubility, which can reduce the extraction capacity of these compounds, reflecting in lower protein levels.

According to the variance analysis, by the F test ( $p \leq 0.05$ ), there was no effect of storage time and drying air temperature on the chemical composition of brown subgroup grains. The means obtained for carbohydrates, lipids, ashes, crude fiber and crude protein for brown subgroup grains were 88.5, 1.0, 1.25, 0.95 and 8.4%, respectively.

According to Zhou et al. (2002) changes in the chemical composition of paddy rice grains stored over time are minimal and mainly dependent on the storage temperature, being the greatest changes occurring in high temperatures. Thus, the fact that drying air temperature and storage did not significantly influence the chemical composition of brown subgroup grains may be related to milling, mainly due to the absence of the polishing process, which can cause changes in chemical composition of rice grains (Tong et al., 2019).

#### **4. Conclusion**

The higher drying air temperature promoted a reduction in the whole grains yield, an increase in the broken grains percentage and negatively altered the rice grains classification of the white and brown subgroups.

The storage time provided an increase in the whole grains yield and a reduction in the broken grain's percentage in rice grains, white subgroup, dried with the highest drying air temperature.

The storage time caused a reduction in the protein and lipid contents, as well as an increase in the fiber and ash contents in the rice grains of the white subgroup.

The elevation of the drying air temperature caused a reduction in the lipid content and an increase in the ash content in the white subgroup grains.

The chemical composition of grains from the brown subgroup did not change during storage, regardless drying temperature.

### **Acknowledgements**

We would like to thank CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), the Laboratório Federal de Defesa Agropecuária no Rio Grande do Sul (LFDA-RS) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, the Instituto Rio Grandense do Arroz and Estação Experimental Agrônômia (EEA) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

### **References**

- AACC - American Association of Cereal Chemists, 2000. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists, Saint Paul: [s.n.].
- Akowuah, J.O., Addo, A., Bart-Plange, A., 2012. Influence of drying temperature and storage duration on fissuring and milling quality of Jasmine 85 rice variety. *JUST* 32, 26-33.
- AOAC - Association of Official Analytical Chemistry, 1990. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry. Arlington: AOAC.
- AOCS - American Oil Chemists Society, 1996. Official and Tentatives Methods of American Oil Chemistry Society. New York: [s.n.].
- Brasil. MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2009. Instrução Normativa nº 6 de 16 de fevereiro de 2009. Regulamento Técnico do Arroz. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília.

- Conab - Companhia Nacional de Abastecimento, 2015. A cultura do arroz. Brasília: Conab, 182p.
- Conab - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos 2019/2020 – Oitavo Levantamento, Maio/2020 / Companhia Nacional de Abastecimento. Brasília: Conab, 2020.
- Dong, R., Lu, Z., Liu, Z., Koide, S., Cao, W., 2010. Effect of drying and tempering on rice fissuring analysed by integrating intra-kernel moisture distribution. *J. Food Eng.* 97, 161–167.
- Elias, M.C., Lopes, V., Gutkoski, L.C., Oliveira, M., Mazzutti, S., Dias, A.R.G., 2009. Umidade de colheita, métodos de secagem e tempo de armazenamento na qualidade tecnológica de grãos de trigo (cv. ‘Embrapa 16’). *Cienc. Rural* 39, 25-30.
- El-Kady A.A., Abou Khadra, S.H., Bassuony, N.N., Hassan, H.M., 2013. Effect of storage conditions on grain quality characters of some special rice varieties. *Egypt J. Plant Breed.* 17, 70-84.
- FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. Available in:<<http://www.fao.org/faostat/en/#data>>. Accessed June 1, 2020.
- Joshi R., Mo, C., Lee, W., Lee, S.H., Cho, B., 2015. Review of rice quality under various growth and storage conditions and its evaluation using spectroscopic technology. *J. of Biosystems Eng.* 40, 124-136.
- Jungtheerapanich, S., Tananuwong, K., Anuntagool, J., 2017. Aging kinetics of low amylose rice during storage at ambient and chilled temperatures. *Int. J. Food Prop.* 20, 1904–1912.
- Kaminski, T.A., Brackmann, A., Silva, L.P., Bender, A.B.B., Speroni, C.S., 2013. Composição química e alterações estruturais do arroz irrigado durante o armazenamento. *Semina: Ciênc. Agrár.* 34, 1167-1184.

- Kumar, A., Bhople, S., Kumar, N., Tiwari, V.K., 2017. Effect of ageing, moisture contents and storage structures on nutritional and cooking characteristics of brown rice during storage. *Chem. Sci. Rev. Lett.* 6, 793-800.
- Lang, G.H., Lindemann, I.S., Ferreira, C.D., Pohndorf, R.S, Vanier, N.L., Oliveira, M., 2018. Influence of drying temperature on the structural and cooking quality properties of black rice. *Cereal Chem.* 95, 564-574.
- Millati, T., Akbar, A.R.M., Susi, S., Rahmi, A., 2017. Changes in rice chemical composition and cooking quality by respiration heat during storage. *JWEM* 5, 43-52.
- Mingotte, F.L.C., Hanashiro, R.K., Fornasieri Filho, D., 2012. Características físico-químicas do grão de cultivares de arroz em função da adubação nitrogenada. *Semina: Ciênc. Agrár.* 33, 2605-2618.
- Muir, W.E., 2000. Grain preservation biosystem. University of Manitoba. Winnipeg, Manitoba.
- Santos, N.C., Silva, W.P., Barros, S.L., Araújo, A.J.B., Gomes, J.P., Almeida, R.L.J., Nascimento, A.P.S., Almeida, R.D., Silva, C.M.D.P.S., Queiroz, A.J.M., Figueiredo, R.M.F., 2019. *J. Agric. Sci.* 11, 203-211.
- Siebenmorgen, T.J., Qin, G., Jia, C., 2005. Influence of drying on rice fissure formation rates and mechanical strength distributions. *Trans. ASAE* 48, 1835–1841.
- Soponronnarit, S., Chiawwet, M., Prachayawarakorn, S., Tungtrakul, P., Taechapairoj, C., 2008. Comparative study of physicochemical properties of accelerated and naturally aged rice. *J. Food Eng.* 85, 268–276.
- Sosbai - Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado. 2016. Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil. Pelotas: Sosbai, 200p.
- Tong, C., Gao, H., Luo, S., Liu, L., Bao, J., 2019. Impact of postharvest operations on rice grain quality: a review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 18, 626-640.

- Walter, M., Marchezan, E., Avila, L.A., 2008. Arroz: composição e características nutricionais. *Cienc. Rural* 38, 1184-1192.
- Zheng, X., Lan, Y., 2007. Effects of drying temperature and moisture content on rice taste quality. *CIGR Ejournal* 4, 1-9.
- Zhou, Z., Robards, K., Helliwell S., Blanchard, C., 2002. Ageing of stored rice: changes in chemical and physical attributes. *J. Cereal Sci.* 35, 65-78.
- Zhou, Z., Wang, X., Si, X., Blanchard, C., Strappe, P., 2015. The ageing mechanism of stored rice: a concept model from the past to the present. *J. Stored Prod. Res.* 64, 80-87.
- Zhou, Z., Yang, X., Su, Z., Bu, D., 2016. Effect of ageing-induced changes in rice physicochemical properties on digestion behaviour following storage. *J. Stored Prod. Res.* 67, 13-18.
- Ziegler, V., Ferreira, C.D., Goebel, J.T.S., Batista, A., Kroning, D., Elias, M.C., 2016. Efeitos da temperatura de armazenamento sobre as propriedades tecnológicas e sensoriais de arroz integral de pericarpo pardo, preto e vermelho. *Braz. J. Food Res.* 7, 173-189.

## **5 ARTIGO 3**

**CONTAMINAÇÃO COM HPAs EM GRÃOS DE ARROZ SUBMETIDOS À  
SECAGEM COM LENHA CONTENDO DISTINTOS TEORES DE ÁGUA**



## RESUMO

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos formados pela combustão incompleta de materiais orgânicos e podem contaminar os grãos de arroz durante a secagem do tipo “fogo direto”. A temperatura do ar de secagem e o teor de água da lenha utilizada como fonte de aquecimento podem influenciar na emissão destes compostos durante a secagem. Neste sentido, o objetivo com o trabalho foi verificar a presença de HPAs em grãos de arroz submetidos a diferentes tipos de beneficiamento, após a secagem com diferentes temperaturas do ar e utilizando lenha com distintos teores de água como fonte de aquecimento. O experimento foi realizado sob delineamento inteiramente casualizado, disposto em esquema fatorial (2x2x3), com três repetições. A secagem dos grãos de arroz foi realizada em duplicata, utilizando um secador de fluxos cruzados nas temperaturas do ar de 55 e 65 °C. Como fonte de aquecimento foi utilizada lenha de *Eucalyptus* sp. contendo diferentes teores de água (12 e 32% b.u.). Após a secagem os grãos foram submetidos ao beneficiamento, visando obter os subgrupos branco polido, integral e parboilizado polido. A contaminação por HPAs foi avaliada por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Foi detectada a presença de nove HPAs (2-metilnaftaleno, acenaftileno, benzo[a]antraceno, criseno, fenantreno, fluoreno, naftaleno, pireno e benzo[g,h,i]perileno). A maior contaminação com HPAs foi observada nos grãos do subgrupo integral. O polimento dos grãos promoveu redução de 81,3% na concentração de HPAs. Os grãos submetidos a parboilização apresentaram maior concentração de HPAs, mesmo após o polimento. A temperatura do ar de secagem não influenciou na concentração dos HPAs nos grãos. A utilização de lenha com maior teor de água promoveu maior contaminação dos grãos com HPAs.

