

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

**Tese**



**Redução dos níveis de micotoxinas no arroz parboilizado pela aplicação de ozônio na parboilização e efeitos nas propriedades tecnológicas e químicas dos grãos**

**Suzane Rickes da Luz**

Pelotas, 2020

**Suzane Rickes da Luz**

**Redução dos níveis de micotoxinas no arroz parboilizado pela aplicação de ozônio na parboilização e efeitos nas propriedades tecnológicas e químicas dos grãos**

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

Comitê de orientação:

Prof. Dr. Maurício de Oliveira

Prof. Dr. Cristiano Dietrich Ferreira

Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias

Pelotas, 2020

L979r Luz, Suzane Rickes da

Redução dos níveis de micotoxinas no arroz parboilizado pela aplicação de ozônio na parboilização e efeitos nas propriedades tecnológicas e químicas dos grãos / Suzane Rickes da Luz ; Maurício de Oliveira, orientador ; Moacir Cardoso Elias, Cristiano Dietrich Ferreira, coorientadores. — Pelotas, 2020.

95 f. : il.

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

1. Detoxificação. 2. Metabolitos secundários. 3. *Oryza sativa* L.. 4. Ozonização. I. Oliveira, Maurício de, orient. II. Elias, Moacir Cardoso, coorient. III. Ferreira, Cristiano Dietrich, coorient. IV. Título.

CDD : 664

Nossa vida é um caminho cheio de incertezas, as quais ninguém é capaz de prever, por isso mais importante do que as coisas que têm na vida é quem temos na vida. Dedico este trabalho aos meus pais, meu irmão, meus afilhados e aos meus padrinhos.

## **Agradecimentos**

Aos professores e orientadores Maurício Oliveira e Cristiano Dietrich Ferreira pela dedicação, apoio, ensinamentos e pela amizade.

Aos colegas e amigos do laboratório Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos da FAEM-UFPel, tenho a agradecer pela amizade, pela troca de conhecimento e experiências, pela força, pelos momentos de descontração. Mas gostaria de agradecer em especial a Franciene Villanova, a Aline Pereira e a Caroline Tuchtenhagen pelo companheirismo, por trazerem alegria aos meus dias, pelos ensinamentos, pelas boas risadas e por sempre fazerem cada momento valer a pena! Por me fazerem feliz e um ser humano melhor eu agradeço a cada uma até ao resto da minha vida!

Aos meus pais Ieda e Rudinei Luz que não mediram esforços para que eu conseguisse alcançar todos os meus objetivos, por todo amor, apoio e por sempre acreditarem em mim. O amor e a admiração que tenho por eles são infinitos, pelo exemplo de honestidade, caráter, dedicação, amor e apoio que recebi em todos os momentos da minha vida. A minha avó Antônia Ilza que foi minha segunda mãe, que sempre esteve presente em toda minha trajetória.

Ao meu irmão Róger, minha cunhada Michele e meu afilhado Eduardo pelo carinho e apoio de sempre. Aos meus pa/drinhos Vera e Carlos Bahr, que me acolheram em sua casa como uma filha, pelo apoio, carinho, amizade e por estarem sempre torcendo pelas minhas conquistas.

Aos colegas e amigos do DCTA, principalmente os quais entraram junto comigo no doutorado, pelos momentos de estudos, pelos trabalhos em grupo, pela amizade, apoio e momentos de distração.

Gostaria de agradecer ainda ao Programa de Ciência e Tecnologia de Alimentos pela oportunidade e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo apoio financeiro à pesquisa.

## Lista de figuras

Figura 1– Estrutura anatômica do grão de arroz .....	20
Figura 2 – Estrutura química das aflatoxinas .....	27
Figura 3 – Estrutura química do Deoxinivalenol .....	28
Figura 4 – Estrutura química das Fumonisinias .....	29
Figura 5 – Estrutura química das Ocratoxinas. A: Ocratoxina A; B: Ocratoxina B; C: Ocratoxina C .....	30
Figura 6 – Estrutura química da Zearalenona .....	32
Figura 7 – Esquema de funcionamento de um gerador de ozônio através do processo corona.....	42
Figura 8 - Mecanismo de degradação proposto para a molécula de Deoxinivalenol por ozônio.....	44
Figura 9 – Produtos de degradação da aflatoxina pela ação do ozônio .....	45
Figura 11 – Esquema do processo de parboilização com aplicação de ozônio .....	50
Figura 12 – Gráfico de rendimento de grãos inteiros (A) e solubilidade proteica (B) do arroz convencional cozido e arroz cozido tratado com ozônio na etapa de imersão. Barras com letras minúsculas diferentes diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (P <0,05).....	67
Figura 13 – Percentual de grãos enegrecidos e manchados de arroz parboilizado convencional e arroz parboilizado tratados com ozônio na etapa de imersão. As barras pretas seguidas de letras minúsculas diferentes e as barras cinza seguidas de letras maiúsculas diferentes estatisticamente pelo teste de Tukey (P <0,05) .....	71
Figura 14 – Grãos de arroz tratados parboilizados com e sem o uso de ozônio; A: Convencional, sem aplicação de ozônio; B: Primeira uma hora de aplicação de ozônio; C: última uma hora de aplicação de ozônio; D: Primeiras três horas de	

aplicação de ozônio; E: Últimas três horas de aplicação de ozônio; F: Cinco horas de aplicação de ozônio.....73

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição química (%) dos subgrupos de grãos de arroz integral, branco polido e parboilizado polido expressos em base seca.....	21
Tabela 2 – Principais gêneros de fungos produtores de micotoxinas e seus metabólitos secundários.....	25
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas das aflatoxinas. ....	26
Tabela 4 – Contaminação por micotoxinas em arroz produzido no Brasil.....	33
Tabela 5 – Presença de micotoxinas em arroz em diversos países.....	36
Tabela 6 – Agente oxidante e seus potenciais de ação .....	43
Tabela 7 – Delineamento experimental.....	48
Tabela 9 – Fórmula estrutural, massa molecular protonada, tempo de retenção (TR), equação da reta, coeficiente de determinação (R <sup>2</sup> ), limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de cada padrão de micotoxinas .....	53
Tabela 8 – Gradiente da fase móvel .....	55
Tabela 10 – Teor de micotoxinas nos grãos de arroz polido submetidos ao processo de parboilização convencional e parboilização com ozônio na água da hidratação..	62
Tabela 11 – pH das águas residuais de imersão e poder de intumescimento e solubilidade do arroz parboilizado convencional e do arroz parboilizado tratado com ozônio na fase de imersão .....	65
Tabela 12 – Tempo de cocção e perfil texturométrico de arroz parboilizado convencional e arroz parboilizado tratado com ozônio na fase de imersão .....	68
Tabela 13 – Perfis de cor e brancura do arroz parboilizado convencional e arroz parboilizado tratado com ozônio na fase de imersão .....	70

## Sumário

1.Introdução .....	16
2.Objetivos.....	18
2.1 Objetivo Geral .....	18
2.2 Objetivos Específicos .....	18
3. Revisão Bibliográfica .....	19
3.1 Arroz.....	19
3.2 Parboilização .....	21
3.3 Micotoxinas .....	24
3.3.1 Aflatoxina.....	26
3.3.2 Deoxinivalenol .....	27
3.3.3 Fumonisina.....	28
3.3.4 Ocratoxina .....	30
3.3.5 Zearalenona .....	31
3.4 Micotoxinas em arroz .....	32
3.5 Técnicas para redução de Micotoxinas .....	40
3.5.1 Ozônio.....	41
3.6 Legislação .....	46
4. Material e Métodos.....	47
4.1 Material.....	47
4.2 Métodos.....	47
4.2.1 Delineamento experimental.....	47
4.2.2 Preparo das amostras .....	48
4.2.2.1 Parboilização .....	49
4.2.2.1.1 Hidratação com aplicação de ozônio.....	49
4.2.2.1.2 Gelatinização.....	50
4.2.2.1.3 Secagem .....	50
4.2.2.1.4 Descascamento e polimento .....	51

4.2.3 Moagem .....	51
4.2.4 Avaliação de micotoxinas .....	51
4.2.4.1 Curva padrão.....	51
4.2.4.2 Determinação de micotoxinas .....	54
4.2.4.3 pH das águas residuais de imersão .....	56
4.2.4.4 Poder de inchamento e solubilidade.....	56
4.2.4.5 Perfil colorimétrico .....	56
4.2.4.6 Perfil branquimétrico.....	57
4.2.4.7 Grãos inteiros .....	57
4.2.4.8 Grãos enegrecidos e manchados.....	57
4.2.4.9 Tempo de cocção .....	58
4.2.4.10 Perfil Textuométrico .....	58
4.2.4.11 Proteína solúvel.....	59
4.2.4.12 Análise estatística .....	59
4.3 Limpeza de vidrarias e tratamento de resíduos.....	59
5. Resultados e discussão.....	61
5.1 Determinação de micotoxinas .....	61
5.2 pH das águas residuais de imersão, poder de intumescimento e solubilidade ...	65
5.3 Rendimento de grãos inteiros e solubilidade das proteínas .....	66
5.4 Tempo de cocção e perfil textuométrico .....	68
5.5 Perfis colorimétrico e branquimétrico .....	69
5.6 Grãos enegrecidos e manchados.....	71
6. Conclusão .....	74
Referências .....	75
Apêndice.....	95

## Lista de Abreviaturas e Siglas

AFLA – Aflatoxinas

AFB<sub>1</sub> – Aflatoxina B<sub>1</sub>

AFB<sub>2</sub> – Aflatoxina B<sub>2</sub>

AFG<sub>1</sub> – Aflatoxina G<sub>1</sub>

AFG<sub>2</sub> – Aflatoxina G<sub>2</sub>

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOAC – Associação de Químicos Analíticos Oficiais, do inglês Association of Official Analytical Chemists

CV – Coeficiente de variação

CAS – Chemical Abstracts Service

DON – Deoxinivalenol

ESI – Ionização por electrospray, do inglês electrospray ionization

eV – elétron volts

FAO – Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura

FB – Fumonisina

g – grama

IARC – Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer, do inglês International Agency for Research on Câncer

Kg – quilograma

LC – Cromatografia líquida, do inglês liquid chromatography

LMT – Limites máximos toleráveis

MgSO<sub>4</sub> – Sulfato de magnésio

mL – mililitro

mg – miligrama

mV – milivolts

[M + H] – Molécula protonada (massa molecular com adição de próton)

MS – Espectrômetro de massas, do inglês, mass spectrometry

m/z – Razão massa carga

ng – nanograma

OCRA – Ocratoxina

PSA – amina primária secundária, do inglês, primary secondary amine

ppb – parte por bilhão

ppm – parte por milhão

Q – Quadruplo

$r^2$  – Coeficiente de determinação

TOF – Detector por tempo de voo, do inglês Time of Flight

TR – Tempo de retenção

UV – ultra violeta

$\mu\text{g}$  – micrograma

Vis – luz visível

ZEA – Zearalenona

*“Aprenda como se fosse viver para sempre, e viva como se fosse morrer amanhã.”*

Mahatma Gandhi

## Resumo

Luz, Suzane Rickes. **Redução dos níveis de micotoxinas no arroz parboilizado pela aplicação de ozônio na parboilização e efeitos nas propriedades tecnológicas e químicas dos grãos.** 2020, 95f. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

A contaminação de alimentos por micotoxinas é uma realidade, porém tecnologias emergentes como o ozônio podem ser utilizadas para reduzir os níveis desta contaminação. Este estudo objetivou avaliar a aplicação de ozônio na etapa de hidratação do processo de parboilização, na primeira hora, na última hora, nas 3 primeiras horas, nas 3 últimas horas e por 5 horas (todo período) em comparação com o processo convencional. Foram avaliados qualitativamente e quantitativamente as micotoxinas, rendimento de grãos inteiros, proteína solúvel, tempo de cocção, perfil texturométrico, perfil colorimétrico e defeitos dos grãos e o pH da água de hidratação. Os resultados mostraram que a aplicação de ozônio reduziu a contaminação com micotoxinas nos grãos parboilizados, independentemente do tempo e período da aplicação e da micotoxina avaliada, sendo as maiores reduções observadas no processo com 5 horas de aplicação. Dentre as propriedades tecnológicas do arroz parboilizado, a aplicação de ozônio nas 3 horas finais e 5 horas, aumentaram o rendimento de grãos inteiros, o poder de inchamento e solubilidade, a luminosidade, a dureza, a mastigabilidade, a gomosidade e a coesividade, bem como reduziu o pH da água de hidratação, o tempo de cocção, os defeitos e a proteína solúvel. Com base nos resultados, é possível afirmar que a aplicação de ozônio nas três horas finais ou durante todo período (5h) de hidratação promove reduções das micotoxinas acima de 60%, além de melhorar as características de cor e estrutura dos grãos de arroz parboilizados com aplicação de ozônio.

**Palavras chaves:** Detoxificação, metabolitos secundários, *Oryza sativa* L., ozonização.

## Abstract

Luz, Suzane Rickes. **Reduction of mycotoxin levels in parboiled rice by the application of ozone in the parboiling and effects on the technological and chemical properties of the grains.** 2020, 95f. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

Contamination of food by mycotoxins is a reality, but emerging technologies such as ozone can be used to reduce levels of this contamination. This study aimed to evaluate the ozone application in the hydration step, in the first hour, in the last hour, in the first 3 hours, in the last 3 hours and for 5 hours (every period) in comparison with the conventional process. Samples were analyzed qualitatively and quantitatively analysis of the mycotoxins, whole grain yield, soluble protein, cooking time, texturometric profile, colorimetric profile and defects of the grains and the pH of the hydration water. The results showed that the ozone application reduced the contamination with mycotoxins in the parboiled grains, regardless of the time and period of application and mycotoxin evaluated, with the greatest reductions observed in 5 hours of application. Among the technological properties of parboiled rice, the ozone application in the final three hours and 5 hours, increased the yield of whole grains, the power of swelling and solubility, the luminosity, the hardness, chewability, gumminess, and cohesiveness, as well how it has reduced the amount of maceration water, cooking time, defects and soluble protein. Based on the results, it is possible to affirm that the application of ozone in the final three hours or during the entire maceration period promotes reductions in mycotoxins above 60%, in addition to improving the color and structure characteristics of the parboiled rice.

**Keywords:** Detoxification, secondary metabolites, *Oryza sativa* L., ozonation.

## 1. Introdução

O arroz é o segundo cereal mais consumido no mundo, ficando atrás somente do trigo. Constitui a base da alimentação da população brasileira. O Brasil é responsável por produzir 75% do arroz em casca dos países do Mercosul, cerca de 11,5 milhões de toneladas na safra 2019/2020, sendo o Rio Grande do Sul e Santa Catarina são os principais estados produtores, representando 81,2% de toda a produção nacional (CONAB, 2020).

A produção de arroz no Brasil é predominantemente (aproximadamente 80%) realizada pelo sistema irrigado por inundação (FAO, 2019; MOREIRA et al., 2020). Alguns fungos micotoxigênicos se desenvolvem durante o cultivo do arroz, dentre eles o *Fusarium*, e na pós-colheita o *Penicillium* e o *Aspergillus* (DORS et al., 2011). As micotoxinas são metabólitos fúngicos oriundos do metabolismo especializado de fungos filamentosos, não essenciais para seu desenvolvimento, crescimento e reprodução. São em geral compostos de baixo peso molecular, tóxicos tanto para animais quanto para seres humanos (BENNETT & KLICH, 2003; GEORGIANNA & PAYNE, 2009). O efeito tóxico geralmente afeta o sistema nervoso, o endócrino e o imunológico, atacando também os rins e o fígado. No entanto, o efeito tóxico que as micotoxinas têm sobre cada indivíduo é variável, em função da dose e da forma de exposição (cutânea, oral ou por inalação), da idade e do sexo. Como as micotoxinas comprometem o sistema imunológico, o indivíduo fica propenso a infecções bacterianas. Além disso, as micotoxinas estão relacionadas com efeitos carcinogênicos e mutagênicos (PERAICA et al., 1999; BENNETT & KLICH, 2003).

A contaminação fúngica dos alimentos, principalmente de grãos, é um problema mundial, que é diretamente dependente de fatores ambientais e ecológicos que muitas vezes estão fora do controle humano. Por ser um produto consumido diariamente a contaminação por fungos e, conseqüentemente, as micotoxinas em arroz devem ser sempre evitada.

A parboilização do arroz melhora a estabilidade dos grãos ao armazenamento e reduz os índices de quebra no processamento e aumenta o rendimento industrial (BUGGENHOUT et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2020). Por outro lado, alguns estudos têm demonstrado que pode haver migração das micotoxinas para a camada interna dos grãos (endosperma) durante o processo de parboilização (COELHO et al., 1999;

DORS et al., 2009), ocasionando assim um problema tecnológico e para a saúde do consumidor. Um recente estudo no Brasil mostra que as micotoxinas mais encontradas nas diferentes regiões do país são zearalenona (ZEA), beauvericina e formas acetiladas de desoxinivalenol (AcDON), e que as maiores concentrações se encontram na casca (MOREIRA et al., 2020) o que serve de alerta aos processos industriais.

