

AUMENTO DO RENDIMENTO E VALOR NUTRICIONAL DO ARROZ:

EFEITO DOS TRATAMENTOS COM SOLVENTE,

IRRADIAÇÃO GAMA E HIDROTÉRMICO NA

QUALIDADE DO ARROZ INTEGRAL

Por

Godfrey Kalagi S. Kibuuka

Tese apresentada para obtenção do

Título de Mestre em Tecnologia de Alimentos

Dr. Ahmed A. El-Dash

Orientador

Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola

Universidade Estadual de Campinas

1978

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meus sinceros agradecimentos ao:

Professor Dr. Ahmed A. El-Dash pela orientação inteligente e dedicação ao nosso trabalho;

À Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola pelas facilidades oferecidas pela realização de nosso curso e pela colaboração na impressão da tese;

Ao Sr. Renato Cruz, estudante de pós graduação, pelo auxílio prestado na correção do idioma português;

Aos professores, técnicos e auxiliares desta faculdade que nos deram colaboração e apoio para a realização de nosso trabalho.

Ao Instituto Agronômico de Campinas da Secretaria da Agricultura do Governo do Estado de São Paulo, pelo material cedido, para o desenvolvimento do programa de pesquisa.

Ao Centro de Energia Nuclear Aplicada à Agricultura, de Piracicaba pelas facilidades oferecidas, durante a realização de nosso trabalho.

Ao Departamento Cultural, Ciência, Tecnologia e Cooperação intelectual, do Ministério das Relações Exteriores da Republica Federal do Brasil pela concessão de nossa bolsa de estudos.

Aos Ministérios da Agricultura e Educação da República de Uganda pelas facilidades oferecidas para podermos realizar nosso curso pós-graduado;

E a todos que direta e indiretamente nos auxiliaram e apoiaram na execução deste trabalho.

RESUMO

O arroz é um alimento básico da dieta humana, consumido, principalmente na forma polida, caracterizado por uma redução na quantidade de proteína, vitaminas e minerais. Isto é devido ao fato de que o polimento do arroz integral elimina uma porção destes nutrientes juntamente com o farelo e o germe, na tentativa de evitar a rancidez causada pela presença de lipídeos insaturados e enzimas lipolíticas durante a estocagem.

No presente trabalho o arroz não sofreu polimento resultando no arroz integral que apresentou um aumento no rendimento total de 66,01% (arroz polido) para 77,2%. Além disso o não polimento reduziu a quantidade dos grãos quebrados de 11,2% para 2,8%.

A análise da composição química mostrou que o arroz integral contém maior quantidade de elementos nutricionais que o arroz polido. A quantidade de proteína aumentou de 43%. Os aminoácidos indispensáveis e dispensáveis aumentaram de 44 a 77,8%. As vitaminas hidrosolúveis (tiamina, riboflavina e niacina) apresentaram aumentos de 384,9%, 133,9% e 191,4% respectivamente. Os minerais analisados (cálcio, fósforo e ferro) mostraram estar presentes em maiores quantidades no arroz integral sendo iguais a 81,7%, 103,7% e 182,6% respectivamente.

As medidas das propriedades físicas através do uso do visco-amilógrafo Brabender e de testes de cozimento, mostraram que o arroz integral requer mais tempo de cozimento que o polido.

Devido ao alto conteúdo de lipídeos (172,5% mais que

o polido) e enzimas lipolíticas, o arroz integral acumulou maiores quantidades de ácidos graxos livres e peróxidos. As tentativas para evitar tais acúmulos incluíram extração por solvente por 30, 60, 120, 180 e 300 minutos, que mostrou baixas quantidades de lipídeos extraídos e pouca alteração na velocidade de desenvolvimento de ácidos livres e peróxidos.

As exposições do arroz integral à irradiação gama de doses de 25, 50, 100, 500 e 1000 krad também não foram efetivas na velocidade de desenvolvimento de ácidos graxos livres. A medida do índice de peróxido indicou alta tendência autoxidativa com aumento de dosagem. Além do mais este aumento progressivo modificou as propriedades do amido, dando uma menor viscosidade máxima e menor tendência de retrogradação.

O tratamento do arroz integral com vapor por 1, 5, 10, 15 e 20 minutos a 118°C e pressão de 1,94 kg/cm² provou ser um método efetivo de controle da atividade da lipase para um nível de acidez dentro da faixa aceitável de qualidade. Entretanto, tratamentos por tempos prolongados além de 1 minuto provocaram a autoxidação. Apesar disto eles aumentaram a resistência dos grânulos de amido à quebra mecânica e reduziram a tendência de retrogradação.

O arroz integral tratado por 1 minuto além de ser caracterizado por um nível baixo de ácidos graxos livres e peróxidos em relação ao não tratado, demonstrou não ter diferença na composição química, principalmente nos teores de aminoácidos, vitaminas e minerais. A qualidade de cocção não foi afetada.

A análise de cromatografia gasosa dos compostos carbonílicos produzidos no arroz integral durante o armazenamento mostrou a presença de 2-propanona, 2-butanona, etanal, 2-hexanona e um composto não identificado. Quando os compostos carbonílicos produzidos pelo arroz tratado por 1 minuto foram comparados com aqueles do arroz não tratado foi observado uma redução de 47%, 74% e 42% para 2-propanona, composto não identificado e etanal e 2-hexanona, respectivamente.

Consequentemente, o tratamento do arroz integral com vapor por 1 minuto a 118°C e 1,94 kg/cm² foi escolhido como o melhor tratamento para estabilização do arroz integral durante a estocagem.

SUMMARY

Rice is a world-wide staple diet largely consumed in a polished form. It is characterised by lower quantities of vitamins and minerals than inherently found in rice. This is due to the polishing of the brown rice which eliminates a large proportion of these nutrients with the bran and germ in attempt to rid the rains of the insaturated lipids, lipase and lipoxygenase enzymes which would other wise turn the rice rancid during storage.

In the present work, the polishing of the brown rice was avoided which resulted in an increase in total milling yield from 66.01% to 77.2%; and also reduced the amount of broken kennels from 11.2% to 2.8%.

The analysis of the chemical composition showed brown rice to contain higher amounts of nutritional elements than polished rice. The amounts of crude protein increased by 43%. Indispensible and dispensible aminoacids increase ranged from 44 to 77.8%. Water soluble vitamins (thiamine, riboflavin and niacin) increased by 384.9%, 133.9% and 191.4%, respectively. Minerals (calcium, phosphorus and iron) showed increases of 81.7%, 103.3% and 182.6%, respectively.

A measure of the physical properties by means of Brabender visco-amylograph and cooking test showed the brown rice to require more cooking time than the polished rice.

Due to containing 172.5% more lipids, and the lipolytic enzymes, brown rice accumulated much higher amounts of

both free fatty acids and peroxides than the polished rice. Attempts to avoid them were firstly accomplished through solvent extraction of the free lipids for 30, 60, 120, 180 and 300 minutes which proved rather ineffective due to the negligible amounts of lipids extracted, and the practically unaffected rates of free fatty acids and peroxides development during storage.

Exposure of the brown rice to gamma-irradiation doses of 25, 50, 100, 500 and 1.000 krad, also had negligible effect on the rate of free fatty acids development. A measure of the peroxide value indicated higher autoxidative tendency with increasing doses. Besides, the doses progressively modified the starch properties to lower maximum viscosity on heating to 95°C and lower retrogradation tendency on cooking to 50°C.

Steaming the brown rice for 1, 5, 10, 15 and 20 minutes at 118°C and 1.94 kg/cm pressure, proved to be a very effective means of controlling lipase activity to fat acidity levels within acceptable ranges of well stored grain. However, higher steaming times were found to provoke autoxidation. In spite of this, they increased the starch granule resistance to mechanical damage and lowered slightly the retrogradation tendency.

The one minute steamed rice besides being characterised by low free fatty acid levels and lower peroxide values relative to those of brown rice, demonstrated no difference in the amino acids, vitamins and minerals. The cooking quality was also not affected.

Gas chromatographic analysis of the volatile

carbonyl compounds produced from rice lipids during storage showed presence of 2-propanone, 2-butanone, ethanal, 2-hexanone, and an unidentified compound. When the carbonyl compounds of 1 minute steamed rice were compared with those of brown rice, a reduction of 47%, 74% and 42% for 2-propanone, unidentified compound and for ethanal and 2-hexanone, respectively was found.

Consequently, brown rice steaming for 1 minute at 118°C and 1.94 kg/cm² was chosen as the best treatment for stabilising brown rice.

ÍNDICE

Página

RESUMO

SUMMARY

I. INTRODUÇÃO.....	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
A. PRODUÇÃO E CONSUMO DO ARROZ.....	2
1. Produção do arroz.....	2
2. Consumo do arroz.....	3
B. BENEFICIAMENTO DO ARROZ.....	5
1. O processo e produtos do beneficiamento do arroz.....	5
2. Determinação do grau de polimento.....	6
3. Efeito do beneficiamento no rendimento do arroz inteiro.....	8
4. Efeito do polimento na qualidade nutricional do arroz.....	9
a) Efeito do polimento no conteúdo de proteí na.....	9
b) Efeito do polimento no conteúdo de vitami nas.....	10
c) Efeito do polimento no conteúdo de mine rais.....	11
C. DETERIORAÇÃO DA QUALIDADE DO ARROZ.....	12
1. Causas da deterioração da qualidade do arroz....	12
2. Mecanismo da deterioração dos lipídeos do ar roz.....	13
3. Métodos para evitar a deterioração do arroz.....	14
a) Controle das condições de armazenamento.....	15

b) O polimento do arroz.....	15
c) Extração dos lipídeos por solventes.....	16
d) Exposição a irradiação eletromagnética.....	16
e) Aditivos químicos.....	16
D. TENTATIVAS PARA MELHORAR O VALOR NUTRICIONAL DO ARROZ.....	17
1. Aumento do nível proteico através de melhora <u>m</u> mento genético.....	17
2. Aumento da qualidade nutricional através de polimento parcial.....	18
3. Aumento do valor nutricional do arroz atra <u>m</u> vés de malequização.....	19
4. Aumento do valor nutricional do arroz por en <u>m</u> riquecimento.....	20
5. Modificações das práticas domésticas.....	21
III. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
A. MATERIAIS.....	23
1. Materia prima.....	23
2. Reagentes.....	23
3. Equipamentos e aparelhos.....	23
B. MÉTODOS.....	24
1. Métodos experimentais.....	24
a) Beneficiamento do arroz.....	24
b) Extração do arroz integral por solvente.....	25
c) Tratamento do arroz integral com irradiação gama.....	26
d) Tratamento do arroz integral com vapor dire <u>m</u> to.....	26
2. Métodos analíticos.....	26
a) Teor de umidade.....	26

b) Proteína.....	27
c) Lipídeos.....	27
d) Cinza.....	27
e) Amido.....	27
f) Fibra.....	27
g) Teor de amilose.....	27
i. Estabelecimento da curva padrão.....	27
ii. Análise da amostra.....	28
h) Aminoácidos.....	28
i. Determinação de triptofano.....	28
ii. Outros aminoácidos.....	28
i) Minerais.....	29
i. Cálcio.....	29
ii. Fósforo.....	29
iii. Ferro.....	29
j) Vitaminas.....	29
i. Tiamina (vitamina B ₁).....	29
ii. Riboflavina (vitamina B ₂).....	30
iii. Niacina (vitamina B ₃).....	30
l) Ácidos graxos livres.....	30
m) Índice de peróxido.....	30
n) Compostos carbonílicos.....	30
i. Formação e extração dos compostos deri vados do 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) das amostras do arroz.....	30
ii. Formação de compostos carbonílicos pu ro.....	31
o) Análises por cromatografia gasosa.....	32
i. Especificação da coluna.....	32
ii. Especificações analíticas.....	32
iii. Análise dos compostos carbonílicos pu	

ros e seus derivados de 2,4 DNPH.....	33
iv. Análise dos derivados 2,4 DNPH das amostras do arroz.....	34
p) Propriedades físicas do arroz.....	34
i. Características amilográficas.....	34
ii. Tempo de cozimento.....	35
iii. Absorção de água.....	35
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
A. CARACTERÍSTICAS DO ARROZ INTEGRAL E DO ARROZ POLIDO.....	37
1. Rendimento total.....	37
2. Propriedades químicas.....	39
a) Composição química.....	39
b) Conteúdo de vitaminas e minerais.....	39
c) Conteúdo de aminoácidos.....	41
3. Propriedades físicas.....	41
a) Características amilográficas do arroz <u>in</u> tegral e polido.....	41
b) Teste de cozimento.....	49
4. Estabilidade do arroz integral e o polido <u>du</u> rante o armazenamento.....	49
a) Desenvolvimento de ácidos graxos livres (AGL).....	51
b) Desenvolvimento de peróxidos.....	54
5. Contribuição do arroz integral e do polido no requerimento de nutrientes.....	56
B. MÉTODOS PARA MELHORAR A ESTABILIDADE DO ARROZ INTEGRAL.....	59
1. Extração por solvente.....	59

a) Efeito do tempo de extração.....	61
b) Efeito no desenvolvimento de ácidos graxos livres (AGL).....	61
c) Efeito no desenvolvimento de peróxidos.....	67
2. Efeito do tratamento de arroz com irradiação gama.....	67
a) Características amilográficas do arroz in tegral tratado com irradiação gama.....	67
b) Efeito no desenvolvimento dos ácidos gra xos livres.....	74
c) Efeito no teor de peróxidos.....	74
3. Tratamento com vapor.....	79
a) Efeito nas características amilográficas.....	82
b) Efeito no desenvolvimento dos ácidos gra xos livres.....	86
c) Efeito no desenvolvimento de peróxidos.....	91
4. Seleção do tratamento mais viável.....	91
5. Métodos propostos para o processamento de arroz integral através da aplicação de va por por 1 minuto.....	96
C. PROPRIEDADES DO ARROZ INTEGRAL TRATADO COM VA POR POR 1 MINUTO E DO NÃO TRATADO.....	99
1. Propriedades químicas.....	99
a) Composição geral.....	99
b) Conteúdo de vitaminas e minerais.....	99
c) Aminoácidos.....	102
2. Propriedades físicas.....	102
a) Diferença nas características amilográfi cas.....	102
b) Teste de cozimento.....	105

3. Desenvolvimento de compostos carbonílicos.....	109
V. CONCLUSÃO.....	112
VI. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	115
VII. BIBLIOGRAFIA.....	116

ÍNDICE DE QUADROS

	Página
1. Rendimento do arroz integral e polido.....	38
2. Composição química do arroz integral e polido.....	40
3. Conteúdo de vitaminas e minerais do arroz integral e polido.....	42
4. Conteúdo de aminoácidos em arroz integral e polido.....	43
5. Características amilográficas do arroz integral e polido.....	46
6. Teste de cozimento do arroz integral e polido.....	50
7. Desenvolvimento de ácidos graxos livres (AGL) e peróxidos durante a estocagem do arroz integral e polido...	52
8. Contribuição do arroz integral e polido ao <u>requeri</u> mento diário de nutrientes não calóricos.....	58
9. Comparação da composição do arroz integral e polido em aminoácidos indispensáveis e o padrão de Food and Agriculture (FAO) e Organização Mundial de Saúde (OMS).....	60
10. Efeito de tempo de extração de lipídeos de arroz <u>in</u> tegral por solvente no conteúdo residual de lipídeos...	62
11. Desenvolvimento dos ácidos graxos livres (AGL) no <u>ar</u> roz integral tratado com solvente.....	63
12. Efeito de extração dos lipídeos do arroz <u>integral</u> por <u>sól</u> vente na taxa de desenvolvimento dos <u>ácidos</u> graxos livres.....	65
13. Efeito de extração dos lipídeos do arroz integral no desenvolvimento de peróxidos.....	68

14. Efeito de irradiação gama nas características amilo gráficas do arroz integral.....	72
15. Desenvolvimento dos ácidos graxos livres no arroz integral tratado com irradiação gama.....	75
16. Efeito de irradiação gama na taxa de desenvolvim <u>en</u> to dos ácidos graxos livres.....	77
17. Efeito de irradiação gama no desenvolvimento de pe róxidos.....	80
18. Absorção de água durante tratamento do arroz inte gral com vapor.....	83
19. Características amilográficas do arroz integral tra tado com vapor.....	85
20. Efeito de tratamento de arroz integral com vapor no desenvolvimento dos ácidos graxos livres.....	88
21. Efeito de tratamento de arroz integral com vapor no desenvolvimento de peróxidos.....	93
22. Composição química de arroz integral tratado com va por por 1 minuto e o não tratado.....	100
23. Conteúdo de vitaminas e minerais em arroz integral tratado com vapor por 1 minuto e o não tratado.....	101
24. Conteúdo em aminoácidos de arroz integral tratado com vapor por 1 minuto e o não tratado.....	103
25. Características amilográficas do arroz integral tra tado com vapor por 1 minuto e o não tratado.....	104
26. Teste de cozimento de arroz integral tratado com va por por 1 minuto e o não tratado.....	106
27. Desenvolvimento dos compostos carbonílicos no arroz integral tratado com vapor por 1 minuto e o não tra tado.....	111

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1. Conteúdo em aminoácidos indispensáveis do arroz <u>in</u> tegral comparado com arroz polido (baseado no <u>ren</u> dimento de 100 g do arroz com casca processado).....	44
2. Conteúdo em aminoácidos dispensáveis do arroz <u>inte</u> gral comparado com arroz polido (baseado no <u>rendi</u> mento de 100 g do arroz com casca processado).....	45
3. Amilogramas de arroz integral e arroz polido.....	47
4. Desenvolvimento dos ácidos graxos livres de arroz integral e arroz polido durante a estocagem.....	53
5. Velocidade de desenvolvimento de ácidos graxos <u>li</u> vres (AGL) durante estocagem do arroz integral e arroz polido.....	55
6. Desenvolvimento de peróxidos durante estocagem do arroz integral e arroz polido.....	57
7. Efeito de extração por solvente no desenvolvimento de ácidos graxos livres.....	64
8. Velocidade de desenvolvimento de ácidos graxos <u>li</u> vres (AGL) durante estocagem de arroz integral <u>tra</u> tado com solvente.....	66
9. Desenvolvimento de peróxidos em arroz integral <u>pre</u> viamente tratado com solvente.....	69
10. Amilogramas do arroz integral tratado com <u>irradia</u> ção gama.....	71
11. Características do arroz integral irradiado com irradiação gama.....	73
12. Efeito de irradiação gama no desenvolvimento de ácidos graxos livres durante estocagem do arroz <u>in</u> tegral.....	76

13. Efeito de irradiação gama na velocidade de desenvolvimento de ácidos graxos livres (AGL) durante estocagem do arroz integral.....	78
14. Efeito de irradiação gama no desenvolvimento de peróxidos durante estocagem do arroz integral.....	81
15. Amilogramas de arroz integral tratado com vapor.....	84
16. Características visco-amilográficas do arroz integral tratado com vapor.....	87
17. Efeito de tratamento de arroz integral com vapor no desenvolvimento de ácidos graxos livres durante estocagem.....	89
18. Efeito do tratamento do arroz integral com vapor no desenvolvimento de ácidos graxos livres durante a estocagem.....	90
19. Efeito do tratamento de arroz integral com vapor na velocidade de desenvolvimento de ácidos graxos livres durante a estocagem.....	92
20. Efeito do tratamento do arroz integral com vapor no desenvolvimento de peróxidos.....	94
21. Fluxograma para beneficiamento e estabilização do arroz integral.....	97
22. Cromatograma dos compostos carbonílicos do arroz integral armazenado por 6 meses.....	108
23. Cromatograma dos compostos carbonílicos do arroz integral tratado com vapor por 1 minuto e armazenado por 6 meses.....	109
24. Cromatograma padrão dos compostos carbonílicos.....	110

I. INTRODUÇÃO

O arroz é um alimento básico de grande parte da população mundial. No Brasil ele se constitui em um componente principal da dieta diária de quase todas as famílias.

O arroz é usado principalmente na forma polida que apresenta uma aparência clara e pode ser armazenado por longo tempo com ligeira perda na qualidade. Entretanto, no processo de polimento ocorre queda no conteúdo de proteína, vitaminas (tiamina, riboflavina e niacina) e minerais (cálcio, fósforo e ferro), pela remoção do farelo, germe e em muitos casos uma parte do endosperma periférico. Por outro lado, essas partes removidas contêm lipídeos insaturados, lipase e lipoxigenase que podem provocar a liberação e oxidação de ácidos graxos insaturados promovendo a rancidez do produto. Além do mais, o polimento normalmente causa uma grande quebra dos grãos, produzindo fragmentos que diminuem o valor comercial do arroz e o rendimento do processo.

O objetivo do presente trabalho foi propor uma modificação no processo convencional de beneficiamento do arroz de maneira a eliminar o polimento e consequentemente aumentar o rendimento e minimizar a perda do valor nutricional. Além disso para se evitar o desenvolvimento da rancidez; foram investigados extração dos lipídeos do arroz integral com solvente e tratamento do mesmo com irradiação gama e processo hidro-térmico.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Sendo o arroz um dos mais importantes cereais e estando quase sempre presente na dieta humana, varios trabalhos têm sido realizados referentes a produção, consumo e processamento deste cereal. Os efeitos do processamento no rendimento total, armazenamento e valor nutricional e as tentativas para resolver os problemas oriundos de tal processamento foram principalmente citados nesta revisão bibliográfica.

A - PRODUÇÃO E CONSUMO DO ARROZ

1 - Produção do arroz

O arroz, botanicamente conhecido como Oryza sativa L. é uma das vinte espécies do gênero Oryza da família graminacea (26). Existem muitas variedades divididas em 3 sub-espécies denominadas Indica Tropical, Japônica Temperada e Javânica. Indica Tropical é caracterizada por grãos longos e chatos. A Japônica Temperada tem grãos curtos e redondos. Javânica também tem grãos curtos e redondos diferenciado da Japônica Temperada pela cor avermelhada do farelo.

O arroz teve sua origem na Ásia (3, 25, 55, 114) onde sempre se constituiu como alimento básico. Hoje essa cultura se espalhou pelo mundo inteiro participando de quase todas as dietas.

No Brasil a produção do arroz só é superada pelo milho, entre os cereais. É cultivado principalmente nos Estados de Goiás, Mato Grosso, Rio Grande do Sul, São Paulo, Minas Gerais, Maranhão e Paraná que contribuíram com cerca de 87% da produção na

cional (97). As variedades Indica Tripical são mais produzidas de vido principalmente a sua característica de apresentar um produto solto quando cozido (16, 20, 55, 67). Sendo por isto preferido pelo consumidor.

O arroz de sequeiro corresponde a 90% da produção nacional. O arroz irrigado é produzido principalmente no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. O desenvolvimento de variedades comerciais tem sido um programa conjunto dos Governos Federal e Estadual, Centros de Pesquisas como o Instituto Agrônomo de Campinas e a Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (EMBRAPA) têm sido particularmente envolvidos na cultura do sequeiro, enquanto o Instituto Rio Grandense de Arroz (IRGA) tem concentrado seus esforços nos cultivares de arroz irrigados (95). As variedades comerciais mais comuns do arroz de sequeiro são IAC 1246, Prataço Precoce, Batatais e IAC 47, e a irrigada EEA 404 (95, 99). Outras tais como EEA 202 Coloro, IAC 403 e Japonese Chumbo 140 são produzidos por irrigação e têm como principais consumidores, os imigrantes japoneses.

Na safra de 1974/75 o arroz foi cultivado na área de 4.370.000 hectares de um total de 15.833.330 hectares cultivados com cereais. Em 1975/76 a área foi aumentada em 29,5% obtendo-se um total em casca (66,98), com o valor de Cr\$ 585.250.000,00 baseado no preço mínimo de 1975/76 para arroz em casca nas regiões Centro Oeste, Sudeste e Sul (134).

2 - Consumo do Arroz

O arroz é um alimento de alta aceitabilidade. Efferson

(37) atribuiu isto à sua alta adaptabilidade em áreas ecológicas diferentes. Houston (55) associou o alto consumo do arroz com a sua alta digestibilidade, aroma e sabor típicos e facilidade em se misturar com outros alimentos sem perda de suas características, além de não possuir elementos alérgicos. Batcher et al (14) consideraram a importância do arroz ligado a simplicidade de preparo e economia de energia, quando comparado com outros cereais como trigo que requer formulações e condições especiais. Outros como Juliano (67), Cagampang et al (24) e Johnson et al (65) descreveram o arroz como sendo nutricionalmente melhor que os outros cereais.

Da mesma forma que em outros países, 97% da produção anual brasileira de arroz é destinada ao consumo interno (95, 98). Em 1975/76 a exportação do arroz foi apenas de 0,5 e 1,18% respectivamente (66). O consumo per capita foi avaliado em 118 g diárias (62, 100).

As pesquisas existentes no Brasil em relação ao consumo do arroz são poucas. A bibliografia disponível cita que as famílias menos abastadas do Rio de Janeiro tem suas necessidades caloricas supridas em torno de 23,7% pelo arroz. Aproximadamente 42% das calorias totais consumidas provem dos cereais sendo que 57% é representado pelo arroz (62).

O arroz polido que é a forma principalmente utilizada no Brasil é caracterizado pelo baixo teor protéico quando comparado com outros cereais. Das 54,2 g de proteína consumida diariamente, apenas 4,44% é oriunda do arroz (62). Isso representa 31,7% das 19,4 g de proteína de cereais ingerido por dia.

Das 118 g per capita de arroz polido consumidos, se obtem 0,1 mg ou 7,14% de tiamina, 0,03 mg ou 1,76% de riboflavina e 2,3 mg ou 12,78% de niacina. Estes níveis representam 52,63%, 30% e 76,24% das vitaminas suplidadas pelos cereais, respectivamente.

O cálcio e o fósforo são supridos pelo arroz polido a níveis de 6,8% e 28% respectivamente, do total ingerido por dia (97).

No Brasil o arroz é basicamente consumido como produto cozido; pequenas quantidades são processadas em forma de alimentos para crianças e bebidas alcóolicas, como cerveja e "sake" (20, 99, 102, 111). Antes de transforma-lo nestes produtos é necessario o beneficiamento que elimina a casca não comestível e o farelo que por sua coloração marron é indesejável ao consumidor. Este farelo também contém um alto índice de lipídios insaturados e enzimas lipolíticas causando um grande risco de rancidez durante a estocagem (80). Consequentemente, os consumidores preferem o arroz polido apesar de apresentar o valor nutricional reduzido (55).

B - BENEFICIAMENTO DO ARROZ

1 - O processo e produtos do beneficiamento do arroz

O objetivo do beneficiamento é de retirar a casca, o germe e o farelo. Geralmente o descascamento é feito por dois rolos cobertos com capas de borracha, cuja velocidade de rotação e espaço entre eles são regulados para evitar a quebra dos grãos. A casca constitui cerca de 20% do grão (56). O principal produto de descascamento é o arroz pardo ou integral que é caracterizado pela presença do germe e do farelo intactos. O arroz integral é submeti

do ao processo de polimento para remover o farelo e o germe. Existe diferentes maneiras de polimento, porém o processo mais utilizado consiste em um rolo abrasivo e tela que remove o farelo e o germe pelo atrito. O grau de polimento preferido é aquele que fornece o arroz branco, livre de desenvolvimento da rancidez durante estocagem (43, 80, 131, 133).

O farelo geralmente constitui 10% do peso do arroz branco beneficiado (55, 57). O rendimento total está em torno de 65% (36), sendo uma mistura de grãos inteiros e quebrados (quirera). Grãos com tamanho menor que $3/4$ do grão inteiro são separados e vendidos por um preço inferior (37, 67). Quirera de tamanho menores que $1/4$ utilizados nas cervejarias (36, 37).

2 - Determinação do grau de polimento

O grau de polimento significa a quantidade de farelo que foi removido do grão do arroz. Geralmente, isto é efetuado visualmente (131, 134). Muitas vezes ocorre um polimento excessivo, o que reduz o rendimento do arroz, além de diminuir o valor nutricional e aumentar a porcentagem dos grãos quebrados.

Watson et al (131) e Kik (75) sugeriram que a determinação de cinza e a extração de lipídios da superfície seriam um bom índice do polimento do arroz, embora estes métodos sejam demonstrados.

Desikachar (33) observou que o farelo e o endosperma apresentam colorações distintas quando o grão de arroz é tratado com certos reagentes. Uma coloração vermelha e azul foi observada no endosperma e no farelo, quando o grão de arroz foi tratado com

vermelho do congo e azul de metileno respectivamente. Foi também observado que o farelo torna-se vermelho acastanhado ou amarelo caso seja tratado com metanol alcalino ou nitrito de sódio, respectivamente. A intensidade da cor decresceu progressivamente com o nível de polimento. Para se estimar o grau de polimento foram também tentadas determinações colorimétricas de fitina e a capacidade de absorção de Iodo pelos lipídios, os quais decresceram com grau do polimento. Além desses métodos, soluções diluídas de ácido sulfúrico têm sido empregados para extração de tiamina e/ou fósforo do arroz visando estimar o grau de polimento do grão (34).

Baseado na queda gradual de tiamina com a remoção do farelo, Lyman et al (88), desenvolveram um método colorimétrico para estimar direta e rapidamente o teor de tiamina no arroz. Pelo fato de 85% da tiamina total do arroz estar presente na forma livre, a digestão enzimática a fim de separar a tiamina da co-carboxilase, torna-se desnecessária, o que simplifica o procedimento.

Johnson (64) usando o reflectometro, Agtron F 2-61 para medir a diferença de cor à 546 nm, desenvolveu um método mais rápido e objetivo para determinar o grau de polimento. Através deste método, 400 amostras por dia podem ser analisadas por um operador.

Apesar de todos estes esforços no sentido de se obter um método rápido e objetivo para o grau de beneficiamento do arroz, isto é ainda feito visualmente. Consequentemente, um polimento excessivo do arroz é muito comum.