**Palavras-chave:** *Oryza sativa* L.; fogo direto; combustão incompleta; poluentes.

### 5.1 Introdução

O arroz (*Oryza sativa* L.) é cultivado e consumido em vários países, principalmente no continente asiático, o qual é o maior produtor e consumidor de arroz do mundo (USDA, 2021). No Brasil, a produção de arroz foi de 11,6 milhões de toneladas na safra 2020/2021, sendo a maior produção fora do continente asiático. No país, cerca de 95% da população consome arroz diariamente, principalmente, na forma de grãos inteiros, que em função do beneficiamento, são classificados em branco polido, integral e parboilizado polido ou integral (CONAB, 2015; CONAB, 2021).

Dentre as operações de pós-colheita do arroz, a secagem artificial é uma das mais importantes, uma vez que promove a redução do teor de água dos grãos, permitindo o armazenamento seguro. No Brasil, a secagem de grãos é realizada, em sua maior parte, em

secadores que promovem a passagem do ar aquecido, principalmente pela combustão de biomassa, diretamente através da massa de grãos. Esta técnica é denominada de secagem com “fogo direto”, sendo a lenha amplamente utilizada como fonte de aquecimento do ar (Coltro *et al.*, 2017).

O uso da secagem com “fogo direto”, por promover a passagem do ar de combustão diretamente pelos grãos, pode ocasionar a contaminação destes com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), como já relatado em alguns estudos envolvendo grãos de arroz e milho (Escarrone *et al.*, 2014; Lima *et al.*, 2017; Bertinetti *et al.*, 2018 e Resende *et al.*, 2021).

A formação dos HPAs ocorre devido à combustão incompleta da biomassa, dando origem a compostos com dois ou mais anéis aromáticos, por meio dos processos de pirólise e pirossíntese. O perfil dos HPAs formados depende da temperatura da combustão, sendo que em temperaturas mais baixas (400 a 500 °C) ocorre a formação de compostos com menor massa molecular (128 a 202 g mol<sup>-1</sup>), enquanto que em temperaturas mais elevadas ocorre a formação de compostos de maior massa molecular (228 a 278 g mol<sup>-1</sup>) (Garcia *et al.*, 2014; Abdel-Shafy & Mansour, 2016).

A queima incompleta da biomassa indica baixa eficiência de combustão durante o processo. A eficiência da combustão está relacionada a fatores como tipo de combustível, dimensionamento da fornalha, fornecimento de oxigênio e o teor de água do combustível (Chao *et al.*, 2008; Chomanee *et al.*, 2009). A queima de lenha com elevado teor de água promove demanda maior de energia para evaporar a água, reduzindo assim o seu poder calorífico e a eficiência da combustão, aumentando conseqüentemente a emissão de material particulado e HPAs (Simoneit, 2002). Os estudos de Bignal *et al.* (2008) e Chomanee *et al.* (2009) demonstraram que a queima de lenha com maior teor de água promoveu maior emissão de material particulado e HPAs, quando comparada a queima da lenha com menor teor de água.

Os HPAs podem ser danosos à saúde humana, visto que apresentam potencial cancerígeno e de bioacumulação. O benzo[a]pireno foi classificado como comprovadamente carcinogênico para humanos pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), enquanto que outros compostos como o naftaleno, criseno, benz[a]antraceno, benzo[k]fluoranteno e o benzo[b]fluoranteno são classificados como possíveis cancerígenos para humanos (Abdel-Shafy & Mansour, 2016).

A contaminação com HPAs já foi verificada em vários tipos de alimentos, principalmente em produtos defumados ou que sofreram tratamento térmico (Garcia *et al.* 2014; Abdel-Shafy & Mansour, 2016). Neste sentido, limites máximos para alguns destes compostos em alimentos foram estabelecidos. No Brasil, a legislação estabelece apenas o limite de benzo[a]pireno em produtos submetidos à defumação ( $0,03 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ), água e gelo ( $0,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ) (Brasil, 2005; Brasil, 2007). Por outro lado, a União Europeia estabelece legislação mais ampla, incluindo maior número de produtos e de HPAs a serem controlados (European Commission, 2011; European Commission, 2015).

A contaminação de grãos com HPAs durante a secagem com lenha ainda é pouco estudada e os resultados encontrados na literatura são distintos e inconclusivos, principalmente em relação à temperatura do ar de secagem e ao beneficiamento dos grãos. Além disso, são escassos na literatura trabalhos sobre a contaminação de grãos com HPAs, durante a secagem com lenha contendo diferentes teores de água. Sendo assim, estudos neste contexto são importantes, uma vez que o teor de água da lenha pode impactar diretamente na emissão de HPAs durante a combustão (Bignal *et al.*, 2008; Chomanee *et al.*, 2009), pois muitas vezes a lenha é mantida em ambiente aberto, sem qualquer cobertura e, portanto, sujeita a condições climáticas.

Diante do exposto, o objetivo com o trabalho foi verificar a presença de HPAs em grãos de arroz submetidos a diferentes tipos de beneficiamento, após a secagem com

diferentes temperaturas do ar e utilizando lenha com distintos teores de água como fonte de aquecimento.

## **5.2 Material e Métodos**

O estudo foi realizado na safra 2017/18 no Instituto Rio-grandense do Arroz (IRGA), localizado no município de Cachoeirinha/RS, na Estação Experimental Agronômica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (EEA/UFRGS), localizada no município de Eldorado do Sul/RS e no Laboratório de Química Instrumental da Universidade Federal da Fronteira Sul, localizado em Cerro Largo/RS.

### **5.2.1 Cultivo**

Os grãos de arroz, cultivar IRGA 424 RI, foram obtidos por meio de cultivo no IRGA, conforme as indicações técnicas para a cultura (SOSBAI, 2016). A colheita foi realizada quando os grãos atingiram teor de água de aproximadamente 22% em base úmida (b.u.), com o auxílio de colhedora automotriz. Em seguida, os grãos foram submetidos à limpeza em máquina de ar e peneiras até atingirem pelo menos 1% de impurezas.

### **5.2.2 Secagem**

A secagem foi conduzida na EEA/UFRGS, sendo o processo realizado em duplicata e com a capacidade máxima do secador, para cada condição estudada (temperatura do ar de secagem x teor de água da lenha). Foi utilizado um secador experimental de fluxo cruzado, com capacidade estática para aproximadamente 580 kg de grãos de arroz em casca. A operação de secagem ocorreu em sistema intermitente com relação de 1:1 (tempo de secagem e tempo de equalização), utilizando as temperaturas do ar de secagem de 55 e 65 °C, até que os grãos atingissem teor de água de aproximadamente 12% b.u.

Como fonte de aquecimento foi utilizada lenha de *Eucalyptus* sp. com teores de água de 12% e 32% em base seca (b.s). Para a obtenção da lenha com menor teor de água o material foi coletado de forma antecipada e armazenado em local coberto, sob condições ambientais de temperatura e umidade relativa, até atingir o teor de água desejado. Por outro lado, para a obtenção da lenha com maior teor de água o material foi coletado próximo ao momento da secagem, sendo igualmente armazenado em local coberto e sob condições ambientais de temperatura e umidade relativa. A determinação do teor de água da lenha foi realizada pelo método da estufa a  $105\pm 3$  °C até peso constante, conforme descrito por Gatto *et al.* (2003).

### **5.2.3 Beneficiamento**

Após a secagem, os grãos foram beneficiados, visando a obtenção de grãos dos subgrupos integral, branco polido e parboilizado polido, com o auxílio de um engenho de provas marca Zaccaria® modelo PAZ-1-DTA.

Para a obtenção do arroz do subgrupo integral, os grãos foram somente descascados. Para o arroz do subgrupo branco polido foi realizado o descasque dos grãos, sendo estes, em seguida, submetidos ao processo de polimento durante 1 min, visando à remoção da camada externa, até o desaparecimento das estrias longitudinais (Mingotte *et al.*, 2012). O arroz do subgrupo parboilizado polido foi obtido por meio do processo de parboilização, em que 100 g de grãos em casca foram submetidos ao encharcamento (hidratação) por 6 horas a 60 °C. Após, foi realizada a extração do excesso de água e os grãos foram autoclavados com pressão de 0,5 kgf. cm<sup>2</sup> por 10 minutos, conforme descrito por Vanier *et al.* (2015). Em seguida, os grãos foram secos em estufa com aquecimento elétrico a 40 °C, até atingirem o peso inicial. Após a parboilização os grãos foram submetidos ao processo de descasque e polimento, assim como descrito para os grãos do subgrupo branco polido.

#### 5.2.4 Produtos químicos e soluções padrão

Para a realização das análises foram utilizadas água ultrapura produzida em aparelho comercial, acetonitrila grau HPLC, ácido acético glacial 99,8% PA, acetato de sódio anidro PA, sulfato de magnésio anidro PA e adsorvente de amina secundária primária (PSA). O padrão utilizado era constituído de 18 HPAs (acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[ghi]perileno, benzo[a]pireno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno, naftaleno, fenantreno e pireno). O padrão de HPAs deuterados apresentava cinco compostos (acenafteno D10, Criseno D12, fenantreno D10, naftaleno D8 e perileno D12).

#### 5.2.5 Extração QuEChERS

Os HPAs foram extraídos pelo método QuEChERS, conforme descrito por Escarrone *et al.* (2014). Foram utilizadas 10 g de arroz moído, 10 mL de água ultrapura e 10 mL de acetonitrila acidificada com ácido acético glacial 1% (v/v), colocados em tubo de polipropileno (50 mL). A amostra foi agitada com vórtice por 1 min, após 6 g de sulfato de magnésio e 1,5 g de acetato de sódio anidro foram adicionados. A mistura resultante foi novamente agitada com vórtex por 1 min e centrifugada a 5000 rpm por mais 5 min. Após a centrifugação, 2 mL do sobrenadante foram coletados e transferidos para um tubo de polipropileno de 15 mL, sendo adicionados 150 mg de sulfato de magnésio anidro e 50 mg de PSA. A amostra foi então agitada em vórtex por 1 min e centrifugada a 5000 rpm por 5 min. Após a centrifugação, 900  $\mu\text{L}$  do sobrenadante e 100  $\mu\text{L}$  de HPAs deuterados padrão ( $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foram transferidos para um frasco e um volume de 2  $\mu\text{L}$  foi injetado e analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS).