O processo de parboilização consiste em um tratamento hidrotérmico que visa à hidratação adequada do arroz afim de possibilitar a gelatinização do amido, para posterior secagem e beneficiamento industrial. A absorção de água pelo grão deve ser uniforme e rápida, até atingir aproximadamente 30% de umidade, evitando-se a abertura de cascas tanto quanto possível. Neste processo, algumas substâncias hidrossolúveis, como vitaminas e minerais, são transportadas para o centro do grão, aumentando o valor nutritivo deste, em relação ao arroz polido. No mercado, o arroz parboilizado é disponibilizado na forma de parboilizado polido e parboilizado integral (BHATTACHARYA, 1996; ELIAS et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2020).

Os grãos podem apresentar contaminação por micotoxinas maior do que o permitido pela legislação, sendo necessária a utilização de técnicas para a descontaminação tanto de fungos quanto de micotoxinas a fim de assegurar a integridade dos grãos (BEBER-RODRIGUES et al., 2015). Algumas técnicas já foram desenvolvidas para a degradação de micotoxinas pós-colheita como o uso de irradiação, degradação química e biológica, adsorventes orgânicos e inorgânicos (HAHN et al., 2015; PENG et al., 2015; SANGSILA et al., 2016). No entanto, quase todos os métodos apresentam desvantagens, como redução de atributos sensoriais, perda de nutrientes e alto custo de implantação, limitando sua aplicação.

O uso de micro-organismos e/ou enzimas pode ser utilizado para a biodegradação de micotoxinas em compostos atóxicos ou menos tóxicos através da fermentação e/ou absorção. No entanto, a ampla aplicação dessa tecnologia na indústria de alimentos terá algumas limitações, pois algumas formas e estados de alimentos podem ser alterados pelo processo de fermentação e a capacidade de adsorção dos agentes biológicos dependem de vários fatores como concentrações microbianas, temperaturas e valores de pH (LUO et al., 2020).

Uma técnica que vem se mostrando promissora para a utilização nas indústrias alimentícias é a aplicação de ozônio, considerado seguro (“General

Recognized As Safe"-GRAS) pela "Food and Drug Administration" na aplicação em alimentos (ZHU, 2018). É utilizado tanto na forma de gás, quanto na forma aquosa pela indústria de alimentos como agente antimicrobiano, antifúngico e detoxificante de micotoxinas, inativando também bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, protozoários, esporos fúngicos, vírus e insetos durante o armazenamento de grãos (TIWARI et al., 2010). Essa técnica tem como vantagens a ausência de resíduos no alimento tratado uma vez que o excesso de ozônio se degrada a oxigênio rapidamente (SAVI et al., 2015; BEBER-RODRIGUES et al., 2015).

## 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo Geral

Objetivou-se avaliar efeitos da aplicação de ozônio associado ao processo de parboilização de arroz na redução de micotoxinas que possam vir a ocorrer em grãos de arroz, bem como na qualidade dos grãos após parboilizados por este método.

### 2.2 Objetivos Específicos

Estudar efeitos do tempo de aplicação de ozônio na etapa de hidratação na degradação das micotoxinas.

Avaliar a qualidade industrial dos grãos de arroz parboilizados com aplicação de ozônio na etapa de hidratação.

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1 Arroz

O arroz (*Oryza sativa* L.) é um dos alimentos básicos para mais da metade da população mundial, é considerado um dos alimentos com melhor balanceamento nutricional, rico em carboidratos, proteínas, vitaminas e minerais. Além disso, é considerado um alimento não alergênico, por não apresentar glúten, e naturalmente pobre em sódio apresentando um grande potencial para o combate à fome no mundo (BRONDANI et al., 2006; KORRES et al., 2016; ISHII et al., 2016; BALBINOTI et al., 2018).

O Brasil é o nono maior produtor mundial com 11,5 milhões de toneladas produzidas na safra de 2019/2020 e o maior produtor ocidental, sendo que os oito maiores produtores mundiais são China, Índia, Indonésia, Vietnã, Tailândia, Bangladesh, Myanmar e Filipinas. No Brasil, o Rio Grande do Sul e Santa Catarina são os principais estados produtores, os quais, produzem cerca de 81,2% do total produzido no Brasil (CONAB, 2020).

O grão de arroz ou a cariopse é constituído pelo pericarpo, endosperma, gérmen ou embrião e envolto pela casca, que é composta pela pálea e lema (Figura 1) (VIEIRA & CARVALHO, 1999). A camada de aleurona, que representa de 5 a 8% do peso do arroz integral, é constituída principalmente por proteínas, lipídios, fibras, minerais e vitaminas. O endosperma, que representa cerca de 90% da cariopse do grão, é constituído predominantemente por carboidratos, na forma de amido e por proteínas (ZHOU et al., 2002). Outra fração importante dos grãos de arroz é o gérmen, onde se encontra a maior concentração de lipídios (MOONGNGARMA et al., 2012). A operação de polimento, na qual ocorre a remoção do gérmen e das camadas externas ao endosperma, implica na redução do teor de nutrientes, exceto de amido, resultando em diferenças na composição entre o arroz integral e o polido (WALTER et al., 2008; MONKS, 2010; OLIVEIRA et al., 2020).

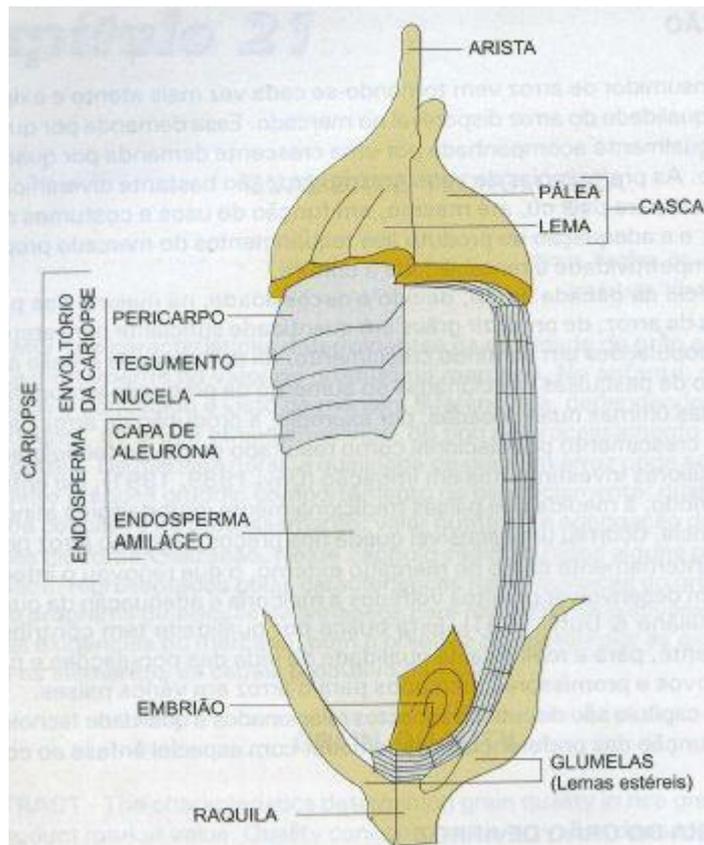


Figura 1– Estrutura anatômica do grão de arroz  
 Fonte: VIEIRA & CARVALHO, 1999.

O consumo de arroz no Brasil se divide na forma de grãos inteiros beneficiados dos subgrupos: integral, polido (arroz branco), parboilizado integral, parboilizado polido (ELIAS et al., 2012; PAIVA, 2014). O arroz branco ainda é o mais consumido, com cerca de 70% do total consumido no Brasil, o que se deve especialmente às suas características sensoriais de sabor e odor suave. Entretanto, do ponto de vista nutricional, o arroz branco é constituído majoritariamente de amido, com baixa concentração de proteínas, minerais e vitaminas, os quais estão presentes predominantemente na camada de aleurona, que é removida na etapa de polimento (LAMBERTS et al., 2007; ELIAS et al., 2012). O arroz parboilizado é o segundo mais consumido, representando cerca de 25% do total consumido (SRICHAMNONG et al., 2016), apesar de apresentar melhores propriedades nutricionais e maior solubilidade na hora do preparo, os consumidores ainda apresentam certa resistência ao consumo desses grãos perante a coloração mais amarelada e pelo seu odor característico advinda do processo de industrialização

(HEINEMANN et al., 2005; VILLANOVA et al., 2017; BALBINOTI et al., 2018; ROCKEMBACH et al., 2019).

A composição química dos grãos de arroz de uma forma geral pode apresentar algumas diferenças decorrentes de variações ambientais, manejo, armazenamento, processamento e genótipos, produzindo grãos com características nutricionais diferenciadas (Tabela 1).

Tabela 1 – Composição química (%) dos subgrupos de grãos de arroz integral, branco polido e parboilizado polido expressos em base seca

Constituintes (%)	Sub-grupo		
	Arroz integral	Arroz branco polido	Arroz parboilizado polido
Carboidrato	74,12	87,58	85,08
Proteínas	10,46	8,94	9,44
Lipídios	2,52	0,36	0,69
Cinzas	1,15	0,3	0,67
Fibra total	11,75	2,82	4,12

Fonte: Adaptado de DENARDIN et al., 2004.

### 3.2 Parboilização

O termo “parboilizado” é derivado da palavra em inglês “parboiled”, originário da aglutinação de “partial” mais “boiled”, fornecendo uma ideia de aquecimento parcial ou parcialmente fervido (AMATO et al., 1991; AMATO e ELIAS, 2005).

Cerca de 20% da produção mundial de arroz é destinada ao processo de parboilização (BALBINOTI et al., 2018). Este processo pode proporcionar melhorias nas propriedades tecnológicas e nutricionais dos grãos, pois aumenta rendimento de grãos inteiros, torna a textura dos grãos cozidos mais firme e melhora o valor nutricional devido à dissolução e transporte de substâncias hidrossolúveis para o interior dos grãos durante a etapa de hidratação (DUTTA et al., 2012).

Este processo consiste em um tratamento hidrotérmico normalmente aplicado ao arroz ainda em casca. É composto por três etapas adicionais a industrialização

convencional, a hidratação, a gelatinização (autoclavagem ou vaporização) e a secagem (SOPONRONNARIT et al., 2006; LEETHANAPANICH et al., 2016; BALBINOTI et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2020).

A etapa de hidratação consiste na imersão dos grãos de arroz em água quente por algumas horas, a temperatura e o tempo de hidratação devem ser suficientes para que os grãos atinjam uma umidade de gelatinização de pelo menos 30% em base úmida, sem que ocorra a degradação do grão. A absorção de água por parte do grão resulta na difusão das substâncias hidrossolúveis, como vitaminas e minerais, que são transportadas para o centro do grão, aumentando o valor nutritivo deste arroz em relação ao polido (AMATO e ELIAS, 2005; BALBINOTI et al., 2018). No entanto caso o grão de arroz esteja contaminado com micotoxinas, pode haver a migração das mesmas para o interior do grão (COELHO et al., 1999; DORS et al., 2009).

É importante o estabelecimento do binômio tempo/temperatura adequado, pois a temperatura de hidratação está relacionada com o tempo de difusão da água para o interior do grão (SRIDHAR et al., 2003). Quando a hidratação é realizada em temperatura ambiente ou muito baixa, a hidratação é lenta e necessita de um período prolongado para que atinja uma hidratação satisfatória, de mínimo de 30% (DUTTA et al., 2014). Essas condições favorecem a multiplicação de bactérias anaeróbias, bactérias lácticas, estafilococos e leveduras, devido ao tempo estimado de imersão que requer de 24 a 48 horas. No entanto, o aumento da temperatura da água aumenta a taxa de hidratação, diminui o tempo, melhora a qualidade do produto e aumenta a eficiência produtiva (HAPSARI et al., 2016).

O aumento da umidade associado ao da temperatura, também promove a ativação de enzimas que atuam sobre os diferentes componentes dos grãos. As enzimas lipolíticas, proporcionam a rancificação hidrolítica dos lipídios, enquanto que as enzimas amilolíticas rompem ligações das moléculas de amido e favorecem o acréscimo da intensidade da cor característica do arroz parboilizado, por promoverem um acréscimo de açúcares de baixo peso molecular, que são convertidos em açúcares redutores e reagem com os aminoácidos, desencadeando as reações de Maillard, umas das principais responsáveis pelo escurecimento não enzimático. E as enzimas proteolíticas atuam na hidrólise das cadeias polipeptídicas liberando dos aminoácidos livres (AMATO et al., 2002).

Após a etapa de hidratação, a água é drenada e o arroz hidratado passa pelo processo de vaporização para gelatinização do amido (ELIAS, 1998). Essa etapa pode ser realizada em autoclave, onde o vapor é geralmente aplicado sob alta pressão (autoclave: 8 a 10bar por 10 a 25min) ou em estufa sob altas temperaturas (400 a 500°C por 2 a 3min) (HAPSARI et al., 2016). O tratamento com calor úmido e pressão, por tempo excessivo, pode aumentar a incidência de grãos danificados e a intensificação da cor escura, por outro lado, tempos relativamente curtos podem implicar em grãos não gelatinizados e com pouca resistência mecânica.

A etapa de autoclavagem além de propiciar a gelatinização do amido, também promove a inativação enzimática, principalmente das lipases e peroxidases, o que propicia um aumento da vida de prateleira dos grãos e a maior estabilidade do farelo do arroz (ELIAS et al., 2015).

Posteriormente, na etapa de secagem, é concluída a gelatinização do amido e sua retrogradação, o que torna os grãos mais resistentes às operações que usam fricção (ELIAS et al., 2015). A etapa de secagem do arroz parboilizado tem por objetivo reduzir o teor de água até um nível ótimo de armazenamento, que se situa na faixa de 12 a 13% (FERREIRA et al., 2020). Os grãos devem ser deixados em repouso por um período de 48 a 72 horas, após a secagem, a fim de permitir a uniformidade de textura e teor de água, bem como para aliviar as tensões internas, sem que o rendimento de grãos inteiros diminua (ELIAS et al., 2015).

A parboilização altera a forma do amido pelo intumescimento irreversível e à fusão, através do rompimento da estrutura cristalina do amido, devido ao relaxamento de pontes de hidrogênio e interação das moléculas de água com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina, causando aumento do tamanho dos grânulos e solubilização parcial do amido. O inchamento dos grânulos e a solubilização da amilose e da amilopectina induzem a gradual perda da integridade granular com a formação de uma pasta viscosa (HOOVER, 2001; AMATO et al., 2002).

### 3.3 Micotoxinas

Os primeiros relatos de enfermidade relacionados com as micotoxinas ocorreram na França, na idade média, onde os visitantes do santuário de St. Anthony relatavam alucinações, sensações de queimação, perturbações mentais e a grande maioria vinha a óbito. Esse fenômeno foi denominado de fogo-sagrado ou fogo-de-Santo-Antônio. Anos mais tarde foi descoberto que os sintomas eram causados por ergotismo, doença causada por alcalóides de Ergot produzidos pelos fungos do gênero *Claviceps* encontrados em cereais como trigo, centeio, cevada e arroz (FAO, 2015).

Em 1960, ocorreu a morte inexplicada de milhares de perus na Inglaterra, esse surto foi denominado como “doença X”. A morte dos perus foi relacionada com a ração a base de amendoim produzida no Brasil. A partir da ração, foram isolados fungos do gênero *Aspergillus flavus*, onde foi constatado que esses fungos produziam uma toxina com alta toxicidade, a qual foi relacionada com a morte dos perus. Essa toxina foi denominada como Aflatoxina (toxina do *Aspergillus flavus* = A-fla-toxina) (PERAICA et al., 1999).

A origem da palavra micotoxina vem das palavras gregas “*mykes*”, que significa fungo e da palavra latina “*toxicum*”, que significa veneno (KHARAYAT & SINGH, 2018). Em geral, são sintetizadas por fungos filamentosos através do metabolismo secundário, sendo que as estruturas químicas podem variar de simples até mais complexas (STEIN & BULBOACĂ, 2017). Há relatos que de 300 micotoxinas conhecidas e estudadas atualmente, sendo principalmente cinco metabólitos secundários estão mais relacionados com a agricultura (aflatoxinas, deoxinivalenol, fumonisina, ocratoxina e zearalenona) (KHARAYAT & SINGH, 2018). Os fungos podem colonizar e produzir micotoxinas nos grãos no campo, durante a colheita, transporte e principalmente durante o armazenamento inadequado. Estes metabólitos podem estar presentes nos alimentos mesmo que não haja mais a presença dos fungos produtores (TANIWAKI & SILVA, 2001; KHARAYAT & SINGH, 2018).