3 - Efeito do beneficiamento no rendimento do arroz inteiro.

Na indústria de beneficiamento do arroz, a quantidade de arroz inteiro produzido é usado como índice da eficiência do processo. Geralmente, no beneficiamento ocorre a produção de 65% de arroz processado, dos quais são destinados para outras finalidades, onde alcançam menor preço (31).

Um grande número de pesquisas tem sido desenvolvido a fim de determinar as causas da indesejável quebra dos grãos. Tentando obter uma solução prática para o problema. Webb et al (132) citam como causa desta quebra a característica de ser gessado, que algumas variedades podem apresentar devido às condições climáticas.

Matheius (90) encontrou uma correlação positiva entre o comprimento, a espessura e o rendimento dos grãos inteiros. Autrey et al (7, 8) mostraram que a remoção de 75% do farelo provoca a quebra de 20% dos grãos.

Schmidt et al (115) demonstravam que a secagem contínua do arroz em casca acima de 50°C causa o endurecimento superficial dos grãos (case hardening) tornando-os susceptíveis a quebra durante o beneficiamento.

Ozai-Purani (107) observou uma grande obstrução e quebra dos grãos durante o polimento, devido ao alto teor de gordura do farelo do arroz.

Kunze et al (85) e Stermer (124) mostraram que variações rápidas nas condições ambiente podem provocar o desenvolvimento de fissuras no arroz, ficando mais susceptível a quebra durante

o beneficiamento. Stermer (85) atribuiu essa tendência a quebra ao atrito durante o polimento. Lynn et al (89) observaram um aumento de até 70°C durante o polimento do arroz, o que favorece a formação de fissuras.

Em consequência das possíveis causas da quebra dos grãos, numerosas modificações no beneficiamento foram tentadas. Stermer (124), Autrey et al (8) beneficiaram o arroz, em condições atmosféricas equivalentes do arroz. Os resultados obtidos apresentaram uma maior quantidade de grãos inteiros que no processo normal. Witte (134) cita o sistema de quebra múltipla usado nos Estados Unidos e Japão para reduzir a quebra dos grãos ao mínimo. A introdução da ventilação na unidade de polimento baixou a temperatura dos grãos e reduziu assim a tendência de quebra (134).

4 - Efeito do polimento na qualidade nutricional do arroz

O arroz é um alimento amiláceo sendo portanto uma grande fonte de calorías. Embora as proteínas, vitaminas, e minerais constituam uma pequena fração do grão, este se torna uma importante fonte desses nutrientes vitais para os consumidores. Mas uma vez que a distribuição desses nutrientes decresce do exterior para interior do grão, o grau de polimento tem uma grande influência no conteúdo desses elementos.

a) Efeito do polimento no conteúdo de proteína

Juliano (68) e Houston (58, 59) consideram a proteína na como o segundo maior componente do grão do arroz. A quantidade de proteínas entretanto, é muito variada e influenciada por fato

res ambientes, diferenças varietais (55, 67, 99) estação de colheita, época de plantio (24) e adubação nitrogenada (55). O arroz polido com 12% de umidade contem em média 7,6% de proteínas enquanto que o integral possui 8% (65). Geralmente a distribuição da proteína do arroz decresce do exterior para o interior (58, 59, 68) e um polimento intenso diminui grandemente o seu nível. Hogan et al (54) e Cogampang et al (24) mostraram que existe uma queda em torno de 26% no nível de proteína.

A proteína do arroz é nutricionalmente melhor que a de outros cereais. Isso é devido a proporção de arginina mais lisina em relação à prolina ser aproximadamente 4 enquanto que nos outros cereais é menor que 1 (72). Sua digestibilidade é maior sendo de 96,5% em arroz integral e 98% em arroz polido (43). Entretanto, é deficiente em lisina e treonina. As frações albumina e globulina localizadas no germe e aleurona são mais ricas em lisina; mas são removidas durante o polimento (27, 55, 65, 104, 114, 121), reduzindo a utilização da proteína em 25% (114).

b) Efeito do polimento no conteúdo de vitaminas

O arroz é essencialmente deficiente em vitaminas A, C e D e as vitaminas do complexo B estão presentes em pequenas quantidades. O arroz integral é citado como tendo um nível médio de 0,355 mg. tiamina, 0,06 mg riboflavina e 5,308 mg niacina por 100 g do arroz. O arroz polido por outro lado possui 0,084 mg tiamina, 0,026 mg riboflavina e 1,96 mg niacina (37, 55). Apesar desses baixos valores, muitos consumidores dependem do arroz como fonte de vitaminas, notadamente do complexo B (55, 62).

A maior quantidade de vitaminas do arroz esta localizada na aleurona e no germe (68, 73, 122). Kik et al (76) e FAO (43) citam que a perda de tiamina devido o polimento é de 76,3%, riboflavina 56,6% e niacina 63%. Uma vez que os níveis das vitaminas são calculados em função da quantidade de carboidratos consumidos e como o arroz é rico nesse componente, as perdas referidas notadamente de riboflavina e tiamina (17, 133) podem causar problemas fisiológicos. Deficiência de tiamina, riboflavina e niacina podem causar doenças como Beri-Beri, Ariboflavinosis e Pelagra, respectivamente (73, 74, 75, 117, 122).

c) Efeito do polimento no conteúdo de minerais

Os minerais do arroz estão em traços em quantidades variáveis. Houston (55) e Rao et al (109) atribuíram isto a variações na fertilidade do solo. O arroz integral possui um teor de cinza mais alto que o arroz polido. A semelhança das proteínas no interior do grão. Juliano (68) encontrou 51% da cinza total no farelo 10% no germe e 2% no arroz polido.

Entre os minerais, o cálcio, ferro e fósforo têm merecido uma atenção especial dos pesquisadores. Houston (55) cita o nível medio de cálcio como 32 mg fósforo 355 mg e ferro 1,6 mg por 100 g de arroz. O polimento reduz estes níveis para 24 mg de cálcio, 240 mg de fósforo e 0,8 mg de ferro.

McNair et al (93) e Houston (55) consideram como problema o fato de que 90% do fósforo no arroz integral se encontrar na forma de fitina; caindo para 40% no arroz polido. Rao et al (109) mostraram que ácido fítico se complexa com cálcio e ferro da

dieta tornando-os inviáveis para o consumidor. Além disso a relação de cálcio/fósforo sendo 1:10, é desbalanceada para as funções fisiológicas (43). O ferro no arroz polido é somente 60% viável (55). Essa percentagem pode ser menor no arroz integral.

C - DETERIORAÇÃO DA QUALIDADE DO ARROZ

Em quase toda parte do mundo a produção de arroz é sazonal devido às condições climáticas, enquanto que o consumo se verifica durante todo o ano. Por este motivo torna-se necessário que haja condições satisfatórias de armazenamento para manter o suplemento necessário deste cereal e também justificar uma política de aumento de produção e abastecimento. Infelizmente durante o armazenamento, uma parte do arroz é perdida. Isto representa 27,2% da perda total de alimentos que é avaliada em 175.849.000,00 de dólares (139).

1 - Causas da deterioração da qualidade do arroz

De acordo com Kik (80) e Bailley (9) o arroz é sujeito a tres tipos de deterioração a saber: pragas e infestações microbiológicas, desenvolvimento de rancidez e perda de nutrientes específicos. Como nos outros cereais, o tempo de armazenamento do arroz é função da umidade, principalmente. Uma umidade superior a 13% predispõe o arroz ao ataque de fungos (40) notadamente *Aspergillus*, *Penicillia*, *Rhizopus* e *Mucor*. Eles são responsáveis pela produção de micotoxinas e desenvolvimento de odores indesejáveis, como o ranço (9, 116). Pragas como *Sitophilus oryzae*, *Sitotroga cerealella*, *Oryzaephilus surinamensis* foram identificados como infestações comuns que reduzem a quantidade e a qualidade do arroz (9).

108, 116). Tanto o arroz com casca, quanto o polido foram apontados por Puzzi (108) e Kik (80) como sendo menos susceptíveis a estes defeitos em relação à outras formas como o arroz integral e semi-polido. Isto justifica o armazenamento do arroz ainda com casca ou polido. O arroz semi-polido e o integral, que seriam as melhores formas para o armazenamento sob o ponto de vista nutricional e de melhor aproveitamento de área, são susceptíveis à deterioração dos componentes lipídicos. Lugay et al (85) e Hartman (51) observaram que os lipídeos do arroz localizados principalmente no farelo e no germe (68) são glicerídeos constituídos por ácidos graxos insaturados como oleico e linoleico. Além do farelo conter estes lipídeos, ele também apresenta lipase e lipoxigenase cuja atividade hidrolítica e oxidativa são iniciadas pela ruptura parcial do arroz integral durante o descascamento (4, 45, 118). Uma vez que estas enzimas não necessitam de fase aquosa para a sua atividade (2, 83), mantendo-se a umidade abaixo de um nível crítico, ainda ocorre alguma lipólise endógena. Consequentemente, o arroz integral desenvolve certa rancidez durante o armazenamento, que é indesejável para o consumidor.

2 - Mecanismo da deterioração dos lipídeos do arroz

A deterioração dos lipídeos do arroz é precedida pela quebra hidrolítica dos triglicerídeos pela lipase na ligação ester, produzindo di e monoglicerídeos, ácidos graxos livres e glicerol (45).

Segundo Grist (48) a taxa de hidrólise é aproximadamente 1% por hora em relação ao conteúdo de óleo. De acordo com

Labuza (84) e Organização Mundial de Saude (135) todos ácidos graxos insaturados sofrem deterioração oxidativa tanto na forma livre ou de triglicerídeos ou fosfolipídeos. Os ácidos graxos livres en tretanto, são mais susceptíveis e a velocidade de reação oxidativa é mais rápida quanto maior a insaturação. Em presença de luz, alta temperatura, irradiação do tipo "gás plasma" ou gama, pequenas quan tidades (1 a 500 ppm) de metais de transição como cobalto, cobre, ferro, níquel e manganês, o oxigênio atmosférico oxida as ligações não saturadas produzindo hidroperóxidos que são consequentemente de compostos em várias formas de compostos voláteis, principalmente aldeídos e cetonas (84). No caso de arroz integral, a lipoxigenase inerentemente encontrada no farelo, ajuda a provocar o início da reação da mesma maneira acima dita (118).

Mitsuda et al (101) através da técnica de "Flash Exchange" e cromatografia do gás, analisou 2,4-dinitro fenil hidrazonas dos odores condensados de farelo do arroz. Alguns dos compostos voláteis identificados foram: etanal, propanal, isopentanal, n-pentanal, n-butanal, n-isobutanal e hexanal. A quantidade total aumentou com o tempo de armazenamento. A presença de pentanal e hexanal foi atribuído a degradação oxidativa dos ácidos graxos insaturados do arroz.

3 - Métodos para evitar deterioração do arroz

Vários métodos têm sido desenvolvidos na tentativa de evitar a deterioração na qualidade do arroz. Eles podem incluir: controle das condições de armazenamento para evitar infestação; eliminação dos substratos e enzimas do arroz através do processo

de polimento; extração do substrato lipídico por solvente; exposi
ção a irradiações eletromagnéticas e o uso de aditivos químicos.

a) Controle das condições de armazenamento.

O nível de umidade é um fator importante no armazena
mento de arroz. Ele influencia o grau de ataque de pragas e micro
organismos que conseqüentemente reduzem a qualidade do arroz .

Houston et al (61) investigaram o desenvolvimento dos ácidos graxos livres no arroz integral armazenado a níveis de umidade dentro de 3,9 a 14,1% e temperaturas de 0 a 35°C. Os resul
tados obtidos mostraram um aumento dos ácidos graxos livres com altos níveis de umidade e temperatura. O teor de umidade igual a 9,5% e temperatura de 25°C foi o binômio que apresentou um bom re
sultado. Mas tais níveis de umidade poderão reduzir o rendimento total do arroz inteiro (117). Por outro lado, Calderwood (25) mos
trou ser possível armazenar o arroz com casca com alta umidade, por meio da pulverização com 0,04% de ácido propiônico. Este trata
mento diminui o pH da superfície do grão, inibindo o crescimento de microrganismos. Entretanto, o ácido propiônico tem um odor ca
racterístico que é transferido ao arroz, o que impede o seu uso.

De qualquer modo tem-se recomendado o armazenamento do arroz com casca como método de preservação da qualidade do ar
roz (29, 101, 110, 111). Esta prática é amplamente usada apesar de diminuir a capacidade de armazenamento.

b) Polimento do arroz

O polimento do arroz elimina o farelo e o germe onde estão concentrados os lipídeos e enzimas lipolíticas (46, 132).

Por isto é um meio de estabilizar o desenvolvimento da rancidez do arroz. Infelizmente, essa prática reduz o valor nutricional apesar da boa aparência que o arroz apresenta.

c) Extração dos lipídeos por solvente

Para desenvolver a rancidez do arroz é necessário a presença de lipídeos insaturados e enzimas lipolíticas. A remoção dos lipídeos do arroz torna as enzimas lipolíticas não funcionais, devido a ausência do substrato. Ozai-Durrani (109) através da extração dos lipídeos por hexana a temperatura ambiente, melhorou a qualidade do arroz beneficiado, ao mesmo tempo que aumentou sua estabilidade.

d) Exposição a irradiação eletromagnética

As irradiações eletromagnéticas interagem com matérias orgânicas como as proteínas, causando trocas químicas, ionização ou excitação que alteram o seu estado normal (64). Roseman et al (115) tentaram estabilizar o óleo nas amostras de arroz integral com "gas plasma" de intensidade de 50 ma e 2 mm Hg por 15 minutos. As amostras tratadas desenvolveram uma menor quantidade de ácidos graxos livres do que as amostras não tratadas; e além disso renderam mais óleo. Eles atribuíram isto a inativação enzimática. Além do mais, os lipídeos tiveram um aumento do grau de saturação que reduziu a tendência de autoxidação (86).

e) Aditivos químicos

Como eventualmente, o arroz cozido produz um odor de ranço. Yamamoto (140) investigou vários aditivos para eliminação

deste odor, usando cisteína, cistina, alanina, L-leucina, L-lisina-HCl, ácido L-glutâmico, e monoglutamato. Somente a L-lisina-HCl mostrou ser efetiva, determinando-se que ela interage com os grupos carbonílicos dos compostos responsáveis pelo ranço através do grupo e-amino, produzindo compostos não voláteis e inodoros.

D - TENTATIVAS PARA MELHORAR O VALOR NUTRICIONAL DO ARROZ

A grande dependência da maior parte da população mundial pelo arroz, tem levado os pesquisadores a buscar métodos para melhorar as qualidades nutricionais do arroz. Quase todos os países produtores têm desenvolvido pesquisas neste sentido, sendo que o "International Rice Research Institute (IRRI)" nas Filipinas, tem sido grandemente envolvido.

1 - Aumento do nível protéico através de melhoramento genético

O nível protéico do arroz é geneticamente controlado e varia de 5 a 14%, o que permite os melhoramentos genéticos através de cruzamentos (24, 68). As tentativas que têm sido feitas são no sentido de aumentar a quantidade total e o balanço dos aminoácidos indispensáveis (3). O IRRI tem tentado o cruzamento da variedade IR8 com variedades nativas ou não melhoradas de níveis protéicos variáveis (15). Os resultados mostraram um aumento de 22,7% a 58,7% (66, 70, 132).

Johnson et al (66) cita que o aumento de proteína provoca um decréscimo do rendimento da cultura, que diminui a diferença entre o nível protéico do arroz integral e o arroz polido. Juliano (68) comenta que

o aumento do teor de proteína provoca uma queda nos níveis de lisina e triptofano. Ele atribuiu esta queda ao aumento da fração prolamina em relação a glutalina, a principal fração da proteína do arroz. A prolamina é pobre em lisina (68). Apesar desta queda, Johnson et al (112) ainda são favoráveis ao aumento da proteína já que ocorre um aumento de lisina à outros aminoácidos indispensáveis por unidade de peso do grão, quando relacionados com o arroz de baixo teor proteico. Esta correlação negativa entre o teor de proteína e lisina é praticamente desprezível, quando o nível proteico é maior que 10%.

Deve-se esperar um grande aumento no nível de proteína do arroz através de cruzamentos, mas deve-se também enfatizar a necessidade de controlar certas doenças, pragas, e fornecer um suimento adequado de água e adubos nitrogenados que poderiam interferir se forem ignorados (68, 132).

2 - Aumento da qualidade nutricional do arroz através de polimento parcial

Kik (76) submeteu o arroz a diferentes níveis de polimento e observou uma queda progressiva no peso, cinza, tiamina, riboflavina, niacina e gordura, a medida que aumentou o grau de polimento. Ele sugeriu uma remoção parcial do farelo como control das deficiências de vitaminas B_1 , B_2 e B_3 . Mas o produto fica escuro com tendência a se rancificar com muita rapidez a semelhança do arroz integral (54, 82) o que prejudica a aceitação pelo consumidor.

3 - Aumento do valor nutricional do arroz através do processo de malequização.

A malequização do arroz é uma tecnologia bastante antiga na Ásia. O processo envolve a maceração dos grãos por um tempo pre-determinado, seguindo um tratamento com vapor sobre pressão, secagem até 13% de umidade e finalmente beneficiamento, para remover a casca, farelo e germe (44, 47, 88, 120). Kik (23) cita que o processo de malequização aumenta o teor de tiamina, riboflavina, niacina, cálcio, fósforo e ferro. Apesar disto, o produto tem menos aceitação pelo consumidor, devido em parte à sua colocação escura, que desenvolve durante o processamento (17, 39, 112). Houston (62) atribue este escurecimento a reação do tipo Maillard. Subba Rao et al (128) citam que uma parte do farelo se prende ao endosperma, durante a malequização, tornando os grãos muitos escuros. El-Dash et al (39) afirmam que a cor do arroz malequizado é mais influenciada pela variedade do que pelas modificações produzidas pela malequização.

A malequização produz um aroma fermentado que é indesejável pelo consumidor. Desikachar et al (32) atribue este aroma à fermentação por leveduras e bactérias que crescem durante a maceração. Luigi et al (89) consideram que este aroma é devido a hidrôlise protéica que produz mercaptanos. Segundo Houston et al (22) e Shaleen et al (120), embora o teor de óleo no arroz malequizado seja menor que 1%, ele também sofre uma rápida oxidação rancificando-se durante o armazenamento. O tratamento a alta temperatura, a insaturação dos ácidos graxos e a presença de oxigênio são os prin

cipais fatores responsáveis pela rancificação considerando que a malequização requer equipamentos adicionais para maceração, caldeiras para produção de vapor, e secadores artificiais, este processo é mais caro que o processo convencional de polimento do arroz. Gariboldi (47) estimou um gasto entre 22 a 25% a mais em energia instalada no processo de malequização que no processo convencional. O estado de pré-gelatinização que o produto adquire durante o processamento, seguido de uma secagem a 13% de umidade, torna os grãos menos permeáveis a água durante a cocção. Consequentemente, o arroz malequizado requer o dobro do tempo para cozinhar do que o arroz comum (18, 112) que implica no aumento de combustível. Para evitar estes efeitos a malequização, Rao (112) propôs, o uso de 0,5% de ureia na água de maceração, por 36 horas para dar as mesmas características desejáveis da malequização.

4 Aumento do valor nutritivo do arroz por enriquecimento

A preferência do consumidor pelo arroz polido e a perda do valor nutritivo que o polimento provoca, tem obrigado os pesquisadores a buscar métodos para repor alguns destes nutrientes vitais. Pré-misturas em forma granular, por ou coberturas de superfície são adicionados no arroz polido, durante a embalagem. Geralmente, estes nutrientes como lisina e treonina, que são adicionados nas formas de L-lisina-HCl e L-treonina, vitaminas, principalmente riboflavina, vitamina A adicionada em forma de concentrado de óleo; tiamina, adicionada na forma de dissulfonato naftalina de tiamina, e ferro na forma de fosfato férrico. No Japão, Fili

pinas, Porto Rico, Cuba, Venezuela, Columbia, Guatemala, Algéria e Paquistão usam a proporção de 1:100 dos nutrientes acima mencionados (22, 101, 116, 133).

De acordo com Brooke (22), o enriquecimento do arroz, não está completamente resolvido devido as perdas de algumas misturas em pó serem removidas pelo hábito que os consumidores têm de lavar o arroz antes da cocção. Além disso, com a adição de riboflavina, aparece uma coloração amarela na superfície dos grãos, tornando-os de menor aceitação pelos consumidores (21). Ferrel et al (42) criticam o uso de coberturas de talco-glucose para dar mais brilho ao arroz; porque não fornece nenhuma característica nutricional. Eles investigaram várias outras possíveis coberturas, que poderiam fornecer alguma utilidade nutricional. Citrato de cálcio e acetatos mostraram ser viáveis. Entretanto, projetos de enriquecimento normalmente começam com subsídios internos e externos que tornam o produto inicialmente barato, aumentando posteriormente após a retirada dos subsídios o que torna o produto muito caro para o consumidor.

5 - Modificação das práticas domésticas

Uma prática comum do consumidor é lavar o arroz antes da cocção, com a finalidade de remover poeiras e evitar que o arroz grude após o cozimento (44). De acordo com Kik (75; 78, 79, 80), Grist (50), Houston (56) e Rosenfield (116) a lavagem do arroz baixa o conteúdo das vitaminas e minerais. As perdas são maiores no arroz polido do que no integral. As vitaminas hidrosolúveis como tiamina, riboflavina e niacina, são eliminadas em 50% do to

tal das duas primeiras e 40% do total da última (38, 44, 79). A lavagem remove 10% de proteína, 15% das calorias, 50% de cálcio e fósforo e 74% de ferro (56). Disto pode-se concluir que a prática de lavar o arroz antes do cozimento é de todo indesejável, devendo o consumidor ser alertado para tal fato.

Houston (56) e Chatterjee et al (27) recomendam o consumo de arroz em combinação com leguminosas para dar uma boa combinação nutricional.

Como pode ser notado anteriormente, quase todos os trabalhos citados, mostram que o polimento é o principal método de processamento do arroz. Este método resulta em um baixo rendimento e perdas no valor nutricional. Todas as tentativas anteriores para evitar tais problemas envolvem o polimento e em consequência um aumento de custo do produto. Praticamente, nada tem sido feito para investigar a utilização direta do arroz integral. A perecibilidade pode ser um dos principais problemas.

Um dos objetivos do presente trabalho é oferecer alternativas para evitar a deterioração do arroz integral.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

A - MATERIAIS

1 - Matéria prima

A variedade de arroz de sequeiro IAC 47, desenvolvida pelo Instituto Agronomico de Campinas através de cruzamento entre variedades IAC 1246 e IAC 58-1391 foi usado no presente trabalho. Essa variedade é largamente produzida em muitos Estados do Brasil devido a sua resistência à cercospora, seca e acamamento. Além disso apresenta alta rentabilidade por área, maior conteúdo total de proteína, aminoácidos lisina e triptofano e óleo em relação as variedades originais (IAC 1246 e IAC 58-1391) (12, 126).

2 - Reagentes

Os reagentes usados para tratamento e análise das amostras foram quimicamente puros (P.A.)

3 - Equipamentos e aparelhos

Os aparelhos e equipamentos usados foram os seguintes:

Máquina D'Andrea modelo Compactor Junior tipo-2 C/R.

"Trieur" classificador dos grãos por tamanho (modelo não identificado).

Autoclave "Dixie Canner Co". Modelo RD-T1-3 provida de programador digital produzido pela "Taylor Instruments Co."

Irradiador "Gamma beam" 650-Tipo IR31 produzido pelo "Atomic Energy of Canada".

Moinho quadromatic Senior Brabender.
Extrator de gordura "Goldfish".
Agitador rotativo.
Liquidificador marca "Surbeam".
Centrifuga "Beckman" modelo J21 B.
Amilografo Brabender.
Espectrofotometro "Coleman" modelo 295E.
Espectrofotometro - "Spectronic Bousch and Lomb".
Espectrofotofluorometro "Annico Bowman".
Cromatografo de gas Perkin Elmer modelo 990 provida
com coluna de aço inoxidável 300 cm x 3,13 mm x 2 mm.
Analizador de aminoácidos Beckman modelo 120C.
Evaporador rotatorio tipo "flash" Buchler.
Lâmpadas de Infra-vermelho 220V e 250 watts.
Aparelho de Kofler para determinação de ponto de fu
são.
Estufa de laboratório marca Fanem com circulação for
çada de ar.
Digestor para determinação de proteínas.
Destilador para determinação de proteínas.
Bomba de vácuo "Welch Dual Seal".
Peneiras Granutest USBS 100 Tyler 100.

B - MÉTODOS

1 - Métodos experimentais

a) Beneficiamento do arroz

Uma amostra de 5 kg de arroz com casca foi beneficia

da usando a máquina piloto D'Andrea. Os roletes de borracha foram ajustados a uma distância de 2 mm para a remoção da casca. Para se evitar o polimento do arroz na unidade brunidora, a distância entre a peneira e o rolo de pedra de carborundum foi aumentada de 1 cm. A casca, o farelo e o arroz integral foram coletados separadamente para se obter o rendimento do processo.

Outros 5 kg de arroz com casca foram beneficiados para se obter o arroz polido. Neste caso a distância entre os roletes de borracha permaneceu como no processo anterior. Entretanto, o espaço entre o rolo de pedra de carborundum e a peneira foi reajustado para a posição especificada para o brunimento do arroz. Da mesma forma a casca, o farelo e o arroz polido foram coletados separadamente para se obter o rendimento do processo.

Após o beneficiamento, os grãos que ainda apresentavam a casca foram retirados manualmente. O arroz beneficiado foi classificado em 3 classes de acordo com o tamanho dos grãos usando peneiras do aparelho de Trieur com a abertura de 3,5 e 4 mm. Desta forma, os grãos retidos na peneira de 4 mm ($> 3/4$ do grão) e na peneira de 3,5 mm ($1/2 - 3/4$ do grão) foram designados como classe nº 1 e nº 2 respectivamente. Os demais grãos foram designados na classe nº 3.

b) Extração dos lipídeos do arroz integral por solvente

Amostras de 500 g de arroz integral foram tratadas com 350 ml de Eter de Petróleo (B.E 35-60°C) para remoção dos lipídeos. O tempo de refluxo de cada amostra foi de 30, 60, 120, 180

e 300 minutos. Ao final de cada período, as amostras foram lavadas duas vezes com 400 ml de Eter de petróleo para remover os lipídeos remanescentes na superfície dos grãos. O arroz assim obtido foi então armazenado em condições ambiente.

c) Tratamento do arroz integral com irradiação gama

Duas amostras de 500 g cada de arroz integral em sacos plásticos foram expostas diretamente à irradiação gama emitida por uma bomba irradiadora de cobalto 60 à dosimetria de 1648 Krad/ano. O tempo de exposição foi de 5", 1' 49", 3' 38" e 36' 24" correspondendo às doses de 25, 50, 100, 500 e 1000 krad respectivamente. As amostras tratadas foram armazenadas em condições ambiente.

d) Tratamento do arroz integral com vapor

Amostras de 2 kg de arroz integral foram expostas diretamente ao vapor em autoclave (Dixie Canner Co.). Os tratamentos foram feitos à temperatura de 118°C, pressão de 1,94 kg/cm² e tempo de arraste de 1 minuto. As amostras foram submetidas a 0, 1, 5, 10, 15 e 20 minutos de exposição ao vapor. Após esse tratamento as amostras foram secas até aproximadamente 12% em estufa a 40°C por 3 horas. As amostras foram armazenadas em condições ambiente.

2 - Métodos analíticos

a) Teor de umidade

Foi determinado na estufa de laboratório com circulação forçada de ar a uma temperatura de 130°C por (nova, segundo AACC nº 44-15 (1).

b) Proteína

O nitrogênio total foi determinado de acordo com AACC nº 46-13 (1). O fator de N x 5,95 (67) foi usado para o cálculo da proteína do arroz.

c) Lipídeos

Foram determinados de acordo com o método de AACC nº 30-20 (1) usando o extrator Goldfish e éter de petróleo (P.E. 38-60°C) solvente.

d) Cinza

Foi determinada usando o método rápido do AACC nº 08-03 (1) por 2 horas a 600°C.

e) Amido

Foi determinado de acordo com o método nº 76-10 do AACC (1). A dextrose foi seca de acordo com os métodos AOAC 31.195 e 31.196 (6).

f) Fibra

Foi determinada segundo o método do AACC nº 32-15 (1).

g) Teor de Amilose

i. Estabelecimento da curva padrão

Uma curva padrão foi estabelecida segundo o procedimento simplificado de Juliano (70). Em 40 mg da amilose de batata (Sigma Chem. Co.) foi adicionado 1 ml de etanol 95% e hidróxido de sódio 100 (NaOH). A mistura foi aquecida por 10 minutos, resfriada e volume completado para 100 ml. Para erlenmeyers com 0,2, 0,4, 0,6,

0,8 e 1 ml de ácido acético 1N, respectivamente, foram transferi dos 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução de amilose. Em cada mistura foram, então adicionados 2 ml de Iodo (0,2 g Iodo e 2 g Iodato de Potássio em 100 ml de solução). O volume foi completado a 100 ml com água destilada. Após 20 minutos foi feita a leitura da absorbância a 620 nm para a construção da curva padrão.

ii. Análise da amostra

Para 100 mg da farinha de arroz (tamanho de partículas de 150 μ) foram adicionados 1 ml de Etanol 95% e a ml NaOH 1N, sendo aquecidos por 10 minutos em banho maria e o volume completado até 100 ml. Em 5 ml desta solução foram adicionados 1 ml de ácido acético 1N e 2 ml de solução de Iodo, e o volume foi completado a 100 ml com água destilada. Após 20 minutos foi feita a leitura da absorbância a 620 nm e a quantidade de amilose presente na amostra foi determinada pela curva padrão de amilose.

h) Aminoácidos

i. Determinação de triptofano

Foi determinado pelo método colorimétrico segundo Coucon (30) usando a solução de Cloreto Férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em ácido acético glacial e ácido sulfúrico (25,8 N).

ii. Outros aminoácidos

Outros aminoácidos foram analisados por cromatografia de troca iônica de acordo com Moore et al (103); usando o analisador de aminoácidos Beckman Model 120C. Uma quantidade de farinha (tamanho de partícula de 150 microns) equivalente a 15 mg de

proteína foi colocado em ampola de pirex junto com 10 ml de ácido clorídrico (HCl) 5N. As ampolas foram desaeçadas com a bomba de vácuo, fechadas com bico de bunsen e o conteúdo foi hidrolisado a 110°C por 22 horas. O hidrolisado foi resfriado e o volume completado a 25 ml com água destilada. Em seguida foi filtrado usando papel de filtro Whatman nº 12. Os filtrados foram evaporados no evaporador rotatório "Flash" à 55°C. Os cristais residuais foram dissolvidos duas vezes em 10 ml de água destilada e re-evaporados para eliminar todo ácido clorídrico. Aos cristais resultantes foram adicionados 10 ml de solução tampão de citrato de sódio (H 2,2) e finalmente filtrados. Uma alíquota do filtrado equivalente a 0,6 mg de proteína foi injetada no analisador.

i) Minerais

i. Cálcio

Foi determinado de acordo com o método do AACC nº 40-21 (1).

ii. Fósforo

Foi determinado de acordo com o método do AOAC nº 7103 (6).

iii. Ferro

Foi determinado de acordo com o método AACC nº 40-41 (1).

j) Vitaminas

i. Tiamina (vitamina B₁)

Foi determinado usando o método tiocromico do AACC nº 86-80 (1).

ii. Riboflavina (vitamina B₂)

Foi determinado segundo o método fluorométrico do AACC Nº 86-70 (1).

iii. Niacina (vitamina B₃)

Foi determinado pelo método calorimétrico de AACC nº 86-50 (1).