### 5.2.6 Instrumentação e condições cromatográficas

A análise cromatográfica foi realizada em cromatógrafo gasoso, acoplado a espectrômetro de massas (GC-MS; QP2010 Ultra; Shimadzu, Kyoto, Japão), equipado com fonte de ionização de elétrons (70 eV) e analisador quadrupolo. Foi utilizado injetor manual em modo splitless e coluna capilar (NST-5MS; 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm).

Todos os compostos foram monitorados em modo de varredura completa no intervalo m/z 100–500 para a otimização dos parâmetros MS. Os espectros de varredura completa foram obtidos para selecionar os íons precursores apropriados, que foram obtidos na tentativa de escolher o íon com a maior razão m/z e abundância. Após esta otimização, o modo SIM foi utilizado para a quantificação das amostras e dos íons, identificando os 18 HPAs e 6 HPAs deuterados como padrão interno.

As seguintes condições foram utilizadas: as temperaturas do injetor, interface e fonte de íons foram 280, 290 e 250 °C, respectivamente. A temperatura inicial do forno foi de 60 °C mantida por 1 min, seguida por aquecimento à 300 °C, a uma taxa de 5 °C min<sup>-1</sup> durante 6 min, utilizando hélio puro (99,99%) como gás carreador, com fluxo de 1,35 mL min<sup>-1</sup>, com velocidade linear de 42,4 cm s<sup>-1</sup>. Dois microlitros de cada amostra foram injetados. O tempo de corte do solvente foi de 7 min e o tempo total da corrida cromatográfica foi de 59 min. O tempo de retenção e outras condições de GC-EI-MS estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Tempo de retenção, íons monitorados e limites de detecção (LOQ).

HPAs	Tempo de retenção (min)	Íons (m/z)	LOQ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
1,4 Diclorobenzeno D4	7,035	150; 152	-
Naftaleno D8	11,650	136	-
Naftaleno	11,725	128; 127; 129	1
2 Metilnaftaleno	14,865	142	1
1 Metilnaftaleno	15,325	142	1
Acenaftileno	19,035	152; 151; 76	2,5
Acenafteno D10	19,825	164	-
Acenafteno	19,970	153; 154; 152	2,5
Fluoreno	22,455	166; 165; 82	5,0
Fenantreno D10	26,965	188	-
Fenantreno	27,065	178; 176; 179	2,5
Antraceno	27,295	178; 176; 89	5,0
Fluoranteno	32,955	202; 200; 101	1,0
Pireno	33,975	202; 200; 101	1,0
Benzo[a]antraceno	39,900	228; 226; 113	1,0
Criseno D12	40,045	240	-
Criseno	40,215	228	1,0
Benzo[b]fluoranteno	45,065	252; 253; 250	1,0
Benzo[k]fluoranteno	45,175	252; 253; 250	2,5
Benzo[a]pireno	46,375	252; 253; 250	5,0
Perileno D12	46,625	264	-
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	50,910	276; 207; 138	5,0
Dibenzo[a,h]antraceno	51,085	278; 207; 276	5,0
Benzo[g,h,i]perileno	51,970	276; 138; 277	5,0

### 5.2.7 Método de validação

Para avaliar o procedimento desenvolvido para análise de 18 HPAs em arroz branco polido, integral e parboilizado polido, o método foi validado segundo SANTE (2017) para os parâmetros: seletividade, linearidade, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), precisão e exatidão (interdiária e intradiária). A seletividade foi avaliada comparando os cromatogramas obtidos do sistema GC-EI-MS por injeções dos extratos de arroz branco e enriquecido. As curvas de calibração foram preparadas em acetonitrila a 1; 2,5; 5; 10; 25; 50; 100; 250; 500 e 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A exatidão e a precisão (interdiária e intradiária) do método foram avaliadas em termos de ensaios de recuperação e desvio padrão relativo (RSD), aumentando os extratos em branco em 1, 2,5; 5, 10 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$  em réplica ( $n = 6$ ). O LOQ foi estabelecido como nível de pico mais baixo, que apresentou relação sinal/ruído superior



a 10, recuperações entre 70 e 120% com  $RSD \leq 20\%$ . O LOD foi estabelecido dividindo o LOQ por 3,33.

### **5.2.8 Delineamento experimental e análises estatísticas**

O experimento foi conduzido sob delineamento inteiramente casualizado, disposto em esquema fatorial ( $2 \times 2 \times 3$ ), com 3 repetições. Foram avaliadas duas temperaturas do ar de secagem (55 e 65 °C), dois teores de água da lenha (12 e 32% b.s) e três tipos de beneficiamento (branco polido, integral e parboilizado polido). Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância pelo teste F ( $p \leq 0,05$ ) e, sendo significativos, as médias foram analisadas pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ), com o auxílio do software Assistat® versão 7.7 Beta (Silva, 2015).

### **5.3 Resultados e Discussão**

Os modelos analíticos obtidos para cada HPA demonstraram resposta linear com coeficientes de correlação ( $r^2$ ) entre 0,9917 e 0,9995. Os valores de LOQ variaram de 1 a 5  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Tabela 1). As recuperações variaram de 64 a 122% para todos os HPAs, com valores de desvio padrão relativo menores que 18%. Os valores de recuperação obtidos neste estudo estão de acordo com os encontrados por Escarrone *et al.* (2014), em que foi verificada recuperação entre 60 e 106%, com desvio padrão menor que 20%.

Foi detectada a presença de nove HPAs (2-metilnaftaleno, acenaftileno, benzo[a]antraceno, criseno, fenantreno, fluoreno, naftaleno, pireno e benzo[g,h,i]perileno) dos 18 monitorados nos grãos de arroz. Dos HPAs encontrados, o benzo[a]antraceno, o naftaleno e o criseno estão classificados no Grupo 2B de acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer, sendo considerados possíveis cancerígenos para humanos. O benzo[a]pireno, considerado comprovadamente carcinogênico para humanos (Grupo 1), não foi detectado nas amostras deste estudo (IARC, 2021).

Para composto pireno não foi verificado efeito significativo dos fatores testados, apresentando média geral de  $0,56 \mu\text{g kg}^{-1}$ . O composto benzo[g,h,i]perileno foi detectado, porém em quantidades abaixo do LOQ. Houve efeito da interação entre o teor de água da lenha e o tipo de beneficiamento sobre a concentração dos compostos acenaftileno, fenantreno e naftaleno, bem como sobre a concentração total de HPAs nos grãos de arroz. A secagem com lenha contendo maior teor de água (32% b.s), combinada com o beneficiamento do tipo integral, proporcionou as maiores concentrações de cada um destes compostos, bem como a maior concentração total de HPAs nos grãos (Tabela 2).

TABELA 2. Concentração de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) em grãos de arroz submetidos a diferentes tipos de beneficiamento, após a secagem utilizando lenha com diferentes teores de água como fonte de aquecimento.

<b>Acenaftileno</b>			
Lenha	Branco polido	Integral	Parboilizado polido
Úmida (32%)	0.00 aC	9.62 aA	5.25 aB
Seca (12%)	0.00 aC	5.88 bA	3.36 bB
CV (%)	9.3		
<b>Fenantreno</b>			
	Branco polido	Integral	Parboilizado polido
Úmida (32%)	4.77 aC	26.22 aA	17.97 aB
Seca (12%)	4.66 aC	19.25 bA	16.39 bB
CV (%)	2.9		
<b>Naftaleno</b>			
	Branco polido	Integral	Parboilizado polido
Úmida (32%)	5.89 aC	23.81 aA	16.85 aB
Seca (12%)	6.21 aC	15.78 bA	14.55 bB
CV (%)	5.3		
<b>Total de HPAs</b>			
	Branco polido	Integral	Parboilizado polido
Úmida (32%)	16.20 aC	99.98 aA	65.46 aB
Seca (12%)	16.93 aC	76.95 bA	57.32 bB
CV (%)	6.8		

Médias seguidas da mesma letra, sendo maiúsculas para linhas e minúsculas para colunas, não diferem estatisticamente entre si para cada composto, de acordo com o teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). CV: coeficiente de variação.

A concentração de acenaftileno, fenantreno e naftaleno, bem como a concentração total de HPAs, foi maior nos grãos submetidos à secagem com lenha contendo maior teor de água (32% b.s) em todos os tipos de beneficiamento, exceto para o subgrupo branco polido,

em que não foi verificada diferença estatística para nenhum dos compostos entre os teores de água da lenha, sendo que o acenafileno não foi detectado nos grãos deste subgrupo (Tabela 2).

A utilização da lenha com maior teor de água como fonte de aquecimento na secagem, promoveu aumento de 29,9% na concentração total de HPAs nos grãos do subgrupo integral, enquanto que para o subgrupo parboilizado polido o incremento foi de 14,2%. Para o subgrupo branco polido não foi verificado aumento significativo em função do teor de água da lenha.

Os trabalhos avaliando o impacto do teor de água da lenha na contaminação de grãos com HPAs durante a secagem são escassos. No entanto, o estudo de Bignal *et al.* (2008) demonstrou que a combustão de lenha de carvalho com teor de água acima de 40% proporcionou maior emissão de HPAs ( $314,2 \mu\text{g m}^{-3}$ ), quando comparada a lenha com teor de água inferior a 25% ( $26,2 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Em outro trabalho, Chomanee *et al.* (2009) verificaram que a combustão de lenha de seringueira com teor de água de 73,6 %, promoveu maior emissão de HPAs ( $118,06 \mu\text{g m}^{-3}$ ) em comparação com a lenha com teor de água de 37,4% ( $60,59 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

Os HPAs são formados devido à combustão incompleta da lenha, portanto, a maior concentração de HPAs nos grãos provenientes da secagem utilizando lenha com maior teor de água, pode estar relacionada com a menor eficiência da combustão, uma vez que durante a queima da lenha com maior teor de água, há o uso de parte considerável da energia para evaporação da água, reduzindo assim a eficiência do processo e ocasionando combustão incompleta (Simoneit, 2002; Shen *et al.*, 2013). Assim, o cuidado com o teor de água da lenha é indispensável na secagem com “fogo direto”, pois o ar de combustão é misturado com ar ambiente e encaminhado para a câmara de secagem, mantendo contato direto com os grãos.