Os fungos podem produzir mais de um tipo de micotoxina, de forma que possam assim coexistirem mais de um tipo desse metabólito em um alimento

(Tabela 2), que pode resultar em efeito sinérgico entre as micotoxinas, aumentando sua toxicidade (TANIWAKI & SILVA, 2001; STEIN & BULBOACĂ, 2017).

Tabela 2 – Principais gêneros de fungos produtores de micotoxinas e seus metabólitos secundários

Gênero	Micotoxinas
<i>Aspergillus</i>	Aflatoxinas, ocratoxinas
<i>Fusarium</i>	Fumonisanas, zearalenona, tricotecenos (deoxinivalenol, nivalenol)
<i>Penicillium</i>	Ocratoxinas, patulina

Fonte: STEIN & BULBOACĂ, 2017.

Vários fatores podem influenciar a produção de micotoxinas em grãos, dentre estes estão: disponibilidade de nutrientes, teor de água e principalmente temperatura e umidade relativa do ambiente. Outros cuidados também são importantes como a limpeza adequada de equipamentos de colheita, transporte, secagem e armazenamento dos grãos para evitar contaminação cruzada e o desenvolvimento fúngico para diminuir o risco de produção de micotoxinas (BHAT et al., 2010).

As micotoxinas podem ser tóxicas tanto para animais quanto para seres humanos. No entanto, o efeito tóxico que as micotoxinas têm é variável, em função da dose e da forma de exposição (cutânea, oral ou por inalação), da idade e sexo (PERAICA et al., 1999; BENNETT & KLICH, 2003). Além disso, as micotoxinas podem ter efeitos diferentes sobre cada indivíduo, por exemplo, as fumonisinas causam leucoencefalomalácia equina em equinos, nefrotoxicidade e hepatotoxicidade em roedores, hepatotoxicidade, disfunção ventricular esquerda e edema pulmonar grave em suínos e câncer de esôfago em humanos (STEIN & BULBOACĂ, 2017). O efeito tóxico ainda pode ser agudo ou crônico, as condições crônicas têm um impacto muito maior na saúde, afetando os sistemas nervoso, endócrino e imunológico, atacando também os rins e o fígado. Os efeitos são carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos, estrogênicos, hemorrágicos,

imunotóxicos, nefrotóxicos, hepatotóxicos, dermatóxicos e neurotóxicos (MILIĆEVIĆ et al., 2010).

### 3.3.1 Aflatoxina

As aflatoxinas (AFLA) (Figura 2) são produzidas principalmente pelo gênero *Aspergillus*, as principais espécies produtoras são *A. flavus*, responsáveis pela produção das aflatoxinas B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>, e o *A. parasiticus*, relacionado com a produção das aflatoxinas B (B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>) e G (G<sub>1</sub> e G<sub>2</sub>) (BAIRD et al., 2006). A temperatura ótima para a biossíntese de aflatoxinas é entre 28°C e 35°C e é quase completamente inibida acima de 36°C (GEORGIANNA & PAYNE, 2009), atividade de água acima de 0,82 e umidade relativa do ar superior a 85%. Esses metabólitos são estáveis a altas temperaturas, podendo manter-se até 220°C (PEREIRA et al., 2002).

As aflatoxinas B recebem essa denominação por exibem fluorescência azul, do inglês “blue fluorescence”, e as aflatoxinas do grupo G por emitirem coloração verde, do inglês “green fluorescence” (KHARAYAT & SINGH, 2018). As aflatoxinas M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub> não são contaminantes em grãos, AFM<sub>1</sub> e M<sub>2</sub> são oriundas da oxidação das aflatoxinas B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> que ocorre no organismo após a ingestão de matérias-primas contaminadas, sendo encontrada no leite, urina e fezes tanto de animais quanto de humanos (PERAICA et al., 1999; BENNETT & KLICH, 2003).

Esses metabólitos são compostos heterocíclicos altamente oxigenados (derivados de furanocumarinas) (Tabela 3). As aflatoxinas são compostos termoestáveis, solúveis em solventes polares e sensíveis a soluções fortemente alcalinas como hipoclorito de sódio (OPAS, 1983).

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas das aflatoxinas.

Molécula	Fórmula molecular	Massa molecular	Solubilidade*
AFB <sub>1</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	312,0634g mol <sup>-1</sup>	16,14mg L <sup>-1</sup>
AFB <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	314,0790g mol <sup>-1</sup>	24,9mg L <sup>-1</sup>
AFG <sub>1</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	328,0583g mol <sup>-1</sup>	477mg L <sup>-1</sup>
AFG <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	330,0740g mol <sup>-1</sup>	3,73x10 <sup>3</sup> mg L <sup>-1</sup>

\* solubilidade em água a 25°C

Fonte: PERAICA et al., 1999; BENNETT & KLICH, 2003; PUBCHEM, 2019

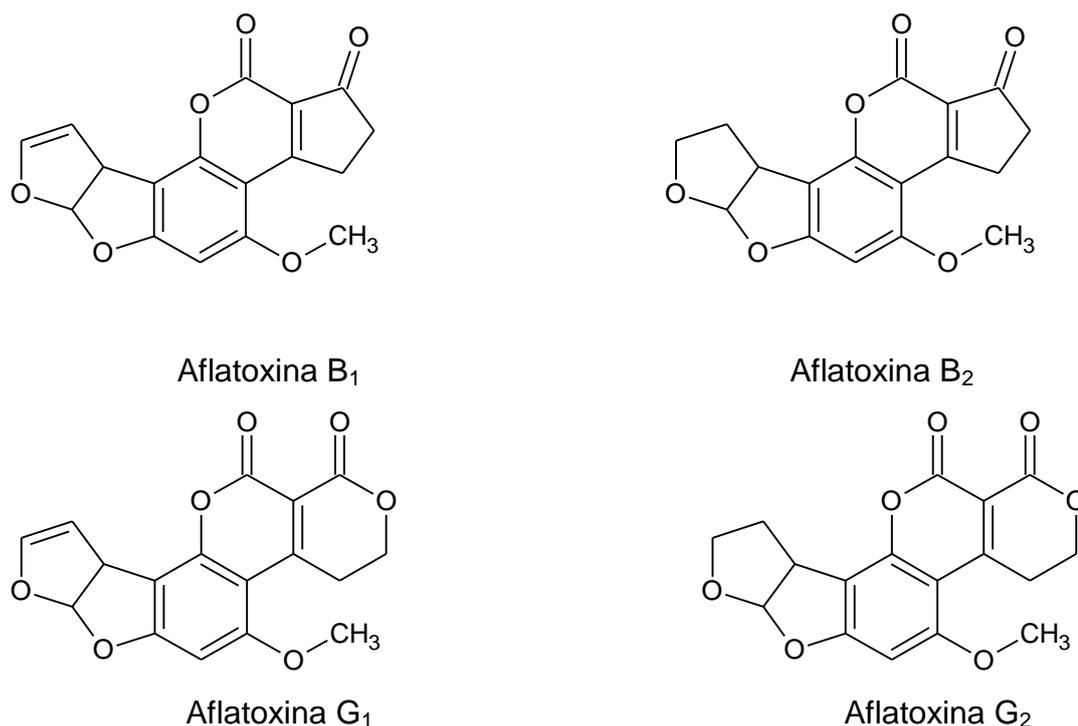


Figura 2 – Estrutura química das aflatoxinas

### 3.3.2 Deoxinivalenol

O deoxinivalenol (DON) (Figura 3) faz parte de um grande grupo chamado tricotecenos, que é composto por mais de 200 metabólitos. O DON faz parte do grupo dos tricotecenos do tipo B, os quais apresentam como estrutura química um esqueleto tetracíclico 12,13-epoxitricoteno ( $C_{15}H_{20}O_6$ ,  $296\text{g mol}^{-1}$ ), e por apresentarem baixa massa molecular são facilmente absorvidos através da pele e do trato gastrointestinal (FREIRE et al., 2007; HE et al., 2010; STEIN & BULBOACĂ, 2017). Essa micotoxina também é conhecida por vomitoxina, pois quando ingerida promove a indução de vômitos, espasmos musculares, dor abdominal, dor de cabeça e febre em animais e seres humanos (LIMA, 2004; KHARAYAT & SINGH, 2018). Além disso, pode promover a inibição da síntese proteica nos estágios iniciais de alongamento e terminação (FREIRE et al., 2007).

O DON é produzido principalmente por *Fusarium* spp. cuja espécie mais relacionadas com a produção são *Fusarium graminearum*, *Fusarium culmorum* e *Fusarium crookwellense*. Essas espécies podem ocorrer na pré-colheita e acumular-se em grãos após a colheita (EMAN, 2003; FREIRE et al., 2007; STEIN & BULBOACĂ, 2017).

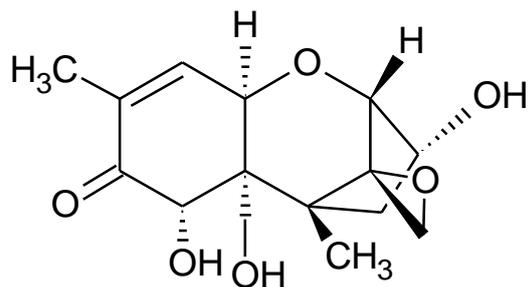


Figura 3 – Estrutura química do Deoxinivalenol

A temperatura ótima para os fungos sintetizarem essa micotoxina é 28°C, mas a produção pode ocorrer em uma faixa de temperatura de 15° a 30°C e umidade relativa do ar entre 80 a 90% (MARQUES, 2007) e a atividade de água ótima para a produção de DON é de 0,95 a 0,997 (BELIZÁN et al., 2019). O DON é solúvel em água ( $5,5 \times 10^4$  mg L<sup>-1</sup> em água a 25°C) (PUBCHEM, 2019) e em solventes polares, conseqüentemente são rapidamente distribuídos e processados pelo organismo após a ingestão e são excretados principalmente pela urina e em menor proporção pela bile (RAZZAZI-FAZALI, 2003).

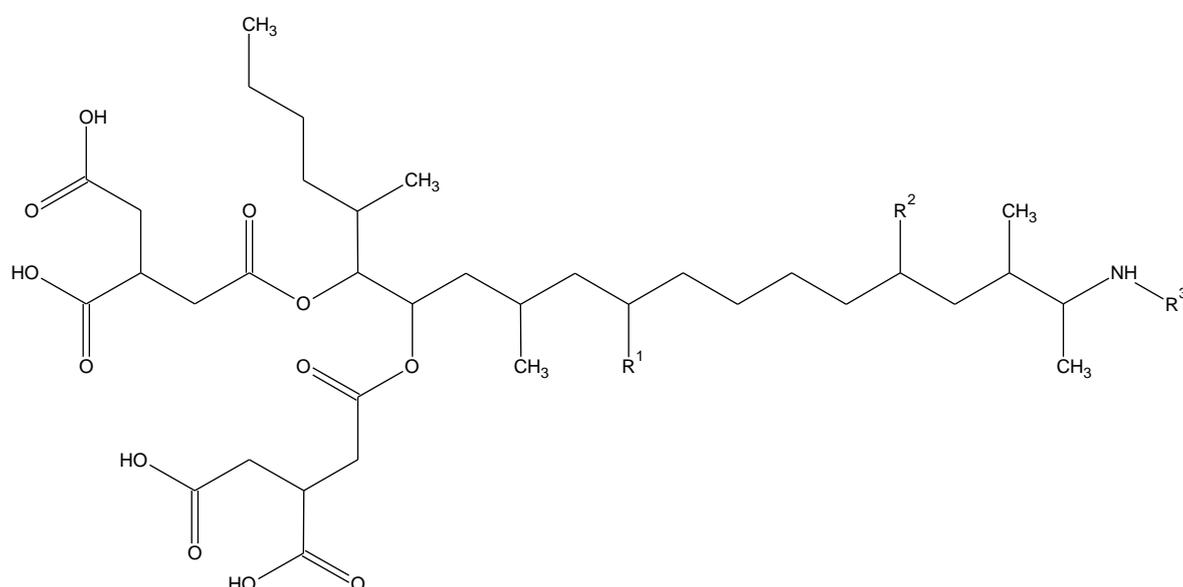
O DON apresenta alta estabilidade e de acordo com Döll e Dänicke (2011), este composto pode ser estável em temperaturas de até 350°C. Farahany & Jinap (2011) relataram que o DON apresenta estabilidade em meio ácido e neutro sob temperatura de 120°C durante 20 min. Sendo assim, faz-se necessário o controle e/ou eliminação desta micotoxina por apresentar alto risco de permanência no alimento, mesmo após o processamento. Além de ocorrências de DON em bebidas, farinhas, produtos de panificação em geral, cereais matinais e alimentos infantis (CREPPY, 2002), a presença também já foi detectada em alimentos de origem animal, incluindo rim, fígado, leite e ovos (STEIN & BULBOACĂ, 2017).

### 3.3.3 Fumonisina

As fumonisinas (FB) (Figura 4) são um grupo de micotoxinas não fluorescentes produzidas principalmente pelo gênero *Fusarium*, no qual se destaca as espécies *F. moniliforme*, *F. verticillioides* e *F. proliferatum* (KHARAYAT & SINGH,

2018). A FB é composta por uma longa cadeia de hidrocarbonetos hidroxilados e grupos ácido tricarbálico, metila e amino (STEIN & BULBOACĂ, 2017).

Mais de 15 fumonisinas foram descritas até agora, sendo a fumonisina B1 ( $C_{34}H_{59}NO_{15}$ ,  $721,83g\ mol^{-1}$ ) a mais abundante e toxicologicamente a mais importante (DOMIJAN, 2012), representando aproximadamente 70% da contaminação total de fumonisinas detectadas em alimentos. As fumonisinas A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> e B<sub>4</sub> são menos tóxicas e ocorrem em concentrações muito baixas (PERAICA et al., 1999; BUTKERAITIS, 2003). As FB do grupo A apresentam um grupamento amina enquanto as do grupo B apresentam um grupamento amida (KRSKA et al., 2007).



- Fumonisina B<sub>1</sub>: R<sup>1</sup> = OH; R<sup>2</sup> = OH; R<sup>3</sup> = H;  
 Fumonisina B<sub>2</sub>: R<sup>1</sup> = H; R<sup>2</sup> = OH; R<sup>3</sup> = H;  
 Fumonisina B<sub>3</sub>: R<sup>1</sup> = OH; R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup> = H;  
 Fumonisina B<sub>4</sub>: R<sup>1</sup> = H; R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup> = H;  
 Fumonisina A<sub>1</sub>: R<sup>1</sup> = OH; R<sup>2</sup> = OH; R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>CO;  
 Fumonisina A<sub>2</sub>: R<sup>1</sup> = H; R<sup>2</sup> = OH; R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>CO;

Figura 4 – Estrutura química das Fumonisinias

As FB são estáveis a temperaturas de até 150°C e são resistentes ao processamento, como cozimento, extrusão, moagem, branqueamento, fritura, entre outros (STEIN & BULBOACĂ, 2017). As condições para a produção da FB são de

temperatura entre 20 e 30°C, atividade de água de 0,95 a 0,99 e umidade relativa do ar alta (ORSI et al., 2000; LORENZZETTI et al., 2006; STEIN & BULBOACĂ, 2017).

Apresentam características fortemente polares, são solúveis em acetonitrila, metanol e água, e insolúveis em solventes orgânicos. Não apresentam fluorescência e absorvem fracamente no ultravioleta, sendo necessária detecção por espectrometria de massas ou sua derivatização para detecção por fluorescência (BUTKERAITIS, 2003).

### 3.3.4 Ocratoxina

A ocratoxina (OCRA) (Figura 5) é sintetizada principalmente pelos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium*, e as espécies mais relacionadas com a produção desse metabólito são *A. ochraceus* e *P. verrucosum*. As ocratoxinas são classificadas em A, B e C, conforme os diferentes substituintes da estrutura base. A OCRA quimicamente é formada por uma porção de adi-hidrocurmarina ligada a L-fenilalanina através de uma ligação amida. A ocratoxina A ( $C_{20}H_{18}O_6NCl$ ,  $403g\ mol^{-1}$ ) é a mais abundante e a mais tóxica entre as ocratoxina (KNASMULLER et al., 2004; RINGOT et al., 2006; WANG et al., 2016).