L) Ácidos graxos livres

O conteúdo de ácidos graxos livres foi determinado colorimetricamente usando o método modificado do AACC nº 02-04 (1). A 100 g de farinha do arroz foram adicionados 100 ml de benzeno. A mistura foi agitada a velocidade de 200 rpm no agitador rotatório por 5 minutos. Os extratos foram filtrados a 10 ml do filtrado foram agitados com 2 ml de solução de acetato de cobre (55g/litro). A seguir, a mistura foi deixada em repouso para a separação da camada de benzeno, que foi filtrada em papel de filtro Whatman nº 40. O filtrado foi então, usado para a leitura de absorbância à 640 nm no espectrofotometro Coleman.

m) Índice de Peróxido

Foi determinado usando 100g de farinha de acordo com método de Mehlenbacher (94).

n) Compostos carbonílicos

- i. Formação e extração dos compostos derivados do 2.4 - Dinitro fenil hidrazina (DNPH) da amostra do arroz.

Amostras de 400 g de arroz foram colocados em frascos

cos de vidro de aproximadamente 5 l. Um saco plástico contendo 500 ml de solução de 2,4-DNPH a 1%, preparado de acordo com Rooney et al (112) foi colocado dentro de cada frasco, sobre a amostra de arroz. Como a parte superior do saco foi mantida aberta foi possível que os compostos voláteis formados pela ação da lipase e lipoxigenase sobre os lipídeos presentes no arroz integral entrasse em contacto com a solução contida ao mesmo. Os frascos foram, então cuidadosamente fechados para evitar a saída dos compostos voláteis, e guardados em condições ambiente por 6 meses. Após este tempo, os frascos foram entornados para permitir que a solução de 2,4 DNPH cobrisse o arroz, seguido de agitações periódicas a cada 2 minutos em banho maria a 50°C por 30 minutos.

A parte sólida, depois de separar da parte líquida foi lavada com uma solução de 2,4 DNPH a quente para recuperação quantitativa dos 2,4 dinitrofenil hidrazonas formados. As hidrazonas foram então, extraídas com 250 ml de clorofórmio. A camada inferior de clorofórmio foi separada usando um funil de separação e tratado com 3 g de sulfato de sódio (Na_2SO_4) para eliminar água. Após a filtração, os extratos foram concentrados no evaporador rotatório "flash" a 55°C e quantitativamente, transferidos para balões volumétricos de 50 ml e completados com clorofórmio.

1.1. Formação de compostos carbonílicos puros derivados do 2,4-DNPH

Os compostos carbonílicos puros derivados do 2,4-DNPH foram preparados de acordo com Shriner et al (120). Foram usados nesta preparação: Etanol, 2-propanona, 2-pentanona, 2-heptano

na, 4-heptanona, 2-octanona, 4 metil-pentanona e 2-nonanona. A cada 1 ml dos compostos carbonílicos em estudo foram adicionados 20 ml de etanol a 95% e 5 ml de 2,4-DNPH a 1% e deixado em repouso a temperatura ambiente para cristalização. As hidrazonas foram recristalizadas em 30 ml etanol 95% a quente e deixadas a temperatura ambiente para cristalização. A pureza dos cristais foi determinada através do ponto de fusão de cada hidrazona, usando-se o aparelho de Kofler.

O) Análises por cromatografia gasosa

i. Especificações da coluna

A coluna usada nas análises foi de aço inoxidável, de 300 cm de comprimento e 3,1 mm de diâmetro externo. O suporte foi chromosorb W (Mesh 60/80) tendo como fase líquida, carbowax 20 M a 20% segundo instruções de McNair e Bonelli (93). A coluna devidamente preparada foi condicionada por 24 horas em um fluxo de nitrogênio na velocidade de 33 ml/min. a uma temperatura de 200°C.

ii. Especificações analíticas

A análise cromatografica foi conduzida no cromatógrafo a gás Perkin-Elmer equipado com detector de Ionização de chama, sob as seguintes condições:

Pressão do ar	3 kg/cm ²
Pressão de hidrogênio	3,5 kg/cm ²
Fluxo do nitrogênio	33 ml/min.
Temperatura de entrada	100°C
Temperatura da coluna	80°C

Velocidade do papel de gráfico 10 mm/min.

iii) Análise dos compostos carbonílicos puros
e seus derivados de 2,4-DNPH

Os compostos carbonílicos puros foram analisados, injetando-se diretamente 0,1 ml de cada composto na coluna. Iguais quantidades dos compostos puros foram colocados em tubos de ensaio, com tampas rosqueadas e imersos em gelo para evitar evaporação dos compostos antes das análises. O cromatograma padrão foi obtido, injetando-se 0,7 ml da mistura na coluna. Para análises dos derivados de DNPH dos compostos carbonílicos puros foi usada a técnica de "flash exchange" de Stephens e Teszler (123), modificada por El-Dash (39), testando-se nesta técnica 2-pentanona e 2-hexanonas.

Em um vidro de relógio foram misturadas, cuidadosamente 22,5 mg de hidrazona com 5 ml de clorofórmio e 32,5 mg de celite. A mistura foi seca através de luz infra-vermelha por 5 minutos, para eliminar o clorofórmio. Adicionou-se 45 mg do ácido alfa-ceto glutânico à mistura seca, misturando-se cuidadosamente. Colocou-se 20 mg da mistura em um tubo capilar de 75 mm de comprimento por 1,5 mm de diâmetro, seguindo-se de uma curvatura deste tubo capilar correspondente a 120°C, a 25 mm do topo usando-se cuidadosamente a chama de um bico de Bunsen. Cada tubo foi insertado no "Septrin" do cromatôgrafo. Para liberar os compostos carbonílicos de seus derivados, a parte inferior dos tubos capilares foram imersas em um banho de óleo mineral por 30 seg. a 250°C.

iv. Análises dos derivados de 2,4-DNPH das amostras de arroz.

Uma quantidade de 5 ml de derivados do 2,4-DNPH em clorofórmio foram adicionados gota a gota em 50 mg de celite em um vidro de relógio. Após a secagem da amostra por 5 min. em luz in fra-vermelho, adicionou-se ácido alfa-ceto-glutanico em quantidade igual ao dobro dos derivados misturados com celite. Foi então feita a mistura para boa homogenização. A semelhança do que foi feito com os compostos puros, 20 mg da mistura foram colocadas no tubo capilar e analisadas como anteriormente, usando-se a técnica modificada por El-Dash (39). Os compostos derivados da DNPH foram quantitativamente determinados por comparação entre seus tempos de retensão e aqueles dos padrões.

P) Propriedades físicas do arroz

1. Características amilográficas

As características amilográficas do arroz foram determinadas através do viscoamilógrafo Brabender equipado com uma "sensitivity cartage" de 700 c mg. As amostras de arroz foram moidas no sistema de quebra do moinho Brabender Quadromat Senior, obtendo-se uma farinha que passou em uma peneira 10 xx (150 microns).

Inicialmente, foram usadas 45, 54 e 67,5 g de farinha de arroz na base de 14% de umidade em 450 ml de água destilada. Esta suspensão foi colocada no copo do amilógrafo, e a temperatura inicial foi ajustada para 25°C e gradativamente foi aumentando até 95°C a uma velocidade de 1,5°C/minuto. A pasta de amido foi manti

da nesta temperatura por 20 minutos, seguindo-se de resfriamento a uma velocidade final de 50°C. As demais análises foram feitas usando-se 54 g de amostra na base de 14% de umidade.

ii. Tempo de cozimento

As amostras de arroz foram cozidas de acordo com o método modificado de Myklestad et al (105) e El-Dash (38). Adicionou-se 16 g de arroz a 320 ml de água em ebulição na qual foi adicionada 9 ml de óleo de milho e 1,6 g de sal comum. O tempo de cozimento foi considerado desde a adição até a completa gelatinização do amido presente no arroz. A completa gelatinização do amido é observada, pressionando os grãos de arroz entre duas marcas de vidro. A não apresentação de pontos brancos no material prensado indica a completa gelatinização do amido.

iii. Absorção de água

O arroz cozido foi colocado durante 3 minutos sobre um papel de filtro a fim de se remover toda a água da superfície dos grãos. Em seguida foi feita a pesagem rápida e secagem dos grãos em uma estufa a pressão atmosférica a 140°C por 16 horas (38). No fim deste período as amostras foram novamente pesadas e a diferença de peso foi usada para cálculo da água absorvida, de acordo com a seguinte fórmula:

$$W_a = \left(\frac{W_c - W_f}{W_f} \right) 100$$

onde:

W_a = percentagem de absorção

W_c = peso do arroz cozido

W_f = peso do arroz cozido após secagem

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fato que o arroz integral é nutricionalmente superior que o arroz polido é bastante conhecido (38, 44, 56). Entre tanto devido a sua composição, o arroz integral deteriora-se mais facilmente durante a estocagem, tornando-se indesejável ao consumo humano (82).

A - CARACTERÍSTICAS DO ARROZ INTEGRAL E DO ARROZ POLIDO

O arroz integral durante processamento é submetido a menos etapas que o arroz polido, o que acarreta diferença nas propriedades de ambos os produtos. Foram avaliadas as diferenças no rendimento total do beneficiamento e nas propriedades físicas e químicas entre o arroz integral e polido.

1 - Rendimento total

Os resultados do rendimento do arroz integral e polido estão apresentados no quadro 1. O rendimento para o arroz polido, embora menor que o do arroz integral, mostra-se dentro da faixa comercial (37, 101). O maior rendimento do arroz integral foi devido a não remoção do farelo deste arroz. Arroz integral teve uma percentagem menor que arroz polido de grãos quebrados. Este resultado pode ser atribuído ao atrito mecânico aplicado para remover o farelo durante o polimento. Estes resultados estão de acordo com os de Autrey e Houston (8, 57).

Com esses resultados podemos concluir que o arroz integral apresentou o rendimento maior que o arroz polido e também

QUADRO 1

Rendimento do arroz integral e polido

Componente	Arroz integral (%)	Arroz polido (%)
Casca	19,02	19,00
Grãos inteiros	74,34	54,74
Arroz de segunda classe	1,76	7,26
Arroz de terceira classe	1,08	3,96
Arroz com casca	0,06	0,00
Farelo	0,72	12,00
Perda	3,00	2,90
Rendimento total 1)	77,20	66,01

1) Rendimento total = grãos inteiros + arroz de segunda classe + arroz de terceira classe.

menor percentagem de grãos quebrados. Além disso o processo do arroz integral requer menos equipamento que o do arroz polido.

2 - Propriedades químicas

a) Composição química

A composição química do arroz polido e integral é apresentado no quadro 2. Praticamente verifica-se que todos os componentes apresentaram-se em maior percentagem no arroz integral do que no polido. Uma vez que o beneficiamento do arroz integral apresentou um rendimento de 77,2% e um teor bruto de 8,72% de proteína, este tipo de arroz apresentou maior teor de proteína por unidade de arroz processado (43,2%) do que o arroz polido que apresentou um rendimento total de 66,01% e um teor de proteína bruta igual a 7,12%.

O teor de cinzas que foi uma indicação do teor de minerais foi 153,2% maior que no arroz polido. Além disso o arroz integral foi caracterizado por um teor elevado de fibra bruta. Tam**ã** bém o teor de gordura do arroz integral foi 172,5% superior ao do arroz polido. O amido, que se constitui no principal componente do arroz se apresentou maior no arroz polido, entretanto, calculando-se na base de rendimento de processamento, o arroz integral conterã um maior teor desta constituinte do que o arroz polido.

b) Conteúdo de vitaminas e minerais

Como pode ser observado no quadro 3, a quantidade de vitaminas do complexo B (tiamina, riboflavina e niacina) estão presentes em pequenas quantidades. Seus níveis, entretanto, foram

QUADRO 2

Composição química do arroz integral e polido

Componente	Arroz integral (%)	Arroz polido (%)	Diferença (%) 1)	Diferença baseada no rendimento tal (%) 2)
Umidade	13,92	13,64	+ 2,1	+ 19,4
Proteína	8,72	7,12	+ 22,5	+ 43,2
Cinza	1,04	0,41	+ 153,7	+ 195,9
Fibra bruta	0,78	0,36	+ 116,7	+ 152,9
Gordura	1,88	0,69	+ 172,5	+ 218,9
Amido	73,13	77,53	- 5,7	+ 10,3
Outros carboidratos	0,53	0,25	+ 112,0	+ 147,9

$$1) \% \text{ diferença} = \frac{\text{Arroz integral} - \text{Arroz polido}}{\text{Arroz polido}} \times 100$$

$$2) \% \text{ diferença baseada no rendimento} = 100 \left(\frac{\text{teor no arroz integral} \times 0,772 - \text{teor no polido} \times 0,66}{\text{Teor no polido} \times 0,66} \right)$$

maiores no arroz integral do que no arroz polido. O arroz integral apresentou 384,9% tiamina, 133,9% mais riboflavina, 191,4% mais niacina do que o arroz polido. Isto mostra mais uma vez os efeitos prejudiciais do polimento convencional, sobre elementos nutricionais do arroz.

Como as vitaminas, os minerais se constituem em pequena fração do arroz (quadro 3). Cálcio, fósforo e ferro foram mais elevados no arroz integral do que no polido sendo respectivamente, 81,7%, 103,3% e 182,6%.

c) Conteúdo de aminoácidos

O arroz integral apresentou um maior nível de aminoácidos do que o arroz polido, como mostra o quadro 4. Na base de 16,8 g de Nitrogênio, o triptofano apresentou a menor diferença, sendo de apenas 1,3%. Outros aminoácidos apresentaram aumentos da ordem de 21% a 25%. Entretanto o aumento do teor dos aminoácidos foi mais pronunciado, quando baseados no rendimento total. Os aminoácidos indispensáveis aumentaram 44% para o triptofano a 78% para a lisina como também apresentado na figura 1. Os dispensáveis, apresentaram aumentos que são observados na figura 2.

3 - Propriedades físicas

a) Características amilográficas do arroz integral e polido

Os amilogramas do arroz integral e polido foram obtididos no visco-amilógrafo a uma concentração de 12% e os resultados estão apresentados na figura 3. Como mostrado no quadro 5, o arroz

QUADRO 3

Conteúdo de vitaminas e minerais do arroz integral e polido

Componente	Arroz integral (mg/100g)	Arroz polido (mg/100g)	Diferença (%)	Diferença baseada no rendimento to- tal (%)
Tiamina	0,307	0,080	+ 283,8	+ 384,9
Riboflavina	0,064	0,032	+ 100,0	+ 133,9
Niacina	4,860	1,940	+ 150,5	+ 191,4
Cálcio	36,500	23,500	+ 55,3	+ 81,7
Fósforo	365,000	210,000	+ 73,8	+ 103,3
Ferro	1,450	0,600	+ 141,7	+ 182,6

Conteúdo de aminoácidos em arroz integral e polido

Aminoácidos (aa)	Arroz integral (g/16,8g N)	Arroz polido (g/16,8g N)	Diferença (%) 1)	Arroz integral (g/100g de arroz)	Arroz polido (g/100g de arroz)	Diferença (%) 2)
Indispensáveis						
Lisina	2,63	2,10	+ 25,2	0,176	0,099	+ 77,8
Treonina	4,13	2,39	+ 21,8	0,278	0,159	+ 74,8
Valina	3,77	3,09	+ 22,0	0,254	0,145	+ 75,2
Metionina	1,79	1,47	+ 21,8	0,120	0,069	+ 73,9
Isoleucina	2,36	1,94	+ 21,6	0,159	0,091	+ 74,7
Fenilalanina	4,17	3,42	+ 21,9	0,281	0,292	+ 74,7
Leucina	7,58	6,22	+ 21,9	0,510	0,161	+ 75,5
Triptofano	1,61	1,59	+ 1,3	0,108	0,075	+ 44,0
Dispensáveis						
Histidina	1,67	1,37	+ 21,9	0,113	0,065	+ 73,8
Arginina	6,26	5,13	+ 22,2	0,422	0,241	+ 75,1
Ácido aspártico	8,32	6,82	+ 22,0	0,560	0,321	+ 74,5
Serina	4,81	3,94	+ 22,0	0,323	0,185	+ 74,6
Ácido glutâmico	18,50	15,17	+ 22,0	1,245	0,713	+ 74,6
Prolina	3,75	3,08	+ 21,8	0,252	0,145	+ 77,8
Alanina	5,84	4,79	+ 21,9	0,393	0,225	+ 74,7
Cistina (1/2)	1,05	0,86	+ 21,1	0,071	0,040	+ 77,5
Tirosina	4,45	3,65	+ 21,9	0,300	0,172	+ 74,4
Glicina	4,38	3,59	+ 22,0	0,295	0,169	+ 74,6
Amônia	2,25	1,85	+ 21,6	0,151	0,087	+ 73,6

1) Diferença na base seca (%) = 100 $\left(\frac{\text{Teor no arroz integral} - \text{Teor no arroz polido}}{\text{Teor no arroz polido}} \right)$

2) Diferença baseado no rendimento de 100g de arroz com casca.

Cálculo: g aa / 16,8g N x Teor de proteína x rendimento

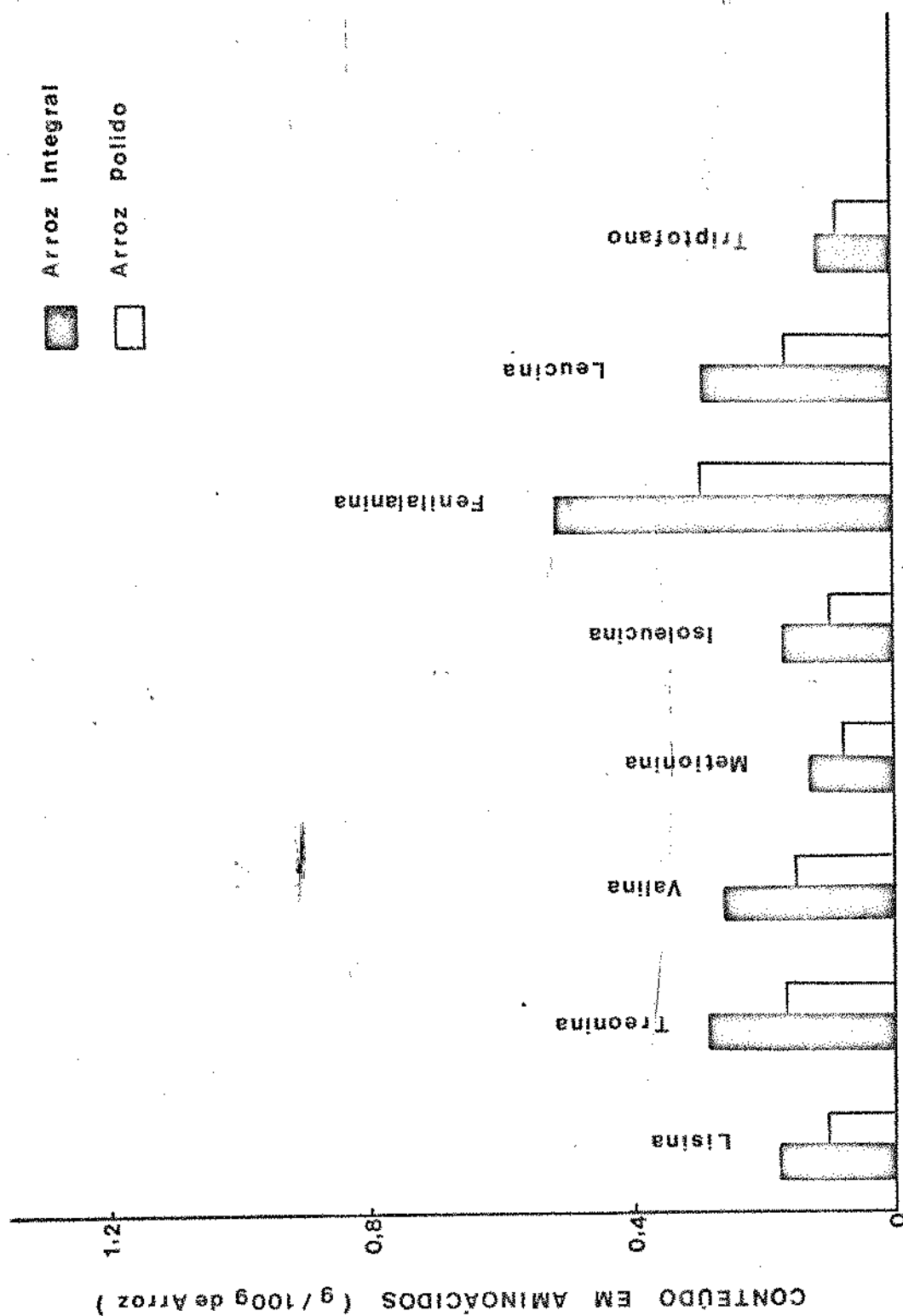


FIGURA 1. Conteúdo em aminoácidos essenciais do arroz integral comparado com arroz polido (baseado no rendimento de 100 g do arroz com casca).

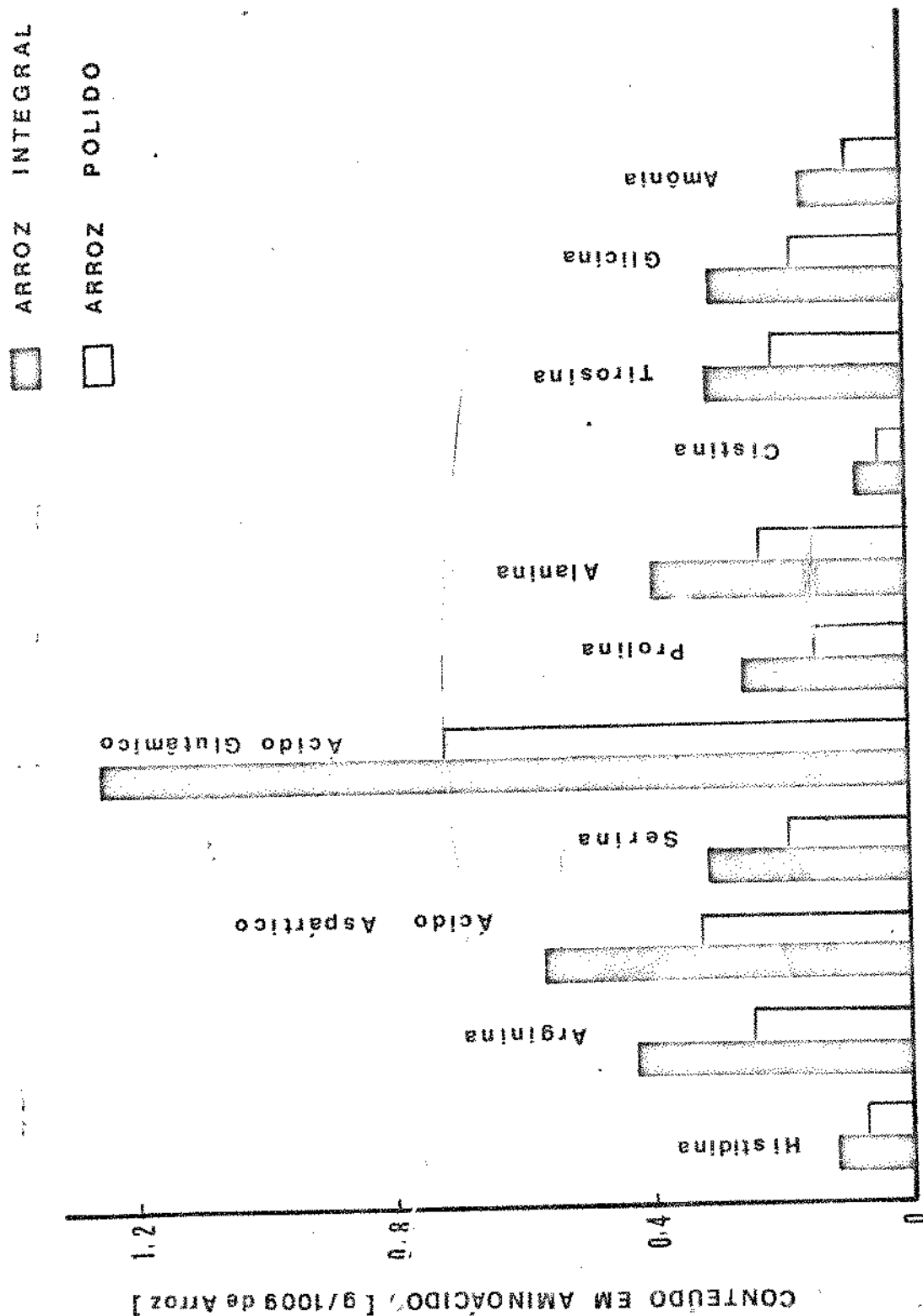


FIGURA 2. Conteúdo em aminoácidos dispensáveis do arroz integral comparado com arroz polido (baseado no rendimento de 100 g do arroz com casca).

QUADRO 5

Características amilográficas do arroz integral e arroz polido

Características	Arroz integral	Arroz polido
Temperatura inicial de gelatinização (°C)	68,5	67,0
Temperatura de viscosidade máxima (°C)	92,5	91,0
Tempo de gelatinização (min)	16,0	16,0
Viscosidade máxima (U.A.)	710,0	800,0
Viscosidade após 20 min. a 95°C	290,0	360,0
Viscosidade final a 50°C (U.A.)	700,0	630,0

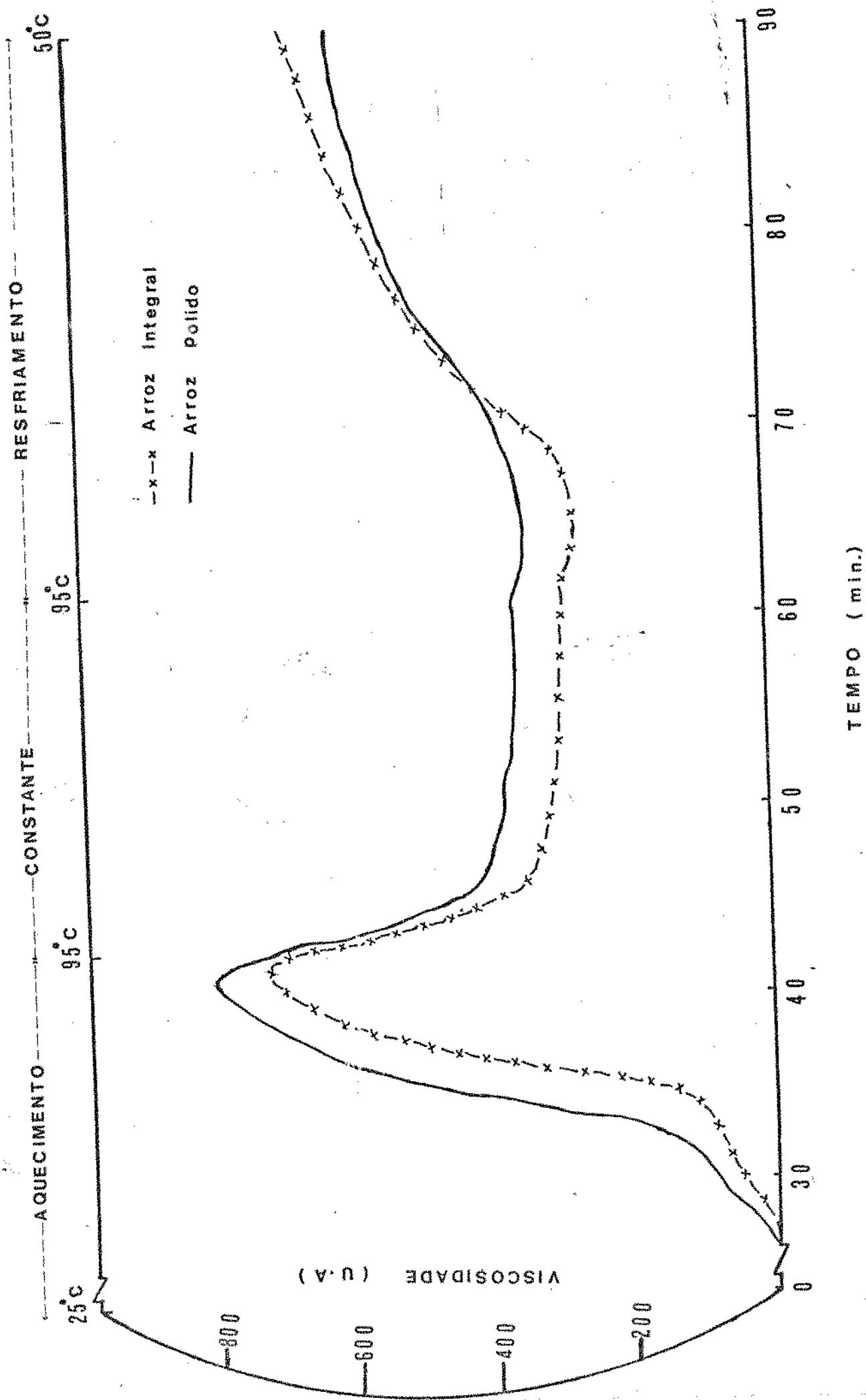


FIGURA 3. Amilogramas de arroz integral e arroz polido.

integral apresentou a temperatura inicial de gelatinização de 68,5°C enquanto a do arroz polido foi de 67°C. A partir deste ponto, houve um aumento perceptível na viscosidade atingindo um valor máximo de 710 U.A. para o arroz integral e 800 U.A. para o polido, às temperaturas de 92,5°C e 91,0°C, respectivamente.