O teor de água da lenha influenciou na formação de HPAs com menor massa molecular (acenaftileno, fenantreno e naftaleno). Este resultado pode estar relacionado com a redução da eficiência de combustão, em função da evaporação da água durante a queima da lenha com maior teor de água, culminando na redução da temperatura de combustão. Sendo assim, pode haver a emissão de compostos com menor massa molecular, uma vez que estes são formados em temperaturas de combustão mais baixas (Simoneit, 2002; Garcia *et al.*, 2014; Holubčík & Jandačka, 2018).

Foi verificada diferença estatística entre os tipos de beneficiamento, sendo que os grãos do subgrupo integral apresentaram as maiores concentrações de HPAs, seguidos dos grãos dos subgrupos parboilizado polido e branco polido, respectivamente (Tabela 2).

Os grãos do subgrupo integral apresentaram concentração total de HPAs 434,2% e 44,1% maior, em relação aos grãos dos subgrupos branco polido e parboilizado polido, respectivamente. Ao comparar os grãos do subgrupo branco polido e integral, verificou-se que o processo de polimento proporcionou redução de 81,3% na concentração total de HPAs nos grãos. No entanto, os grãos do subgrupo parboilizado polido, mesmo passando pelo processo de polimento, apresentaram concentração total de HPAs 270,6 % maior do que os grãos do subgrupo branco polido.

Foi observado efeito simples do tipo de beneficiamento sobre a concentração dos compostos 2-metilnaftaleno, benzo[a]antraceno, fluoreno e criseno nos grãos. Assim como para os demais compostos, os grãos do subgrupo integral apresentaram as maiores concentrações, seguido dos subgrupos parboilizado polido e branco polido, respectivamente (Tabela 3).

TABELA 3. Concentração de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) em grãos de arroz de diferentes subgrupos após a secagem, independentemente da temperatura do ar de secagem e do teor de água da lenha utilizada como fonte de aquecimento.

HPA	Subgrupo			CV (%)
	Branco polido	Integral	Parboilizado polido	
2-metilnaftaleno	3.18 c	8.61 a	7.49 b	7.4
Benzo[a]antraceno	0.00 c	3.41 a	0.77 b	13.5
Fluoreno	0.00 c	7.55 a	5.66 b	8.6
Criseno	0.00 b	3.83 a	0.00 b	12.1

Médias seguidas da mesma letra na linha não diferem estatisticamente entre si de acordo com o teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). CV: coeficiente de variação.

Os trabalhos envolvendo a contaminação por HPAs em grãos de arroz, submetidos a diferentes tipos de beneficiamento, são escassos e apresentam resultados distintos. Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com os observados por Bertinetti *et al.* (2018), os quais verificaram, após a secagem com lenha de *Eucalyptus* sp., maior concentração de HPAs em grãos de arroz dos subgrupos integral e parboilizado integral, quando comparados com os grãos do subgrupo branco polido. Assim como neste estudo, os autores verificaram que o processo de parboilização promoveu incremento na concentração de HPAs nos grãos. Em contrapartida, Escarrone *et al.* (2014) constataram maior concentração do composto fenantreno em grãos de arroz do subgrupo branco polido em relação aos grãos do subgrupo parboilizado, após a secagem com lenha.

A menor concentração de HPAs observada nos grãos que passaram pelo polimento, pode estar relacionada ao fato de que este processo promove, por meio da abrasão, a remoção das camadas mais superficiais dos grãos, inclusive da camada de aleurona, a qual apresenta maior concentração de lipídios. Sendo assim, devido à característica lipofílica dos HPAs, pode haver a tendência de acumulação destes compostos nestas regiões, sendo então removidos durante o processo (Abdel-Shafy & Mansour, 2016; Bertinetti *et al.*, 2018).

O incremento na concentração de HPAs nos grãos submetidos ao processo de parboilização, pode ser devido a migração destes compostos da casca para a região periférica e rica em lipídios dos grãos, durante o processo de hidratação (Bertinetti *et al.*, 2018). No entanto, neste estudo as maiores concentrações de HPAs, observadas nos grãos

parboilizados, mesmo após o polimento, podem ser decorrentes da migração ou arraste de HPAs da casca e das camadas periféricas para a região mais interna dos grãos, uma vez que estudos já constataram que durante este processo pode ocorrer a migração de nutrientes, vitaminas e de micotoxinas para o endosperma (Borba *et al.*, 2021).

A temperatura do ar de secagem não influenciou significativamente a concentração de nenhum dos HPAs detectados. Este resultado pode estar relacionado ao fato de que as temperaturas utilizadas neste estudo foram próximas, apresentando diferença de apenas 10 °C. Outra hipótese poderia estar relacionada ao tempo de exposição dos grãos ao ar de secagem, o qual também foi próximo, sendo verificado tempo médio de secagem de 390 e 330 min para as temperaturas de 55 °C e 65 °C, respectivamente.

Os estudos existentes na literatura ainda são inconclusivos em relação ao efeito da temperatura do ar de secagem sobre a concentração de HPAs em grãos. Os resultados obtidos por Bertinetti *et al.* (2018), ao estudarem a secagem de grãos de arroz com lenha de *Eucalyptus* sp. em diferentes temperaturas, demonstraram que a temperatura de 40 °C promoveu menor contaminação dos grãos (131,6 µg kg<sup>-1</sup>), em relação a utilização da temperatura de 80 °C (216,5 µg kg<sup>-1</sup>). Segundo os autores, este resultado pode estar relacionado à maior diluição do ar de combustão com o ar ambiente, visando a redução da temperatura do ar de secagem.

Por outro lado, os resultados obtidos por Lima *et al.* (2017) demonstraram que a secagem de grãos de milho com lenha de *Eucalyptus* sp., utilizando temperatura do ar de secagem (60 °C), proporcionou maior concentração total de HPAs (127,32 µg kg<sup>-1</sup>), em comparação com a temperatura de 80 °C (105,74 µg kg<sup>-1</sup>). Segundo os autores, o maior tempo de exposição dos grãos ao ar de secagem com a temperatura de 60 °C (780 min), em relação a temperatura de 80 °C (450 min), pode ter ocasionado a maior contaminação dos grãos.

## 5.4 Conclusões

A contaminação com HPAs foi maior nos grãos do subgrupo integral. O polimento promove redução na concentração de HPAs nos grãos. A parboilização promove maior concentração de HPAs nos grãos, mesmo após o polimento.

A temperatura do ar de secagem não influenciou na concentração dos HPAs nos grãos.

Lenha de *Eucalyptus* sp. com maior teor de água proporciona incremento na contaminação dos grãos com HPAs.

São necessários mais estudos sobre a contaminação de grãos com HPAs durante a secagem, principalmente em relação a influência da temperatura do ar de secagem e ao teor de água da lenha utilizada como fonte de aquecimento.

## 5.5 Referências

ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, Cairo, v. 25, p. 107–123, 2016.

BERTINETTI, I. A. *et al.* Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rice subjected to drying with different fuels plus temperature, industrial processes and cooking. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 66, p. 109–115, 2018.

BIGNAL, K. L.; LANGRIDGE, S.; ZHOU, J. L. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons, carbon monoxide and particulate matter from biomass combustion in a wood-fired boiler under varying boiler conditions. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 42, p. 8863–8871, 2008.

BORBA, V. S. *et al.* Fate of trichothecenes B in rice and parboiling process as a mitigation strategy. **Food Control**, Vurrey, v. 128, p. 108201, 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada nº 274, de 22 de setembro de 2005. Dispõe sobre o regulamento técnico para águas envasadas e gelo. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 set. 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada nº 2, de 15 de janeiro de 2007. Regulamento Técnico sobre Aditivos Aromatizantes. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 jan. 2007.

CHAO, C. Y. H. *et al.* Co-Wring coal with rice husk and bamboo and the impact on particulate matters and associated polycyclic aromatic hydrocarbon emissions. **Bioresource Technology**, New York, v. 99, p. 83–93, 2008.

CHOMANEE, J. *et al.* effects of moisture content and burning period on concentration of smoke particles and particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from rubber-wood combustion. **Aerosol and Air Quality Research**, Taichung, v. 9, p. 404-411, 2009.

COLTRO, L. *et al.* Environmental profile of rice production in Southern Brazil: a comparison between irrigated and subsurface drip irrigated cropping systems. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 153, p. 491-505, 2017.

CONAB- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO; OLIVEIRA NETO, A. A. (org.). **A cultura do arroz**. Brasília: Conab, 2015.

CONAB- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Safra 2020/2021: nono levantamento. **Acompanhamento da safra brasileira: grãos**, Brasília, v. 8, n. 9, p. 1-121, 2021. Monitoramento agrícola. Projeto Observatório Agrícola. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/gaos/boletim-da-safra-de-gaos>. Acesso em: 14 jun. 2021.

ESCARRONE, A. L. V. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in rice grain dried by different processes: Evaluation of a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction method. **Food Chemistry**, Barking, v. 146, n. 1, p. 597–602, 2014.

EUROPEAN COMMISSION- **Analytical QC Document SANTE/11813/2017**: main changes. [Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed]. [S.l.], 2017.

EUROPEAN COMMISSION REGULATION (EC) n. 1933/2015, de 27 de outubro de 2015. Amending Regulation (EC) n. 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. **Official Journal of European Union**, Luxembourg, 28 Out. 2015.

EUROPEAN COMMISSION REGULATION (EC) n. 835/2011, de 19 de agosto de 2011. Amending Regulation (EC) n. 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. **Official Journal of European Union**, Luxembourg, 20 Ago. 2011.

GARCIA, D. C. *et al.* Qualidade fisiológica de sementes de trigo submetidas à secagem estacionária com ar ambiente forçado. **Revista Brasileira de Sementes**, Londrina, v. 27, n. 2, p. 158-166, 2005.