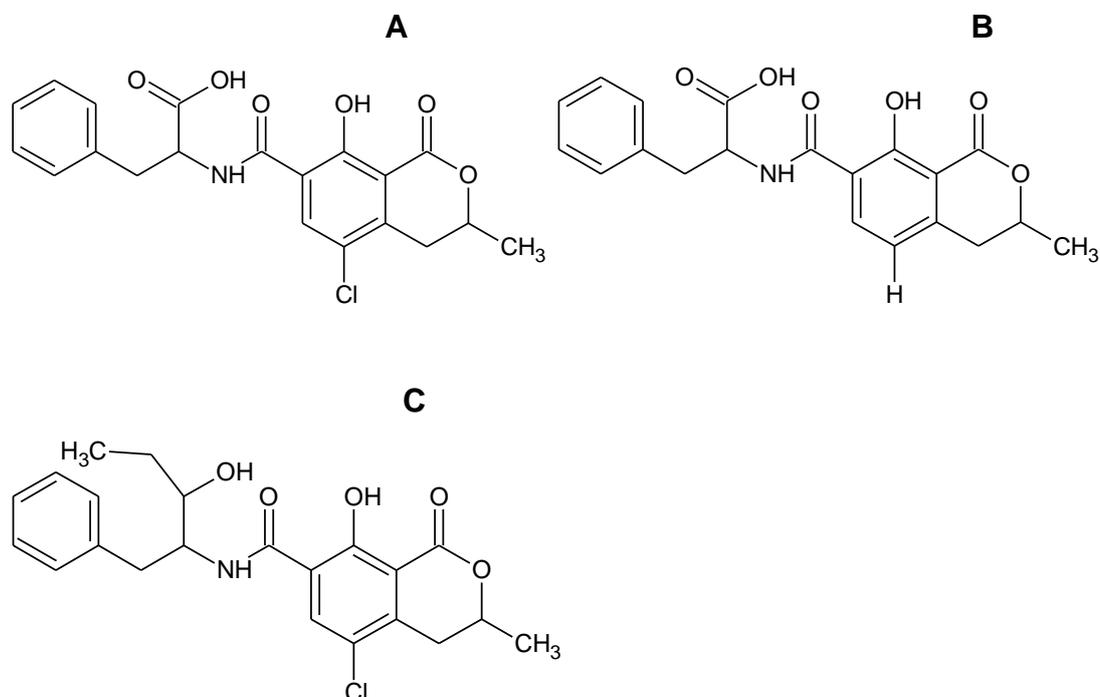


Figura 5 – Estrutura química das Ocratoxinas. A: Ocratoxina A; B: Ocratoxina B; C: Ocratoxina C

As condições ótimas para produção de OCRA é atividade de água de 0,98, temperatura entre 25 e 30°C, no entanto, em condições de atividade de água entre 0,83 a 0,90, umidade de 18,5 a 40,4% e temperatura entre 4 a 37°C também ocorre a síntese desse metabólito. As condições de desenvolvimento podem sofrer variações conforme a espécie fúngica envolvida na contaminação do alimento (ROSMANINHO et al., 2001; WANG et al., 2016).

A OCRA é altamente solúvel em solventes orgânicos polares e em solução aquosa de carbonato de cálcio (TEIXEIRA, 2011), possui solubilidade em água de 0,4246 mg L<sup>-1</sup> a 25°C (PUBCHEM, 2019).

Esse metabólito pode ser encontrado em vários tipos de alimentos, incluindo cereais diversos, especiarias, café, cacau, vinho, cerveja, suco de uva, frutas secas, alimentos para bebês (GIROLAMO et al., 2011; STEIN & BULBOACĂ, 2017) e ainda no leite materno (CREPPY, 2002). O ser humano ainda pode ser contaminado de forma indireta pelo consumo de ovos, carne, leite e derivados contaminados, devido ao potencial acumulativo desse metabólito em diversos órgãos do corpo humano ou animal (GIROLAMO et al., 2011; REITER et al., 2011).

### 3.3.5 Zearalenona

A zearalenona (ZEA) (Figura 6) é quimicamente descrita como uma lactona do ácido resorcíclico, fórmula química C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, massa molecular de 318,34 g mol<sup>-1</sup> (STEIN & BULBOACĂ, 2017) e solubilidade de 0,1 mg L<sup>-1</sup> em água a 25°C (PUBCHEM, 2019). É sintetizada por espécies de *Fusarium* principalmente *F. culmorum*, *F. graminearum*, *F. cerealis*, *F. equiseti* e *F. semitectum rookwellense* (KRSKA et al., 2003; ZAIN, 2011) e pode ser produzida em períodos de frio prolongados e elevada umidade (ZINEDINE et al., 2007). A atividade de água ótima para a produção de zearalenona por *F. graminearum* é de 0,95 a 0,97 em temperatura de 25°C (MONTANI et al., 1988).

A ZEA apresenta estabilidade durante o armazenamento, não se degrada quando exposto a altas temperaturas e permanece estável após o processo de pasteurização. No entanto, sofre degradação sob a influência da radiação UV e em um ambiente alcalino (ROGOWSKA et al., 2019).

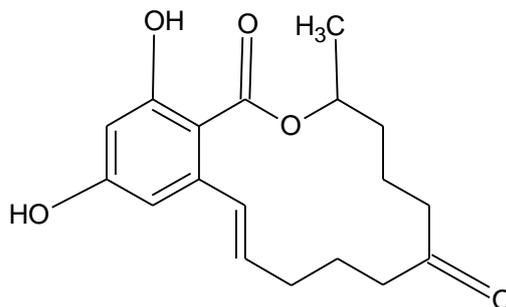


Figura 6 – Estrutura química da Zearalenona

### 3.4 Micotoxinas em arroz

Já é de conhecimento que o arroz (*Oryza sativa* L.) é uma das culturas mais importantes do mundo. No Brasil, essa cultura é amplamente cultivada em clima subtropical, que por característica é quente e úmido, como a região sul do Brasil, que é a área com maior produção de arroz no país (SAVI et al., 2018). Esse clima deixa o ambiente mais propício para o desenvolvimento de fungos micotoxigenicos na pré-colheita, essa cultura também é susceptível à contaminação na pós-colheita, principalmente em condições inadequadas de armazenamento, por ser considerado um excelente substrato para o crescimento de fungos e conseqüentemente desenvolvimento de micotoxinas (AL-ZOREKY & SALEH, 2017).

A Tabela 4 traz um enfoque da contaminação por micotoxinas principalmente em arroz parboilizado produzido no Brasil, demonstrando o risco eminente da contaminação de arroz parboilizado por micotoxinas. A Tabela 5 apresenta uma visão geral da contaminação de arroz por micotoxinas em diversos países ao redor do mundo.

Tabela 4 – Contaminação por micotoxinas em arroz produzido no Brasil

País	Variedade ou forma	Origem das amostras de arroz	de Amostragem	Micotoxinas avaliadas	Incidência (%)	Concentração ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	Média ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	Referência
Brasil	Arroz em casca	Campos	93	Toxina T-2	8,4	0,58 – 0,9	0,6	Moreira et al., 2020
				Toxina HT-2	33,5	1,55 – 3,7	1,3	
				Neosolaniol	3,8	0,9 – 1,2	0,85	
				Deoxinivalenol	4,7	32,98 – 125,2	10,7	
				3-acetildeoxinivalenol	61,4	3,76 – 17	2,7	
				3-acetildeoxinivalenol	32,5	33,04 – 469,1	5,8	
				3-acetildeoxinivalenol	3,8	9,7 – 28,1	4,4	
				Zearalenona	1	4,1 – 4,1	4,1	
				Moniliformina	1	2,1 – 2,1	2,1	
				Fumonisina B <sub>1</sub>	75	23,33 – 810,1	6,1	
				Fumonisina B <sub>2</sub>	0	<LOQ	<LOQ	
				Beauvericina	0	<LOQ	<LOQ	
				Enniatin A	0	<LOQ	<LOQ	
				Enniatin A <sub>1</sub>	2	1,45 – 2,4	1,45	
				Enniatin B				
Enniatin B <sub>1</sub>								
Brasil	Arroz	Indústrias	100	Aflatoxina	1	4,9	4,9	Savi et al.,

	parboilizado			Deoxinivalenol	ND	–	–	2018
				Zearalenona	15	90,56–126,31	104,35	
Brasil	Arroz	Supermercado	10	Fumonisina B <sub>1</sub>	25,3	109,4 – 163	NE	Petrarca et
	parboilizado		6		20	111,2		al., 2016.
	polido		15		15	64,8 – 110,6		
	Arroz polido							
	Arroz							
	parboilizado							
	integral							
Brasil	Arroz polido	Supermercado	9 (3 de cada)	Fumonisina B <sub>1</sub>	78	100	30-170	Becker-
	Arroz	s				130		Algeri, et
	parboilizado					170		al., 2013.
	Arroz integral							
Brasil	Arroz		2	Deoxinivalenol	50	0 – 16	8	Heidtmann
	parboilizado			Zearalenona	100	107,3 – 116,1	111,7	-
								Bemvenuti
								, et al.,
								2012
Brasil	Arroz	Mercados	70-80% das	Deoxinivalenol	22	200 – 400	NE	Dors et al.
	parboilizado		marcas	Zearalenona	19	317 – 396		2011
			disponíveis	Ocratoxina	12,5	13 – 26		

				Aflatoxina B <sub>1</sub>	9	11 – 74		
Brasil	Arroz parboilizado	Comércio	36	Aflatoxinas B <sub>1</sub>	2,7	1,2	NE	Carvalho, et al., 2010.
Brasil	Arroz polido	Armazéns	26	Aflatoxina B <sub>1</sub>	23,07	0,54 – 2,04	NE	Silva, et al., 2008.
				Aflatoxina B <sub>2</sub>	3,84	NE	1,84	
Brasil	Arroz parboilizado	Mercados	32	Deoxinivalenol	45	180 – 400	NE	Dors, 2006.
				Zearalenona	47	317–396	NE	
Brasil	Arroz parboilizado	Supermercados	17	Aflatoxinas B <sub>1</sub>	11,8	6 - 9	NE	Simionato, et al., 2003.
		Mercados Armazém		Ocratoxina	ND	–	–	
Brasil	Arroz parboilizado	Supermercados	4	Zearalenona	50	559 – 1955	NE	Nunes et al., 2003.
				Ocratoxina A	25	128		
				Toxina T-2	ND	–		

NE = Não especificado; ND = Não detectado.

Tabela 5 – Presença de micotoxinas em arroz em diversos países

País	Variedade ou forma	Origem das amostras de arroz	Amostragem de	Micotoxinas avaliadas	Incidência (%)	Concentração ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	Média ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	
Coréia	Arroz polido	Mercados	88	Aflatoxina B <sub>1</sub>	5,6	1,8 – 7,3	4,3	
				Fumonisina B <sub>1</sub>	2,2	48,2 – 60,6	54,4	
				Ocratoxina A	9	2,1 – 6	3,9	
				Deoxinivalenol	3,4	105 – 159	139	
				Nivalenol	5,6	182 – 462	352	
				Zearalenona	3,4	21,7 - 47	38,5	
Nigéria	NE	Campos	196	Aflatoxina B <sub>1</sub>	49	0 – 1642	200,19	+
				Zearalenona	47	0 – 1169	320,98	
		Mercados	140	Ocratoxina A	40	0 – 1164	207,91	+
							349,37	
	NE	Campos	21	Aflatoxina B <sub>1</sub>	100	4,1 – 309	37,2 ± 14,0	
				Aflatoxina B <sub>2</sub>	100	1,3 – 24,4	8,3 ± 1,1	
				Aflatoxina G <sub>1</sub>	100	5,5 – 76,8	22,1 ± 2,5	
				Aflatoxina G <sub>2</sub>	100	3,6 – 44,4	14,7 ± 2,5	
						155,96	+	
						250,54		

				Ocratoxina A	66,7	0 – 341,3	141,7 ± 25,4
				Zearalenona	53,4	0 – 41,9	10,6 ± 2,8
				Deoxinivalenol	23,8	0 – 112,2	18,9 ± 8,5
				Fumonisina B <sub>1</sub>	14,3	0,4 – 4,4	0,2 ± 0,2
				Fumonisina B <sub>2</sub>	4,8	132,5 – 132,5	6,0 ± 6,0
Alemanha	Arroz integral	Mercados	81	Fumonisinas	3,7	<10 - 77	6,1
	Basmati	Varejo	17	Aflatoxinas B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> , G <sub>1</sub> , G <sub>2</sub>	>90	NE	1,1
Turquia	NE	Coletado em diferentes áreas	100 1	Aflatoxinas	56	0,05 – 21,4	NE
				Ocratoxina A	72	0,025 – 80,7	
Filipinas	Arroz integral	Engenho	9	Aflatoxinas B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> , G <sub>1</sub> , G <sub>2</sub>	100	0,03 – 8,66	2,69
Costa do Marfim	NE	Mercados	10	Ocratoxina A	100	9 - 92	44 ± 32
Tunísia	Arroz Basmati	Pontos de venda	5	Aflatoxinas	60	0,14 – 0,24	NE
				Ocratoxina A	40	1,65 – 1,95	
Índia	NE	Mercados e indústrias	50	Deoxinivalenol	24	20- 500	NE
				Diacetoxiscirpenol	16	100 -200	
				Nivalenol	6	50 – 100	
				Zearalenona	12	20 -300	

Índia	NE	Campos Armazéns	1200	Aflatoxina B <sub>1</sub>	67,8	0,1 – 308,0	NE	
Índia	Arroz parboilizado	Mercados	1511	Aflatoxina B <sub>1</sub>	82,4	5 – 361	45	
Canadá	Arroz importado e diferentes variedades de arroz	Varejo	99	Fumonisina B <sub>1</sub>	15	NE	4,5	
				Fumonisina B <sub>2</sub>	4			1,5
				Fumonisina B <sub>3</sub>	4			1
				Aflatoxina B <sub>1</sub>	56,1			0,34
				Aflatoxina B <sub>2</sub>	23			0,08
Iran	Arroz integral Arroz em casca	Armazéns	100	Fumonisina B <sub>1</sub>	NE	89-711	NE	
	NE	Varejo	60	Zearalenona	5	0 -106	11.17	
Marrocos	NE	Varejo	100	Ocratoxina A	26	0,08 – 47	12,6 ± 3	
Espanha	NE	Mercados e supermercados	9	Ocratoxina A	22,2	5,9 – 7,52	1,49	
Portugal	NE	Mercados e supermercados	12	Ocratoxina A	16,6	2,1 -7,6	0,8	
Egito	NE	Campo	45	Zearalenona	8,9	5,1 – 21,9	15,5 (±7,4)	

Tailândia	NE	Armazém	125	T-2 toxina	100	NE	12,6 ( $\pm 2,2$ )
Paquistão	NE	Armazém	15	T-2 toxina	100	NE	14,5 ( $\pm 4,6$ )

---

NE= Não especificado.

Fonte: Ferre, 2016.

### 3.5 Técnicas para redução de Micotoxinas

Os grãos podem apresentar contaminação por micotoxinas maior do que permitido pela legislação, sendo necessária a utilização de técnicas para a descontaminação tanto de fungos quanto de micotoxinas a fim de assegurar a integridade dos grãos (BEBER-RODRIGUES et al., 2015). Algumas técnicas já foram desenvolvidas para a degradação de micotoxinas pós-colheita como de degradação física, química e biológica. No entanto, quase todos os métodos apresentam desvantagens, como redução de atributos sensoriais, perda de nutrientes, alto custo do equipamento, limitando o uso dos métodos (HAHN et al., 2015; PENG et al., 2015; SANGSILA et al., 2016).

A descontaminação de micotoxinas por métodos físicos inclui vários procedimentos, como triagem e separação, imersão e lavagem, irradiação, filtragem e adsorção. A triagem e a separação visam retirar os grãos deteriorados da massa de grãos, em relação a imersão e lavagem os grãos são separados por densidade, os grãos deteriorados ficam flutuando na parte superior geralmente podem remover uma pequena quantidade de micotoxinas (LUO et al., 2018).

Procedimentos menos convencionais que cozimento e autoclavagem, tais como a extrusão, fotodegradação sob UV, se mostraram interessantes, porém os custos nem sempre são viáveis e causam alterações sensoriais nos alimentos (SAALIA & PHILIPS, 2011). A utilização de radiação também se mostra eficaz para inibir o crescimento de fungos e para a degradação de micotoxinas, como exemplo as aflatoxinas, toxina T-2 ou deoxinivalenol quando aplicada a uma fina camada de grãos (PERAICA et al., 2002).

Em relação aos métodos de descontaminação química, alguns métodos requerem instalações de reação adequadas e etapas de tratamentos adicionais (secagem, limpeza) que tornam demorados e caros. No entanto, vários produtos químicos, incluindo agentes oxidantes e redutores, ácidos, bases, sais e adsorventes já foram testados quanto à sua capacidade de degradar micotoxinas em produtos agrícolas (VILA-DONAT et al., 2018). Dentre o uso dos adsorventes o carvão ativado teve destaque, devido que possui uma grande área de superfície e excelente capacidade de adsorção em ambientes aquosos (LUO et al., 2018). Os adsorventes em geral agem ligando as micotoxinas à sua superfície (adsorção) ou

degradando-as ou transformando-as em metabólitos menos tóxicos (biotransformação) (VILA-DONAT et al., 2018).