O aumento na viscosidade é atribuída à contínua colisão das moléculas de água na superfície dos grãos de amido, facilitando sua penetração na compacta estrutura de amilose-amilopectina formada por fontes de hidrogênio. Os grânulos se incham irreversivelmente e perdem suas características de birrefringência e cristalinidade, uma condição conhecida como gelatinização. Esta gelatinização teve a mesma duração, tanto para o arroz polido quanto para o arroz integral e foi equivalente a 16 minutos. Mantendo-se a temperatura a 95°C por 20 minutos, a viscosidade caiu para 290 U.A. e 360 U.A. para o arroz integral e polido respectivamente. Isto foi devido a quebra dos grânulos inchados (45).

No ciclo de resfriamento até a temperatura de 50°C observou-se um aumento gradual na viscosidade. Isto tem sido chamado de retrogradação do amido, que é uma tendência das pastas de amido (93) causado por uma perda de energia do sistema. Isto favorece a reassociação das frações livres da amilose através de pontes de hidrogênio. O arroz integral teve maior tendência a retrogradação (de 290 U.A. a 700 U.A.) do que o polido (de 360 U.A. a 630 U.A.). Esta diferença pode ser devida a presença de alto teor de lipídeos que tende a aumentar a viscosidade (101).

b) Teste de cozimento

Os resultados de cozimento tanto do arroz polido quanto do integral estão apresentados no quadro 6. O arroz integral requereu aproximadamente duas vezes mais tempo que o arroz polido. Esta diferença foi atribuída a presença de camadas de farelo no arroz integral as quais tendem a impedir a penetração de água no interior do grão provocando a demora da completa gelatinização do amido. Ao contrário do arroz polido, o integral foi caracterizado como solto, apresentando uma forma curva, mais longo e fino. Ambas as amostras absorveram grandes quantidades de água durante o cozimento em uma quantidade igual a duas vezes o peso original da amostra. O arroz polido absorveu um pouco mais de água (10%) que o arroz integral, que pode ser atribuído a diferença no conteúdo de farelo. Entretanto, tanto o arroz polido, como o integral apresentaram-se "soltos" que é uma característica do arroz cozido desejada pela maioria dos consumidores.

4 - Estabilidade do arroz integral e o polido durante o armazenamento

A fração dos lipídeos insaturados localizados em maior quantidade no farelo e germe (52, 69, 87) juntamente com lipase, são parcialmente responsáveis pela rancidez que desenvolve no arroz durante o armazenamento (4, 46, 82). Tal deterioração é manifestada através do aumento de ácidos graxos livres e peróxidos (140).

QUADRO 6

Teste de cozimento do arroz integral e polido

Característica	Arroz integral	Arroz polido	Diferença (%)
Tempo de cozimento (min.)	39,0	21,0	+ 85,7
Absorção de água (%)	202,7	225,3	- 10,0

a) Desenvolvimento de ácidos graxos livres (AGL)

O polimento tem sido recomendado como um meio efetivo de evitar a deterioração do arroz (82, 110). Isto pode ser observado pelos resultados do quadro 7, onde é mostrado ter sido acumulado menos que 18,5 mg de KOH por 100 g de ácidos graxos livres durante as primeiras oito semanas. Mesmo após 28 semanas de armazenamento a quantidade de ácidos graxos livres foi somente 22,5 mg KOH/100 g, um valor bem abaixo do limite aceitável que é de 25 mg/100 g para arroz de boa qualidade (10, 11). O arroz integral com seus farelos e germe intactos mostrou deterioração na sua qualidade, durante o armazenamento.

A quantidade de ácidos graxos livres mostrado na figura 4, também aumentou com o tempo de estocagem, de um baixo valor inicial de 19,5 mg KOH/100 g para um valor final elevado de 71,5 mg KOH/100 g de ácidos graxos livres, após 28 semanas. Após a primeira semana o valor da acidez do arroz integral já tinha alcançado do arroz polido na 28^a semana. Isto indicou que o arroz integral foi muito menos estável que o arroz polido.

Tais aumentos de ácidos graxos livres têm sido uma indicativa de hidrólise autocatalítica dos lipídeos (39, 73) e podem ser expressos na seguinte equação geral.

$$\frac{d \text{ AGL}}{dt} = K (\text{AGL}) (100 - \text{AGL}) \quad (i)$$

onde:

t = tempo de hidrólise ou tempo de estocagem

QUADRO 7

Desenvolvimento de ácidos graxos livres (AGL) e peróxidos durante estocagem do arroz integral e polido.

Tempo de Estocagem (semanas)	Arroz Integral		Arroz Polido	
	AGL (mg KOH/100g)	Índice de Peróxido (m.Eq./1000g)	AGL (mg KOH/1000g)	Índice de Peróxido (m.Eq./1000g)
0	19,5	0,0	menos que 18,5	0,0
1	22,0	0,0	"	0,0
2	35,0	0,0	"	0,0
3	38,5	0,0	"	0,0
4	36,5	0,0	"	0,0
8	43,0	0,0	"	0,0
12	51,0	15,5	18,5	0,0
16	60,5	24,0	21,5	0,0
20	61,5	30,7	22,0	0,0
24	71,0	28,6	22,0	0,0
28	71,5	28,0	22,5	0,0

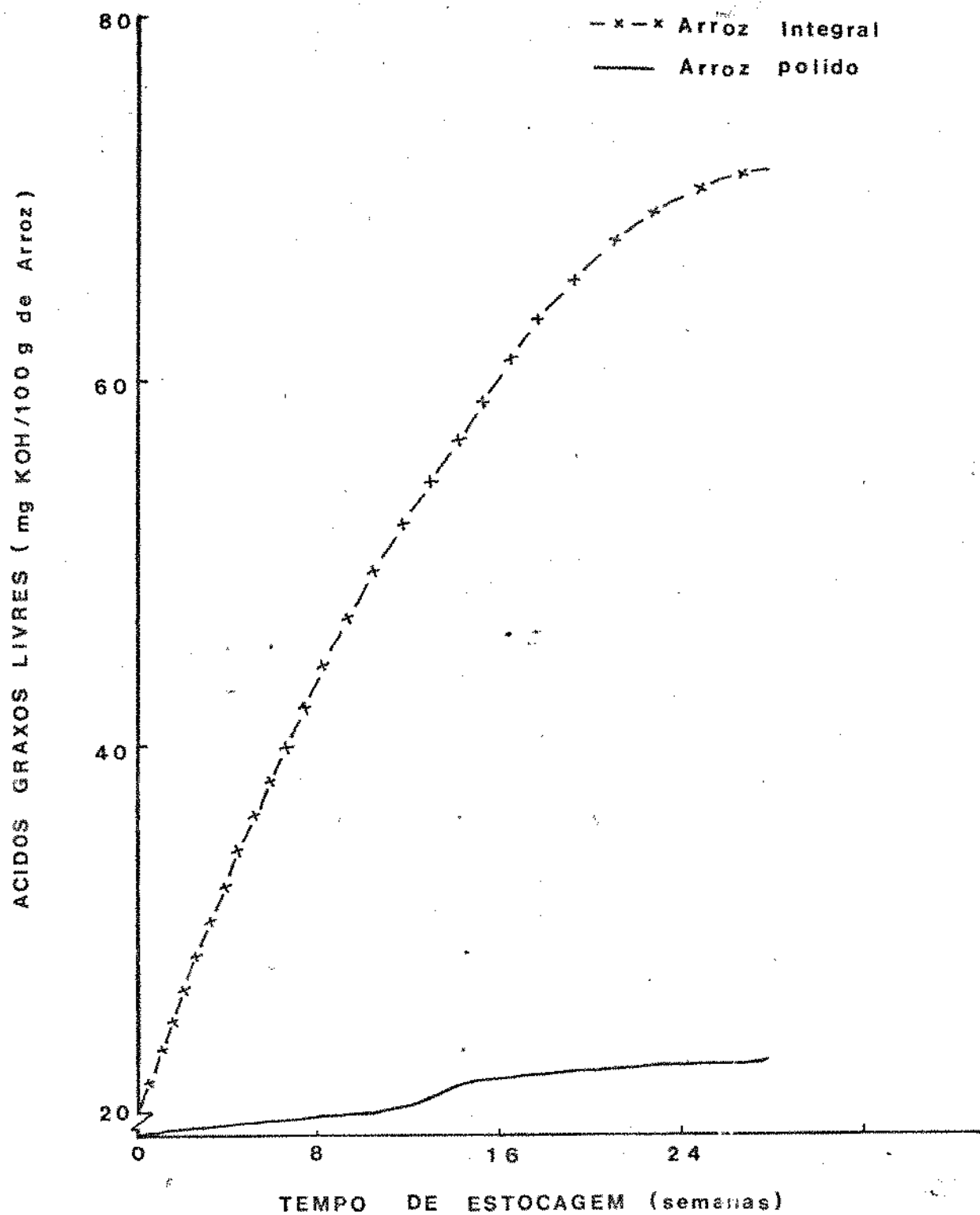


FIGURA 4. Desenvolvimento dos ácidos graxos livres no arroz polido durante estocagem.

AGL = percentagem de AGL produzidos

(100-AGL) = parte não hidrolisada dos glicerídeos

k = constante da velocidade da hidrólise

A integração desta equação, assim como sua conversão para logaritmo decimal pode ser expressa da seguinte forma:

$$\text{Log (AGL/100-AGL)} = 100 kt/2,3 + \text{Log (AGL}_0\text{/100-AGL}_0\text{)} \quad (\text{ii})$$

onde:

AGL₀ = percentagem de AGL original

Plotando Log (AGL/100-AGL) contra tempo de estocagem, obtêm-se uma linha reta cuja inclinação é igual a 100 k/2,3. Quando os valores da acidez foram usados na mesma equação (figura 5) obteve-se, igualmente linhas retas como pode-se observar os valores de cada constante. Pode-se notar que o arroz polido que o arroz polido que possui baixa quantidade de lipídeos, teve a produção de AGL numa velocidade bem menor do que a do arroz integral que apresentou um maior nível de lipídeos.

b) Desenvolvimento de peróxidos

Na presença de elementos tais como oxigênio, ions metálicos (Cu⁺⁺, Co⁺⁺, Mn⁺⁺, Fe⁺⁺ e Ni⁺⁺), lipoxigenase, e elevação de temperatura, os ácidos graxos insaturados livres (AGL) são sensíveis à deterioração oxidativa. Uma deterioração semelhante ocorre com os glicerídeos ainda intactos com ligações insaturadas (51, 86, 137). Comumente os hidroperóxidos são produtos intermediários das reações, mas devido à sua instabilidade, eles se decompõem, pro

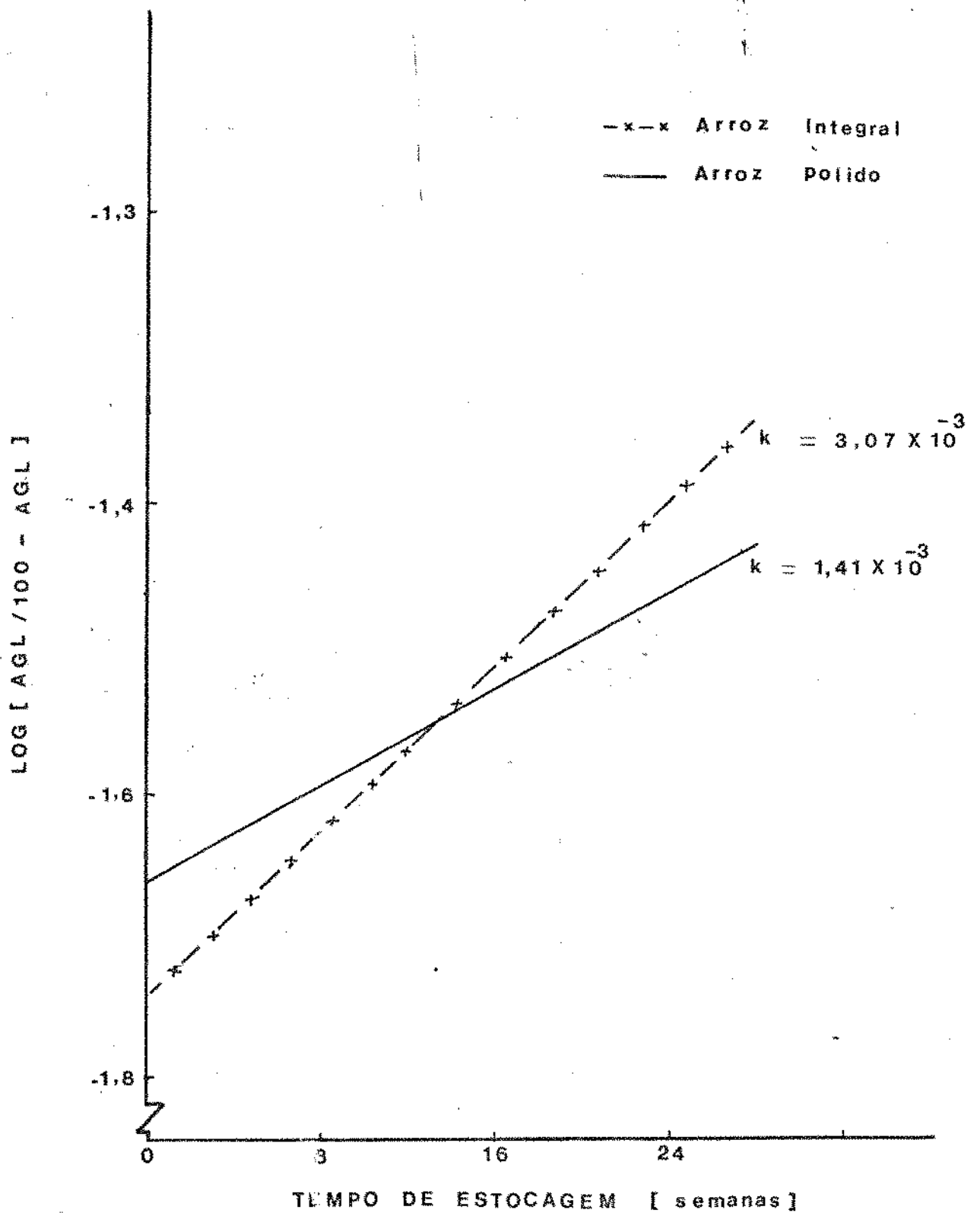


FIGURA 5. Velocidade de desenvolvimento de ácidos graxos livres (AGL) durante estocagem do arroz integral e arroz polido.

duzindo compostos carbonílicos voláteis (86). A quantidade de peróxidos acumulados em arroz polido e integral são apresentados no quadro 7. Durante o tempo de estocagem, o arroz polido não apresentou níveis perceptíveis de peróxidos, ao contrário do arroz integral, que já apresentava 15,5 m.Eq/1000 g com 12 semanas. Após 20 semanas este arroz apresentou um valor máximo de 30,7 m.Eq/1000 g, seguindo uma queda gradual para 28,0 m.Eq/1000 g ao fim de 28 semanas, conforme está indicado na figura 6. Esta queda dos hidroperóxidos se deve à evaporação de compostos carbonílicos voláteis formados durante a reação (39, 53). À semelhança dos ácidos graxos, os índices de peróxidos refletem o grau de perecibilidade do arroz integral.

5 - Contribuição do arroz integral e do polido no requerimento de nutrientes

Pelas características de sua composição descritas anteriormente, o arroz é basicamente um alimento amiláceo, se prestado como fornecedor do requerimento calórico. Apesar dos nutrientes não calóricos estarem presentes em baixas quantidades, muitos consumidores dependem em parte do arroz como fonte desses nutrientes. Considerando o requerimento diário de nutrientes não calóricos de um homem normal de 25 anos (108) conforme quadro 8, o arroz integral fornece uma maior quantidade e melhor qualidade destes nutrientes do que o arroz polido.

Em termos de vitaminas, o arroz integral contém duas vezes mais niacina do que o polido e com isto fornece até 27% do

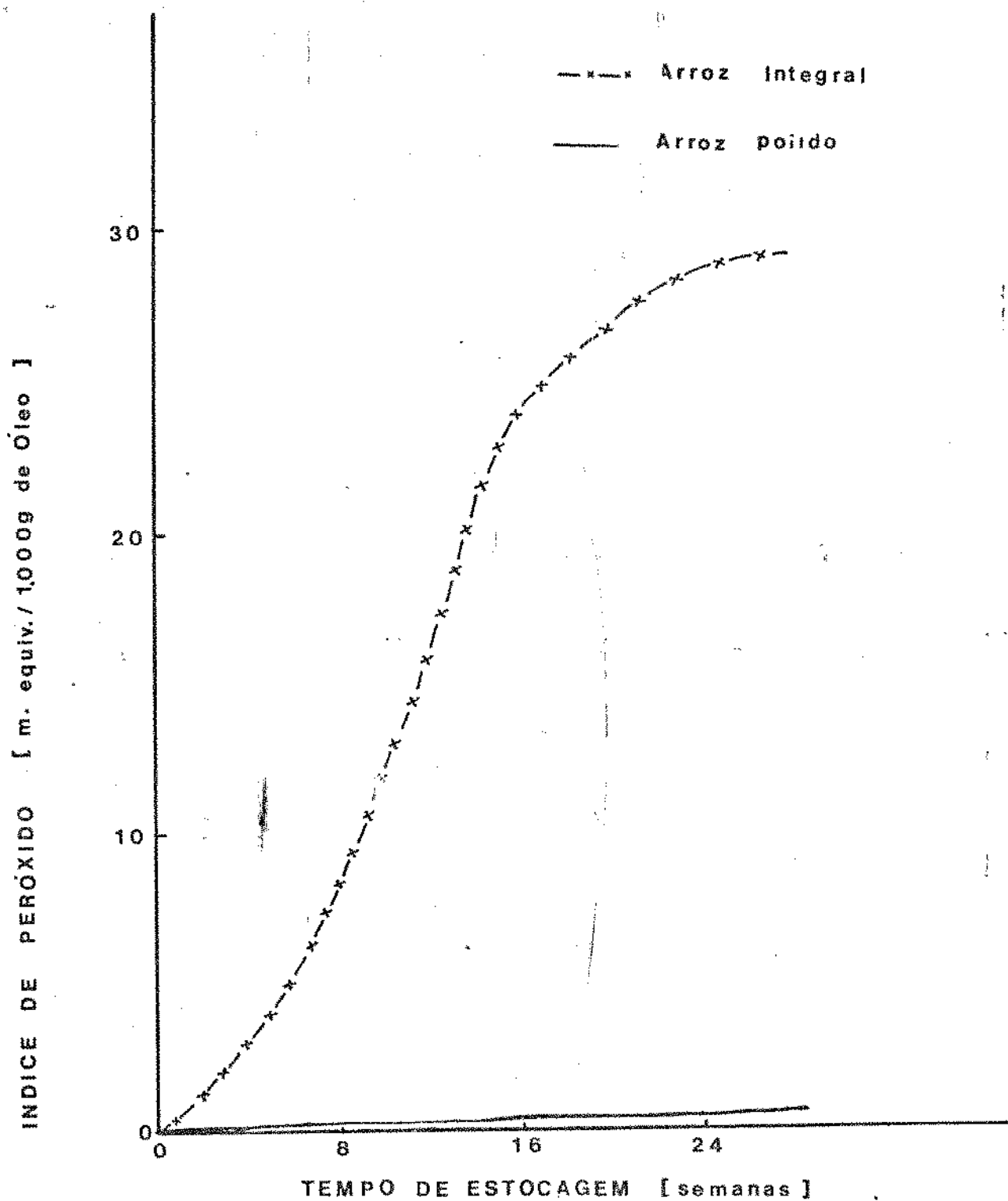


FIGURA 6. Desenvolvimento de peróxidos durante estocagem do arroz integral e arroz polido.

QUADRO 8

Contribuição do arroz integral e polido ao requerimento diário de nutrientes não calóricos

Componente	Requerimento diário (RD) 1)	Arroz Integral		Arroz Polido	
		Composição 2)	Suplimento de RD (%)	Composição 2)	Suplimento de RD (%)
Niacina (mg)	18,0	4,860	27,00	1,940	10,78
Tiamina (mg)	1,4	0,307	21,93	0,080	5,71
Riboflavina (mg)	1,7	0,064	3,76	0,032	1,88
Fósforo	800,0	365,000	45,63	210,000	26,25
Ferro	12,0	1,450	12,08	0,600	5,00
Cálcio	800,0	36,000	4,50	23,5000	2,94
Proteína	65,0	8,720	13,42	7,120	10,95

1) Referência 106

2) Calculado na base de 100g de arroz

requerimento diário, enquanto que o arroz polido fornece somente 10,78%. Tiamina é suprido pelo arroz integral até quase 4 vezes seu nível no polido. Quanto à riboflavina, o arroz integral supre 3,8% quando comparado a 1,9% do polido.

A situação dos minerais não é diferente o arroz integral supre 45% das necessidades diárias de fósforo, 12% de ferro e 4,5% de cálcio, enquanto que o polido fornece 26,3%, 5,0% e 3,0% respectivamente. O consumo do arroz integral aumenta o suprimento de proteína bruta de 10,95% a 13,4% do requerimento diário. Como indicado no quadro 9. A composição de quase todos aminoácidos indispensáveis do arroz integral é muito mais próxima do padrão da FOOD and Agriculture Organization (FAO) e Organização Mundial de Saúde (OMS) (136), do que a do arroz polido.

B - MÉTODOS PARA MELHORAR A ESTABILIDADE DO ARROZ INTEGRAL

Como foi observado anteriormente, existe um compromisso entre a estabilidade e valor nutricional do arroz integral e do polido. Devido a este fato, foi investigado alguns métodos para estabilizar o arroz integral durante o armazenamento.

1 - Extração por solvente

O desenvolvimento da rancidez em arroz é basicamente uma função da presença de lipídeos insaturados e enzimas lipolíticas (82). A remoção de um destes componentes pode evitar este tipo de deterioração. Os lipídeos do arroz são relativamente apolares, sendo portanto solúveis em solventes apolares como eter de petró

QUADRO 9

Comparação da composição do arroz integral e polido em aminoácidos indispensáveis e o padrão de Food and Agriculture (FAO) e Organização Mundial de Saúde (OMS)

Aminoácidos	Padrão de FAO/OMS (g/16,89 N) 1)	Suplimento pelo arroz integral (%)	Suplimento pelo arroz polido, (%)
Lisina	5,71	46,1	36,6
Treonina	4,20	98,3	80,7
Valina	5,21	76,4	50,3
Metionina + Cistina	3,70	76,8	67,0
Isoleucina	4,20	56,2	46,2
Leucina	7,39	97,4	84,2
Fenilalanina	6,38	135,1	110,8
Triptofano	1,01	159,4	100,6

1) Referência 136

leo. Este solvente foi usado para a extração dos lipídeos.

a) Efeito do tempo de extração

Os resultados da eficiência de extração, em diferentes tempos são mostrados no quadro 10. Foi notado um aumento progressivo na quantidade dos lipídeos extraídos em relação ao tempo de refluxo. Entretanto, um aumento no tempo de extração além de 300 minutos, mostrou uma tendência do farelo em se quebrar. Isto poderia provocar uma queda substancial de nutrientes durante as operações subsequentes.

b) Efeito no desenvolvimento de ácidos graxos livres (AGL)

Os resultados do desenvolvimento dos AGL durante o período de 28 semanas estão apresentados no quadro 11. Em todas as amostras ocorreu um aumento progressivo no teor AGL. Com aumento do tempo de estocagem o arroz integral e amostras extraídas por 20 minutos apresentaram valores mais altos em uma faixa de 18,5 a 75,0 mg KOH/100 g de C a 28 semanas respectivamente. Como apresentado na figura 7 o aumento no tempo de extração teve ligeira influência no teor final da acidez. Entretanto, em um tempo superior a 300 minutos, ocorreu uma queda no valor da acidez final, para 67,5 mg KOH/100 g comparada com os outros tratamentos. O desenvolvimento de AGL durante o tempo de armazenamento foi logarítmico como mostrado na figura 8. A taxa de hidrólise não foi influenciada pelo tempo de extração de lipídeos, como se pode observar através dos valores das constantes no quadro 12.

QUADRO 10

Extração de lipídeos de arroz integral por solvente (1)

Tempo de extração (min.)	Percentagem de lipí- deos extraídos (%)	Conteúdo de lipídeos residuais (%)
30	0,50	2,17
60	0,83	2,16
120	2,84	2,12
180	5,22	2,07
300	11,50	1,93

1) Baseado no conteúdo de lipídeos de 2,18% na base seca.

QUADRO 11

Desenvolvimento dos ácidos graxos livres (AGL) no arroz integral trata-
do com solvente

Tempo de Estocagem (semanas)	Tempo de Extração em Minutos					
	0	30	60	120	180	300
AGL (mg KOH/100g)						
0	19,5	18,5	19,5	19,5	19,0	18,5
1	22,0	21,5	21,0	21,0	21,0	21,0
2	35,0	34,0	34,0	33,5	33,0	33,0
3	38,5	38,5	37,0	37,0	37,5	36,0
4	36,5	36,0	36,0	35,5	34,5	36,0
8	43,0	41,5	41,5	41,5	34,5	34,5
12	51,0	52,5	50,0	49,0	48,5	47,0
16	60,5	60,0	60,0	55,5	50,5	54,0
20	62,5	62,5	60,0	61,5	57,0	55,5
24	71,0	74,0	68,5	66,0	57,0	64,0
28	71,5	75,0	70,5	69,5	69,0	67,5

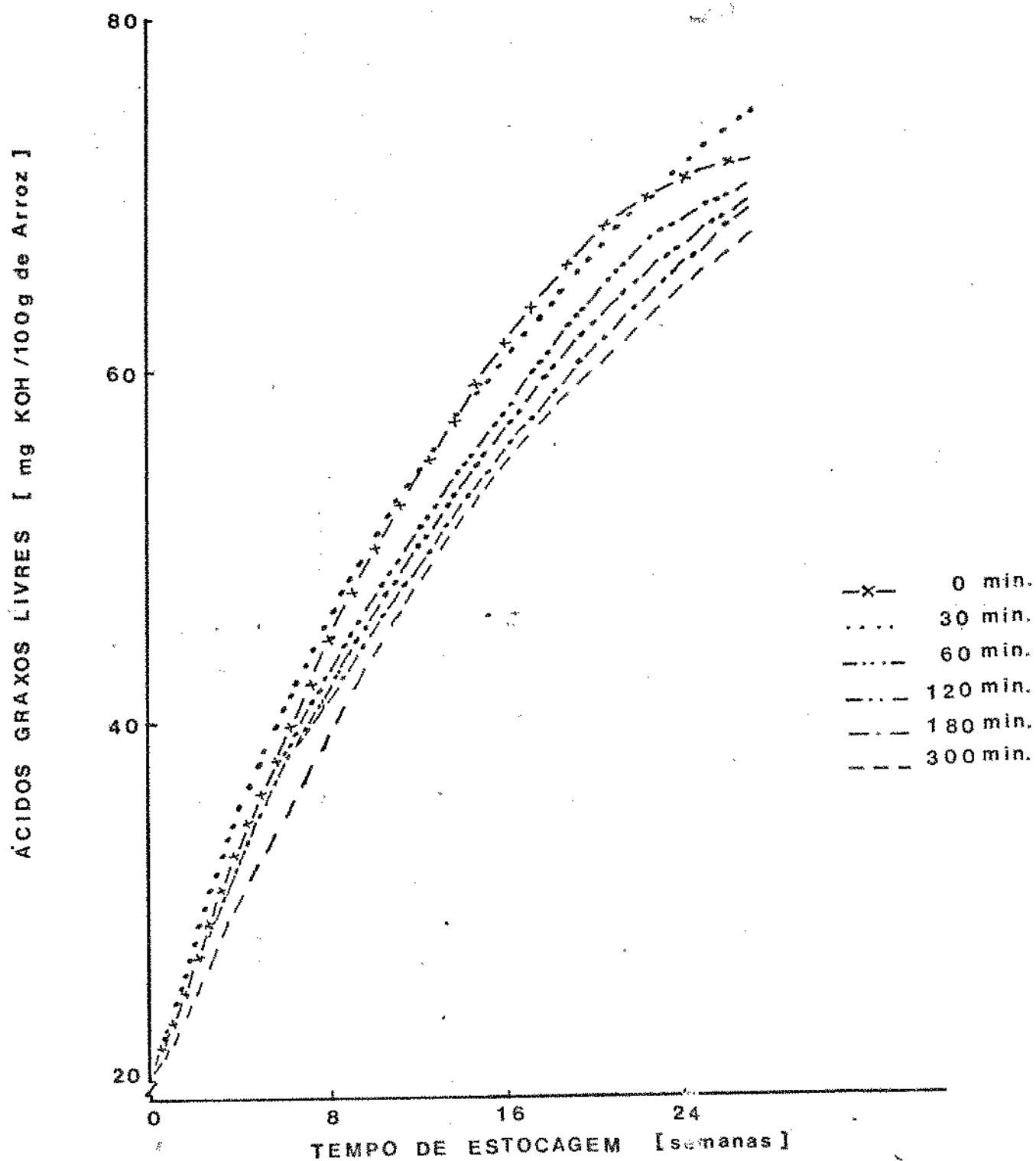


FIGURA 7. Efeito de extração por solvente no desenvolvimento de ácidos graxos livres.