GARCIA, L. P. *et al.* Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em alimentos: uma revisão. **PUBVET**, Curitiba, v. 8, n. 19, p. 1-47, 2014.

GATTO, D. A. *et al.* Características da lenha produzida na região da quarta colônia de imigração italiana do Rio Grande do Sul. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 13, n. 2, p. 7-16, 2003.

HOLUBČÍK, M.; JANDAČKA, J. The effect of moisture content of firewood on the energy efficiency of fireplace insert and emission production in the combustion process. **Acta Facultatis Xylologiae Zvolen**, Zvolen, v. 60, n. 2, p. 187–195, 2018.



IARC- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Classifications**. Lyon, France, 2021. Disponível em: <https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-the-iarc/>. Acesso em: 25 maio 2021.

LIMA, R. F. *et al.* PAHs in corn grains submitted to drying with firewood. **Food Chemistry**, Barking, v. 215, n. 1, p. 165–170, 2017.

MINGOTTE, F. L. C.; HANASHIRO, R. K.; FORNASIERI FILHO, D. Características físico-químicas do grão de cultivares de arroz em função da adubação nitrogenada. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina v. 33, p. 2605-2618, 2012.

RESENDE, O. *et al.* Quality of corn grains subjected to drying using direct-fired furnace fed with eucalyptus chips and firewood. **Food Science and Technology**, Campinas, 2021.

SHEN, G. *et al.* Influence of fuel moisture, charge size, feeding rate and air ventilation conditions on the emissions of PM, OC, EC, parent PAHs, and their derivatives from residential wood combustion. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, v. 25, n. 9, p. 1808–1816, 2013.

SILVA, F. A. S. **ASSISTAT**: Assistência Estatística. Versão 7.7 beta. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2015.

SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning: a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, Columbus, v. 17, p. 129–162, 2002.

SOSBAI- SOCIEDADE SUL-BRASILEIRA DE ARROZ IRRIGADO Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil. *In*: REUNIÃO TÉCNICA DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 31., 2016, Bento Gonçalves. **Anais [...]** Pelotas: SOSBAI, 2016. 199 p.

USDA-UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **World Agricultural Production**. Washington, DC, 2021. Disponível em: <https://www.fas.usda.gov/data/world-agricultural-production/>. Acesso em: 18 maio 2021.

VANIER, N. L. *et al.* Thiamine content and technological quality properties of parboiled rice treated with sodium bisulfite: Benefits and food safety risk. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 19, p. 407- 412, 2015.

## **6 ARTIGO 4**

### **PERSISTÊNCIA DE HPAs EM GRÃOS DE ARROZ NO ARMAZENAMENTO**

## RESUMO

A secagem de arroz com “fogo direto”, utilizando lenha como fonte de energia para o aquecimento, pode promover a contaminação dos grãos com HPAs, os quais podem ser danosos à saúde humana. Fatores como a temperatura do ar de secagem podem influenciar na contaminação dos grãos. Além disso, devido à característica de difícil degradação destes compostos, pode haver a persistência ao longo do armazenamento. Sendo assim, o objetivo com o trabalho foi verificar a contaminação por HPAs em grãos de arroz secos com diferentes temperaturas do ar de secagem, após o beneficiamento e o armazenamento por 240 dias. O experimento foi executado sob delineamento inteiramente casualizado, disposto em esquema fatorial (2x2x3), com três repetições. Os grãos foram secos em secador de fluxos cruzados com duas temperaturas do ar de secagem (55 e 65 °C), utilizando como fonte de aquecimento lenha com teor de água de 12%. Após a secagem os grãos foram acondicionados em sacarias e armazenados em ambiente natural por 240 dias. Logo após a secagem e aos 240 dias de armazenamentos os grãos de arroz foram beneficiados, visando a obtenção dos subgrupos branco polido, integral e parboilizado polido. A avaliação da contaminação dos grãos com HPAs foi realizada por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. A análise detectou a presença de nove HPAs (2-metilnaftaleno, acenaftileno, benzo[a]antraceno, criseno, fenantreno, fluoreno, naftaleno, pireno e benzo[g,h,i]perileno). A temperatura do ar de secagem, bem como o tempo de armazenamento não influenciaram significativamente na contaminação dos grãos com HPAs. O tipo de beneficiamento influenciou na concentração dos HPAs nos grãos, sendo observadas as maiores concentrações para os grãos do subgrupo integral. O polimento reduziu em 80,2% a concentração de HPAs nos grãos, enquanto que a parboilização promoveu incremento de 228,8%, mesmo após o polimento.

**Palavras-chave:** *Oryza sativa* L.; fogo direto; contaminação; poluentes orgânicos persistentes.

### 6.1 Introdução

O arroz (*Oryza sativa* L.) é uma das principais culturas produzidas e consumidas no Brasil e no mundo. O continente asiático é o principal produtor e consumidor de arroz, sendo a China o maior produtor mundial (USDA, 2021). O Brasil é o maior produtor fora do continente asiático, com produção total de arroz na safra 2020/21 de 11,6 milhões toneladas. Além disso, cerca de 95% da população brasileira consome arroz pelo menos uma vez por dia e o consumo ocorre, especialmente, na forma de grão inteiros, os quais, em função do beneficiamento, são classificados em integral, branco polido e parboilizado polido ou integral (CONAB, 2015; CONAB, 2021).

A secagem artificial é um processo indispensável para a redução do teor de água dos grãos de arroz após a colheita, possibilitando o armazenamento com segurança e por maior tempo. No Brasil, a secagem de grãos, em sua maior parte, é realizada artificialmente, com o auxílio de secadores do tipo “fogo direto” e que utilizam como fonte de aquecimento, principalmente, a queima de biomassa, como a lenha (Coltro *et al.*, 2017).

A secagem do tipo “fogo direto” consiste na passagem do ar de combustão diretamente na massa de grãos, o que pode ocasionar a contaminação dos grãos com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Alguns estudos já demonstraram que este tipo de secagem ocasionou a contaminação com HPAs em grãos de arroz e milho (Escarrone *et al.*, 2014; Lima *et al.*, 2017; Bertinetti *et al.*, 2018 e Resende *et al.*, 2021).

Os HPAs são formados a partir da combustão incompleta da matéria orgânica, por meio dos processos de pirólise e pirossíntese, dando origem a compostos com dois ou mais anéis aromáticos. Durante o processo vários tipos de HPAs podem ser formados em função da temperatura de combustão, sendo que em temperaturas mais baixas (400 a 500 °C) ocorre a formação de compostos com menor massa molecular (128 a 202 g mol<sup>-1</sup>), enquanto que em temperaturas mais elevadas ocorre a formação de compostos de maior massa molecular (228 a 278 g mol<sup>-1</sup>) (Garcia *et al.* 2014; Abdel-Shafy & Mansour, 2016).

Alguns destes compostos apresentam toxicidade a humanos, com potencial cancerígeno e de bioacumulação, sendo já encontrados em vários alimentos como carnes, peixes, frutos do mar, óleos e etc., mas principalmente em produtos defumados ou que sofreram tratamento térmico (Garcia *et al.* 2014; Abdel-Shafy & Mansour, 2016). A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) classifica o benzo[a]pireno como comprovadamente carcinogênico para humanos. Além disso, outros compostos como o naftaleno, criseno, benz[a]antraceno, benzo[k]fluoranteno e o benzo[b]fluoranteno são classificados como possíveis cancerígenos para humanos (Abdel-Shafy & Mansour, 2016).

Diante disso, legislações foram criadas visando estabelecer limites máximos destes compostos em alimentos. No Brasil, a legislação reporta-se apenas ao limite de benzo[a]pireno em produtos submetidos à defumação ( $0,03 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), água e gelo ( $0,7 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) (Brasil, 2005; Brasil, 2007). A legislação estabelecida pela União Europeia é mais completa, abrangendo um maior número de produtos e de HPAs a serem controlados (European Commission, 2011; European Commission, 2015).

Os trabalhos envolvendo a secagem como fonte de contaminação de grãos com HPAS são escassos e apresentam resultados inconclusivos, principalmente envolvendo diferentes temperaturas de secagem. Além disso, devido as características como baixa solubilidade em água, baixa volatilidade e natureza recalcitrante, os HPAs são considerados compostos persistentes e de difícil degradação (Abdel-Shafy & Mansour, 2016; Alegbeleye *et al.* 2017). No entanto, não existem trabalhos que comprovem a persistência destes compostos em grãos durante o armazenamento.

Diante do exposto, o objetivo com o trabalho foi verificar a contaminação por HPAs em grãos de arroz secos com distintas temperaturas do ar de secagem, armazenados em ambiente natural e, posteriormente, submetidos a diferentes tipos de beneficiamento.

## **6.2 Material e Métodos**

O estudo foi realizado na safra 2017/18 no Instituto Rio-grandense do Arroz (IRGA), localizado no município de Cachoeirinha/RS, na Estação Experimental Agronômica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (EEA/UFRGS), localizada no município de Eldorado do Sul/RS e no Laboratório de Química Instrumental da Universidade Federal da Fronteira Sul, localizado em Cerro Largo/RS.

### **6.2.1 Cultivo**

A obtenção dos grãos de arroz, cultivar IRGA 424 RI, foi realizada por meio de cultivo no IRGA, conforme as indicações técnicas para a cultura (SOSBAI, 2016). Os grãos foram colhidos com o auxílio de colhedora automotriz, quando atingiram teor de água de aproximadamente 22% em base úmida (b.u.). Após a colheita, os grãos foram limpos com o auxílio de uma máquina de ar e peneiras até atingirem pelo menos 1% de impurezas.

### **6.2.2 Secagem**

A secagem foi realizada na EEA/UFRGS em um secador de fluxo cruzado, com capacidade estática para aproximadamente 580 kg de grãos de arroz em casca, operando em sistema intermitente com relação de 1:1 (tempo de secagem e tempo de equalização). O processo de secagem foi realizado em duplicata e com carga máxima do secador, para cada temperatura do ar de secagem estudada. Foram utilizadas duas temperaturas do ar de secagem (55 e 65 °C) e o processo foi realizado até que os grãos atingissem teor de água de aproximadamente 12% b.u. Como fonte de aquecimento foi utilizada lenha de *Eucalyptus* sp. com teor de água de 12% b.u.