O uso de micro-organismos e/ou enzimas pode ser utilizado para a biotransformação de micotoxinas em compostos atóxicos ou menos tóxicos através da fermentação e/ou absorção. Várias espécies microbianas, incluindo bactérias, leveduras e fungos, têm sido reconhecidas por sua capacidade de biotransformar micotoxinas em metabólitos menos tóxicos através de vias como (des) acetilação, oxigenação, clivagem de cadeia lateral, isomerização ou glicosilação (WIELOGÓRSKA et al., 2016).

No entanto, a ampla aplicação dessa tecnologia na indústria de alimentos terá algumas limitações, pois algumas formas e estados de alimentos podem ser alterados pelo processo de fermentação e a capacidade de adsorção dos agentes biológicos dependem de vários fatores como concentrações microbianas, temperaturas, valores de pH (LUO et al., 2020).

Requerendo assim tecnologias mais verdes e que não causem algum tipo de prejuízo ao alimento, uma técnica que vem se mostrando promissora para a utilização nas indústrias de alimentos é a aplicação de ozônio, considerado seguro ("General Recognized As Safe"-GRAS) pela "Food and Drug Administration" para a aplicação em alimentos (ZHU, 2018). É utilizado tanto na forma de gás, quanto na forma aquosa pela indústria de alimentos como agente antimicrobiano, antifúngico e detoxificante de micotoxinas, inativando também bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, protozoários, esporos fúngicos, vírus e insetos durante o armazenamento de grãos (TIWARI et al., 2010). Essa técnica tem como vantagens a ausência de resíduos no alimento tratado uma vez que o excesso de ozônio se degrada a oxigênio rapidamente (SAVI et al., 2015; BEBER-RODRIGUES et al., 2015).

### 3.5.1 Ozônio

O ozônio é um gás incolor e instável, de odor pungente característico. É formado naturalmente na estratosfera em pequenas quantidades ( $0,05\text{mg L}^{-1}$ ) pela ação da radiação ultravioleta do sol sobre o oxigênio, ou ainda pela eletrólise na água e pela descarga elétrica (processo corona), que é a mais utilizada pela

indústria. O gerador de ozônio tipo corona (Figura 7) é constituído por dois eletrodos com diferentes potenciais, onde o ar ou o oxigênio puro passa entre esses eletrodos, os quais promovem a excitação dos elétrons e a colisões entre as moléculas, formando radicais livres de oxigênio, e assim, gerando o ozônio pela reestruturação da molécula em oxigênio triatômico, conforme Equação 1 e 2 (MUNTER, 2001; GUZEL-SEYDIM et al., 2004).

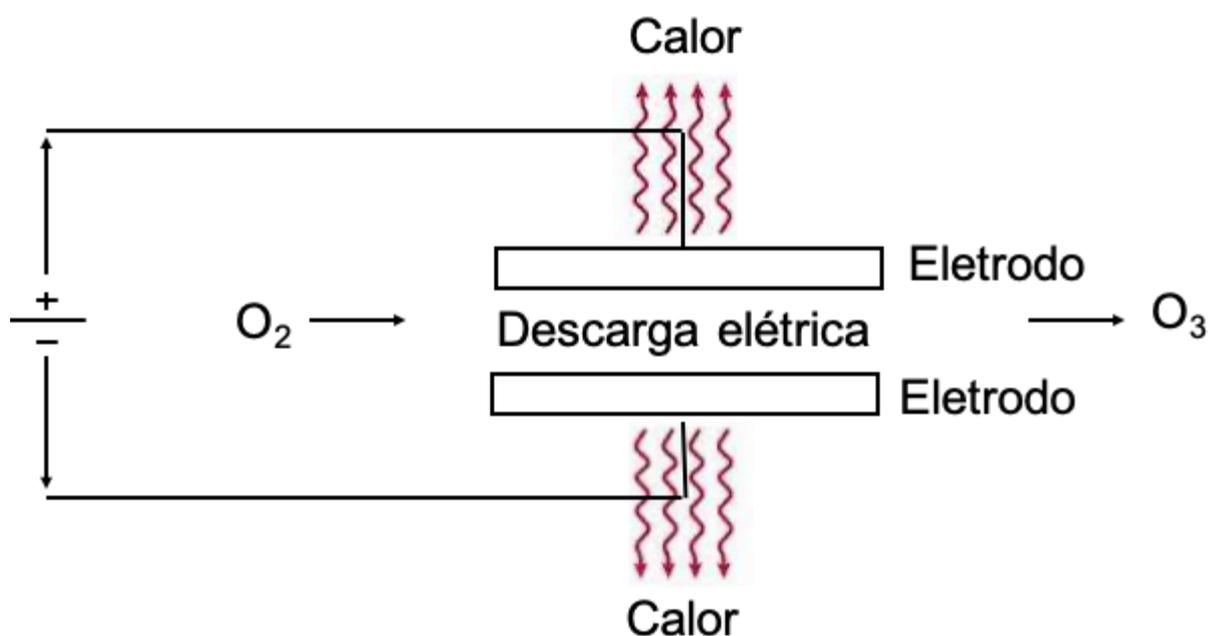


Figura 7 – Esquema de funcionamento de um gerador de ozônio através do processo corona  
Fonte: Adaptado de SILVA et al. (2011).

O ozônio é um potente agente oxidante, capaz de reagir com uma gama de compostos orgânicos devido ao seu alto potencial de oxidação, sendo superior aos oxidantes mais conhecidos, como o permanganato, dióxido de cloro, ácido hipocloroso e gás de cloro, e ficando atrás somente do flúor (Tabela 6) (GUZEL-SEYDIM et al., 2004).

Tabela 6 – Agente oxidante e seus potenciais de ação

Agente oxidante	Potencial de oxidação (mV)
Flúor	3,06
Ozônio	2,07
Permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36

Fonte: Manley et al. (1967) apud GUZEL-SEYDIM et al., 2004.

O ozônio pode se degradar em meio aquoso pela reação do íon hidroxila com o ozônio molecular, formando principalmente o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que apresenta um alto potencial de oxidação ( $E_0 = 3,06\text{mV}$ ), demonstrado nas Equações 3 e 4. A oxidação dos compostos orgânicos pode ocorrer por via direta, quando ocorre a oxidação principalmente pelo ozônio molecular em meio ácido, ou por via indireta, quando ocorre a oxidação pelo radical hidroxila, em meio básico. No entanto, pode ocorrer a oxidação dos compostos tanto pela via direta como pela via indireta concomitantemente, em maior ou menor proporção (ALMEIDA et al., 2004).



De modo geral, as reações do  $\text{O}_3$  com os compostos orgânicos ocorrem nas insaturações (anéis aromáticos, alcenos, alcinos, etc), via o mecanismo de Criegee, podendo ainda reagir com grupos funcionais específicos ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ) ou com átomos (N, P, O e S) que apresentam carga negativa ou ainda agir como um agente eletrofílico (GOTTSCHALK et al., 2000; MCMURRY, 2005).

Há vários relatos da toxicidade das micotoxinas e da dificuldade de degradação somente com o processamento dos alimentos, devido ao fato de que a grande maioria das micotoxinas são relativamente estáveis à temperatura de

processamento (80–121°C) e, portanto, há pouca ou nenhuma destruição sob condições normais de cozimento, como fervura e fritura, ou mesmo após a pasteurização (BULLERMAN et al., 2017). Por isso é necessária a busca de métodos de degradação alternativos, e neste contexto a utilização de ozônio surge como uma importante alternativa.

Para o DON o mecanismo de degradação pode ser associado com a adição da molécula de O<sub>3</sub> na saturação entre o carbono C9–C10 (Figura 8).

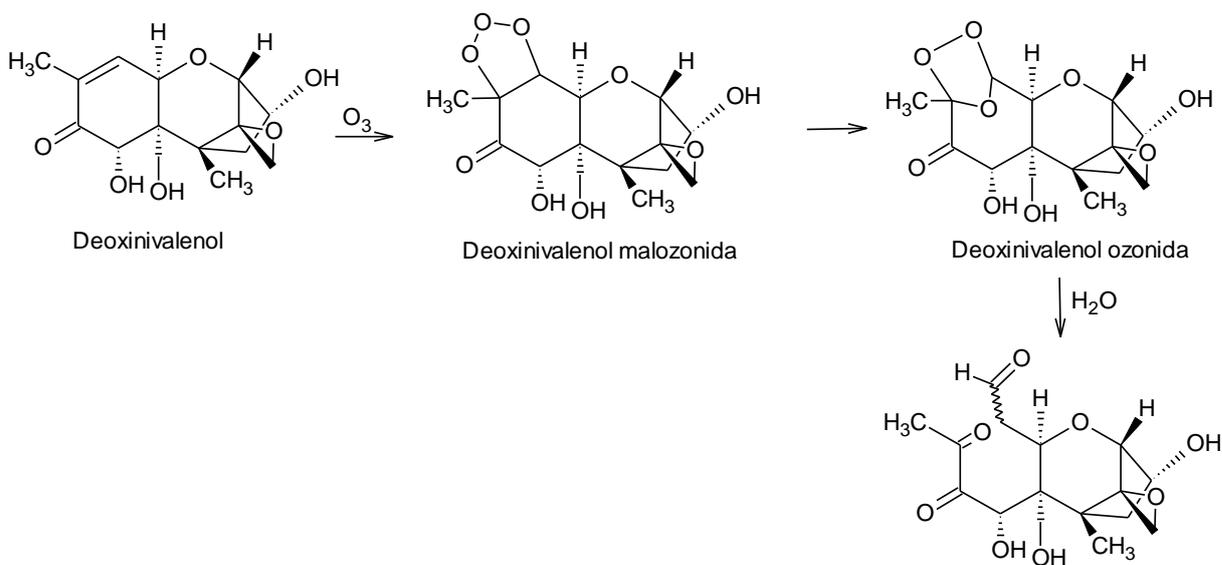


Figura 8 - Mecanismo de degradação proposto para a molécula de Deoxinivalenol por ozônio  
 Fonte: YOUNG et al., 2006.

O principal mecanismo de degradação da molécula de aflatoxina é pela oxidação das duplas ligações, principalmente as duplas do anel furano, entre os carbonos C8-C9, que são as ligações mais susceptíveis ao ataque do ozônio, no entanto, pode ocorrer a oxidação das demais duplas, formando produtos de degradação como os apresentados na Figura 9.

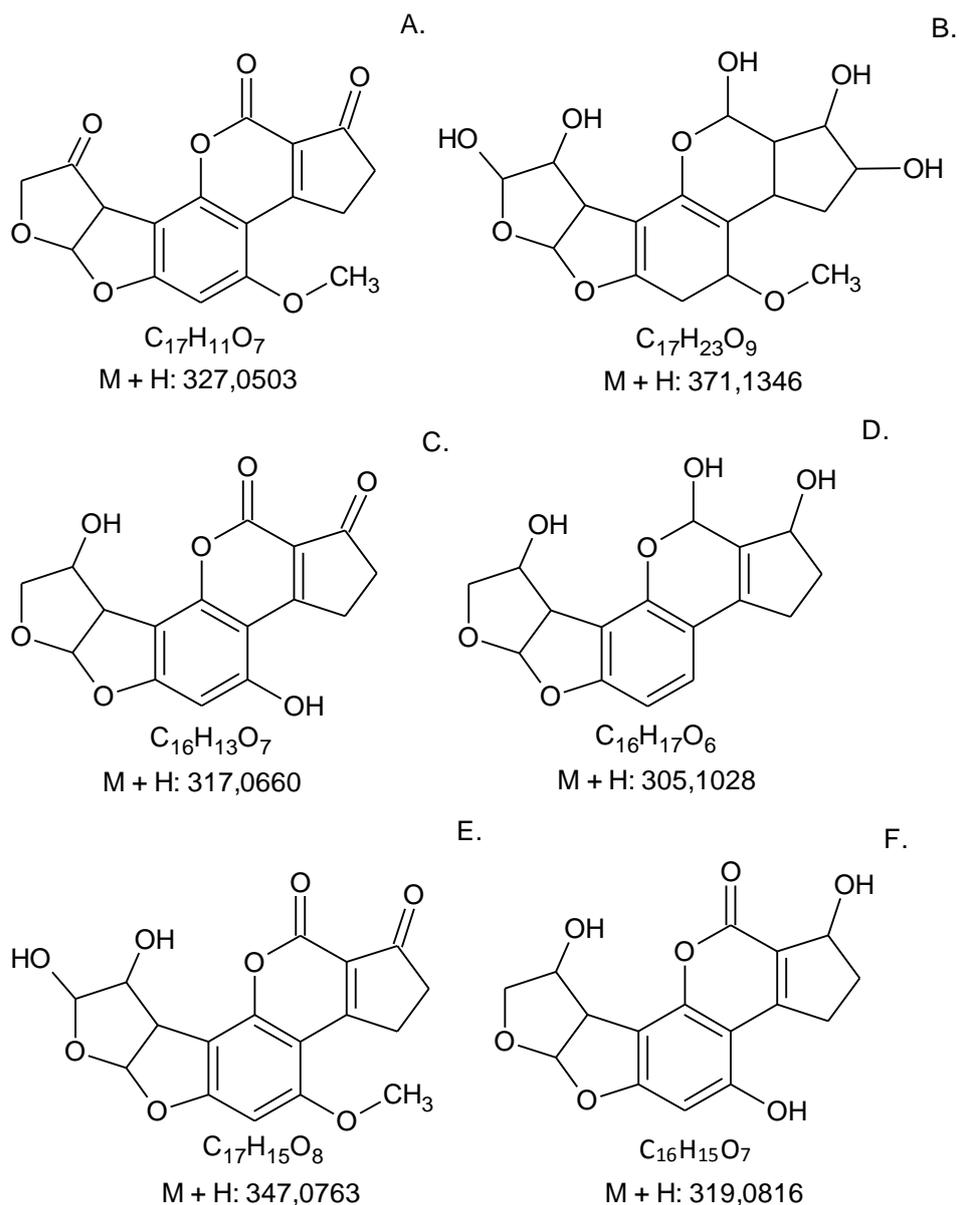


Figura 9 – Produtos de degradação da aflatoxina pela ação do ozônio

Fonte: TIWANI et al., 2010

A degradação das micotoxinas depende de vários fatores como a concentração de ozônio, tempo de exposição, o meio em que o ozônio se encontra, por exemplo, em meio aquoso o ozônio é mais eficiente quando comparado com a fase gasosa, o pH, o grau de umidade da massa de grãos e até mesmo a matriz a ser descontaminada (TIWANI et al., 2010).

A eficácia da degradação de micotoxinas por ozônio, também é influenciada pela temperatura e pelo teor de água dos grãos. Um aumento do teor de água de

11% para 20% e o aumento de temperatura de 25°C para 75°C se mostraram mais eficientes na degradação de Aflatoxinas (PROCTOR et al., 2004; QI et al., 2016).

Wang et al. (2016) utilizaram o gás ozônio para a redução de DON em grãos de trigo, a concentração de DON diminuiu de 3,89mg kg<sup>-1</sup> para 0,83mg kg<sup>-1</sup> foi tratado com 100mg L<sup>-1</sup> de ozônio por 60 min.

### 3.6 Legislação

A ANVISA através da RDC N° 138, de 8 de fevereiro de 2017 estabeleceu os limites máximos toleráveis (LMT) de micotoxinas para alguns alimentos, visando proteger os consumidores dos efeitos nocivos destes contaminantes à saúde. O LMT para arroz beneficiado e seus derivados é de 100µg kg<sup>-1</sup> e 750µg kg<sup>-1</sup> para zearalenona e deoxinivalenol, respectivamente. Para cereais e produtos de cereais o LMT é de 10µg kg<sup>-1</sup> e 5µg kg<sup>-1</sup> para ocratoxina e aflatoxinas, respectivamente.

A União Europeia através da Commission Regulation (EU) N° 165/2010 de 26 fevereiro de 2010, estabeleceu limites máximos toleráveis para cereais destinados ao consumo humano de 3µg kg<sup>-1</sup>, 750µg kg<sup>-1</sup>, 75µg kg<sup>-1</sup> para zearalenona, deoxinivalenol e ocratoxina, respectivamente. O LMT para arroz é de 5 µg kg<sup>-1</sup> para AFB<sub>1</sub> e 10µg kg<sup>-1</sup> para o somatório das aflatoxinas (B<sub>1</sub> + B<sub>2</sub> + G<sub>1</sub> + G<sub>2</sub>).

## 4. Material e Métodos

### 4.1 Material

Foi utilizado arroz em casca da cultivar Puitá Inta CL, classe longo e fino. Os grãos foram cultivados em uma fazenda localizada em Pelotas, RS, Brasil, sob sistema de inundação, e o teor de água na época da colheita foi próximo de 20%. Em seguida, os grãos foram transportados para o Laboratório de Pós-Colheita, Industrialização e Qualidade de Grãos (LABGRÃOS) da Universidade Federal de Pelotas, e posteriormente submetidos a processos de limpeza e secagem, com até 13% de água.