QUADRO 12

Efeito de extração dos lipídeos do arroz integral na taxa de desenvolvimento dos ácidos graxos livres

Tempo de Extração (min.)	Constante (k)
0	$3,07 \times 10^{-3}$
30	$3,24 \times 10^{-3}$
60	$3,05 \times 10^{-3}$
120	$3,02 \times 10^{-3}$
180	$3,07 \times 10^{-3}$
300	$3,08 \times 10^{-3}$

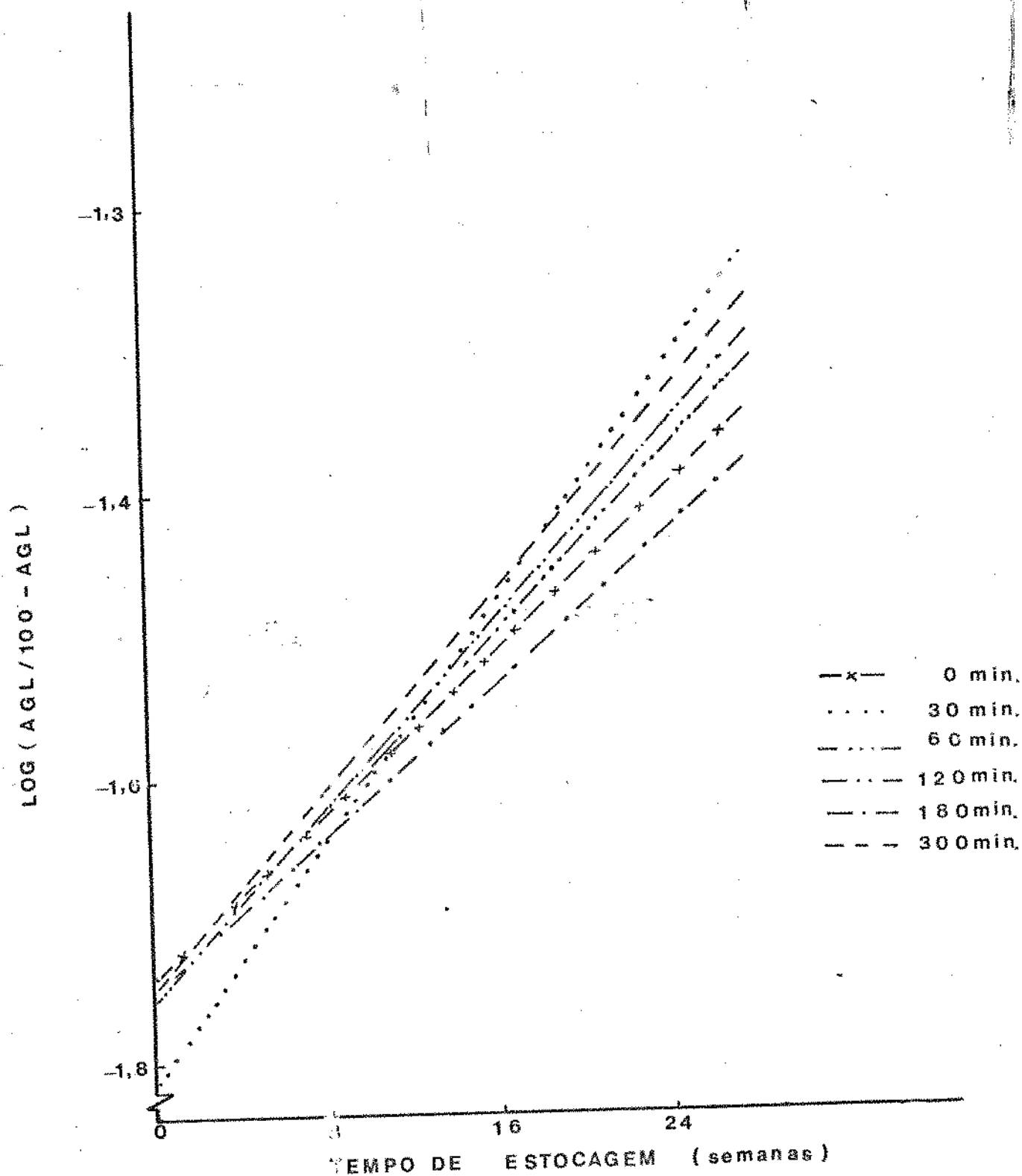


FIGURA 8. Velocidade de desenvolvimento de ácidos graxos livres (AGL) durante estocagem de arroz inte gral tratado com solvente.

c) Efeito no desenvolvimento de peróxidos

Os resultados da determinação do índice de peróxido durante 28 semanas são apresentados no quadro 13. O tempo de extração a 120 minutos não apresentou influência na quantidade do peróxido do arroz integral. Também como mostrado na figura 9, o tempo maior de extração (300 minutos) baixou pouco a quantidade de peróxidos. Esta ligeira redução pode ser atribuída a uma possível eliminação de AGL que teria sido usado no desenvolvimento inicial dos peróxidos.

Das quantidades dos AGL e peróxidos obtidos, a extração por solvente a 300 minutos mostrou não ser efetiva na estabilização do arroz integral.

2 - Efeito do tratamento de arroz integral com irradiação gama.

As irradiações eletromagnéticas emitidas principalmente de fontes como cobalto 60 tem uma série de aplicações na indústria de alimentos. Sabe-se que elas desnaturam proteínas (64) e como a lipase é uma proteína de estrutura quaternária é também altamente susceptível a tais irradiações. Isto permite supor que o uso de irradiações ionizantes possam ser um meio de controlar o desenvolvimento de AGL causado pela lipase no arroz integral armazenado. A sécção seguinte mostra os efeitos da irradiação gama em algumas características físicas e na qualidade do arroz integral.

a) Características amilográficas do arroz integral tratado com irradiação gama.

QUADRO 13

Efeito de extração dos lipídeos do arroz integral no desenvolvimento de peróxidos

Tempo de Estocagem (semanas)	Índice de peróxido aos tempos diferentes (em minutos) de extração (m.Eq/1000g)				
	0	30	60	120	180 300
12	15,50	14,74	14,40	15,00	11,94 -
16	24,00	21,68	21,96	22,50	22,20 19,50
20	30,70	29,04	29,95	25,40	26,10 22,40
24	28,64	27,34	28,35	26,80	25,80 24,40
28	28,00	28,03	28,30	27,40	25,50 26,50

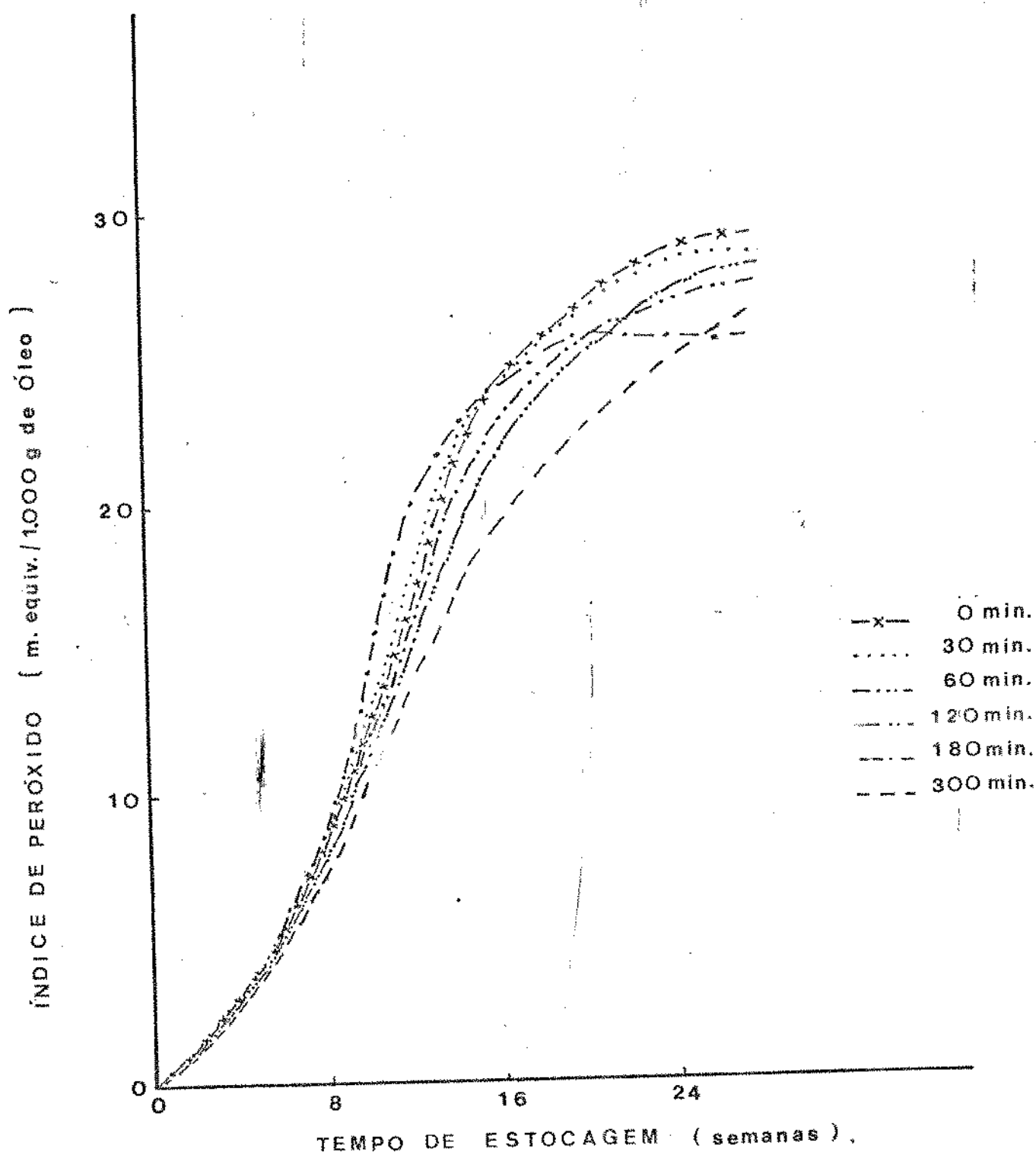


FIGURA 9. Desenvolvimento de peróxidos em arroz integral previamente tratado com solvente.

Os amilogramas de arroz integral tratado e não tratado com irradiação gama são apresentados na figura 10, e a análise das mesmas está apresentada no quadro 14. A irradiação gama não apresentou efeito na temperatura inicial de gelatinização, mas a temperatura máxima de gelatinização foi reduzida progressivamente com o aumento da dosagem. A faixa de gelatinização não foi alterada quando se aplicou até 100 krad, permanecendo em 16 minutos. Com aplicação de 500 krad e 1000 krad, a faixa caiu para 14 e 13 minutos, respectivamente. A viscosidade máxima das pastas caiu progressivamente de 710 U.A. no arroz tratado para 230 U.A. no arroz tratado para 230 U.A. no arroz tratado com 1000 krad (figura 11). Isto mostra uma possível quebra na estrutura do amido. Entretanto, as pastas de todas as amostras incluindo as não tratadas e as tratadas com dosagens mais altas não apresentaram mudanças no comportamento amilográfico típico. A viscosidade, de maneira geral, aumentou até atingir o máximo em sua temperatura característica, caindo posteriormente até o fim dos 20 minutos de temperatura constante (95°C). A amostra exposta a 1000 krad apresentou a menor viscosidade máxima cujo valor foi de 230 U.A. e teve este valor diminuído para 30 U.A.

No resfriamento gradual das pastas de cada amostra a 50°C, as irradiadas até 500 krad e as não irradiadas mostraram uma tendência a retrogradação, de maneira semelhante as observações de Mazurs et al (93). A viscosidade final a 50°C foi maior no arroz integral (710 U.A.) e caiu progressivamente com o aumento de dosagem. As amostras irradiadas com doses até 50 krad retrogradaram

QUADRO 14

Efeito de irradiação gama nas características amilográficas do arroz integral

Características	Dose de irradiação (krad)					
	0	25	50	100	500	1000
Temperatura inicial de gelatinização (°C)	68,5	69,0	67,0	68,5	68,5	67,0
Temperatura da viscosidade máxima (°C)	92,5	95,5	91,0	92,5	89,5	86,5
Tempo de gelatinização (min.)	16,0	16,0	16,0	16,0	14,0	13,0
Viscosidade máxima (U.A.)	710,0	730,0	630,0	660,0	380,0	230,0
Viscosidade após 20 min. a 95°C (U.A.)	290,0	330,0	290,0	260,0	90,0	30,0
Viscosidade final a 50°C (U.A.)	700,0	720,0	650,0	550,0	170,0	50,0

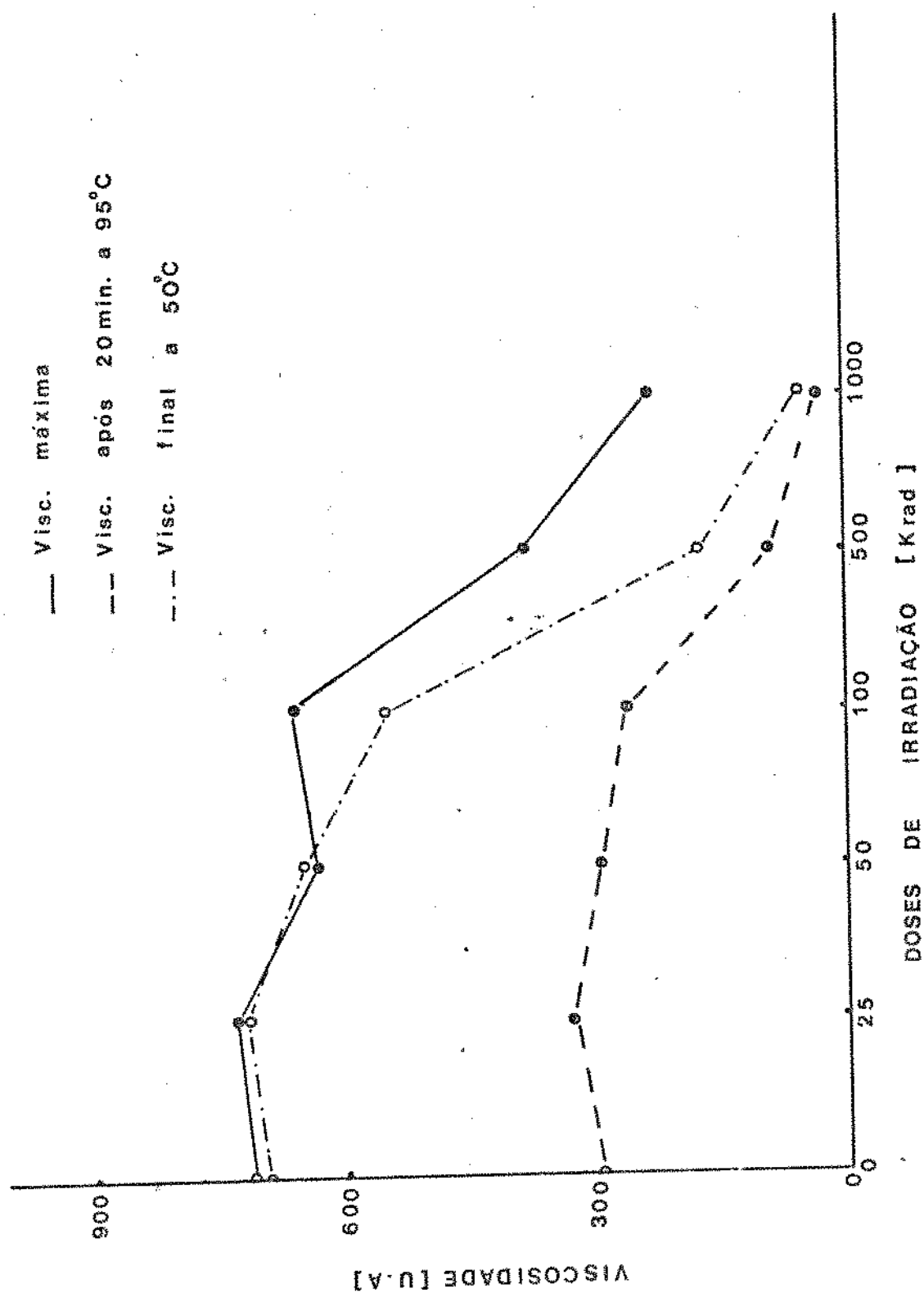


FIGURA 11. Características do arroz integral irradiado com irradiação gama.

acima de 650 U.A. As doses superiores apresentaram menor retrogradação, sendo 170 U.A. para 500 krad e 50 U.A. para 1000 krad. Isto mostra mais uma vez que altas doses provocam modificações nas propriedades do amido do arroz.

b) Efeito no desenvolvimento dos ácidos graxos livres

Os resultados do desenvolvimento dos ácidos graxos livres (AGL) nas amostras de arroz integral irradiado são apresentados no quadro 15. Foi observado um aumento progressivo no desenvolvimento do AGL durante o período de armazenamento. Os valores variaram de 20,5 mg KOH/100 g a 71 mg KOH/100 g. Como mostrado pela figura 12, praticamente não houve diferença entre os níveis de AGL do arroz integral tratado e não tratado com irradiação. Plotando o logarítmo dos valores dos AGL contra o tempo de armazenamento (figura 13) apresentou uma linha reta, com uma inclinação correspondente à constante de hidrólise dos lipídeos do arroz integral, apresentadas no quadro 16. Pode-se observar que os valores destas constantes são similares para todas amostras tratadas significando que as dosagens usadas não afetaram a atividade da lipase. Estes resultados estão em acordo com aqueles obtidos por Fifield et al (43), Milner (98) e Tipples et al (131) e trigo.

c) Efeito no teor de peróxidos

Os resultados dos teores de peróxidos nas amostras de arroz durante o armazenamento estão apresentados no quadro 17. Foi observado que a quantidade de peróxidos foi menor na amostra

QUADRO 15

Desenvolvimento dos ácidos graxos livres no arroz integral tratado com irradiação gama

Tempo de estocagem (semanas)	Dose de irradiação (krad)						
	0	25	50	100	500	1000	
0	19,5	20,5	20,5	20,5	20,5	20,5	
1	22,0	-	-	-	-	-	
2	35,0	29,0	29,0	27,5	29,0	29,0	
3	38,5	39,0	39,0	37,5	40,5	29,0	
4	36,5	37,5	37,0	43,5	37,5	35,0	
8	43,0	47,5	47,5	49,0	47,5	46,0	
12	51,0	50,5	50,0	49,0	46,5	47,5	
16	60,5	55,0	54,0	53,0	49,0	51,0	
20	61,5	64,0	65,0	62,0	59,0	60,5	
24	71,0	69,0	70,0	68,0	69,0	68,5	
28	71,5	71,0	71,0	70,5	70,5	71,0	

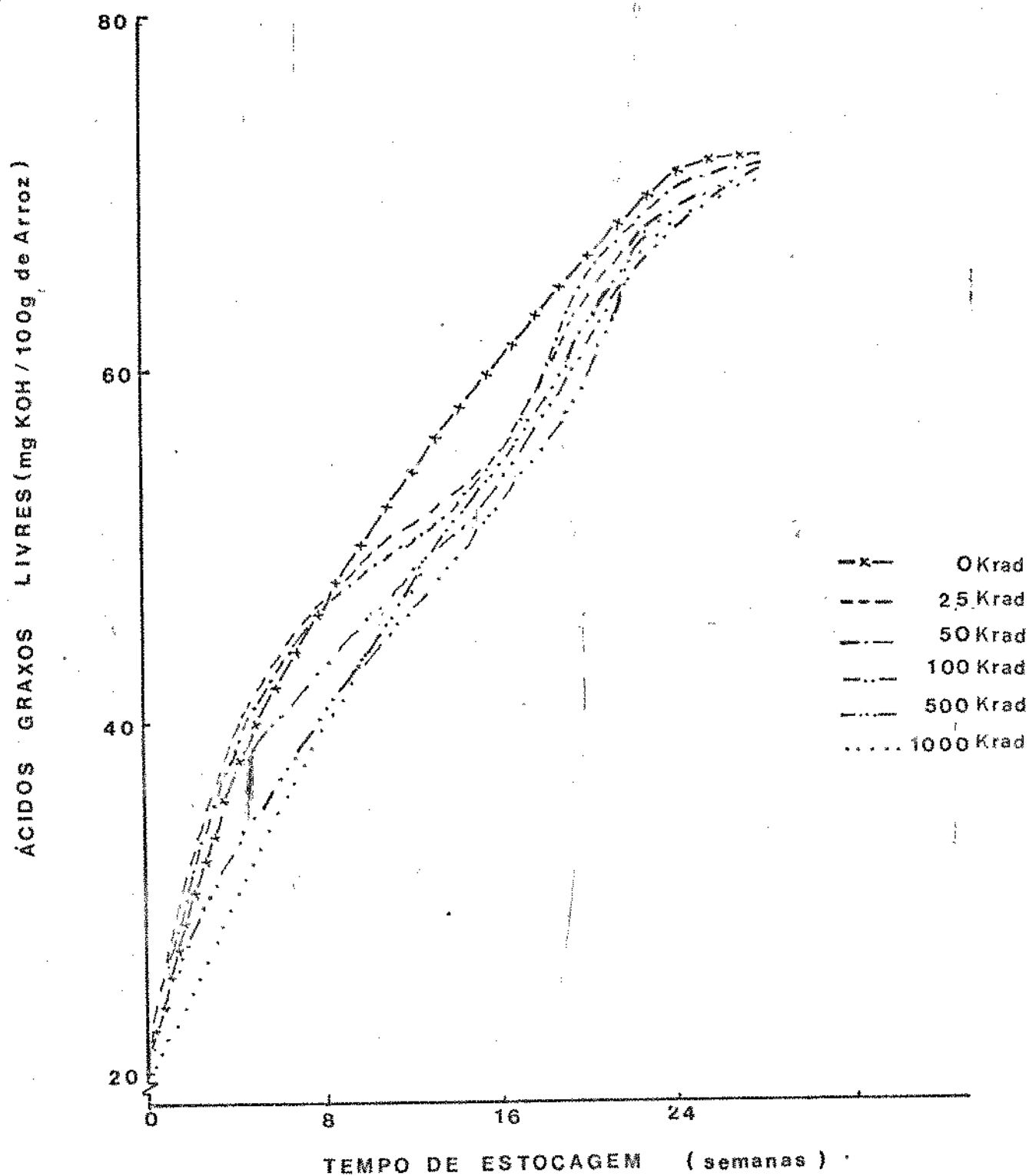


FIGURA 12. Efeito de irradiação gama no desenvolvimento de ácidos graxos livres durante estocagem do arroz integral.

QUADRO 16

Efeito de irradiação gama na taxa de desenvolvimento dos ácidos graxos livres do arroz integral

Dose (krad)	Constante (k)
0	$3,07 \times 10^{-3}$
25	$2,92 \times 10^{-3}$
50	$2,92 \times 10^{-3}$
100	$2,90 \times 10^{-3}$
500	$2,90 \times 10^{-3}$
1000	$2,92 \times 10^{-3}$

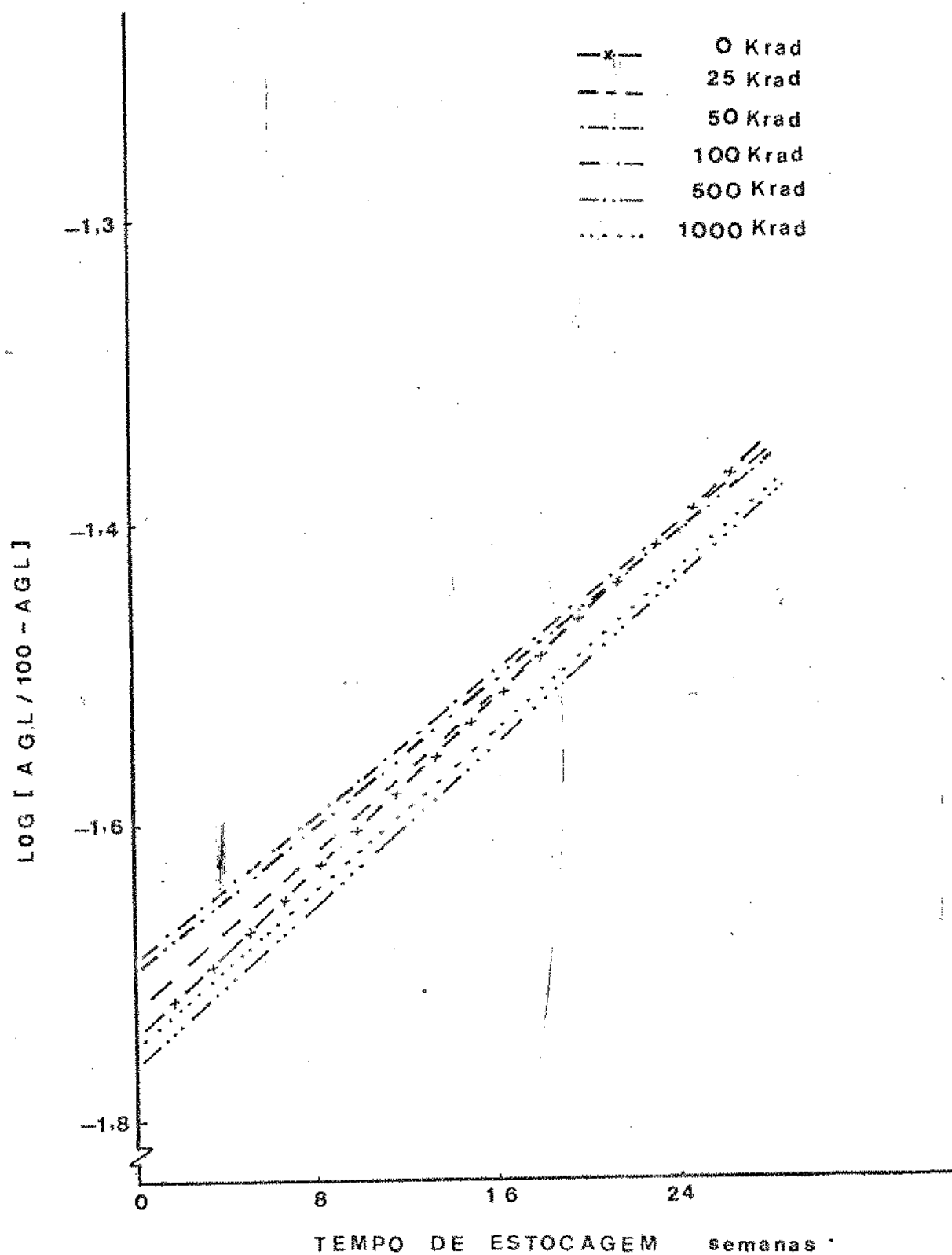


FIGURA 13. Efeito de irradiação gama na velocidade de desenvolvimento de ácidos graxos livres (A.G.L.) durante estocagem do arroz integral.

não tratada de arroz integral que apresentou um valor máximo de 30,7 m.Eq/1000 g após 20 semanas. Amostras irradiadas com 25, 50 e 100 krad não apresentaram diferenças significativas após 20 semanas conforme é mostrado na figura 14. Doses maiores como de 500 e 1000 krads provocaram uma taxa de autoxidação mais intensa, apresentando um máximo com 16 semanas. Neste tempo, 500 krad provocou um aumento maior que o dobro do valor do arroz integral não tratado enquanto 1000 krad apresentou quase o triplo do valor. Atribui-se a menor taxa de oxidação dos lipídeos do arroz integral não tratado a presença de tocoferol na amostra que funciona como anti-oxidante (13, 39, 58, 115). O tocoferol é destruído pela radiação de alta dosagem (28, 83); como 500 e 1000 krad, o que o torna não efetivo como anti-oxidante, resultando num grande aumento no índice de peróxido. A quebra no índice de peróxido após 20 e 24 semanas pode ser atribuído à formação de compostos carbonílicos voláteis (39, 53).