### **6.2.3 Armazenamento**

O armazenamento foi realizado em sacos de plástico trançado, contendo 50 kg de grãos por amostra, durante 240 dias em condições de ambiente natural. Ao longo deste período a temperatura e a umidade relativa do local de armazenamento foram monitoradas com o auxílio de um termohigrômetro digital, obtendo-se médias de temperatura e umidade relativa de 18,6 °C (IC 95%: 16,5:20,8 °C) e 73.9% (IC 95%: 72,0:75,8 %), respectivamente.

#### 6.2.4 Beneficiamento

Após a secagem e aos 240 dias de armazenamento, foi realizado o beneficiamento dos grãos com o auxílio de um engenho de provas marca Zaccaria® modelo PAZ-1-DTA, visando a obtenção de grãos dos subgrupos branco polido, integral e parboilizado polido.

O arroz do subgrupo integral foi obtido por meio do descasque dos grãos. O arroz do subgrupo branco polido foi obtido por meio do descasque dos grãos, com posterior polimento durante 1 min, visando a remoção da parte externa do grão por abrasão, até o desaparecimento das estrias longitudinais características dos grãos de arroz integral (Mingotte *et al.*, 2012). Para a obtenção do subgrupo parboilizado polido 100 g de grãos em casca foram submetidos ao encharcamento (hidratação) por 6 horas a 60 °C. Em seguida, o excesso de água foi extraído e os grãos foram autoclavados com pressão de 0,5 kgf. cm<sup>2</sup> por 10 minutos, de acordo com processo descrito por Vanier *et al.* (2015). Após, foi realizada a secagem em estufa com aquecimento elétrico a 40 °C, até os grãos atingirem o peso inicial, sendo, posteriormente, submetidos ao descasque e polimento

#### 6.2.5 Produtos químicos e soluções padrão

Para a realização das análises foi utilizado padrão de 18 HPAs, contendo acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[ghi]perileno, benzo[a]pireno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno, naftaleno, fenantreno e pireno, além de um padrão de HPAs deuterados, contendo acenafteno D10, Criseno D12, fenantreno D10, naftaleno D8 e perileno D12. Além disso, foi utilizada água ultrapura, acetonitrila grau HPLC, ácido acético glacial 99,8% PA, acetato de sódio anidro PA, sulfato de magnésio anidro PA e adsorvente de amina secundária primária (PSA).

### 6.2.6 Extração QuEChERS

Os HPAs foram extraídos pelo método QuEChERS, conforme descrito por Escarrone *et al.* (2014). Foram utilizadas 10 g de arroz moído, 10 mL de água ultrapura e 10 mL de acetonitrila acidificada com ácido acético glacial 1% (v/v), colocados em tubo de polipropileno (50 mL). A amostra foi agitada com vórtice por 1 min, após 6 g de sulfato de magnésio e 1,5 g de acetato de sódio anidro foram adicionados. A mistura resultante foi agitada com vórtex novamente por 1 min e centrifugada a 5000 rpm por mais 5 min. Após a centrifugação, 2 mL do sobrenadante foram coletados e transferidos para um tubo de polipropileno de 15 mL, sendo adicionados 150 mg de sulfato de magnésio anidro e 50 mg de PSA. A amostra foi então agitada em vórtex por 1 min e centrifugada a 5000 rpm por 5 min. Após a centrifugação, 900  $\mu\text{L}$  do sobrenadante e 100  $\mu\text{L}$  de HPAs deuterados padrão ( $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foram transferidos para um frasco e um volume de 2  $\mu\text{L}$  foi injetado e analisado por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS).

### 6.2.7 Instrumentação e condições cromatográficas

A análise cromatográfica foi realizada em cromatógrafo gasoso, acoplado a espectrômetro de massas (GC-MS; QP2010 Ultra; Shimadzu, Kyoto, Japão), equipado com fonte de ionização de elétrons (70 eV) e analisador quadrupolo. Foi utilizado injetor manual em modo splitless e coluna capilar (NST-5MS;  $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$ ).

Todos os compostos foram monitorados em modo de varredura completa no intervalo  $m/z$  100–500 para a otimização dos parâmetros MS. Os espectros de varredura completa foram obtidos para selecionar os íons precursores apropriados, que foram obtidos na tentativa de escolher o íon com a maior razão  $m/z$  e abundância. Após esta otimização, o modo SIM foi utilizado para a quantificação das amostras e dos íons, identificando os 18 HPAs e seis HPAs deuterados como padrão interno.



As seguintes condições foram utilizadas: as temperaturas do injetor, interface e fonte de íons foram 280, 290 e 250 °C, respectivamente. A temperatura inicial do forno foi de 60 °C mantida por 1 min, seguida por aquecimento à 300 °C, a uma taxa de 5 °C min<sup>-1</sup> por 6 min, utilizando hélio puro (99,99%) como gás carreador, com fluxo de 1,35 mL min<sup>-1</sup>, com velocidade linear de 42,4 cm s<sup>-1</sup>. Dois microlitros de cada amostra foram injetados. O tempo de corte do solvente foi de 7 min e o tempo total da corrida cromatográfica foi de 59 min. O tempo de retenção e outras condições de GC-EI-MS estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Tempo de retenção, íons monitorados e limites de detecção (LOQ).

HPAs	Tempo de retenção (min)	Íons (m/z)	LOQ (µg kg <sup>-1</sup> )
1,4 Diclorobenzeno d-4	7,035	150; 152	-
Naftaleno d-8	11,650	136	-
Naftaleno	11,725	128; 127; 129	1
2 Metilnaftaleno	14,865	142	1
1 Metilnaftaleno	15,325	142	1
Acenaftileno	19,035	152; 151; 76	2,5
Acenafteno d-10	19,825	164	-
Acenafteno	19,970	153; 154; 152	2,5
Fluoreno	22,455	166; 165; 82	5,0
Fenantreno d-10	26,965	188	-
Fenantreno	27,065	178; 176; 179	2,5
Antraceno	27,295	178; 176; 89	5,0
Fluoranteno	32,955	202; 200; 101	1,0
Pireno	33,975	202; 200; 101	1,0
Benzo[a] antraceno	39,900	228; 226; 113	1,0
Criseno d-12	40,045	240	-
Criseno	40,215	228	1,0
Benzo[b] fluoranteno	45,065	252; 253; 250	1,0
Benzo[k] fluoranteno	45,175	252; 253; 250	2,5
Benzo[a] pireno	46,375	252; 253; 250	5,0
Perileno d-12	46,625	264	-
Indeno[1,2,3-c,d] pireno	50,910	276; 207; 138	5,0
Dibenzo[a,h] antraceno	51,085	278; 207; 276	5,0
Benzo[g,h,i] perileno	51,970	276; 138; 277	5,0

### 6.2.8 Método de validação

Para avaliar o procedimento desenvolvido para análise de 18 HPAs em arroz branco polido, integral e parboilizado polido, o método foi validado segundo SANTE (2017) para os parâmetros: seletividade, linearidade, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ),

precisão e exatidão (interdiária e intradiária). A seletividade foi avaliada comparando os cromatogramas obtidos do sistema GC-EI-MS por injeções dos extratos de arroz branco e enriquecido. As curvas de calibração foram preparadas em acetonitrila a 1; 2,5; 5; 10; 25; 50; 100; 250; 500 e 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A exatidão e a precisão (interdiária e intradiária) do método foram avaliadas em termos de ensaios de recuperação e desvio padrão relativo (RSD), aumentando os extratos em branco em 1, 2,5; 5, 10 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$  em réplica ( $n = 6$ ). O LOQ foi estabelecido como nível de pico mais baixo, que apresentou relação sinal/ruído superior a 10, recuperações entre 70 e 120% com  $\text{RSD} \leq 20\%$ . O LOD foi estabelecido dividindo o LOQ por 3,33.

### **6.2.9 Delineamento experimental e análises estatísticas**

O experimento foi conduzido sob delineamento inteiramente casualizado, disposto em esquema fatorial ( $2 \times 2 \times 3$ ), com 3 repetições. Foram avaliados dois tempos de armazenamento (0 e 240 dias), duas temperaturas do ar de secagem (55 e 65 °C) e três tipos de beneficiamento (branco polido, integral e parboilizado polido). Os dados obtidos foram submetidos a análise de variância pelo teste F ( $p \leq 0,05$ ) e, sendo significativos, as médias foram analisadas pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ), com o auxílio do software Assistat® versão 7.7 beta (Silva, 2015).

### **6.3 Resultados e Discussão**

Os modelos analíticos obtidos para cada HPA demonstraram resposta linear, com coeficientes de correlação ( $r^2$ ) entre 0,9917 e 0,9995. Os valores de LOQ variaram de 1 a 5  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Tabela 1). As recuperações variaram de 64 a 122% para todos os HPAs, com valores de desvio padrão relativo menores que 18%. Os valores de recuperação obtidos neste estudo estão de acordo com os encontrados por Escarrone *et al.* (2014), em que foi verificada recuperação entre 60 e 106%, com desvio padrão menor que 20%.

A análise detectou a presença de nove HPAs (2-metilnaftaleno, acenaftileno, benzo[a]antraceno, criseno, fenantreno, fluoreno, naftaleno, pireno e benzo[g,h,i]perileno) dos 18 monitorados nos grãos de arroz para os diferentes subgrupos, após a secagem com distintas temperaturas e armazenagem por oito meses. Dos HPAs encontrados nos grãos de arroz, o benzo[a]antraceno, o naftaleno e o criseno estão classificados no Grupo 2B, de acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer, sendo considerados possíveis cancerígenos para humanos. O benzo[a]pireno, considerado comprovadamente carcinogênico para humanos pela IARC (Grupo 1), não foi detectado nas amostras deste estudo (IARC, 2021).