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Delineamento experimental

O delineamento experimental utilizado para avaliar efeitos da aplicação de ozônio durante a etapa de hidratação sobre os parâmetros de degradação de micotoxinas e propriedades tecnológicas do arroz, está apresentado na Tabela 7. Foram testados diferentes tempos de exposição ao gás ozônio na etapa de hidratação do processo de parboilização, utilizando concentração do gás constante.

Tabela 7 – Delineamento experimental

Tratamentos	Variáveis independentes		Variáveis dependentes
	Tempo (h)	Período	
Convencional	0	-	Identificação e quantificação de micotoxinas
Primeira uma hora	1	Início	pH da água residual
Última uma hora	1	Fim	Poder de inchamento e solubilidade Perfil de cor
Primeiras três horas	3	Início	Rendimento dos grãos após o polimento
Últimas três horas	3	Fim	Grãos enegrecidos e manchados Tempo de cocção
Cinco horas	5	-	Perfil textuométrico Teor de proteína e proteína solúvel

#### 4.2.2 Preparo das amostras

As amostras foram inoculadas com os fungos *Fusarium* e *Aspergillus*, ambos isolados de amostras de arroz contaminado. Esta etapa foi realizada para garantir a presença de micotoxinas a fim de possibilitar a avaliação dos efeitos de desintoxicação de micotoxinas no método de parboilização com aplicação de ozônio.

O isolamento consistiu em coletar esporos e micélios presentes nos grãos como o auxílio de uma agulha histológica, transferindo estas estruturas para placas contendo meio de cultura do tipo BDA (Batata-Dextrose-Agar). Depois da obtenção de culturas puras, o isolado foi cultivado em placas de Petry contendo meio de cultura do tipo BDA, e então incubados em câmara de crescimento por 7 dias, com fotoperíodo de 12 horas e temperatura de 25°C. A identificação dos isolados foi feita através da observação das estruturas morfológicas.

Uma suspensão de  $126 \cdot 10^{-6}$  esporos por mL<sup>-1</sup> de *Aspergillus* e micélios de *Fusarium*. Após contagem em câmara de Neubauer, a suspensão foi agitada com dispersante Tween 20 e aspergida sobre aproximadamente 2kg de grãos, que foram

aconicionados em bandejas contendo papel tipo germitest umedecidos e acondicionados em BOD com Umidade relativa de 80 – 85%, temperatura de  $25\pm 1^\circ\text{C}$ , foto período de 12h. A cada 5 dias a temperatura era reduzida para  $10^\circ\text{C}$ , onde permanecia por 24h para promover condições de estresse aos fungos e estimular a produção de micotoxinas pelo metabolismo secundário.

Na sequência, os grãos foram submetidos ao processo de parboilização (convencional e com aplicação de ozônio).

#### 4.2.2.1 Parboilização

##### 4.2.2.1.1 Hidratação com aplicação de ozônio

Para o processo de parboilização foram adicionados 260g de arroz em casca e 780mL de água foram colocadas em um reator revestido com capacidade de 1L, com dimensões internas de 43cm de altura e 6,5cm de diâmetro (Figura 11), e todos tratamentos foram realizados em triplicata. Um banho ultratermostático com circulação de água (Modelo Q214M2, Quimis<sup>®</sup>) foi acoplado ao reator, no qual circulava água a  $65^\circ\text{C}$  entre as paredes. Para a geração do ozônio, foi montado um sistema com cilindro de oxigênio industrial acoplado a um gerador de ozônio tipo corona.

O gás ozônio gerado foi conduzido por mangueira para dentro do reator (tanque de hidratação) que continha amostra. A extremidade da mangueira continha uma pedra porosa para a dispersão do gás em bolhas menores. A concentração de gás  $\text{O}_2$  de  $5\text{L min}^{-1}$  foi assumida como a concentração de  $\text{O}_3$  que chegava até o reator. O gás ozônio ficou em contato com as amostras (arroz em casca e água) pelo período determinado de cada tratamento (primeira 1 hora; última 1 hora; primeiras 3 horas; últimas 3 horas; 5 horas) após o período de aplicação do ozônio estabelecido para cada tratamento, o gás foi desligado e os grãos foram mantidos em imersão até completar as 5h de hidratação. conforme estabelecido anteriormente pela isoterma de hidratação (Apêndice A). A amostra controle foi hidratada no mesmo reator, por 5 horas, sem a aplicação de ozônio.

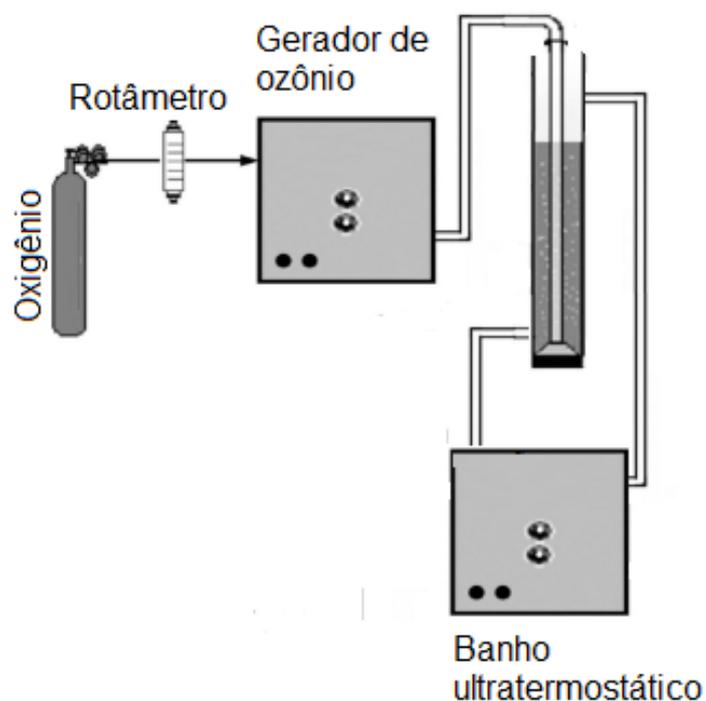


Figura 10 – Esquema do processo de parboilização com aplicação de ozônio

#### 4.2.2.1.2 Gelatinização

A operação de gelatinização (vaporização) foi realizada em autoclave vertical (Modelo EL 503, Eletrolab<sup>®</sup>), utilizando pressão de  $0,5\text{kgf.cm}^{-2}$  por 10min, conforme metodologia desenvolvida por Elias (1998). Após a autoclavagem, os grãos, ficaram em caixa térmica por 16 horas para redução lenta da temperatura.

#### 4.2.2.1.3 Secagem

Os grãos foram secos a  $38^{\circ}\text{C}$  em estufa com circulação de ar (Modelo 400-2ND, Nova Ética<sup>®</sup>) até atingirem teor de água de 12%. Após, os grãos ficaram em repouso por uma semana em sala climatizada ( $16^{\circ}\text{C}$ ) a fim de permitir a estabilização do teor de água dos grãos, bem como aliviar as tensões internas antes do beneficiamento.

#### 4.2.2.1.4 Descascamento e polimento

Para estas operações foi utilizado um engenho de provas Zaccaria (Modelo PAZ-1-DTA, Zaccaria<sup>®</sup>). Foram descascadas 105 gramas de arroz em casca e os grãos que não tiveram sua casca removida na primeira passagem (marinheiros) foram removidos manualmente, pesados e descontados, conforme as normas brasileiras de classificação do arroz (BRASIL, 2009) A operação de polimento foi ajustada para remoção de 6 a 6,5% de remoção do farelo e a intensidade do polimento (IP) foi determinada pela Equação 3.

$$IP = \left[ 1 - \left( \frac{\text{peso (g) do arroz polido}}{\text{peso g do arroz integral}} \right) \right] \times 100 \quad (3)$$

#### 4.2.3 Moagem

Para a análise de micotoxinas os grãos parboilizados polidos foram moídos utilizando um moinho de facas (Modelo Laboratory Mill 3100, Perten<sup>®</sup>) usando peneira de 35 mesh, sendo posteriormente armazenadas em sacos de polietileno em sala climatizada a 16°C até a realização das análises.

#### 4.2.4 Avaliação de micotoxinas

##### 4.2.4.1 Curva padrão

As curvas foram elaboradas por diluições seriadas partindo da solução uso de 10µg mL<sup>-1</sup> de cada padrão de micotoxina (AFB<sub>1</sub>, AFB<sub>2</sub>, AFG<sub>1</sub>, AFG<sub>2</sub>, DON, ZEA, OCRA) as diluições foram na razão 1:1 até a concentração de 0,078µg mL<sup>-1</sup>. Foi adicionado 0,5mL da solução de 10µg mL<sup>-1</sup> + 0,5mL de acetonitrila em um eppendorf com pipetador automático para a obtenção do ponto de 5µg mL<sup>-1</sup>, agitou-se o tubo tipo eppendorf em agitador Vortex por 30s. Para o segundo ponto da curva pegou-se 0,5mL da solução de 5µg mL<sup>-1</sup> + 0,5mL de acetonitrila, assim sucessivamente até o último ponto (8 pontos). Somente para a obtenção da curva de fumonisina o primeiro ponto foi de 50µg mL<sup>-1</sup> até o ponto 1,56µg mL<sup>-1</sup> (7 pontos).

Para a injeção no HPLC/MS foi feito um mix com as micotoxinas, onde foi adicionado 20µL de cada micotoxina, os vial foram sonicados de 4-5min para a homogeneização dos padrões. O processamento das curvas de calibração e dos dados de quantificação foi realizado utilizando o *software* Quanty Analysis.

A partir da injeção dos padrões de micotoxinas no LC-ESI-QTOF-MS, foi obtido o tempo de retenção, equação da reta,  $R^2$ , limite de detecção e limite de quantificação para cada micotoxina (Tabela 9). A partir equação da reta foi calculada a concentração de micotoxinas presente nas amostras de arroz parboilizado tratadas com ozônio.

Tabela 8 – Fórmula estrutural, massa molecular protonada, tempo de retenção (TR), equação da reta, coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de cada padrão de micotoxinas

Padrão	Fórmula molecular	Massa (Modo Pos)	TR	Equação da reta	R <sup>2</sup>	LD ng/mL	LQ ng/mL
AFB <sub>1</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	313,0707	9,21	y = 877,97x + 59290	0,9998	1,21	3,68
AFB <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	315,0863	9,12	y = 240,73x + 1782,8	0,9986	0,45	1,45
AFG <sub>1</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	329,0656	8,85	Y = 664,66x + 78092	0,9996	0,53	1,61
AFG <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	331,0812	8,52	y = 655,72x + 27295	0,9996	0,53	1,61
DON	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	297,1332	1,90	y = 53,222x + 15526	0,999	0,76	2,29
OCRA	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> NCI	404,0895	11,45	y = 479,05x – 76327	0,9997	0,56	1,69
ZEA	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	319,1540	11,39	y = 143,38x + 25316	0,9985	1,56	4,72
FUN	C <sub>34</sub> H <sub>59</sub> NO <sub>15</sub>	722,3957	8,53	y = 181,38x – 85027	0,9982	31,41	95,19

As curvas analíticas foram elaboradas a partir dos analitos dissolvidos em solventes e os valores dos coeficientes de determinação ( $r^2$ ) foi utilizado para verificação da linearidade da curva analítica. Todas as curvas analíticas apresentaram valores superiores a 0,99 para o coeficiente de determinação ( $r^2$ ) atendendo a recomendação da ANVISA (2003), no entanto, quanto mais próximo de 1 for o  $r^2$ , maior o ajuste dos dados. As curvas apresentaram linearidade na faixa de concentração estudada, comprovando que os resultados obtidos são proporcionais a estas concentrações.

#### 4.2.4.2 Determinação de micotoxinas

Em tubos de Falcon de 50mL foram pesados 5g de amostra, em triplicata, adicionados 5mL de água, homogeneizados e mantidos durante 1h em repouso. Posteriormente, foram adicionados 10mL de acetonitrila contendo ácido acético (1% v/v) e os tubos foram agitados durante 1min em vortex. Em seguida, 4g de sulfato de magnésio anidro ( $MgSO_4$ ) e 1,5g de acetato de sódio foram adicionados, seguido de agitação imediata durante 1min e centrifugação a 500rpm (4136 x g) durante 5min. Uma alíquota de 5mL do sobrenadante foi transferida para um tubo de Falcon de 15mL contendo 300mg de  $MgSO_4$  e 100mg de PSA (amina primária secundária, do inglês “primary secondary amine”) e o extrato foi agitado em um vortex durante 20s, centrifugado novamente a 5000rpm durante 5min, as amostras foram filtradas com filtro de nylon de 0,22 $\mu$ M, transferidas para vials e injetadas em LC-ESI-QTOF-MS (LUZ et al. 2017).

Foi utilizado um LC da marca Shimadzu, equipado com desgaseificador *in line*, bomba binária, detector por arranjo de diodos (DAD) e amostrador automático. Uma coluna de fase reversa (C18) da Shim-parck XR – ODS com comprimento de 75 mm x 2,0 mm e tamanho das partículas internas de 2,2 $\mu$ m. O sistema de eluição utilizado baseou-se em gradiente linear utilizando como fase móvel a solução A (0,1% de ácido fórmico em água) e B (0,1% de ácido fórmico em acetonitrila) conforme a Tabela 8.

Tabela 9 – Gradiente da fase móvel

Tempo	Concentração da fase móvel
0 – 2min	90% de A*
2 – 7min	50% de A
7 – 22min	0% de A
22 – 25min	0% de A
25 – 27min	90% de A
27 – 30min	90% de A

\*A= 0,1% de ácido fórmico em água

As análises ocorreram sob fluxo constante de  $0,2\text{mL min}^{-1}$ , temperatura da coluna de  $40^{\circ}\text{C}$  e volume de injeção de  $10\mu\text{L}$ .

Foi utilizado um espectrômetro de massas da marca Bruker, equipado com fonte de ionização por *electrospray*, filtro de massas por quadrupolo e analisador por tempo de voo em sequência. Os compostos ionizados foram analisados no modo positivo com os seguintes parâmetros de operação: voltagem do capilar  $4500\text{V}$ ; pressão do nebulizador  $40\text{psi}$ ; gás de secagem  $9\text{L min}^{-1}$ ; temperatura do gás  $200^{\circ}\text{C}$ ; as massas ( $m/z$ ) selecionadas para ser analisadas foram de 50 a  $1000m/z$ , conforme proposto por Luz et al (2017).

Para a calibração interna do equipamento foi utilizado formiato de sódio ( $10\text{mM}$ ). A identificação dos compostos foi pelo *software* DataAnalysis a partir da relação massa carga ( $m/z$ ) levando em consideração a adição de um próton na molécula  $[\text{M} + \text{H}]^{+}$  e a possível presença de adutos, os adutos são moléculas que podem se ligar ao íon de interesse. A tolerância de variação da massa exata foi de  $5\text{ppm}$  e a variação do tempo de retenção foi de  $0,5\text{min}$  em relação ao tempo dos padrões. Os analitos pesquisados foram identificados a partir de bibliotecas *online* (KEGG, ChEBI e ChemSpider), confirmados pela massa exata comparada com os padrões. Os resultados foram expressos em  $\mu\text{g Kg}^{-1}$ .

#### 4.2.4.3 pH das águas residuais de imersão

Após a etapa de imersão, as águas residuais (80mL) de cada tratamento foram coletadas, seu pH foi medido utilizando um medidor de pH digital (Hanna HI2221), de acordo com o método das normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008).

#### 4.2.4.4 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade das farinhas de arroz parboilizado tratado com ozônio (primeira uma hora; última uma hora; primeiras três horas; últimas três horas; cinco horas) e farinha de arroz parboilizado convencional foram determinados a partir do método adaptado de Ziegler et al. (2017). As farinhas (1,0g) foram misturadas com 50mL de água destilada em tubos de centrifugação e depois aquecidas a 90°C por 30min, visando à gelatinização.

Na etapa seguinte, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e centrifugadas por 20min a 1000 x g. Para determinar a fração solúvel, os sobrenadantes foram coletados e secos em estufa a 105°C até atingir um peso constante. A solubilidade foi expressa como a porcentagem do peso sólido seco com base no peso seco da amostra, enquanto o poder de intumescimento foi calculado como a razão entre o peso do sedimento úmido e o peso inicial da amostra seca.

#### 4.2.4.5 Perfil colorimétrico

O perfil colorimétrico dos grãos de arroz parboilizado foi avaliado utilizando um colorímetro (Minolta, modelo CR-310, Osaka, Japão), através dos parâmetros L \* a \* e b \*. A variação L \* de preto (0) a branco (100), o valor a \* apresenta coloração na região de verde (-a) a vermelho (+ a) e o valor b \* mede a faixa de cores de azul (-b) para amarelo (+ b), para medir a atividade do ozônio como um agente anti-escurecimento e controle de qualidade do processo.