3 - Tratamento com vapor

As enzimas lipolíticas do arroz estão localizadas no farelo e no germe que formam as camadas externas do grão. Essas enzimas podem ser desnaturadas se forem expostas a altas temperaturas. De acordo com Tesallo (130) os cereais têm uma baixa condutibilidade térmica. Borgstorm (19) cita que o uso de calor seco no processamento de alimentos é menos efetivo que o calor úmido. Consequentemente, o tratamento com vapor foi empregado no presente trabalho para evitar a hidrólise enzimática dos lipídeos do arroz

QUADRO 17

Efeito de irradiação gama no desenvolvimento de peróxidos do arroz integral

Tempo de estocagem (semanas)	Índice de peróxido (m. Eq./1000 g)					
	0	25	50	100	500	1000
0	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-
8	-	15,44	13,51	18,43	28,87	31,78
12	15,50	19,68	16,99	23,25	29,24	37,78
16	24,00	26,38	23,75	26,99	56,82	70,37
20	30,70	31,48	29,34	32,42	55,41	67,60
24	28,64	29,20	32,10	31,41	55,41	67,60
28	28,00	27,00	33,50	30,70	54,50	66,50

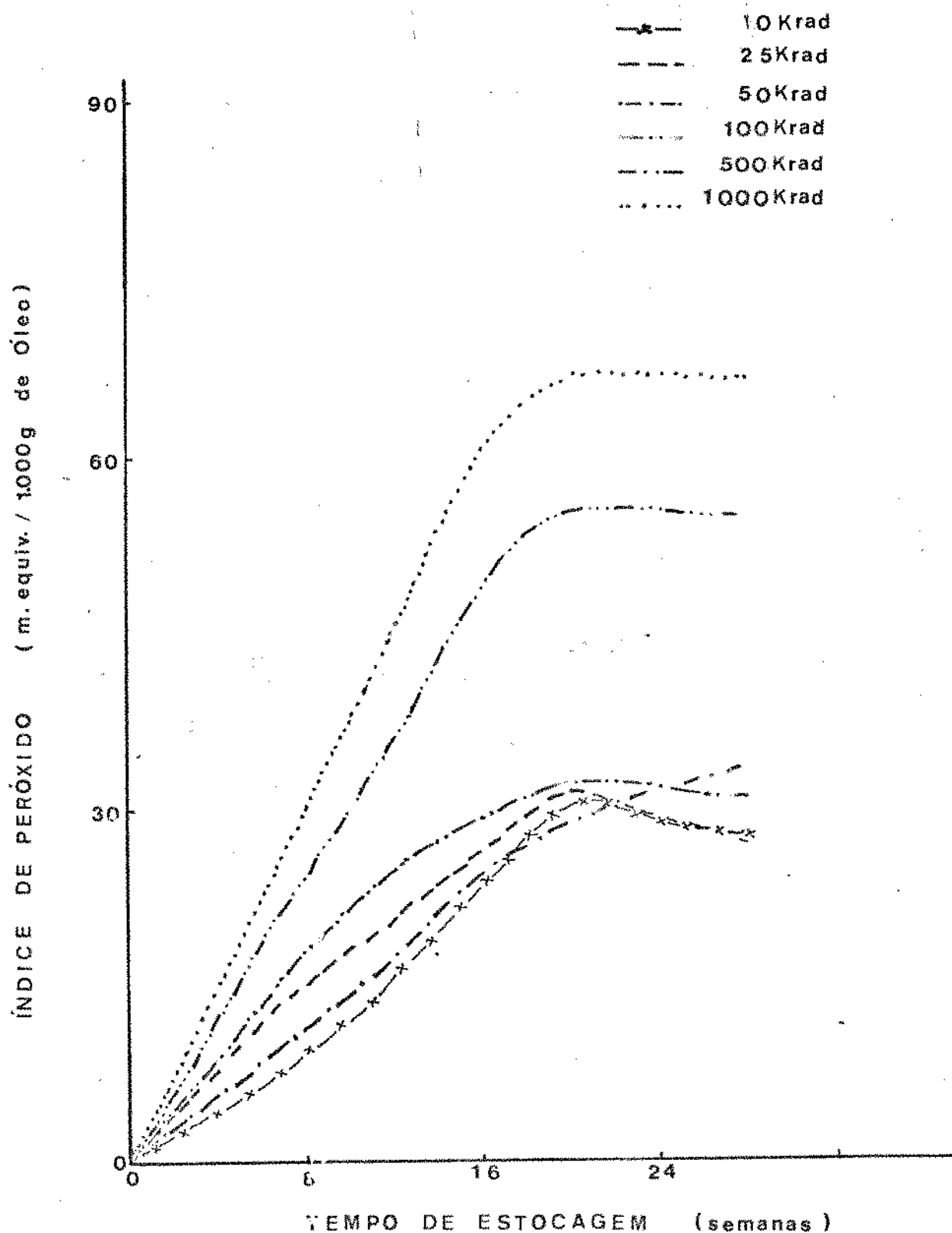


FIGURA 14. Efeito de irradiação gama ao desenvolvimento de peróxidos durante a estocagem do arroz integral.

integral. Tratando-se as amostras com vapor, por tempo variado de 1 a 20 minutos, pode-se observar uma absorção de água que variou de 1,8% até um máximo de 2,19% (quadro 18). Apesar disto, os grãos, visualmente não apresentaram alteração mantendo-se soltos e com aparência de secos. Após o tratamento pelo calor tornou-se necessário uma secagem reduzindo o teor de estocagem.

a) Efeito nas características amilográficas.

Os amilogramas das amostras tratadas com vapor estão apresentados na figura 15. As propriedades do amido do arroz integral foram modificadas de acordo com o tempo de tratamento térmico. Pode-se observar no quadro 19 a temperatura inicial de gelatinização aumentou com o tempo de tratamento, embora o arroz integral tratado por 1 minuto teve a mesma temperatura inicial que o arroz integral não tratado. Tratamentos até 10 minutos aumentaram a temperatura de gelatinização inicial para 70°C. Tempos maiores como 15 e 20 minutos aumentaram uma temperatura inicial de gelatinização de 71,5°C e 73°C, respectivamente. A temperatura de viscosidade máxima não foi influenciada pelo tratamento com vapor. A faixa do tempo de gelatinização decresceu para amostras tratadas além de 5 minutos. Isto pode ser atribuído à parcial pre-gelatinização do amido do arroz quando tratado a altas temperaturas.

Como apresentado na figura 16, a viscosidade máxima caiu com o tratamento térmico. As pastas do arroz integral tratadas com vapor foram mais resistentes à quebra mecânica. Gonzalez (48) atribuiu este comportamento a um enriquecimento dos grânulos de amido, provocado pelo tratamento térmico. Isto, além de aumen

QUADRO 18

Absorção de água durante tratamento do arroz integral com vapor

Tempo de tratamento (min.)	Umidade inicial (%)	Umidade final (%)	Ganho de umidade (%)
1	11,83	13,63	1,80
5	11,94	13,81	1,87
10	11,88	13,92	2,04
15	11,94	13,99	2,05
20	11,33	13,52	2,19

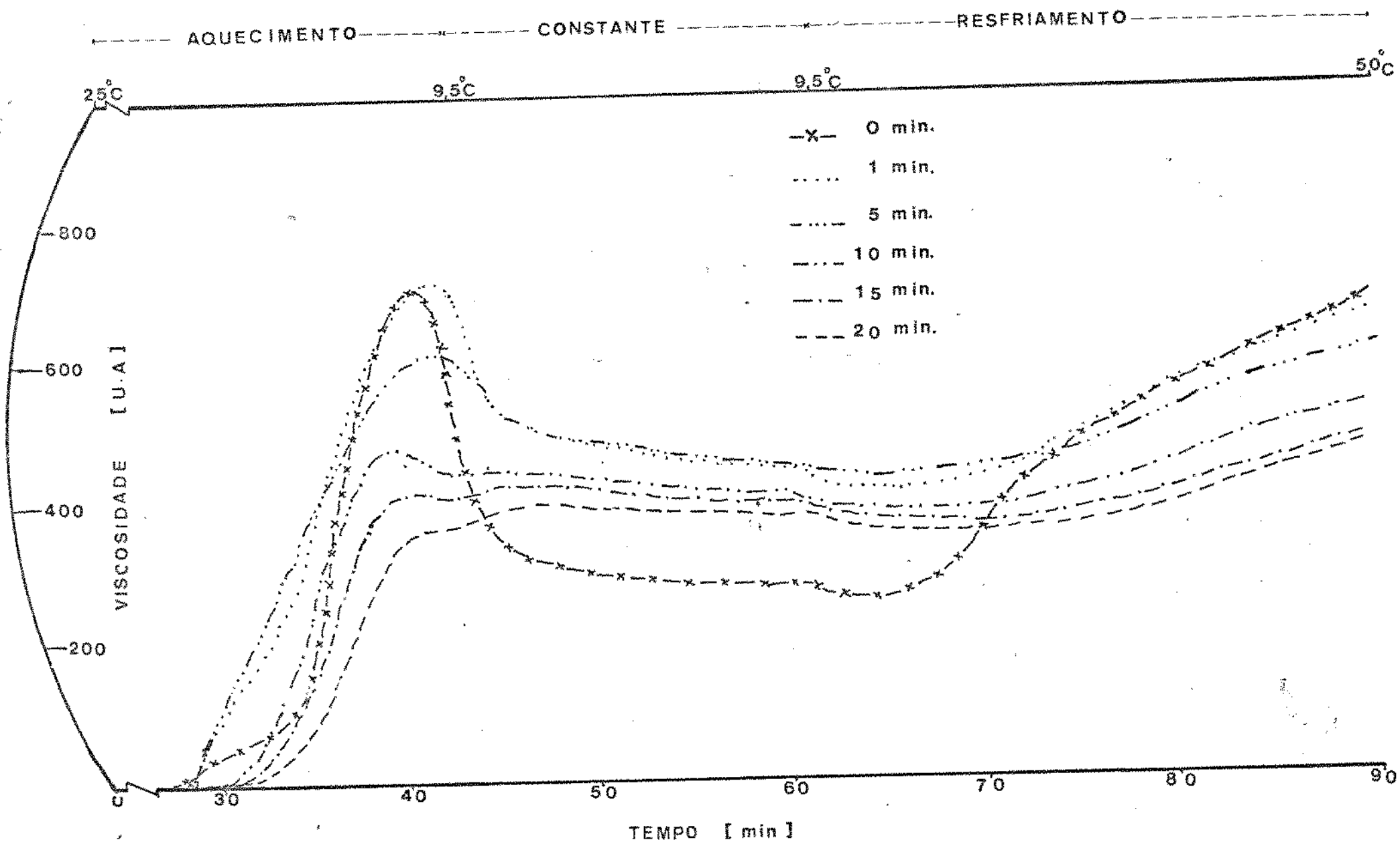


FIGURA 15. Amilogramas do arroz integral tratado com vapor.

QUADRO 19

Características amilográficas do arroz integral tratado com vapor.

Características	Tempo de tratamento com vapor (min.)					
	0	1	5	10	15	20
Temperatura inicial de gelatinização (°C)	68,5	68,5	70,0	70,0	71,5	73,0
Temperatura de viscosidade máxima (°C)	92,5	92,5	92,5	90,5	91,0	92,5
Tempo de gelatinização (min.)	16,0	16,0	17,0	13,5	14,0	13,0
Viscosidade máxima (U.A.)	710,0	730,0	620,0	480,0	430,0	370,0
Viscosidade após 20 min. a 95°C (U.A.)	290,0	450,0	460,0	420,0	410,0	380,0
Viscosidade final a 50°C (U.A.)	700,0	690,0	630,0	540,0	520,0	490,0

tar a temperatura inicial de gelatinização provocou um decrescimento na susceptibilidade a quebra dos grânulos durante o cozimento.

Um resfriamento gradual das pastas causou a reprogradação em todas as amostras. A viscosidade final a 50°C foi mais alta no arroz integral não tratado (700 U.A.) e decaiu gradativamente com o aumento do tempo de exposição ao vapor. Como citado por Gonzalez (48), esta diferença na viscosidade é atribuída a pré-gelatinização do amido a qual danifica alguns grânulos do amido que poderiam participar na formação dos géis.

b) Efeito no desenvolvimento dos ácidos graxos livres

O tratamento com vapor teve um efeito marcante no desenvolvimento dos ácidos graxos livres durante o armazenamento do arroz integral, como apresentado no quadro 20. Todas as amostras tratadas tiveram valores menores de 22 g KOH/100 g, que estão dentro de uma faixa aceitável de qualidade de arroz armazenado em boas condições. As amostras tratadas com vapor durante 1 minuto, tiveram quase a mesma quantidade de ácidos graxos livres que aquelas tratadas no tempo máximo de 20 minutos, conforme pode-se ver na figura 17. Estes resultados mostram que o tratamento do arroz integral com vapor por tempo, superior a 1 minuto é desnecessário e poderia provocar um aumento no custo de processamento.

A comparação do arroz tratado por 1 minuto e não tratado, conforme figura 18, mostra que o não tratado sofreu muito mais a ação hidrolítica elevando a quantidade de ácidos graxos livres para 71,5 mg KOH/100 g após 28 semanas de estocagem. O arroz

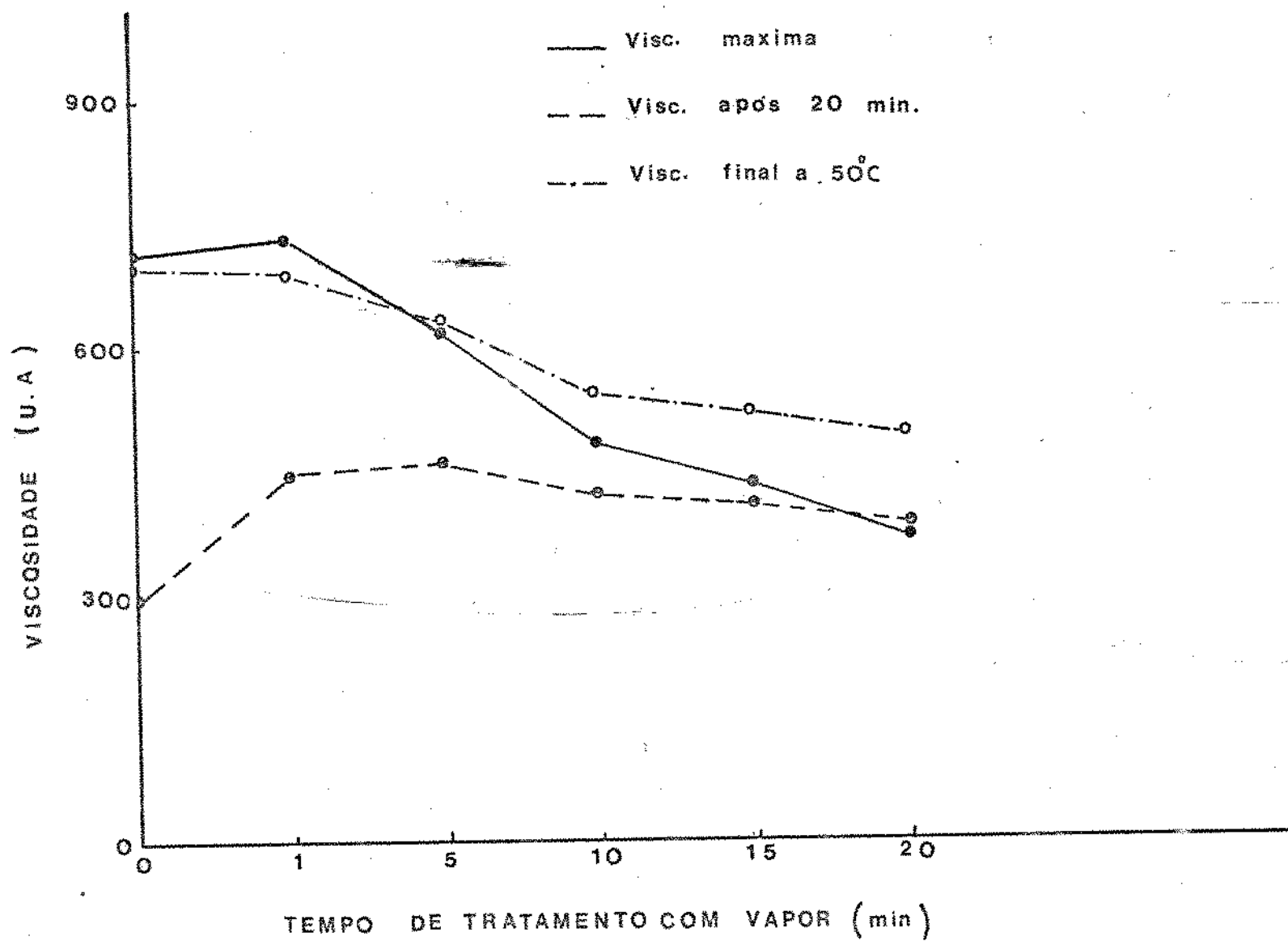


FIGURA 16. Características viscográficas do arroz Integral tratado com vapor.

QUADRO 20

Efeito de tratamento de arroz integral com vapor no desenvolvimento dos ácidos graxos livres.

Tempo de estocagem (semanas)	Arroz polido	Quantidade de ácidos graxos livres (mg KOH/100 g)					
		Tempo de tratamento com vapor (min.)					
		0	1	5	10	15	20
0	18,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
1	"	20,0	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
2	"	35,0	20,0	21,0	21,0	21,0	21,0
3	"	38,5	19,5	20,5	20,5	21,0	21,0
4	"	36,5	19,5	20,5	20,5	20,5	21,0
8	"	43,0	21,0	21,0	21,0	21,5	21,0
12	18,5	51,0	21,0	21,0	21,0	21,5	21,0
16	21,5	60,5	21,5	22,0	21,0	22,0	22,0
20	22,0	61,5	21,5	22,0	22,0	22,0	22,0
24	22,0	71,0	21,5	22,0	22,0	22,0	22,5
28	23,5	71,5	21,5	22,0	22,0	22,0	20,0

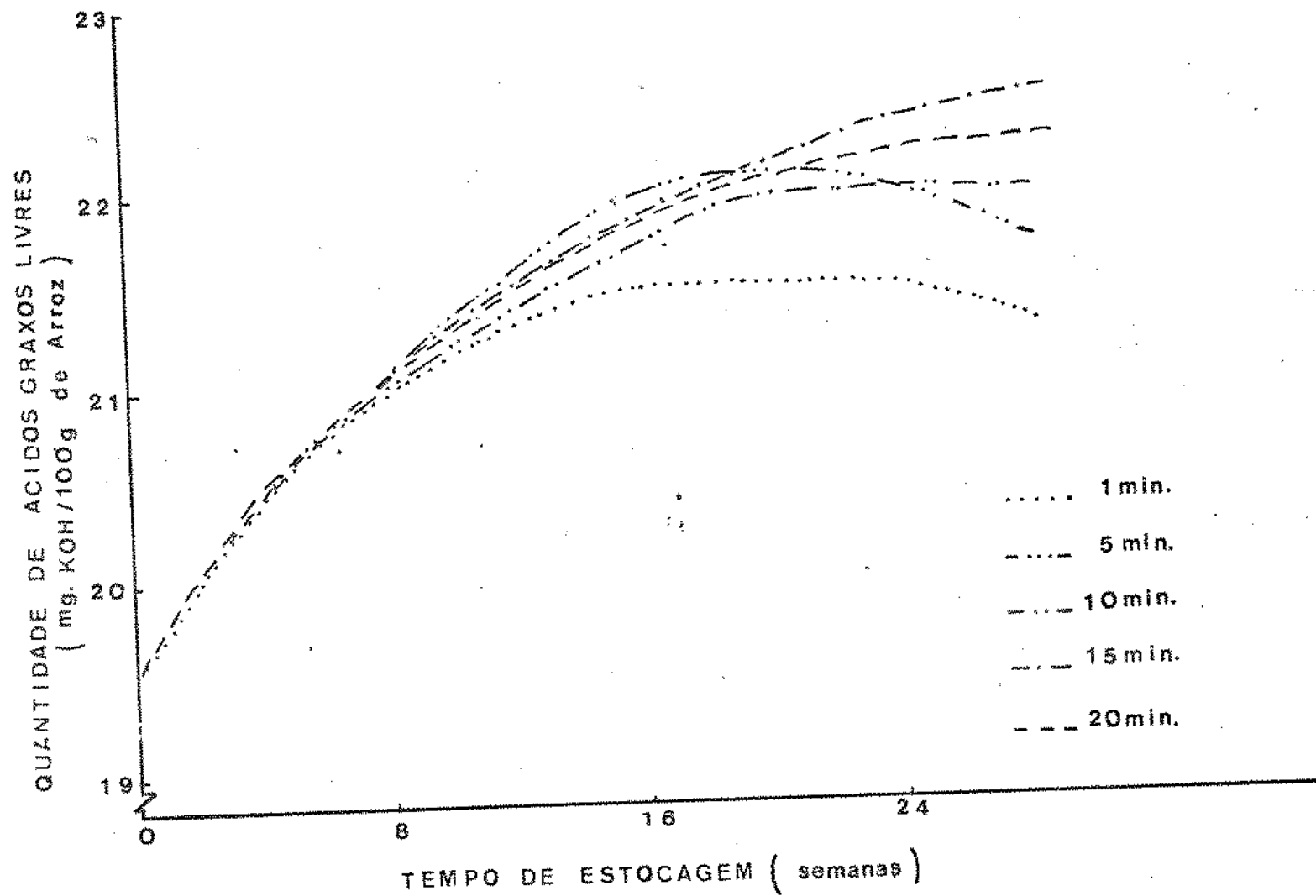


FIGURA 17. Efeito de tratamento de arroz integral com vapor no desenvolvimento de ácidos graxos livres durante estocagem.

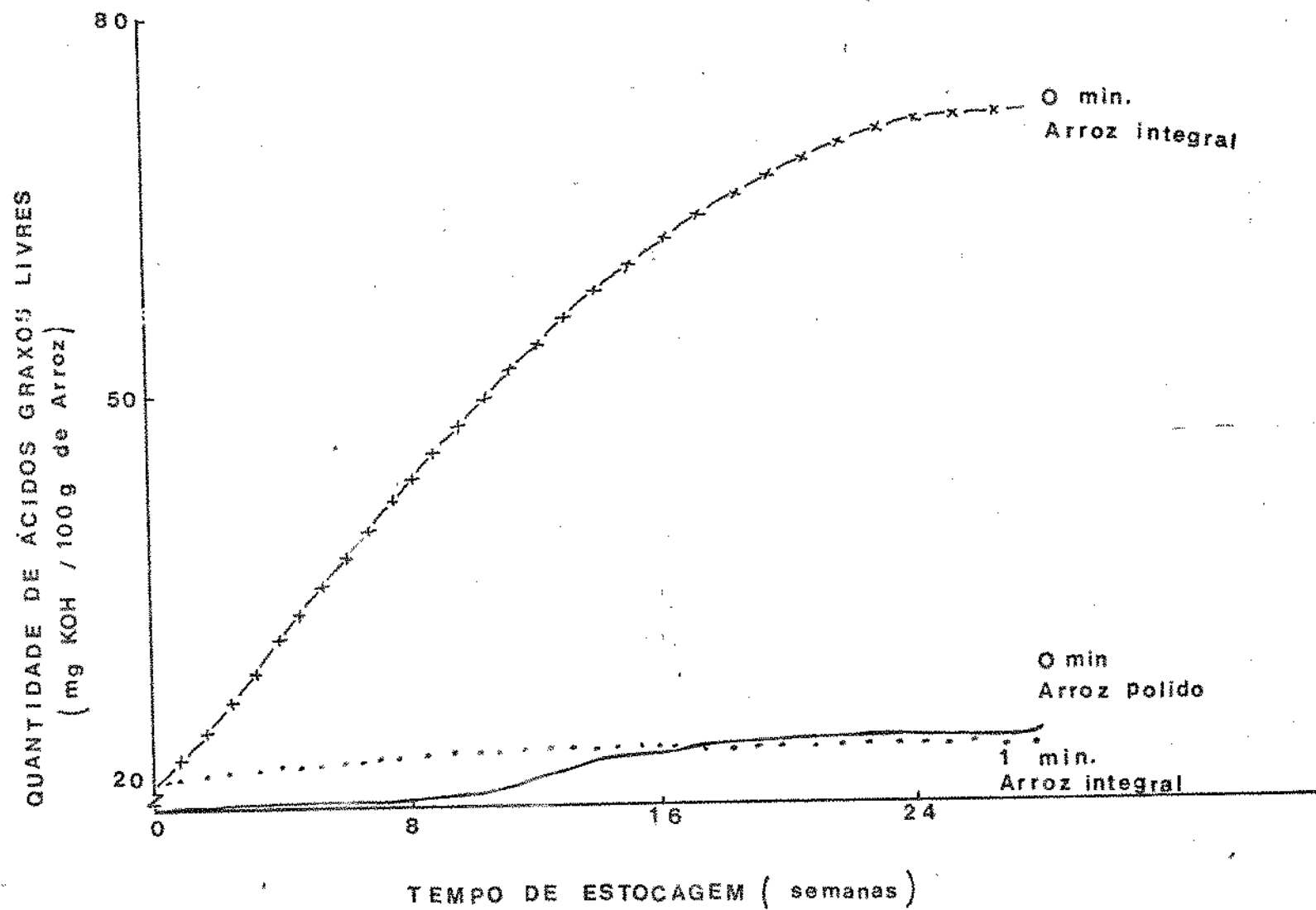


FIGURA 18. Efeito do tratamento do arroz integral com vapor, no desenvolvimento dos ácidos graxos livres durante estocagem.

integral tratado por 1 minuto apresentou um valor bem mais baixo ou seja 21,5 mg KOH/100 g, inferior mesmo ao valor de 22,5 mg KOH/100 g encontrado para o arroz polido armazenado durante o mesmo tempo.

Como mostrado na figura 19, o tratamento, por 1 minuto acarretou uma taxa de hidrólise mais baixa do que o arroz polido e do que o arroz integral não tratado. Estas diferenças podem ser atribuídas à desnaturação térmica da lipase para uma atividade residual menor do que aquela apresentada no arroz polido.

c) Efeito no desenvolvimento de peróxidos

Os índices de peróxidos das amostras tratadas com vapor estão mostrados no quadro 21. O arroz integral não tratado e o tratado por 1 minuto apresentaram os menores índices de peróxidos, respectivamente 29,5 e 28,5 mg/1000 g, após 24 semanas. Os tratamentos por um tempo maior elevaram o índice de peróxido e também reduziram o tempo para 24 semanas. Neste mesmo período, amostras tratadas por 15 e 20 minutos tiveram o seu índice de peróxido pouco ampliado em relação ao arroz integral não tratado. Tais resultados são típicos de lipídeos insaturados, quando tratados em tempos prolongados (51, 86).

Após atingir valores máximos, cada amostra teve uma queda característica no índice de peróxido que pode ser atribuída à formação de compostos carbonílicos voláteis.

4 - Seleção do tratamento mais viável

Após as análises dos resultados dos diversos trata

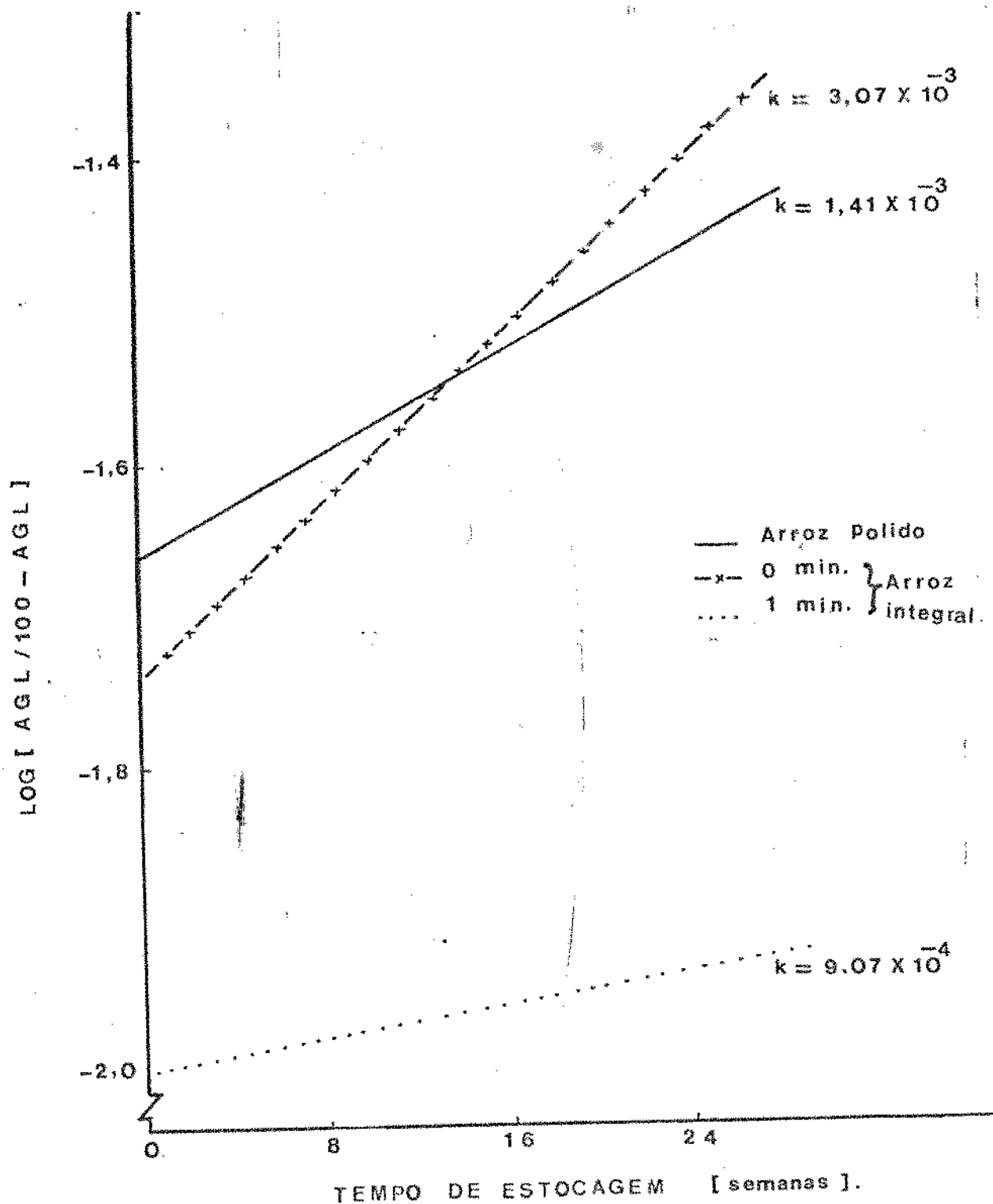


FIGURA 19. Efeito do tratamento de arroz integral com vapor, na velocidade de desenvolvimento de ácidos graxos livres durante a estocagem.