O estudo desenvolvido por Bertinetti *et al.* (2018) também demonstrou a presença de nove HPAs em amostras de arroz, após a secagem em diferentes temperaturas e utilizando diferentes combustíveis para o aquecimento. Em outro estudo, Escarrone *et al.* (2014) verificaram a presença de três HPAs em amostras de arroz secas com diferentes sistemas de secagem. Em grãos de milho, Lima *et al.* (2017) e Resende *et al.* (2021) encontraram sete e 11 HPAs, respectivamente, após a secagem com lenha de *Eucalyptus* sp.

De acordo com a análise de variância, pelo teste F ( $p \leq 0,05$ ), houve efeito significativo do beneficiamento sobre a contaminação dos grãos para todos os compostos detectados e para a concentração total de HPAs nas amostras, exceto para o pireno, em que não foi verificado efeito significativo de nenhum dos fatores testados, apresentando média geral de  $0,81 \mu\text{g kg}^{-1}$ . O composto benzo[g,h,i]perileno foi detectado, porém apresentou valores abaixo do LOQ. Não foi verificado efeito significativo da temperatura do ar de secagem e do tempo de armazenagem sobre a contaminação dos grãos de arroz para nenhum dos compostos detectados, bem como para a concentração total de HPAs nas amostras.

Na Tabela 2 estão apresentadas as concentrações dos HPAs detectados, bem como a concentração total de HPAs nos grãos de arroz dos diferentes subgrupos. O tipo de

beneficiamento influenciou significativamente na concentração de HPAs nos grãos de arroz, independentemente da temperatura do ar de secagem utilizada e do tempo de armazenamento.

TABELA 2. Concentração de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) em diferentes subgrupos do arroz beneficiado, independentemente da temperatura do ar de secagem e do armazenamento.

HPA	Subgrupo			CV (%)
	Branco polido	Integral	Parboilizado polido	
2-Metilnaftaleno	1,99 c	8,19 a	7,15 b	8,7
Acenaftileno	0,00 c	7,95 a	2,59 b	11,4
Benzo[a]antraceno	0,00 c	3,84 a	0,87 b	9,0
Criseno	0,00 b	3,11 a	0,00 b	16,4
Fenantreno	4,72 c	20,86 a	16,25 b	5,1
Fluoreno	0,00 c	7,62 a	4,91 b	10,7
Naftaleno	6,90 c	17,97 a	12,22 b	11,7
Total HPAs	16,71 c	84,69 a	54,95 b	8,7

\*Médias seguidas da mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). CV= Coeficiente de variação.

Os grãos do subgrupo integral apresentaram as maiores concentrações para todos os compostos detectados, diferindo estatisticamente dos demais subgrupos, sendo o fenantreno e o naftaleno, os compostos que apresentaram as maiores concentrações (20,86 e 17,97  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente). O estudo de Bertinetti *et al.* (2018) também demonstrou que o fenantreno e o naftaleno foram os compostos com maior concentração nos grãos de arroz do subgrupo integral, com valores de 36,9 e 35,6  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente.

Os grãos do subgrupo parboilizado polido apresentaram a segunda maior concentração para todos os compostos detectados, exceto para o composto criseno, para o qual não foi observada contaminação nos grãos de arroz deste subgrupo, não diferindo estatisticamente do subgrupo branco polido. Assim como para os grãos do subgrupo integral, os compostos com maior concentração nos grãos deste subgrupo foram o fenantreno e o naftaleno (16,25 e 12,22  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente).

Os grãos do subgrupo branco polido apresentaram contaminação com apenas três HPAs, sendo eles o 2-metilnaftaleno, fenantreno e naftaleno (1,99; 4,72 e 6,90  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente). Para todos os compostos detectados, os grãos deste subgrupo

apresentaram concentrações de HPAs estatisticamente menores, quando comparados aos grãos dos demais subgrupos.

A concentração total de HPAs foi estatisticamente maior nos grãos do subgrupo integral, seguido do subgrupo parboilizado polido e do subgrupo branco polido, respectivamente. Observou-se que a concentração total de HPAs nos grãos de arroz do subgrupo integral foi 406,8% maior em comparação aos grãos do subgrupo branco polido. Sendo assim, o processo de polimento promoveu redução de 80,2% na concentração total de HPAs nos grãos. Em relação ao subgrupo parboilizado polido, a concentração total de HPAs nos grãos de arroz do subgrupo integral foi 54,1% maior. Comparando os subgrupos parboilizado polido e branco polido, foi observada concentração total de HPAs 228,8% maior nos grãos de arroz do subgrupo parboilizado polido, mesmo após o polimento.

Existem poucos trabalhos relacionados com a concentração de HPAs em grãos de arroz de diferentes subgrupos e, além disso, os resultados encontrados na literatura são divergentes. Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com os encontrados por Bertinetti *et al.* (2018), os quais verificaram que grãos de arroz do subgrupo branco polido apresentaram concentração total de HPAs inferior aos subgrupos integral e parboilizado integral, após a secagem com lenha de *Eucalyptus* sp. Além disso, estes autores também verificaram que o processo de parboilização promoveu incremento na concentração de HPAs nos grãos. Por outro lado, Escarrone *et al.* (2014) constataram que grãos de arroz do subgrupo branco polido apresentaram maior concentração do composto fenantreno, após a secagem com lenha, quando comparados aos grãos do subgrupo parboilizado.

A menor concentração de HPAs observada nos grãos do subgrupo branco polido pode estar relacionada ao polimento que, por abrasão, promove a retirada das camadas mais externas dos grãos, incluindo a camada de aleurona, onde há a maior concentração de lipídios. Sendo assim, devido à característica lipofílica dos HPAs, pode haver a tendência de

que estes compostos se acumulem nestas camadas periféricas, sendo então retirados durante o processo (Abdel-Shafy & Mansour, 2016; Bertinetti *et al.*, 2018).

O incremento na concentração de HPAs nos grãos do subgrupo parboilizado polido pode estar relacionado ao processo de parboilização. Segundo Bertinetti *et al.* (2018), durante a hidratação dos grãos, em que há a absorção de água e a gelatinização do amido, pode haver a migração e a acumulação de HPAs, provenientes da casca, na região periférica e rica em lipídios dos grãos. No entanto, uma hipótese para as maiores concentrações observadas neste estudo para o subgrupo parboilizado, mesmo após o polimento, pode ser a migração ou arraste dos HPAs, da casca e das camadas periféricas, para o endosperma durante a parboilização, uma vez que estudos já constataram que durante este processo pode ocorrer a migração de nutrientes, vitaminas e até de micotoxinas para o endosperma (Borba *et al.*, 2021).

Na Tabela 3 estão apresentadas as concentrações médias, obtidas para os compostos detectados, bem como a concentração total de HPAs para cada período de armazenamento e temperatura do ar de secagem.

TABELA 3. Concentração de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) em grãos de arroz secos com diferentes temperaturas do ar de secagem e armazenados durante 240 dias, independentemente do beneficiamento.

HPAs	TA (dias) <sup>ns</sup>		TS (°C) <sup>ns</sup>	
	0	240	55	65
2-Metilnaftaleno	5,99	5,56	5,63	5,56
Acenaftileno	3,21	3,82	3,81	3,22
Benzo[a]antraceno	1,38	1,75	1,64	1,49
Criseno	1,03	1,04	1,13	1,42
Fenantreno	13,61	14,28	13,80	14,09
Fluoreno	3,63	4,81	3,67	4,68
Naftaleno	12,64	11,95	12,88	11,85
Pireno	0,44	0,51	0,43	0,52
HPAs total	50,61	53,63	50,87	53,86

<sup>ns</sup>Não significativo de acordo com o teste F ( $p \leq 0,05$ ). TA: tempo de armazenamento; TS: temperatura do ar de secagem.

A temperatura do ar de secagem não influenciou significativamente na concentração dos HPAs detectados nos grãos de arroz, independentemente do tipo de beneficiamento e do tempo de armazenamento. Os estudos existentes na literatura ainda são inconclusivos em relação ao efeito da temperatura do ar de secagem sobre a concentração de HPAs em grãos.

Os resultados obtidos por Lima *et al.* (2017) demonstraram que a menor temperatura do ar de secagem (60°C) proporcionou a maior concentração total de HPAs em grãos de milho, após a secagem com lenha de *Eucalyptus* sp., em comparação com a maior temperatura utilizada (80 °C). Os autores sugerem que o resultado seja devido ao maior tempo de exposição dos grãos ao ar de secagem com a temperatura mais baixa, em relação a temperatura mais elevada.

Por outro lado, Bertinetti *et al.* (2018) verificaram que a temperatura mais baixa (40 °C), utilizada na secagem de grãos de arroz com lenha de *Eucalyptus* sp., promoveu menor contaminação dos grãos, quando comparada a temperatura mais elevada (80 °C). Segundo os autores, o resultado por estar relacionado à maior diluição do ar de combustão com o ar ambiente para atingir a temperatura mais baixa.

O resultado obtido neste estudo pode ser devido à proximidade das temperaturas utilizadas, apresentando diferença de apenas 10 °C, não sendo possível verificar diferenças na concentração de HPAs nos grãos. Além disso, o tempo de exposição dos grãos ao ar de secagem também foi próximo, sendo 390 e 330 min para as temperaturas de 55 °C e 65 °C, respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos, as concentrações dos HPAs detectadas logo após a secagem não diferiram estatisticamente das concentrações detectadas após 240 dias de armazenamento, independentemente do beneficiamento e da temperatura do ar de secagem. Este resultado indica que não houve degradação dos compostos ao longo do tempo de armazenamento em condições ambientais de temperatura e umidade relativa.

Os HPAs são substâncias consideradas persistentes e de difícil degradação em condições ambientais. Essas características estão relacionadas às suas propriedades físico-químicas, como baixa solubilidade em água, baixa volatilidade e natureza recalcitrante, as quais estão relacionadas ao peso molecular de cada composto, sendo os HPAs com maior peso molecular os mais persistentes e de difícil degradação. Além disso, cada composto apresenta um conjunto de características físico-químicas distinta, dificultando ainda mais a degradação (Abdel-Shafy & Mansour, 2016; Alegbeleye *et al.* 2017; Kadri *et al.*, 2017).