#### 4.2.4.6 Perfil branquimétrico

Para determinação do perfil branquimétrico foi utilizado um branquímetro da marca Zaccaria (modelo MBZ-1, Indústria de Máquinas Zaccaria S/A, São Paulo, Brasil), operado de acordo com recomendações do equipamento, determinando os parâmetros de brancura, transparência e polimento dos grãos, expresso em unidades GBZ.

#### 4.2.4.7 Grãos inteiros

A separação de grãos inteiros e quebrados foi realizada usando um classificador de grãos por comprimento (*trieur*) do engenho de provas Zaccaria, por sessenta segundos. O comprimento dos grãos quebrados foi verificado com paquímetro digital (Mitutoyo, Santo Amaro, SP, Brasil), sendo considerado grãos quebrados aqueles que apresentaram comprimento inferior à 4,5mm, conforme descrito na IN - Instrução Normativa do MAPA-Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento N°06/2009 (BRASIL, 2009b). O percentual de grãos inteiros foi calculado segundo a equação (4).

$$\text{Grãos inteiros (\%)} = \left( \frac{\text{peso (g) dos grãos inteiros}}{\text{peso (g) do arroz polido}} \right) \times 100 \quad (4)$$

#### 4.2.4.8 Grãos enegrecidos e manchados

A identificação e a separação dos grãos enegrecidos e manchados foram realizadas de acordo com os parâmetros estabelecidos na Instrução Normativa MAPA N° 06, de fevereiro de 2009 (BRASIL, 2009). Os grãos de arroz integrais foram polidos em engenho de provas (Modelo PAZ-1-DTA, Zaccaria®), com retirada de 6 a 6,5% de farelo. A classificação foi realizada nos grãos polidos inteiros e quebrados.

É definido como grão manchado o que apresentar mancha escura ou esbranquiçada visíveis a olho nu, bem como as manchas escuras provenientes de processo de fermentação em menos de um quarto da área do grão. Os grãos

ardidos ou enegrecidos devem apresentar no todo ou em parte, coloração escura proveniente do processo de fermentação em mais de um quarto da sua área, conforme especificações da IN MAPA N°06/2009 (BRASIL, 2009). Os grãos manchados e enegrecidos foram determinados em 100g de amostra, em triplicata, os resultados foram expressos em percentual (%) para cada parâmetro, calculados conforme a Equação (5).

$$\text{Grãos com defeitos(\%)} = \left( \frac{\text{peso(g) dos grãos manchados ou enegrecidos}}{\text{peso (g) do arroz polido}} \right) \times 100 \quad (5)$$

#### 4.2.4.9 Tempo de cocção

O tempo de cozimento das amostras foi determinado pelo teste de Ranghino (MOHAPATRA & BAL, 2006). Água destilada fervida (100mL) foi colocada em um béquer de 250mL e 10g de grãos de arroz parboilizados foram adicionados à água fervente. Após 10 minutos, dez grãos de arroz foram removidos e prensados entre duas placas de vidro limpas para verificar seu grau de cozimento com auxílio da luz polarizada. Este procedimento foi realizado a cada minuto a seguir para determinar o tempo de cozimento. No momento em que pelo menos 90% dos grãos tinha um núcleo translúcido ou um centro cozido, o tempo final de cozimento foi registrado.

#### 4.2.4.10 Perfil Textuométrico

O perfil textuométrico dos grãos cozidos foi determinado como descrito por Bourne (1978), através de um analisador de textura (analisadores de textura de micro sistemas estáveis; TA.XT plus, Reino Unido) usando uma célula de carga de 5 kg com uma compressão de dois ciclos. As amostras de arroz (10 g) foram cozidas em provetas de 250 mL contendo 200 mL de água destilada a  $98 \pm 2^\circ\text{C}$ , durante o tempo de cozimento determinado na seção 4.2.4.9. No final, toda a água de cozimento foi removida e os grãos quentes foram analisados dez vezes (três grãos de cada vez) com uma força de compressão de programa versus tempo de dois ciclos para comprimir as amostras a 90% da espessura original. Os parâmetros determinados conforme descrito por Bourne (1978) foram: dureza (definida como a força máxima requerida para comprimir a amostra numa dada percentagem pré-

estabelecida, em Newton), mastigabilidade (definida como o número de mastigações necessárias para tornar o alimento com consistência adequada para ser engolido, em  $N_{s-1}$ ), gomosidade (definida como a energia requerida para desintegrar um alimento semissólido para um estado pronto de ser engolido, sem mastigar, em Newton), elasticidade (definida como o grau como o alimento retoma a sua forma após uma compressão parcial da língua contra os dentes ou céu da boca, em milímetros), e adesividade (definida como a força necessária para remover o alimento que adere na língua, dentes e mucosas, em  $N_{s-1}$ ). Quinze determinações foram realizadas por tratamento e o resultado foi expresso pela média das determinações.

#### 4.2.4.11 Proteína solúvel

O conteúdo de proteína solúvel em água foi determinado de acordo com o método descrito por Buggenhout et al. (2013), onde as amostras de farinha (2g) foram misturadas com 50mL de água destilada, com o auxílio de agitador magnético durante 1 hora, sendo posteriormente centrifugadas a 5270g durante 20min a 24°C (centrífuga Eppendorf 5430R). Uma alíquota de 1mL do sobrenadante foi coletada e a determinação do teor de proteína solúvel foi realizada pelo método descrito pela AOAC (2006), os resultados foram expresso em percentual de proteína solúvel.

#### 4.2.4.12 Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade ( $p < 0.05$ ). O software utilizado foi o programa estatístico SAS.

### 4.3 Limpeza de vidrarias e tratamento de resíduos

Segundo o Instituto Adolfo Lutz (2008) é necessário fazer uma etapa de descontaminação imergindo os materiais em hipoclorito de sódio 5% durante, no mínimo, 30min. Esse procedimento foi realizado para todos os materiais que foram utilizados no preparo dos padrões de micotoxinas e na extração das amostras.

Posteriormente, as vidrarias foram enxaguadas com acetona e lavadas normalmente. Todos solventes orgânicos utilizados para a descontaminação ou para a extração das amostras foram colocados em frascos adequados e identificados para posterior tratamento. Todos os procedimentos foram realizados com luva nitrílica e máscara para evitar a contaminação do analista.

## 5. Resultados e discussão

### 5.1 Determinação de micotoxinas

Os teores de aflatoxina B<sub>1</sub> (AFB<sub>1</sub>), aflatoxina B<sub>2</sub> (AFB<sub>2</sub>), aflatoxina G<sub>1</sub> (AFG<sub>1</sub>), aflatoxina G<sub>2</sub> (AFG<sub>2</sub>), deoxinivalenol (DON), ocratoxina (OCRA) e zearalenona (ZEA) do arroz parboilizado convencional e dos grãos tratados com ozônio na etapa de hidratação estão apresentados na Tabela 10. No arroz parboilizado pelo processo convencional foram encontradas as micotoxinas AFB<sub>1</sub> (46,76 µg. Kg<sup>-1</sup>), AFB<sub>2</sub> (47,55 µg. Kg<sup>-1</sup>), AFG<sub>1</sub> (259,06 µg. Kg<sup>-1</sup>), AFG<sub>2</sub> (624,85 µg. Kg<sup>-1</sup>), DON (163,69 µg. Kg<sup>-1</sup>), OCRA (646,50 µg. Kg<sup>-1</sup>) e ZEA (1535,81 µg. Kg<sup>-1</sup>).

Tabela 10 – Teor de micotoxinas nos grãos de arroz polido submetidos ao processo de parboilização convencional e parboilização com ozônio na água da hidratação

	AFB <sub>1</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	AFB <sub>2</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	AFG <sub>1</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	AFG <sub>2</sub> (µg kg <sup>-1</sup> )	DON (µg kg <sup>-1</sup> )	OCRA (µg kg <sup>-1</sup> )	ZEA (µg kg <sup>-1</sup> )	FUN (µg kg <sup>-1</sup> )
Convencional	46,76±0,15 <sup>a*</sup>	47,55±0,14 <sup>a</sup>	259,06±0,82 <sup>a</sup>	624,85±0,23 <sup>a</sup>	163,69±0,07 <sup>a</sup>	646,50±2,20 <sup>a</sup>	1535,81±3,95 <sup>a</sup>	<LD
Primeira uma hora	26,50±0,02 <sup>b</sup>	38,09±0,24 <sup>b</sup>	244,16±1,31 <sup>b</sup>	527,34±3,54 <sup>b</sup>	142,98±4,64 <sup>b</sup>	414,20±1,75 <sup>b</sup>	789,83±1,37 <sup>b</sup>	<LD
Última uma hora	25,00±0,34 <sup>c</sup>	29,00±0,04 <sup>c</sup>	196,33±2,64 <sup>c</sup>	473,78±1,60 <sup>c</sup>	131,88±0,09 <sup>c</sup>	339,81±1,79 <sup>c</sup>	628,18±1,18 <sup>c</sup>	<LD
Primeiras três hora	16,37±0,05 <sup>d</sup>	24,14±0,17 <sup>d</sup>	146,72±3,28 <sup>d</sup>	401,33±4,97 <sup>d</sup>	85,46±0,99 <sup>d</sup>	167,49±0,48 <sup>d</sup>	561,06±1,48 <sup>d</sup>	<LD
Últimas três horas	15,78±0,04 <sup>e</sup>	20,98±0,03 <sup>e</sup>	140,26±3,84 <sup>d</sup>	340,58±3,91 <sup>e</sup>	79,66±0,28 <sup>e</sup>	90,85±2,12 <sup>e</sup>	448,55±0,98 <sup>e</sup>	<LD
Cinco horas	8,95±0,11 <sup>f</sup>	19,41±0,08 <sup>f</sup>	99,05±1,64 <sup>e</sup>	327,57±1,68 <sup>f</sup>	72,14±0,57 <sup>f</sup>	78,22±3,26 <sup>f</sup>	370,48±2,14 <sup>f</sup>	<LD

\*Os resultados são a média de três medidas ± desvio padrão. Os valores seguidos por diferentes letras minúsculas na mesma coluna diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (P <0,05).

As maiores reduções das aflatoxinas foram observadas no tratamento com 5 horas de exposição ao ozônio, que apresentaram reduções de 80,9%, 61,8%, 59,2%, 47,6% para AFB<sub>1</sub>, AFG<sub>1</sub>, AFB<sub>2</sub> e AFG<sub>2</sub>, respectivamente (Tabela 10). As micotoxinas AFB<sub>1</sub> e AFG<sub>1</sub> apresentaram a maior redução devido ao ataque do ozônio nas duplas ligações entre os carbonos C8-C9, que é a ligação mais susceptível a oxidação. A molécula de ozônio se liga aos carbonos da dupla ligação quebrando-a e formando ozonídeo primário, seguido de rearranjos como aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos (PROCTOR et al., 2004; CHEN et al., 2014).

A menor taxa de degradação das aflatoxinas B<sub>2</sub> e G<sub>2</sub> é devido à ausência de dupla ligação entre os carbonos C8-C9, onde o ozônio ataca outros pontos menos reativos da molécula como as demais ligações duplas ou no anel lactona, formando como possíveis produtos o dióxido de carbono, ácidos orgânicos, cetonas e aldeídos (PROCTOR et al., 2004).

Estes resultados confirmam as afirmações de Luo et al. (2013) de que o tratamento com ozônio aquoso é um método eficaz para degradar a AFB<sub>1</sub>, devido à reação de adição da molécula de O<sub>3</sub> nas duplas ligações, que ocorre principalmente na insaturação do anel furano, produzindo moléculas de menor toxicidade [C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub> (M + H: 327,0503), C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>9</sub> (M + H: 371,1346), C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub> (M + H: 317,0660), C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub> (M + H: 305,1028), C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub> (M + H: 347,0763), C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub> (M + H: 319,0816), C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub> (M + H: 313,0709)], comprovada através da análise de toxicidade dos produtos de degradação de acordo com a relação de atividade estrutural. A maior redução das AFB<sub>1</sub> é de grande relevância, uma vez que esta é considerada a micotoxina de ocorrência natural mais tóxica, seguida pelas aflatoxinas G<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e G<sub>2</sub> (BENNETT & KLICH, 2003). Além disso, esse metabólito é pertence à classe 1, que é aquela a que pertencem os compostos carcinogênicos para humanos pela *International Agency for Research on Cancer* (IARC, 1987).

Os tratamentos resultam em maior degradação quando o gás ozônio é aplicado no final da etapa de hidratação, com uma e três horas, para todas as micotoxinas estudadas. Esta maior degradação pode ser relacionada com a maior absorção de água pelos grãos, que proporcionou maior penetração do ozônio quando comparados aos grãos tratados no início da etapa de hidratação. Outra hipótese é de que as micotoxinas estavam mais solúveis, aumentando a eficiência de oxidação pelo ozônio.

As micotoxinas DON, OCRA e ZEA apresentaram reduções de 56%, 87,9%, 75,9%, respectivamente, quando tratadas com 5h de exposição ao ozônio (Tabela 10). O mecanismo de degradação da molécula de DON pode ser associado com a oxidação da dupla ligação situada entre os carbonos C9-C10, com a adição de dois átomos de oxigênio, o ozônio pode continuar reagindo com as moléculas intermediárias (deoxinivalenol malozonida e deoxinivalenol ozonida) até a oxidação mais completa formando produtos muito mais simples (como ácidos, aldeídos, cetonas, CO<sub>2</sub>) (YOUNG et al., 2006).

A degradação das moléculas de ZEA e OCRA ocorrem principalmente por adição eletrofílica às ligações duplas, no caso da nas moléculas de ZEA ocorre na dupla olefínica entre os carbonos C10-C11, e/ou pela oxidação dos grupos hidroxilos ligados aos anéis aromáticos, que são as hidroxilas mais susceptíveis o ataque do ozônio (QI et al., 2016).

Em relação a legislação brasileira e a legislação da União Europeia no que diz respeito ao teor máximo tolerável (LMT) para as micotoxinas em grãos de arroz, todas as amostras ficaram acima do LMT, até mesmo no tratamento mais severo (5h de ozônio), exceto para a micotoxina deoxinivalenol que já apresentava abaixo do LMT para o tratamento convencional (sem aplicação de ozônio), porém deve-se ressaltar que o teor inicial de micotoxinas é bastante elevado e foi induzido.

## 5.2 pH das águas residuais de imersão, poder de intumescimento e solubilidade

O pH da água de encharcamento, o poder de inchamento e a solubilidade das farinhas do arroz parboilizado convencional e dos grãos tratados com ozônio na etapa de hidratação estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – pH das águas residuais de imersão e poder de intumescimento e solubilidade do arroz parboilizado convencional e do arroz parboilizado tratado com ozônio na fase de imersão

Tempo de ozônio (h)	pH das águas residuais	Poder de inchamento (g/g)	Solubilidade (%)
Convencional*	6,51±0,02 <sup>a</sup>	8,79±0,05 <sup>c</sup>	4,38±0,05 <sup>c</sup>
Primeira uma hora	5,43±0,01 <sup>c</sup>	8,94±0,05 <sup>c</sup>	4,88±0,01 <sup>bc</sup>
Última uma hora	5,59±0,03 <sup>b</sup>	7,82±0,12 <sup>d</sup>	4,54±0,02 <sup>c</sup>
Primeiras três horas	5,30±0,01 <sup>d</sup>	8,52±0,17 <sup>c</sup>	4,57±0,20 <sup>c</sup>
Últimas três horas	5,64±0,01 <sup>b</sup>	9,73±0,14 <sup>b</sup>	5,26±0,20 <sup>b</sup>
Cinco horas	5,39±0,06 <sup>cd</sup>	10,18±0,02 <sup>a</sup>	6,34±0,30 <sup>a</sup>

\*Sem aplicação de ozônio; os resultados são a média de três medições ± desvio padrão. Os valores seguidos por diferentes letras minúsculas na mesma coluna diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (P <0,05).

A eficiência do processo de ozonização em meio aquoso e o potencial oxidante do gás são dependes do mecanismo de reação do ozônio (forma direta, indireta ou combinada) que, por sua vez, é altamente dependente da composição da água (destacando-se o pH, o conteúdo e tipo de matéria orgânica e a alcalinidade) (GREENE et al., 2012).

Foi observada redução do pH da água de hidratação em todos os tratamentos com ozônio, quando comparado à parboilização convencional, indicando um leve aumento da acidificação do meio (Tabela 11). A alteração de pH da água de encharcamento, a qual pode ser atribuída a formação de radicais livres pode implicar em modificações distintas nos polímeros alimentares, como proteína e amido, implicando também em diferenças nas propriedades tecnológicas dos grãos. Segundo Goebel et al. (2019) a acidificação da água de encharcamento

durante o processo parboilização promove a melhor hidratação dos grãos devido ao rompimento das pontes de hidrogênio.