QUADRO 21

Efeito de tratamento de arroz integral com vapor no desenvolvimento de peróxido do arroz integral

Tempo de estocagem (semanas)	Índice de peróxido (m. Eq./1000 g)					
	Tempo de tratamento com vapor					
	0	1	5	10	15	20
8	-	-	12,50	17,0	20,83	26,79
12	15,50	13,33	15,00	22,50	27,00	31,00
16	24,00	15,25	31,50	32,00	39,00	45,00
20	28,00	27,00	39,00	39,50	57,00	55,00
24	29,50	28,50	38,00	35,50	54,00	54,50
28	28,50	26,00	35,50	37,50	50,50	50,50

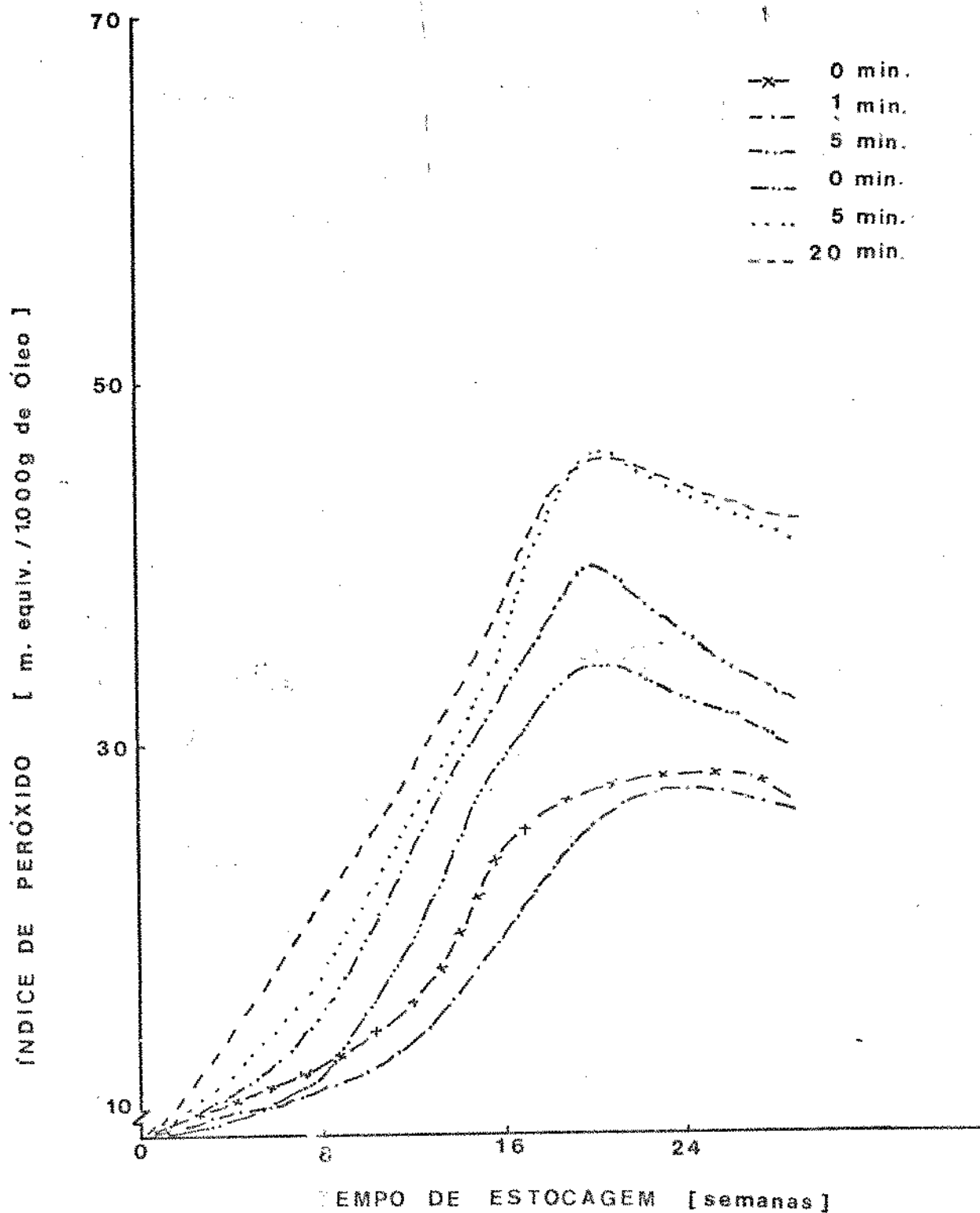


FIGURA 20. Efeito do tratamento do arroz integral com vapor no desenvolvimento de peróxidos.

mentos (extração por solvente, irradiação gama e vapor) aplicados ao arroz integral com finalidade de estabilizar suas características durante armazenamento, o tratamento por vapor mostrou ser o mais efetivo no controle da deterioração do arroz integral armazenado. A medida de gelatinização e outras características amilográficas refletiram modificações no amido com o aumento da dosagem da irradiação gama. Os efeitos do tratamento com vapor por 1 minuto foram negligíveis em termos das propriedades de gelatinização, enquanto que as outras características amilográficas demonstraram uma tendência de enrijecimento dos grânulos de amido, provocando uma resistência a quebra durante a cocção. A determinação do desenvolvimento dos ácidos graxos livres durante 28 semanas de estocagem, mostrou que a extração por solvente e exposição a irradiação gama praticamente não afetaram a taxa de desenvolvimento de ácidos graxos no arroz integral. Por outro lado, o tratamento por vapor mostrou ser efetivo no controle de acidez em níveis dentro da faixa aceitável de qualidade do arroz. Entretanto, o tratamento por mais de 1 minuto como alta dose de irradiação gama, provocou a autoxidação manifestada pelo aumento da quantidade de peróxidos. O arroz integral tratado com solvente e irradiado com 25 a 100 krad tiveram valores de peróxidos semelhantes. O arroz integral tratado com vapor por 1 minuto teve um valor bem menor que o arroz não tratado.

Destes resultados, foi concluído que o tratamento térmico por 1 minuto foi mais efetivo em relação à estabilidade do arroz integral durante o armazenamento.

5 - Métodos propostos para o processamento de arroz integral através da aplicação de vapor por 1 minuto.

O fluxograma do método de processamento do arroz integral tratado com vapor durante 1 minuto é apresentado na figura 21. O arroz com casca é recebido (1º) e armazenado em um silo cilíndrico vertical (2º). Antes do processamento o arroz é pesado (3º) e é submetido a operação de limpeza. Primeiramente passa-se através de um conjunto de peneiras (4º) para remover os materiais estranhos. O arroz é passado por um separador magnético (5º) que remove possíveis contaminações metálicas, como pregos. As pedras são separadas usando separadores próprios (6º).

O arroz com casca é então classificado de acordo com o comprimento: curto ($< 5,5$ mm), médio ($5,5 - 6,5$ mm) e longo ($> 6,5$ mm), usando-se nesta classificação, separadores de disco (7º). O arroz de cada classe é descascado, usando-se rolos de borracha (8º) regulados de acordo com o tamanho dos grãos. O arroz integral é separado da casca através de separadores de casca (9º). Os grãos que não foram completamente descascados são separados dos demais por meio de mesas de gravidade (10º) reformando depois ao descascador próprio. O arroz integral é então tratado com vapor em autoclave à uma temperatura de 118°C e pressão de $1,94 \text{ kg/cm}^2$ durante 1 minuto (11º). O arroz tratado é seco em uma estufa de ar forçado a 45°C (12º) para remover a umidade absorvida durante o tratamento. O arroz integral devidamente seco é passado em peneiras (13º) para

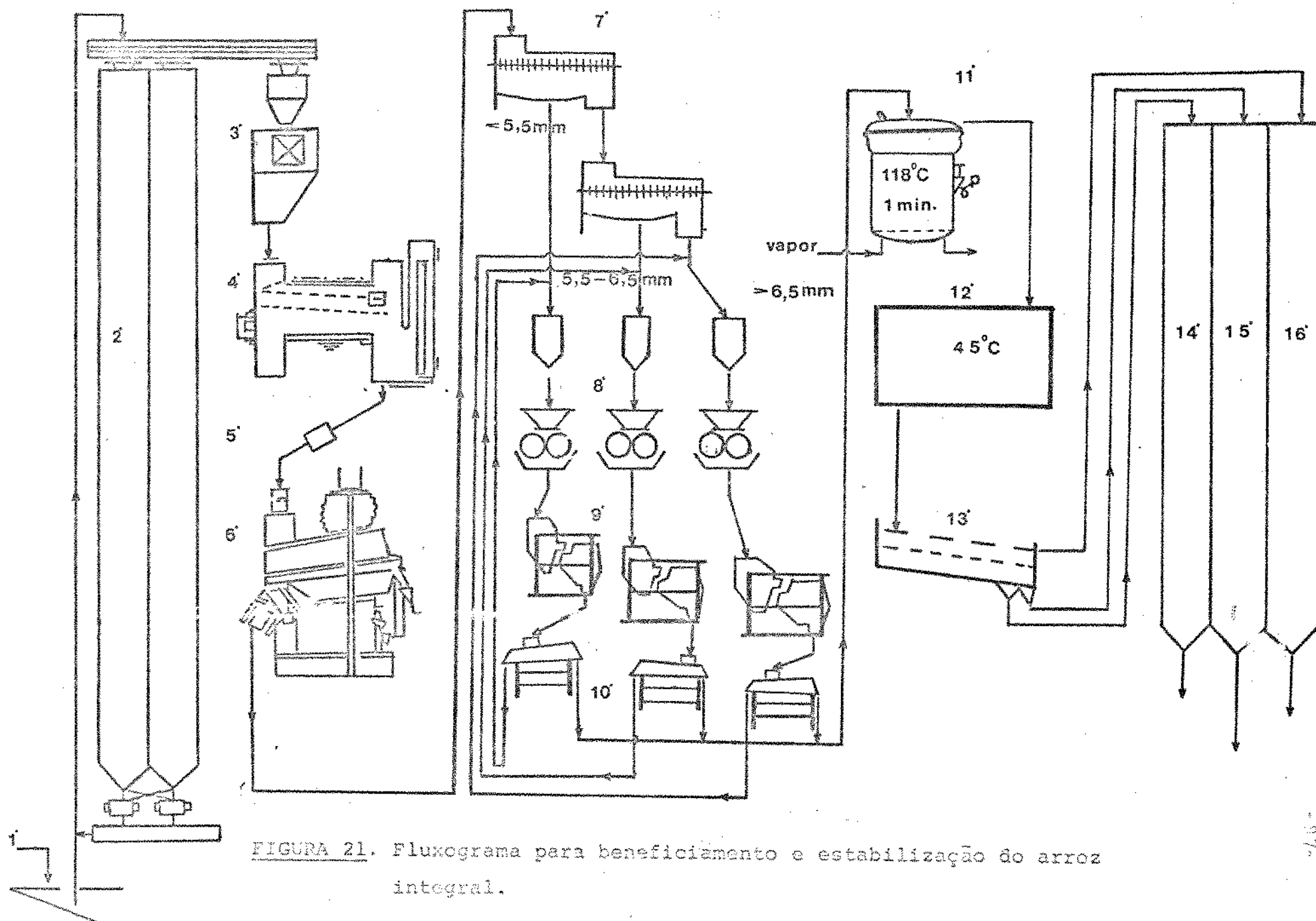


FIGURA 21. Fluxograma para beneficiamento e estabilização do arroz integral.

- 1º Recepção
- 2º Armazenamento
- 3º Balança
- 4º Peneiras
- 5º Separador magnético
- 6º Separador de pedras
- 7º Separador de disco
- 8º Descascador
- 9º Separador de casca
- 10º Mesas gravimétricas (separador de arroz com casca).
- 11º Autoclave (tratamento térmico)
- 12º Secador
- 13º Peneiras
- 14º Quirera (Classe 3)
- 15º Quirera (Classe 2)
- 16º Arroz inteiro (Classe 1)

classificação em 3 grupos: 3 (1/2 do grão inteiro) (149), 2 (1/2 -3/4 do grão inteiro) (159) e 1 (3/4 do grão inteiro) (169). Se gue-se a embalagem e distribuição para os usos devidos.

C - PROPRIEDADES DO ARROZ INTEGRAL TRATADO COM VAPOR POR 1 MINUTO E DO NÃO TRATADO

Sabe-se que o arroz integral tem muito maior valor nutricional que o arroz polido. Entretanto, os resultados deste trabalho mostraram que esse arroz é altamente susceptível à dete rioração durante a estocagem, causada pelo aumento dos ácidos gra xos livres e peróxidos. Tentando varios processos de estábilização, o tratamento por vapor a 118°C e 1,94 kg/cm² ofereceu um produto tão estável quanto o arroz polido. Mas tais tratamentos térmicos poderiam afetar as propriedades físico-químicas do arroz. As sec ções seguintes comparam o arroz tratado com vapor por 1 minuto e o não tratado para se verificar as modificações que podem ter ocor rido, devido ao tratamento térmico.

1 - Propriedades químicas

a) Composição geral

A composição geral do arroz tratado e não tratado é apresentada no quadro 22. Pode-se notar que praticamente não houve diferença em composição centesimal dos tipos de arroz.

b) Conteúdo de vitaminas e minerais

Pelos dados apresentados no quadro 23, pode-se obser var que algumas vitaminas sofreram ligeiramente a ação do calor, como é o caso de tiamina e riboflavina que tiveram os seus teores

QUADRO 22

Composição química de arroz integral tratado com vapor por 1 minu
to e o não tratado.

Componente	Arroz integral não tratado (%)	Arroz integral tratado por 1 minuto (%)
Umidade	13,92	13,85
Proteína	8,72	8,71
Cinza	0,78	0,78
Fibra bruta	1,04	1,04
Gordura	1,88	1,87
Amido	73,13	73,15
Outros carboidratos	0,53	0,60

QUADRO 23

Conteúdo de vitaminas e minerais em arroz integral tratado com va
por por 1 minuto e o não tratado.

Componente	Arroz integral não tratado (mg/100 g)	Arroz integral tratado com vapor por 1 minuto (mg/100 g)
Tiamina	0,307	0,280
Riboflavina	0,064	0,058
Niacina	4,860	4,840
Cálcio	36,500	36,500
Fósforo	365,000	360,000
Ferro	1,450	1,450

decrecidos em 8 e 9% respectivamente. Outras vitaminas como niacina, praticamente não foi afetada pelo tratamento. Os minerais também não sofreram alteração, conforme pode-se observar pelos teores de cálcio, fósforo e ferro nos dois tipos de arroz em análise.

c) Aminoácidos

A composição em aminoácidos observado no quadro 24 mostrou ser similar para os dois tipos de arroz tratado e não tratado. Entretanto, a cistina foi ligeiramente afetada pelo vapor, apresentando uma redução da ordem de 7% do seu valor original.

2 - Propriedades físicas

O arroz integral tratado com vapor por 1 minuto apresentou uma boa aparência durante todo tempo de estocagem. O não tratado apresentou-se quebradiço, o que poderia implicar em perdas no valor nutricional durante as operações subsequentes.

a) Diferença nas características amilográficas

O quadro 25 mostra as características amilográficas dos dois tipos de arroz. Ambos tiveram a mesma temperatura inicial de gelatinização (68,5°C), a mesma temperatura de viscosidade máxima (92,5°C), a mesma faixa de tempo de gelatinização de 16 minutos e aproximadamente a mesma viscosidade máxima. O arroz integral tratado com vapor por 1 minuto entretanto, teve uma viscosidade maior (450 U.A.) após 20 minutos à temperatura constante de 95°C, do que o não tratado, que apresentou 290 U.A. Isto mostra que o tratamento por 1 minuto provocou o enrijecimento dos grânulos que resistem assim à quebra durante o cozimento.

QUADRO 24

Conteúdo em aminoácidos de arroz integral tratado com vapor por 1 minuto e não tratado.

Aminoácidos	Arroz integral		Arroz integral tratado com vapor por 1 minuto	
	(g/16,8 g N)	(g/100 g)	(g/16,8 g N)	(g/100 g)
<u>Indispensáveis</u>				
Lisina	2,63	0,23	2,61	0,23
Treonina	4,13	0,36	4,10	0,36
Valina	3,77	0,33	3,80	0,33
Metionina	1,79	0,16	1,77	0,15
Isoleucina	2,36	0,21	2,37	0,21
Fenilalanina	4,17	0,36	4,15	0,36
Leucina	7,58	0,66	7,61	0,14
Triptofano	1,61	0,14	1,62	0,14
<u>Dispensáveis</u>				
Histidina	1,67	0,15	1,68	0,15
Arginina	6,26	0,55	6,27	0,55
Ácido aspártico	8,32	0,73	8,33	0,73
Serina	4,81	0,42	4,82	0,42
Ácido glutâmico	18,50	1,61	18,47	1,61
Prolina	3,75	0,33	3,73	0,33
Alanina	5,84	0,51	5,81	0,51
Cistina (1/2)	1,05	0,09	0,98	0,08
Tirosina	4,45	0,39	4,43	0,39
Alicina	4,38	0,38	4,40	0,38
Amônia	2,25	0,20	2,24	0,20

QUADRO 25

Características amilográficas do arroz integral tratado com vapor por 1 minuto e o não tratado.

Características	Arroz integral não tratado	Arroz integral tra- tado com vapor por 1 minuto
Temperatura inicial de gelatinização (°C)	68,5	68,5
Temperatura de visco- sidade máxima (°C)	92,5	92,5
Tempo de gelatiniza- ção (min.)	16,0	16,0
Viscosidade máxima (U.A)	710,0	730,0
Viscosidade após 20 min. a 95°C (U.A)	290,0	450,0
Viscosidade final a 50°C (U.A)	700,0	690,0

Resfriando-se as pastas a 50°C obteve-se aproximadamente, o mesmo aumento de viscosidade final em ambas as amostras. Este aumento é devido à retrogradação do amido durante o resfriamento. Por estes resultados pode-se concluir que o tratamento por vapor durante 1 minuto não provoca modificações na gelatinização e retrogradação do amido, mas torna este amido mais resistente a quebra mecânica.

b) Teste de cozimento

O quadro 26 mostra os resultados do teste de cozimento do arroz integral não tratado e o tratado por 1 minuto com vapor. Pode-se notar que não houve, praticamente nenhuma diferença no tempo de cozimento e na absorção de água das duas amostras.

3 - Desenvolvimento de compostos carbonílicos

Quando lipídeos insaturados são decompostos durante a estocagem, geralmente são produzidos compostos carbonílicos voláteis (86, 134). Aquelas produzidas no arroz integral tratado com vapor por 1 minuto e o não tratado durante 24 semanas de estocagem, foram recolhidos como derivados de 2,4-DNPH e analisados através de cromatografia gasosa.

De 500 g do arroz integral 596 mg de 2,4 DNPH derivados. A mesma quantidade de arroz tratado com vapor por 1 minuto produziu 558 mg de 2,4 DNPH derivados. O cromatograma da análise de 5,19 mg do 2,4 DNPH derivados no arroz integral não tratado e de 4,94 mg do 2,4 DNPH derivados no arroz integral tratado com vapor por 1 minuto estão apresentados nas figuras 22 e 23 respectiva

QUADRO 26

Teste de cozimento de arroz integral tratado com vapor por 1 minuto e o não tratado.

Características	Arroz integral não tratado	Arroz integral tratado com vapor por 1 minuto
Tempo de cozimento (min.)	39,0	38,0
Absorção de água (%)	202,7	201,5

mente. Quando o tempo de retenção dos compostos problemas foram comparados com aqueles de compostos conhecidos (figura 24) os se guintes compostos foram identificados. Pode-se constatar que o com posto eluidas após 2,5 minutos era 2-propanona seguido por 2-buta nona após 3,6 minutos. A semelhança do arroz integral não tratado, o arroz integral tratado com vapor por 1 minuto teve o mesmo com posto não identificado eluindo após 6 minutos. Finalmente, após 10,5 minutos foram eluidas etanol e 2-hexanona. Os cálculos das áreas dos picos de cada composto estão apresentados no quadro 27.

Destes resultados pode-se observar que o arroz integral tra tado com vapor por 1 minuto produziu 46,9% menos 2-propanona, 73,8% menos do composto não identificado, 41,8% menos da quantidade de etanol e 2-hexanona, do que o arroz integral não tratado. Estas di ferenças podem ser parcialmente atribuídas à inativação da lipoxi genase provocada pelo tratamento com vapor por 1 minuto, que pode ria favorecer a produção de peróxidos e consequentemente compostos carbonílicos.

Pressão de ar	3 Kg/cm ²
Pressão de hidrogênio	3,5 Kg/cm ²
Fluxo do nitrogênio	33 ml/min
Temp. de entrada	100°C
Temp. da coluna	80°C
Atenuação	X32
Amplificação	256K

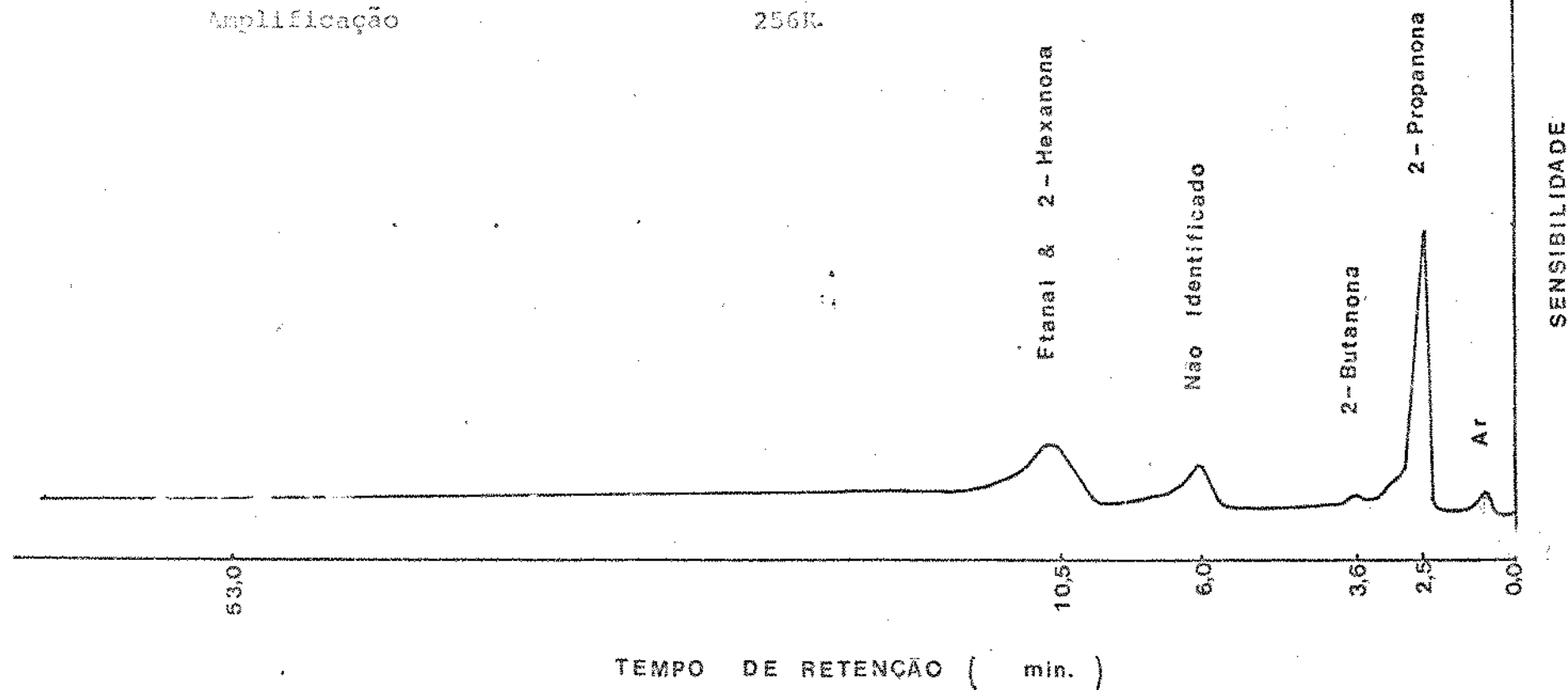


FIGURA 22. Cromatograma dos compostos carbonílicos do arroz integral armazenado por 6 meses.

Pressão de ar	3 Kg/cm ²
Pressão de hidrogênio	3,5 Kg/cm ²
Fluxo de nitrogênio	33 ml/min
Temp. de entrada	100°C
Temp. da coluna	80°C
Atenuação	X32
Amplificação	256K

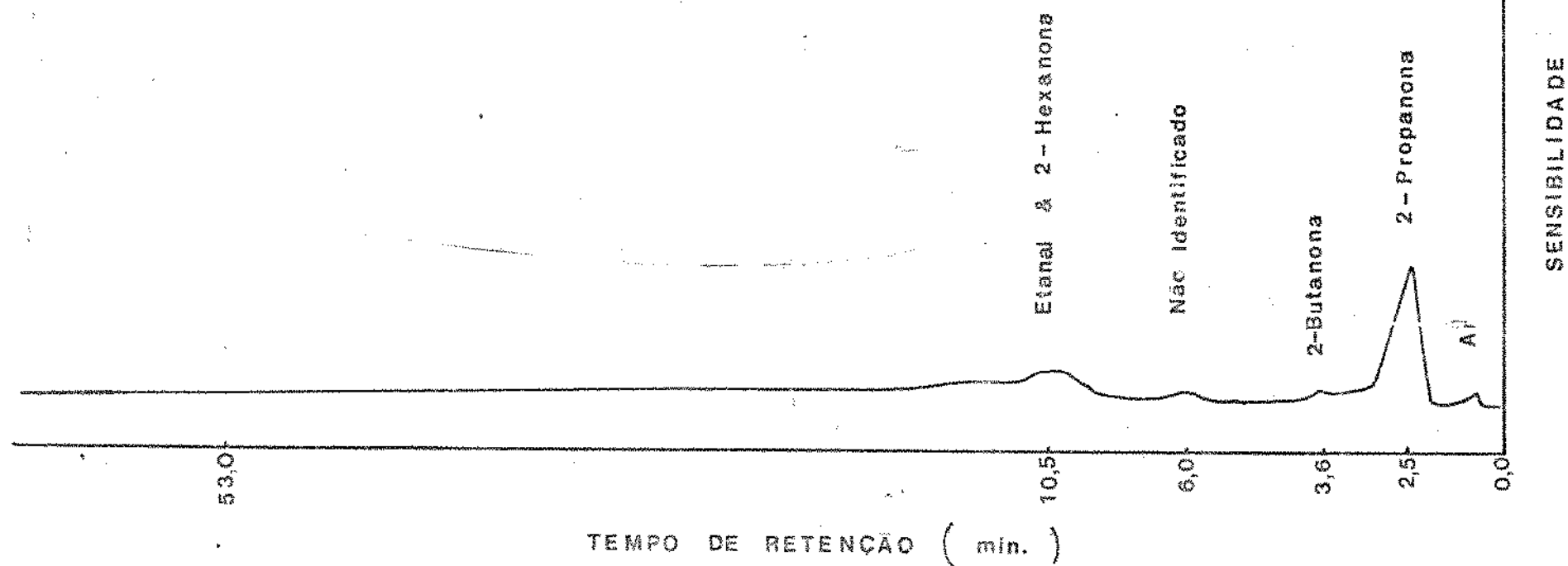


FIGURA 23. Cromatograma dos compostos carbonílicos do arroz integral tratado com vapor por 1 minuto e armazenado por 6 meses.

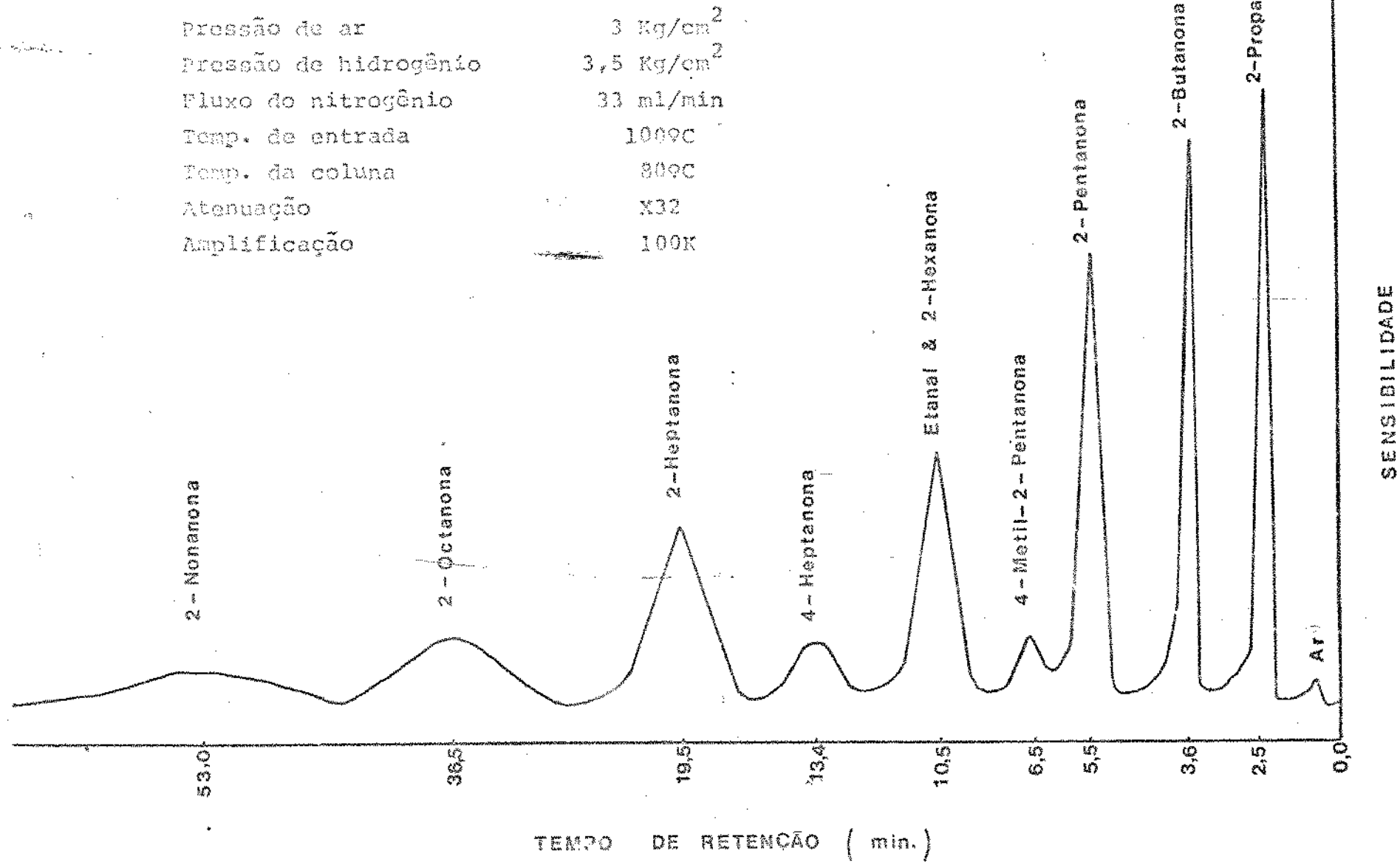


FIGURA 24. Cromatograma padrão dos compostos carbonílicos.