Inúmeras técnicas para degradação destes compostos vêm sendo estudadas, tais como a biodegradação com bactérias e fungos, fotodegradação e oxidação química (Abdel-Shafy & Mansour, 2016; Sun *et al.*, 2019). No entanto, a utilização destas técnicas em grãos, principalmente logo após a secagem e no armazenamento, fica dificultada. Portanto, a adoção de técnicas preventivas, visando a mitigação da emissão de HPAs durante a secagem devem ser empregadas.

#### **6.4 Conclusões**

Os grãos do subgrupo integral apresentam maior contaminação com HPAs. O polimento reduz a concentração de HPAs nos grãos. A parboilização promove aumento na concentração dos HPAs nos grãos, mesmo após o polimento.

A concentração dos HPAs nos grãos não foi alterada em função da temperatura do ar de secagem.

Não foi verificada a degradação dos HPAs no armazenamento dos grãos de arroz.

São necessários mais estudos sobre a contaminação de grãos com HPAs, principalmente em relação a influência da temperatura do ar de secagem e do tempo de armazenamento.



## 6.5 Referências

- ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, Cairo, v. 25, p. 107–123, 2016.
- ALEGBELEYE, O. O.; OPEOLU, B. O.; JACKSON, V. A. Polycyclic aromatic hydrocarbons: a critical review of environmental occurrence and bioremediation. **Environmental Management**, Switzerland, v. 60, p. 758–783, 2017.
- BERTINETTI, I. A. *et al.* Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rice subjected to drying with different fuels plus temperature, industrial processes and cooking. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 66, p. 109–115, 2018.
- BORBA, V. S. *et al.* Fate of trichothecenes B in rice and parboiling process as a mitigation strategy. **Food Control**, Vurrey, v. 128, p. 108201, 2021.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada nº 274, de 22 de setembro de 2005. Dispõe sobre o regulamento técnico para águas envasadas e gelo. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 set. 2005.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada nº 2, de 15 de janeiro de 2007. Regulamento Técnico sobre Aditivos Aromatizantes. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 jan. 2007.
- COLTRO, L. *et al.* Environmental profile of rice production in Southern Brazil: a comparison between irrigated and subsurface drip irrigated cropping systems. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 153, p. 491-505, 2017.
- CONAB- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO; OLIVEIRA NETO, A. A. (org.). **A cultura do arroz**. Brasília: Conab, 2015.
- CONAB- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Safra 2020/2021: nono levantamento. **Acompanhamento da safra brasileira: grãos**, Brasília, v. 8, n. 9, p. 1-121, 2021. Monitoramento agrícola. Projeto Observatório Agrícola. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/graos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 14 jun. 2021.
- ESCARRONE, A. L. V. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in rice grain dried by different processes: Evaluation of a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction method. **Food Chemistry**, Barking, v. 146, n. 1, p. 597–602, 2014.
- EUROPEAN COMMISSION- **Analytical QC Document SANTE/11813/2017**: main changes. [Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed]. [S.l.], 2017.
- EUROPEAN COMMISSION REGULATION (EC) n. 1933/2015, de 27 de outubro de 2015. Amending Regulation (EC) n. 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. **Official Journal of European Union**, Luxembourg, 28 Out. 2015.

EUROPEAN COMMISSION REGULATION (EC) n. 835/2011, de 19 de agosto de 2011. Amending Regulation (EC) n. 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. **Official Journal of European Union**, Luxembourg, 20 Ago. 2011.

GARCIA, L. P. *et al.* Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em alimentos: uma revisão. **PUBVET**, Curitiba, v. 8, n. 19, p. 1-47, 2014.

IARC- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Classifications**. Lyon, France, 2021. Disponível em: <https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-the-iarc/>. Acesso em: 25 maio 2021.

KADRI, T. *et al.* Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by fungal enzymes: a review. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, v. 51, p. 52-74, 2017.

LIMA, R. F. *et al.* PAHs in corn grains submitted to drying with firewood. **Food Chemistry**, Barking, v. 215, n. 1, p. 165–170, 2017.

MINGOTTE, F. L. C.; HANASHIRO, R. K.; FORNASIERI FILHO, D. Características físico-químicas do grão de cultivares de arroz em função da adubação nitrogenada. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina v. 33, p. 2605-2618, 2012.

RESENDE, O. *et al.* Quality of corn grains subjected to drying using direct-fired furnace fed with eucalyptus chips and firewood. **Food Science and Technology**, Campinas, 2021.

SILVA, F. A. S. **ASSISTAT**: Assistência Estatística. Versão 7.7 beta. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2015.

SOSBAI- SOCIEDADE SUL-BRASILEIRA DE ARROZ IRRIGADO Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil. *In*: REUNIÃO TÉCNICA DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 31., 2016, Bento Gonçalves. **Anais [...]** Pelotas: SOSBAI, 2016. 199 p.

SUN, Y.; WU, S.; GONG, G. Trends of research on polycyclic aromatic hydrocarbons in food: A 20-year perspective from 1997 to 2017. **Trends in Food Science & Technology**, Ontario, v. 83, p. 86–98, 2019.

USDA-UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **World Agricultural Production**. Washington, DC, 2021. Disponível em: <https://www.fas.usda.gov/data/world-agricultural-production/>. Acesso em: 18 maio 2021.

VANIER, N. L. *et al.* Thiamine content and technological quality properties of parboiled rice treated with sodium bisulfite: Benefits and food safety risk. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 19, p. 407- 412, 2015.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A temperatura do ar de secagem e o tempo de armazenamento influenciam a qualidade física, fisiológica dos grãos de arroz. A elevação da temperatura do ar de secagem ocasionou redução do vigor e o aumento na condutividade elétrica dos grãos, porém, não promoveu redução da qualidade física. O armazenamento proporcionou incremento no percentual de germinação e vigor dos grãos, devido à superação da dormência. Por outro lado, ocasionou redução no peso hectolitro, porém, não influenciou no peso de mil grãos.

A temperatura do ar de secagem, o tempo de armazenamento e o tipo de beneficiamento influenciam a qualidade química e industrial de grãos de arroz. O emprego da maior temperatura na secagem promoveu redução no percentual de grãos inteiros dos subgrupos branco polido e integral. Além disso, ocasionou redução no teor de lipídeos e aumento no teor de cinzas dos grãos de arroz do subgrupo branco polido, porém, não promoveu alterações na composição química dos grãos do subgrupo integral.

O tempo de armazenamento promoveu aumento no percentual de grãos inteiros do subgrupo branco polido secos com a temperatura do ar mais alta (65° C), enquanto que para o subgrupo integral não foram verificadas alterações ao longo do tempo. O teor de proteínas e lipídeos dos grãos, pertencentes ao subgrupo branco polido, reduziram com o tempo de armazenamento, enquanto que os teores de fibras e cinzas aumentaram. Para o subgrupo integral não foram verificadas alterações na composição química ao longo do tempo.

O teor de água da lenha e o tipo de beneficiamento influenciam na contaminação dos grãos de arroz com HPAs, enquanto que a temperatura do ar de secagem e o tempo de armazenamento não promoveram alterações na concentração destes compostos.

A concentração de HPAs nos grãos foi maior nos grãos do subgrupo integral, seguido do parboilizado polido e do branco polido, respectivamente, indicando que o polimento reduz a concentração destes compostos nos grãos, enquanto que a parboilização promove aumento.

O uso de lenha com maior teor de água (32% b.s) promoveu aumento na concentração de HPAs nos grãos, principalmente para os compostos com menor massa molecular. Os grãos secos utilizando a lenha com maior teor de água e submetidos ao beneficiamento integral, apresentaram a maior concentração total de HPAs, bem como dos compostos de menor massa molecular.

O armazenamento não influenciou na concentração de HPAs nos grãos, independentemente da temperatura do ar de secagem, do teor de água da lenha e do beneficiamento, indicando não haver a degradação destes compostos ao longo do tempo de armazenamento em condição natural.

Portanto, os resultados obtidos neste trabalho podem auxiliar no manejo da secagem e do armazenamento do arroz, visando a obtenção de grãos com elevada qualidade química e industrial, bem como com características físicas e fisiológicas adequadas. Os resultados demonstram que o manejo da temperatura do ar de secagem de forma adequada é imprescindível para a manutenção da qualidade dos grãos de arroz, uma vez que a elevação da temperatura promoveu reduções significativas de qualidade, principalmente em relação à qualidade industrial. Além disso, as avaliações durante o armazenamento permitiram verificar que as alterações na composição química dos grãos, ao longo do tempo, podem estar relacionadas ao tipo de beneficiamento empregado.

Em relação a contaminação de grãos com HPAs, os resultados encontrados neste trabalho podem direcionar novos estudos sobre o assunto, principalmente em relação aos fatores que podem influenciar na emissão destes compostos durante a secagem com “fogo direto”, como a temperatura do ar de secagem e o teor de água da lenha utilizada como fonte de aquecimento.

Em vista dos poucos trabalhos relacionado a este assunto e do fato dos resultados encontrados na literatura serem divergentes, sugerem-se maiores estudos em relação à influência da temperatura do ar de secagem na contaminação de grãos com HPAs.

Recomenda-se que a secagem de grãos de arroz seja realizada com lenha contendo baixos teores de água, mantendo a mesma armazenada em local coberto e ventilado. No entanto, são necessários maiores estudos neste sentido, uma vez que os dados existentes na literatura são escassos.

A avaliação da contaminação dos grãos com HPAs, antes e após armazenamento, demonstrou a persistência e a dificuldade de degradação destes compostos. Neste sentido, visando a mitigação da contaminação de grãos de arroz com HPAs, é recomendado que os cuidados sejam realizados de modo preventivo, no momento da secagem. Além disso, sugerem-se mais estudos quanto a persistência destes compostos em grãos durante o armazenamento, visto que não existem informações na literatura.