QUADRO 27

Desenvolvimento dos compostos carbonílicos no arroz integral tratado com vapor por 1 minuto e não tratado.

Composto	Tempo de retenção (min.)	Arroz integral Arroz integral área (mm ²)	Arroz integral tratado com va por por 1 min. área (mm ²)	Diferença baseado na área (%)
2-propanona	2,5	247,5	131,3	- 46,9
2-butanona	3,6	traços	traços	-
Não identificado	6,0	42,0	11,0	- 73,8
Etanol e 2-hexanona	10,5	120,0	69,8	- 41,8

V. CONCLUSÃO

Dos resultados do presente trabalho pode-se concluir o seguinte:

O beneficiamento do arroz integral melhorou a eficiência do processo resultando no aumento do rendimento total e na redução da quantidade total de arroz quebrado. Neste tipo de processamento são utilizados menos equipamentos para o beneficiamento, que implicou na redução de gastos.

Da composição do arroz integral pode-se observar que é caracterizado por alto teor de proteína bruta, aminoácidos indispensáveis e dispensáveis quando comparados com o arroz polido. Esta diferença é muito importante considerando-se alguns aminoácidos limitantes, tais como lisina que mostrou um aumento de 78%, considerado na base do arroz com casca, processado. O teor de minerais (cálcio, fósforo e ferro) foi também maior no arroz integral que no polido. Da mesma forma as vitaminas hidrosolúveis (tiamina, riboflavina e niacina) que são considerados limitantes no arroz em geral estão em maior presença no arroz integral, quando comparado com o polido.

Por comparação o teor de fibra bruta do arroz integral foi maior devido a presença do farelo. Do ponto de vista das funções dietéticas das fibras (5, 23, 36), um nível maior destas fibras pode apresentar um importante papel terapêutico.

O arroz integral apresentou ligeira diferença nas propriedades amilográficas em relação ao arroz polido. A temperatu

ra inicial de gelatinização aumentou de 67°C no polido para 68,5°C para o integral. Também a temperatura final de gelatinização variou de 91°C do arroz polido para 93,5°C do arroz integral. Estes resultados, juntamente com o teste de cozimento mostraram que o arroz integral requer mais tempo de cozimento que o arroz polido. A presença de camadas de farelo é parcialmente responsável por isto, pois impedem a penetração de água no interior dos grãos, provocando uma demora na gelatinização do amido.

A presença de altos níveis de lipídeos insaturados e enzimas lipolíticas tornam o arroz integral bastante perecível durante a estocagem. Com a finalidade de evitar tal fato, várias tentativas foram feitas, podendo-se observar que o tratamento do arroz com solvente não surtiu efeito, devido a baixa extração de lipídeos e também não alterou a velocidade de liberação de ácidos graxos. O índice de peróxido, um dos métodos usados para medir a estabilidade dos lipídeos durante o período de estocagem, mostrou que a extração por solvente é pouco eficaz. Da mesma forma, o tratamento com irradiação gama não apresentou efeito na velocidade de hidrólise dos lipídeos, pelo contrário, altas doses de irradiação provocaram a autoxidação e a degradação dos grânulos de amido provocando um abaixamento da viscosidade da pasta.

O tratamento do arroz integral com vapor a 118°C e pressão de 1,94 kg/cm² mostrou ser efetivo. Ele desnaturou, parcialmente as enzimas lipolíticas para uma atividade residual liberando uma quantidade de ácidos graxos livres dentro da faixa aceitável de qualidade. O tratamento além de 1 minuto provocou um au

mento na quantidade de peróxido enquanto que o tratamento por 1 minuto não modificou a composição química do arroz nem as propriedades de gelatinização e retrogradação do amido, absorção de água e tempo de cocção. Entretanto, foi aumentada a resistência dos grânulos de amido à quebra mecânica. Por estes motivos optou-se pelo tratamento do arroz com vapor, pelo tempo de 1 minuto.

As análises dos compostos carbonílicos produzidos por ambas as amostras de arroz revelaram a presença de 2-propanona, traços de butanona, etanal, 2-hexanona e um composto não identificado. As quantidades totais de compostos carbonílicos que foram mais elevados no arroz integral não tratado do que no tratado podem ser parcialmente responsáveis pelo odor indesejável produzido no arroz integral cozido.

Dos resultados do presente trabalho, pode-se concluir que é possível melhorar o rendimento total, eficiência do beneficiamento e qualidade nutricional do arroz através da obtenção do arroz integral. Tratando-se o arroz com vapor por 1 minuto à temperatura de 118°C e pressão de 1,94 kg/cm², evita-se a deterioração do mesmo durante a estocagem e praticamente não altera as características qualitativas.

VI. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. O método de processamento usado no presente trabalho para estabilizar o arroz integral é descontínuo. Torna-se necessário investigar algum meio que permita operações contínuas principalmente na fase de tratamento com vapor para aumentar a eficiência do processo.

2. No presente trabalho não foram comparados os valores biológicos do arroz integral tratado por 1 minuto com vapor, o não tratado e o polido. Sugere-se portanto, um estudo visando obter dados sobre este aspecto.

3. O fósforo presente no arroz integral esta principalmente na forma de ácido fítico (56) que complexa o cálcio e o ferro tornando-os inviáveis nutricionalmente para o consumidor. Seria de interesse investigar tal fato no arroz integral para minimizar o prejuízo provocado pela complexação.

4. O arroz integral é caracterizado pelos pigmentos de farelo, indesejados pelo consumidor. Sugere-se investigar a natureza destes pigmentos como um meio de melhorar a aparência do arroz integral.

BIBLIOGRAFIA

1. AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. Approved methods of AACC. The Association: St. Paul Minn. 7^a Ed. 1969.
2. ACKER, L.W. Water activity and enzyme activity. Food Tech. 23(10) 1257-1270 (1969).
3. ADAIR, R.C. Production and utilisation of rice. Chapter 1 (1-15). In: Rice Chemistry and Technology. Ed. by Houston D. F. AACC St. Paul Minn. (1972).
4. AIZONO, Y. Enzymatic properties of rice bran lipase. Agric. and Biol. Chem. 37(9) 2031-2036 (1973).
5. ANDERSON, J.W. High polysaccharide diet studies in patients with diabetes and vascular disease. Cer. Foods World. 22(1) 12-14, 22 (1977).
6. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis. 12^a Ed. 1975.
7. AUTREY, H.S.; ARIGORIE, F.F.; ALTSCHUL HOGAN, J.T. Effects of milling conditions on breakage of rice grains. Agric. Food Chem. 3(7) 593-599 (1955).
8. AUTREY, H.S. Effect of variables upon milling yield. Rice J. 53:1953 (Annual issue).
9. BAILLEY, J.E. Whole grain storage. Chapter 8 (333-360). In: Storage of storage grains and their products. Ed. by Christensen, C.M. AACC St. Paul Minn. (1974).

10. BAKER, J.; NEUSTADT, M.H.; ZELENY, I. Application of the fat acidity test as an index of grain deterioration. *Cerv. Chem.* 34(4) 226-233 (1957).
11. BAKER, D. A colorimetric method for determining fat acidity in grains. *Cer. Chem.* 38(1) 47-50 (1961).
12. BANCATTO, N.V.; AZZINI, E.L.; SAOYE, J.; MACHADO, S.D.; ROCHA, R.T.; SOBRINHO, J.A. IAC 47 Novo cultivar de arroz de sequeiro para o Estado de São Paulo. Anon. 11 pg (1976).
13. BARBER, S. Milled rice and changes during aging. Chapter 9(215-263). In: *Rice Chemistry and Technology*. Ed. by Houston D.F. AACC St. Paul. Minn. (1972).
14. BATCHER, O.M.; STANLEY, M.G.; DEARY, P.A. Palatability characteristics of foreign and domestic rices cooked by different methods. Part. 1 *Rice J.* 66(9) 19-24 (1963).
15. BEACHELL, M.T.; KUSH, G.S.; JULIANO, B.O. Rice breeding (419-428). International Rice Research Institute (1972).
16. BEACHELL, H.M.; HALICK, J.V. Research being done to improve the milling processing and cooking qualities of rice. *Rice J.* 59(9) 20-22, 30-31 (1956).
17. BENDER, A.E. Nutritional requirements. Chapters 2(13-24), 14(171-191), 15(192-219). In: *Dietetic Foods*. Chem. Pubs. Co. (1967).
18. BHATTACHARYA, K.R.; SUBBA RAO, R.V. Effect of processing conditions on quality of parboiled rice. *J. Agric. Chem.* 14(5) 476-479 (1966).

19. BORGSTRON, G. Thermal processing. Chapter 8(163-205). In: Principles of Food Science Vol. 1. Food Technology. Macmillan Co. (1971).
20. BROCKINATON, F.S.; KELLEY, J.V. Rice breakfast cereals and infants foods. Chapter 16(400-418). In: Rice Chemistry and Technology. Ed. by Houston D.F. AACC St. Paul Minn. (1972).
21. BROOKE, C.L. Manufacturing problems in fortifying foods. Chapter 5(141-142). In: Nutrientes in processed foods. Vitamins and minerals. American Medical Association. Pub. Sc. Group Acton Massachusetts (1974).
22. BROOKE, C.L. Rice enrichment. Chapter 13(353-357). In: Rice Chemistry and Technology. Ed. by Houston, D.F. AACC St. Paul Minn. (1972).
23. BURKITT, D. Food fibre. Benefits from a surgeons perspective. Cerv. foods world 22(1) 6-9 (1977).
24. CAGAMPANG, G.B.; CRUZ, L.J.; ESPIRITU, S.G.; SANTIAGO, R. G.; JULIANO, B.O. Studies on the extraction and composition of rice proteins. Cerv. Chem. 43(2) 145-155 (1966).
25. CALDERWOOD, D.L. Rice drying and storage studies. Rice J. 76(7) 67 (1973).
26. CHANDRARATNA, M.F. Genetics and breeding of rice (1-32). Longmans. Green and Co. Ltd (1974).
27. CHATTERJEE, S.R.; ABROL, Y.P. Amino acid composition of new varieties of cereals and pulses and nutritional potential of cereal-pulse combination. J. Food Sc. and Tech. 12(5) 221-227 (1975).

28. CHIPAULT, J.R.; MIZUNO, G.R. Effect of ionising radiations on stability of fats. J. Agric. Food Chem. 14(3) 225-229 (1966).
29. CHRISTENSEN, C.M.; LOPEZ, L.C. Relation of moisture content and length of storage to changes in the micro-flora and germination percentage of rough rice. Phytopathology 55(9) 953-956 (1965).
30. CONCON, J.M. Rapid and simple method for the determination of tryptophan in cereal grains. Anal. Biochem. 67(1) 206-219 (1975).
31. DEOBALD, H.J. Rice flours. Chapter 10(264-271). In: Rice Chemistry and Technology. Ed. by Houston D.F. AACC St. Paul Minn. (1972).
32. DESIKACHAR, H.S.R. Prevention of off-flavor due to fermentation in the commercial production of parboiled rice. CFTRI Bulletin 3: 50-53 (1955).
33. DESIKACHAR, H.S.R. Determination of the degree of polishing in rice I. Some methods for comparison of the degree of milling. Cer. Chem. 32(3) 71-77 (1955).
34. DESIKACHAR, H.S.R. Determination of the degree of polishing in rice II. Determination of thiamine and phosphorus for processing control. Cer. Chem. 32(1) 78-80 (1955).
35. EASTWOOD, M.A.; SMITH, A.N.; MITCHELL, W.D.; PRITCHARD, J.L. Physical characteristics of fiber influencing the bowel. Cer Foods World 22(1) 10-11 (1977).
36. EDITORIAL. Rice and the brewers. Rice J. 79(4) 5-9 (1976)

37. EFFERSON, N.J. The story of rice. Rice J. 59(7) 16-29, 87-97 (1956).
38. EL-DASH, A.A.; SHAHEEN, A.; EL-SHARBEENY, A. Effect of parboiling on the consumer acceptance of rice. Cer. Foods World. 20(2) 101-112 (1975).
39. EL-DASH, A.A. The role of free amino acids and primary amino groups in production of bread aroma stimuli. PHD Thesis. Kansas State University (1969).
40. FANSE, H.A.; CHRISTENSEN, C.M. Invasion by fungi of rice stored at moisture contents of 13.5 to 15.5%. Phyto pathology 56(10) 1162-1164 (1966).
41. FERREL, R.E.; KOHLER, G.O.; MICKUS, R.R. New rice coating materials. Rice J. 69(2) 11-15 (1966).
42. FIFIELD, C.C.; GOLUMBIC, C.; PEARSON, J.L. Effect of Gamma irradiation on the biochemical storage and bread making properties of wheat. Cer. Sci. Today 12:253(1967).
43. FOOD AND AGRICULTURE. Rice and rice diets. FAO (UN). Nutritional Studies n° 1. Washington (USA) 1948.
44. FREEMAN, J.E.; VERR, W.J. A rapid procedure for measuring starch paste development and its application to corn and sorghum starches. Cer. Sci. Today 17(2) 46-53 (1972).
45. FUNATSU, M.; HAMASHU, K.; WATANABE, M.; ETO, M. Biochemical studies on rice bran lipase part I. Purification and physical properties. Agric. and Biol. Chem. 35(5) 734 (1971).

46. GARIBOLD, F. Parboiled rice. Chapter 14(358-380). In: Rice Chemistry and Technology. Ed. by Houston D.F. AACC St. Paul Minn. (1972).
47. GONZALEZ, S.J.A. Processo Hidrotérmico para a produção de farinha pré-gelatinizada de milho. Tese de Mestrado. FEAA-UNICAMP. 1977.
48. GRIST, D.H. By-products of the rice industry. 2.Extraction of rice bran oil. World Crops. 13(4) 154-155 (1961).
49. GRIST, D.H. Loss of nutrients in washing, cooking and storage of rice. (402). In: Rice. Tropical Agric. Series. Longmans (1968).
50. HARTMAN, L.; ANTUNES, A.J.; GARRUTI, R.S.; CHAIB, M.A. The effect of the fatty acids on the taste, induction periods and smoke points of edible oils and fats. Lebensm Wiss V. Tech. 8(3) 114-118 (1975).
51. HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. The composition of lipids from rice hulls and from the surface of rice caryopsis. J. Sc. Fd. Agric. 27:939-942 (1976).
52. HOFFMANN, G. Vegetable oils (251-229). In: Symposium on food lipids and their oxidation. Ed. by Schultz H.W. Avi Pub. Co. West Port Corn. (1962).
53. HOGAN, J.T. Measurement of the degree of milling. Rice J. 68(10) 10-13 (1965).
54. HOGAN, J.T. Method for removal of successive surface layers from brown rice and willed rice. Rice J. 67(4) 27-34 (1964).

55. HOUSTON, G.O. Nutritional properties rice. NRC/NAS. USA. Washington, 1970.
56. HOUSTON, D.F. Rice Hulls. Chapter 12(201-352). In: Rice Chemistry and Technology. Ed. by Houston, D.F. AACC St. Paul Minn. (1972).
57. HOUSTON, D.F. Rice bran and polish. Chapter 11(273-300). In: Rice Chemistry and Technology. Ed. by Houston, D.F. AACC St. Paul Minn. (1972).
58. HOUSTON, D.F. High-protein flour can be made from all types of milled rice. Rice J. 70(9) 12-15 (1967).
59. HOUSTON, D.F.; IWASAKI, T.; CHEN, L.; MOHAMMED, A. Radial distribution of protein by solubility classes in the milled rice kernel. J. Agric. Food Chem. 16:720 (1968)
60. HOUSTON, D.F.; HUNTER, I.R.; KESTER, E.B. The effect of steaming fresh paddy rice on the development of free fatty acids during storage of brown rice. Cev. Chem. 28(5) 394-399 (1951).
61. HOUSTON, D.F.; HUNTER, I.R.; KESTER, E.B. Storage changes in parboiled rice. J. Agric. Food Chem. 4(6) 964-968 (1956).
62. INSTITUTO BRASILEIRO DA ECONOMIA. Pesquisa sobre consumo alimentar (1975).
63. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Food irradiation technology and techniques. Tech. report 114(29-37) 1970. Vienna.
64. JOHNSON, R.M. Light reflectance meter measures degree of

- milling and parboiling of parboiling rice. Cer. Chem. 42(1) 167-174 (1965).
65. JOHNSON, V.A. Genetic improvement of plant protein. J. Agric. and Food Chem. 22(4) 558-566 (1974).
66. JORNAL DE ESTADO DE SÃO PAULO. Exportação do arroz. pg 55 Domingo, 20 de março, 1977.
67. JULIANO, B.O. Physico-chemical properties of starch and protein in relation to grain quality and nutritional value of rice. International Rice Research Institute (1972).
68. JULIANO, B.O. The rice caryopsis and its composition. Chapter 2(16-74). In: Rice Chemistry and Technology. Ed. by Houston, D.F. AACC-St. Paul Minn. (1972).
69. JULIANO, B.O.; CYNTHIA, C.I.; PANGANIBAN, V.M.; CONSUELO, P. M. Screening for high protein rice varieties. Cer. Sc. Today 13(8) 299-313 (1968).
70. JULIANO, B.O. A simplified assay for milled rice amylose. Cer. Sc. Today 16(10) 334-360 (1971).
71. KAKADE, L.M. Biochemical basis for the differences in plant protein utilisation. J. Agric. Food Chem. 22(4) 550-555 (1974).
72. KARON, M.L.; ALTSCHUL, A.M. Effect of moisture and treatment with acid and alkali on the rate of formation of free fatty acids in stored cotton seed. Plant physiology 19:218-325 (1944).
73. KIK, M.C. Nicotinic acid (Niacin) in rice. Rice J. 48(2) 5, 18-20 (1945).

74. KIK, M.C. Nutritional improvement of white rice. Rice J. 49(11) 18-20 (1946).
75. KIK, M.C. Feasibility of standardised undermilling of the rice. Rice J. 49(10) 15-17, 30-31 (1946).
76. KIK, M.C. NAN-LANDINGHAM, F.B. The influence of processing on the thiamine, riboflavin and niacin content of rice. Cer. Chem. 20(5) 569-572 (1943).
77. KIK, M.C. Loss of nutrients in rinsing and cooking rice. Rice J. 49(5) 7-10 (1946).
78. KIK, M.C. Further studies on the nutritional improvement of rice. J. Agric. Food Chem. 8(5) 380-386 (1960).
79. KIK, M.C. The cooking of rice. Rice J. 49(6) 12-26 (1946).
80. KIK, M.C. Deterioration of rice in storage. Rice J. 49(2) 4-7, 24-28 (1946).
81. KOSARIC, N.; DUONG, T.B.; SURCEK, W.Y. Gamma-irradiation of beef fat. Effects on odor intensity and rancidity. J. Food. Sc. 38:374-376 (1973).
82. KUNZE, O.R.; HALL, C.W. Relative humidity changes that cause brown rice to crack. Trans. ASAE 8(3) 396, 405 (1965).
83. LABUZA, T.P.; TANNENBAUM, S.R.; KAREL, M. Water content and stability of low moisture and intermediate moisture foods. Food Tech. 24(5) 543-548 (1970).
84. LABUZA, T.P. Kinetics of lipid oxidation in foods. CRC Critical Reviews in food tech. 3: 355-405 (1971).

85. LUGAY, J.C.; JULIANO, B.O. Fatty acid composition of rice lipids by gas-liquid chromatography. J. Am. Oil Chem. Soc. 41(1) 273 (1964).
86. LUIGI, B.; GARIBOLD, F. Parboiled rice I. Production. Rice J. 68(5) 32-35 (1965).
87. LUIGI, B.; GARIBOLD, F. Parboiled rice II. Use. Rice J. 68 (8) 23-27 (1967).
88. LYMAN, C.M.; ORY, R.; TRANT, M.; RICH, G. Determination of thiamine in rice and rice products. Rapid and simple method. Anal. Chem. 24: 1020-1021 (1952).
89. LYNN, L.; LAWLER, F.K. Revolutionises rice milling. Food Eng. 38(11) 68-73 (1966).
90. MATHEIUS, J. Breakage of long grain rice in relation to kernel thickness. Cer. Chem. 53(1) 13-19 (1976).
91. MAZURS, E.G.; SCHUCH, T.J. KITE, E.F. A graphical analysis of the brabender viscosity curves of various starches. Cer. Chem. 34(3) 141-152 (1957).
92. MCCALL, E.R.J.; HOFFPAUIR, J.F.; PONS, W.A. Composition of rice. Influence of variety and environment on physical and chemical composition. J. Agric. Food Chem. 1:988-993 (1953).
93. MCNAIR, H.M.; BONELLI, J.E. Basic chromatography. Varian Aerograph 5th Ed. (1969)
94. MEHDENBACHER, V.C. The analysis of fats and oils. Garrard Press. Champaign Illioris (1960).

95. MENDES, B.P. Arroz. Subsidios aos planos anuais de produção e abastecimento. (1975).
96. MILNER, M. Some effects of gamma irradiation on the biochemical storage and bread making of wheat. Cer. Sc. Today 2: 130 (1957).
97. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Perspectivas da produção, abastecimento, insumos e serviços para agricultura brasileira. 1976/77. Vol I and II 1976.
98. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Prognóstico 1976/77 de Estado de São Paulo 1976.
99. MINISTÉRIO DO INTERIOR. Arroz. Contribuição ao Desenvolvimento Agro-Indústria GEIDA and FCTPTA. Vol VIII (1972).
100. MINISTÉRIO DA SAUDE. Balanço alimentar do Brasil 1964-1970. Comissão Nacional de Alimentação. Rio. G.B. 1972.
101. MITSUDA, H.; YASUMUTO, K.; IWAMI, K. Analysis of volatile components of rice bran. Agric. Biol. Chem. 32(4) 453-458 (1968).
102. MONOKAWA, Y. Sake. Chapter 20 (449-487). In: Rice Chemistry and Technology. Ed. by Houston, D.F. AACC St. Paul Minn. (1972).
103. MOORE, S.; SPACKMAN, D.H. STEIN, W.H. Separation of amino acids on sulfonated polystyrene resins (an improved system). An. Chem. 30: 1185-1190 (1958).
104. MUNRO, H.N. Proteins. Chapter 4(34-47). In: Nutrients in

- processed foods. American Medical Association. Pub. Sc. Acton Massachusetts (1974).
105. MYKLESTAD, O.; CHRISTIE, E.M.; COOTE, G.G.; MCDONALD, D.J. Chemical, physical and organoleptic properties of twelve varieties of rice. CSIRO Tech. paper n° 33, Australia (1968).
106. NATIONAL RESEARCH COUNCIL (Food and Nutrition Board). Recommended dietary allowances. Ed. 7^a NRC/NAS Washington (1968).
107. OZAI-DURRANI. Defatting and debraning of the brown rice. In: Food Processing Reviews n° 16 (19) Rice Bulgur Quick cooking process. NDC 1970.
108. PUZZI, D. Conservação dos grãos armazenados. Ed. Agronomica Ceres Ltd (1973).
109. RAMA RAO, G.; DESIKACHAR, H.S.R.; SUBRA'IANYAN, U. Effect of the degree of polishing of rice on nitrogen and mineral metabolism in human subjects. Cer. Chem. 37(1) 71-78 (1960).
110. RAO, A. The chemical treatment of paddy to replace par boiling. Rice J. 69(5) 44-45 (1966).
111. ROBERTS, R.C. Quick cooking rice. Chapter 4(102-139). In: Rice Chemistry and Technology. Ed. by Houston, D.F. AACC St. Paul Minn. (1972).
112. ROONEY, L.W.; SALEM, A.; JOHNSON, J.A. Studies of the carbonyl compounds produced by sugar aminoacid reaction I. Model Systems Cer. Chem. 44(5) 539-550 (1967).

113. ROSEMAN, A.S.; HOGAN, J.T.; STONE, R.B.; WEBB, J.C. Gas plasma Irradiation of rice III. Its influence on brown rice and bran. Cer. Chem. 40(5) 568-575 (1963).
114. ROSENFELD, D. Possibilities for cereal fortification in E. Pakistan. Foreign Economic Development Service. USIDA (1970).
115. SCHMIDT, J.L.; HUKILL, W.U. Effect of artificial drying on the yield of head rice and the germination of rice. Rice J. 59(13) 28-31 (1956).
116. SCHROEDER, H.W.; CALDERWOOD, D.L. Rough rice storage. Chapter 6(166-187). In: Rice Chemistry and Technology. Ed. by Houston, D.F. St. Paul Minn. (1972).
117. SEBRELL, W.H. Past experience in fortification of processed foods. Chapter 8(95-100). In: Nutrients in processed foods. Vitamins and minerals. American Medical Association. Pub. Sc. Group. Acton. Massachusetts. (1974).
118. SHASTRY, B.S. Studies on lipxygenase from rice. Cer. Chem. 52(5) 597-603 (1975).
119. SHALEEN, A.B.; EL-DASH, H.A.; EL-SHIRBENY, B. Effect of parboiling on the rate of lipid hydrolysis and deterioration of rice bran. Cer. Chem. 52(1) 1-8 (1975).
120. SHRINER, L.R.; FUSON, F.C.; CURTAN, D.Y. The systematic identification of organic compounds. A Laboratory Manual. 5th Ed. John Willey and Sons Inc. NY 1965.
121. SHUKLA, T.P. Cereal proteins and food applications. Critical Reviews in Food Sc. and Nutrition 6: 1-75 (1975).

122. SIMPSON, A.I. Distribution of thiamine and riboflavin in rice grains and of thiamine in parboiled rice. Cer.Chem. 28(4) 259-270 (1951).
123. STEPHENS, R.L.; TESZLER, A.P. Quantitative estimation of low boiling carbonyls by a modified alfa-ketoglutaric acid-2,4-dinitro phenylhydrazine exchange procedure. An. Chem. 32(8) 1047-1048 (1960).
124. STERNER, R.A. Environmental conditions and stress cracks in milled rice. Cer. Chem. 45: 365 (1968).
125. SUBBA RAO, P.U.; BHATTACHARYA, K.R. Effects of parboiling on thiamine content of rice. J. Agric. Food Chem. 14 (5) 479-482 (1966).
126. TEIXEIRA, J.P.F.; FURLAN, P.R.; AZZINI, L.E. Teores de proteína, óleo, lisina e triptofano em grãos integrais de diversas cultivares de arroz. Bragantia 36(12) 453-459 (1976).
127. TIPPLES, K.H.; NORRIS, F.W. Some effects of high levels of gamma irradiation on the lipids of wheat. Cer. Chem. 42: 737 (1965).
128. TOSELLO, A. Manuseio e conservação de grãos a granel. Bul. Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos II: 71-86 (1967).
129. UNITED STATES AGENCY FOR INTERNATIONAL DEVELOPEMENT. Improving nutrient quality of cereals. Report of work ing in breeding and fortification. Washington (1971).
130. UNITED STATES AGENCY FOR INTERNATIONAL DEVELOPMENT. Work shop on food fortification aid. Washington (1972).

131. WATSON, C.A.; DIKEMAN, E.; STERMER, R.A. A note on surface lipid content and scanning electron microscopy of milled rice as related to degree of milling. Cer. Chem. 52(5) 742-747 (1975).
132. WEBB, D.B.; STERMER, R.A. Criteria of rice quality. Chapter 4(102-139). In: Rice Chemistry and Technology. Ed. by Houston, D.F. AACC St. Paul Minn. (1972).
133. WHITNEY, E.B.; HERREN, H.; WESTERNMAN, E. D. The thiamine and riboflavin content of the grain riboflavin content of the grain flour of certain varieties of kansas grown wheat. Cer. Chem. 22(3) 90-95 (1945).
134. WITTE, G.C. Conventional rice milling in the United States. Chapter 7 (188-200). In: Rice Chemistry and Technology. Ed. by Houston, D.F. AACC St. Paul Minn. (1972).
135. WORLD HEALTH ORGANIZATION. A review of the technological efficiency of some anti-oxidants and synergists. Food additives Ser. 19 3 (1972)
136. WORLD HEALTH ORGANIZATIONS AND FOOD AND AGRICULTURE. Energy and proteins requirement. Tech. report ser. n9 522 (1973) (Geneva).
137. YAMAMOTO, A.; MASASUKE, K. New applications of amino acids on food industries. Elimination of rancid odor in rice by L-lysine-HCl Chem. Abstr. 73: 126713-137183 (1970)
138. ZELENY, L.; COLEMAN, D.A. Acidity in cereal and cereal products, its determination and significance. Cer. Chem. 13 (5) 580-595 (1938).

139. ZONENSCHAIN, L. Preparation for the introduction of food irradiation of foods on commercial scale. Proceedings of a Panel of FAO/IAEA (Vienna) 141-153 (1975).