O poder de inchamento das farinhas de arroz parboilizado variou de 7,82 a 10,18g. g<sup>-1</sup> e a solubilidade variou entre 4,38% e 6,34% (Tabela 11). Os maiores aumentos 15,81 e 10,69% no poder de inchamento e 44,74 e 20,9% na solubilidade foram observados na aplicação de ozônio por cinco horas e nas três últimas horas de hidratação, respectivamente quando comparados ao parboilizado convencional.

Os aumentos no poder de inchamento e solubilidade podem ser atribuídos à inserção de grupos carboxilas hidrofílicos na estrutura do amido, resultantes de um processo mais intenso de oxidação resultante de um maior tempo de exposição ao ozônio (OBADI et al., 2018). Por outro lado, o poder de inchamento dos grãos parboilizados com ozônio nas três horas iniciais não diferiu do parboilizado convencional, indicando que o menor grau de umidade apresentado pelos grãos nas horas iniciais da etapa de hidratação afeta a efetividade do processo de ozonização, conferindo características distintas aos mesmos.

### 5.3 Rendimento de grãos inteiros e solubilidade das proteínas

O rendimento de grãos inteiros (RGI) e solubilidade proteica do arroz parboilizado convencional pelo método com aplicação de ozônio na etapa de hidratação estão apresentados na Figura 12.

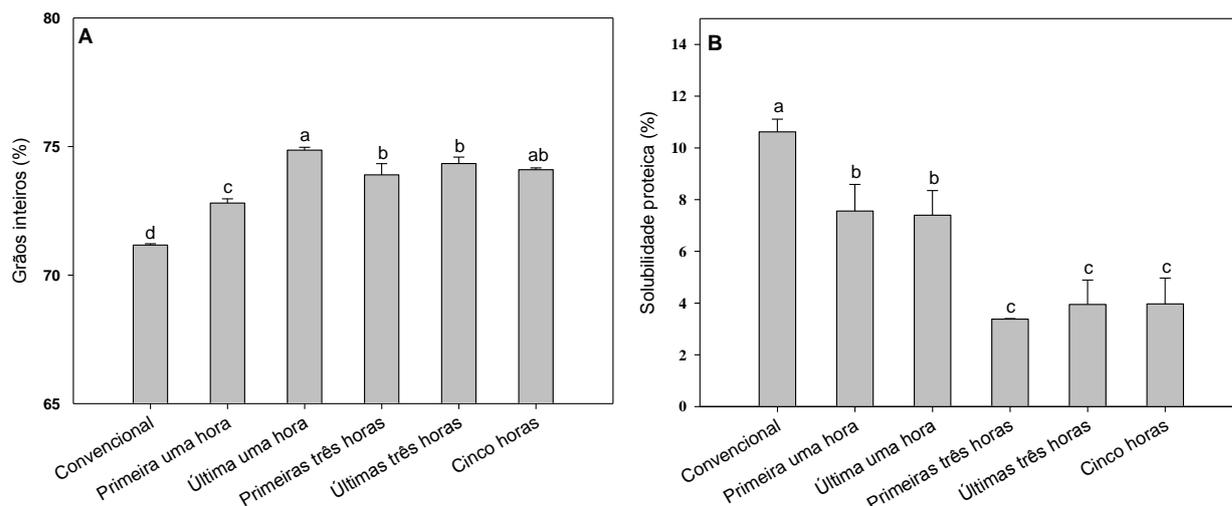


Figura 11 – Gráfico de rendimento de grãos inteiros (A) e solubilidade proteica (B) do arroz convencional cozido e arroz cozido tratado com ozônio na etapa de imersão. Barras com letras minúsculas diferentes diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ( $P < 0,05$ )

Foram observados aumentos nos teores de grãos inteiros para todos os tratamentos com aplicação de ozônio quando comparados aos grãos parboilizados pelo processo convencional. Os maiores aumentos no RGI foram observados na aplicação de ozônio na última hora de encharcamento (5,2%) e durante cinco horas de encharcamento (4,1%), quando comparado ao parboilizado convencional (Figura 12).

O aumento no RGI observado para os grãos tratados com ozônio pode ser associado ao incremento no poder de inchamento e solubilidade (Tabela 11) atribuído ao processo de cross-linking das moléculas de amido e/ou proteína resultante da ação oxidante do ozônio em meio levemente ácido. Esse comportamento pode resultar no aumento da viscosidade dos grânulos bem como na intensificação do processo de retrogradação dos mesmos, podendo ocasionar o fortalecimento da estrutura (KLEIN et al., 2013).

A solubilidade proteica reduziu em todos os tempos de aplicação de ozônio na etapa de hidratação, sendo a maior redução verificada em 3 e 5 horas de aplicação de ozônio. A redução de solubilidade proteica pode ser atribuída a oxidação das ligações SH dos aminoácidos, resultando em novas ligações S-S intermoleculares e ligações cruzadas covalentes (ligações cruzadas de ditirosina) (CHITTRAKORN et al., 2014; GOZÉ et al., 2017). Desta forma, ocorrem alterações significativas na estrutura secundária das proteínas, que por sua vez, tornam a

matriz proteica mais estável, promovendo a diminuição do índice de quebra dos grãos (Figura 12A), bem como redução no teor de proteína solúvel (Figura 12B).

#### 5.4 Tempo de cocção e perfil textuométrico

Os tempos de cocção e o perfil textuométrico do arroz parboilizado convencional e dos grãos tratados com ozônio na etapa de hidratação estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Tempo de cocção e perfil textuométrico de arroz parboilizado convencional e arroz parboilizado tratado com ozônio na fase de imersão

Tempo de Ozônio (h)	Tempo de cocção (min)	Dureza (N)	Mastigabilidade (N.s <sup>-1</sup> )	Gomosidade (N)	Coesividade
Convencional	18,64±0,14 <sup>a</sup>	60,67±3,04 <sup>b</sup>	7,27±1,26 <sup>b</sup>	18,34±2,50 <sup>b</sup>	0,31±0,04 <sup>bc</sup>
Primeira uma hora	17,43±0,13 <sup>bc</sup>	55,59±3,25 <sup>c</sup>	6,94±0,95 <sup>b</sup>	18,14±2,22 <sup>b</sup>	0,30±0,04 <sup>c</sup>
Última uma hora	17,14±0,10 <sup>bc</sup>	56,20±2,13 <sup>c</sup>	6,87±0,89 <sup>b</sup>	17,85±2,55 <sup>b</sup>	0,30±0,04 <sup>c</sup>
Primeiras três horas	17,65±0,17 <sup>b</sup>	55,35±2,58 <sup>c</sup>	7,16±0,96 <sup>b</sup>	17,65±1,15 <sup>b</sup>	0,31±0,03 <sup>c</sup>
Últimas três horas	17,79±0,29 <sup>b</sup>	68,80±2,11 <sup>a</sup>	10,47±0,03 <sup>a</sup>	22,69±2,79 <sup>a</sup>	0,35±0,04 <sup>a</sup>
Cinco horas	16,82±0,24 <sup>d</sup>	69,15±2,41 <sup>a</sup>	10,02±0,83 <sup>a</sup>	22,27±1,58 <sup>a</sup>	0,33±0,03 <sup>ab</sup>

Os resultados são a média de vinte medições ± desvio padrão. Os valores seguidos por diferentes letras minúsculas na mesma coluna diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (P <0,05).

Foram observadas reduções nos tempos de cocção para todos os tratamentos com aplicação de ozônio em relação aos grãos parboilizados pelo processo convencional, sendo o menor tempo de cocção obtido para 5 h de aplicação de ozônio. A redução no tempo de cocção dos grãos tratados com ozônio pode ser atribuída a inserção de grupamentos hidrofílicos, que promovem o aumento da capacidade de absorção de água dos grânulos de amido, verificado pelo incremento do poder de inchamento e da solubilidade.

Foram observados aumentos na dureza, mastigabilidade, gomosidade e coesividade somente nos grãos submetidos a aplicação de ozônio nas três horas finais e durante 5h de hidratação, quando comparados ao parboilizado convencional. Esses resultados estão associados ao aumento do poder de inchamento e solubilidade (Tabela 11) e a redução na solubilidade proteica (Figura 12B), que pode ser atribuída a oxidação das ligações SH dos aminoácidos, resultando em novas ligações S-S intermoleculares e ligações cruzadas covalentes (ligações cruzadas de ditirosina) (CHITTRAKORN et al., 2014; GOZÉ et al., 2017). Desta forma, ocorrem alterações significativas na estrutura secundária das proteínas, que por sua vez, tornam a matriz proteica mais estável.

Durante o processo de parboilização, ocorre desestruturação parcial ou total dos grânulos de amido, pela desordem das estruturas semicristalinas e amorfas (LI & GILBERT, 2018). Durante o estágio final de parboilização ocorre o processo de retrogradação porque a água é removida, o que favorece a retrogradação entre as moléculas de amilose e amilopectina, levando a uma estrutura mais organizada (ZOHOUN et al., 2018).

## 5.5 Perfis colorimétrico e branquimétrico

Os perfis colorimétrico e branquimétrico do arroz parboilizado convencional e dos grãos tratados com ozônio na etapa de hidratação estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Perfis de cor e brancura do arroz parboilizado convencional e arroz parboilizado tratado com ozônio na fase de imersão

Tempo de ozônio (h)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Brancura (GBZ)
Convencional	60,95±0,72 <sup>c</sup>	-0,85±0,27 <sup>bc</sup>	23,18±0,78 <sup>a</sup>	38,38±0,58 <sup>e</sup>
Primeira uma hora	63,20±2,65 <sup>b</sup>	-1,23±0,30 <sup>a</sup>	20,52±1,33 <sup>bc</sup>	42,65±0,59 <sup>bc</sup>
Última uma hora	63,19±2,36 <sup>b</sup>	-1,41±0,36 <sup>a</sup>	20,07±1,35 <sup>cd</sup>	42,01±0,88 <sup>d</sup>
Primeiras três horas	63,01±1,89 <sup>b</sup>	-1,02±0,34 <sup>b</sup>	20,16±1,49 <sup>bc</sup>	42,21±0,92 <sup>cd</sup>
Últimas três horas	63,08±1,14 <sup>b</sup>	-0,69±0,32 <sup>c</sup>	21,00±1,06 <sup>b</sup>	42,93±0,49 <sup>bc</sup>
Cinco horas	64,92±0,82 <sup>a</sup>	-0,86±0,34 <sup>bc</sup>	19,37±0,93 <sup>d</sup>	44,17±0,55 <sup>a</sup>

Os resultados são a média de dez medições ± desvio padrão. Os valores seguidos por diferentes letras minúsculas na mesma coluna diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (P <0,05).

Os valores da coordenada  $a^*$  variaram de -0,69 a -1,41, o que indica tonalidades mais esverdeadas. Foram observados aumentos na luminosidade dos grãos para todos os tratamentos com ozônio, sendo o maior aumento para 5h de exposição ao ozônio (6,5%), quando comparado a parboilização convencional. Com relação à coordenada  $b^*$ , foi observada redução para todos os tratamentos com aplicação de ozônio, sendo a maior redução para 5h de aplicação de ozônio (16,40%). Houve também um aumento da brancura de 13,1% quando comparamos o tratamento convencional com tratamento mais severo (5h de ozônio).

Associando os resultados de  $L^*$ ,  $b^*$  e perfil branquimétrico é possível notar que a utilização de ozônio na etapa de hidratação foi eficiente para redução da coloração amarelo escura. O escurecimento dos grãos de arroz parboilizado pode ser atribuído à (1) difusão de pigmentos vermelhos e amarelos da camada de aleurona e da casca dos grãos para o interior do endosperma, (2) reações de escurecimento enzimático, assim como (3) o escurecimento não enzimático do tipo Maillard (LAMBERTS et al., 2007).

A redução da coloração escura dos grãos parboilizados com ozônio pode ser justificada pelo seu efeito oxidante que é capaz de promover a degradação de pigmentos, como polifenóis, carotenoides e produto da reação de Maillard, antes que os mesmos sejam difundidos para o endosperma (ZHU, 2018). Estudos realizados em farinhas de trigo por Chittrakorn et al. (2014), Wang et al. (2016) e Sui et al.

(2016) corroboram com os resultados encontrados no presente estudo, ressaltando o ozônio como um agente branqueador de alto potencial devido a grande capacidade de degradação de pigmentos escuros em diferentes matrizes.

## 5.6 Grãos enegrecidos e manchados

Os percentuais de grãos enegrecidos e manchados obtidos do arroz parboilizado convencional e dos grãos tratados com ozônio na etapa de hidratação estão apresentados na Figura 13.

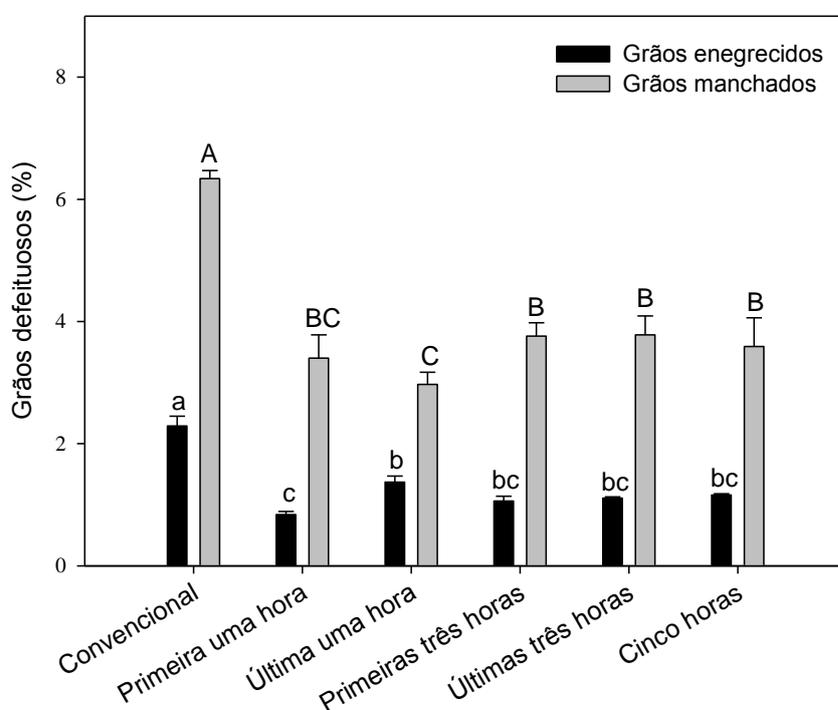


Figura 12 – Percentual de grãos enegrecidos e manchados de arroz parboilizado convencional e arroz parboilizado tratados com ozônio na etapa de imersão. As barras pretas seguidas de letras minúsculas diferentes e as barras cinza seguidas de letras maiúsculas diferentes estatisticamente pelo teste de Tukey ( $P < 0,05$ )

Foram observadas reduções no teor de grãos ardidos e manchados para todos os tratamentos com aplicação de ozônio quando comparados aos grãos parboilizados pelo processo convencional (Figura 13). O momento (início ou fim da etapa de hidratação) e o tempo (1, 3 ou 5 horas) que os grãos foram

submetidos a aplicação de ozônio tiveram efeitos semelhantes sobre o teor de grãos ardidos e manchados, com redução de até 63 e 53%, respectivamente.

Essas reduções observadas na incidência de grãos ardidos e manchados podem ser atribuídas à capacidade oxidativa do ozônio, que é capaz reduzir a atividade das enzimas. Outro fator responsável pela redução dos pigmentos escuros é a capacidade do ozônio em se ligar com moléculas redutoras, como a glicose. A glicose é o carboidrato preferencial para ocorrência da reação Maillard, porque as aldoses reagem mais rapidamente com aminoácidos do que cetoses (frutose por exemplo) (YUAN et al., 2018; ROCKEMBACH et al., 2019).

O aumento na intensidade dos defeitos (Figura 13) influencia na coloração dos grãos (Tabela 13), que juntamente são aspectos qualitativos importantes para o consumidor e que ajudam na composição de valor do arroz parboilizado (ZENG et al., 2019). De modo geral, os consumidores preferem grãos íntegros, ausentes de manchas e imperfeições. Sendo assim, por depreciarem visualmente o produto, os percentuais dos defeitos ardidos e manchados são fatores cruciais na aceitabilidade de mercado e que podem reduzir o valor da mercadoria quando a incidência é elevada.

Na figura 14 pode ser observado um aumento da brancura dos grãos de arroz, conforme aumenta o tempo de exposição dos grãos ao gás, imagem que corrobora com os dados apresentados anteriormente dos perfis de coloração e branquimétrico (Tabela 13) e incidência de defeitos (Figura 13).

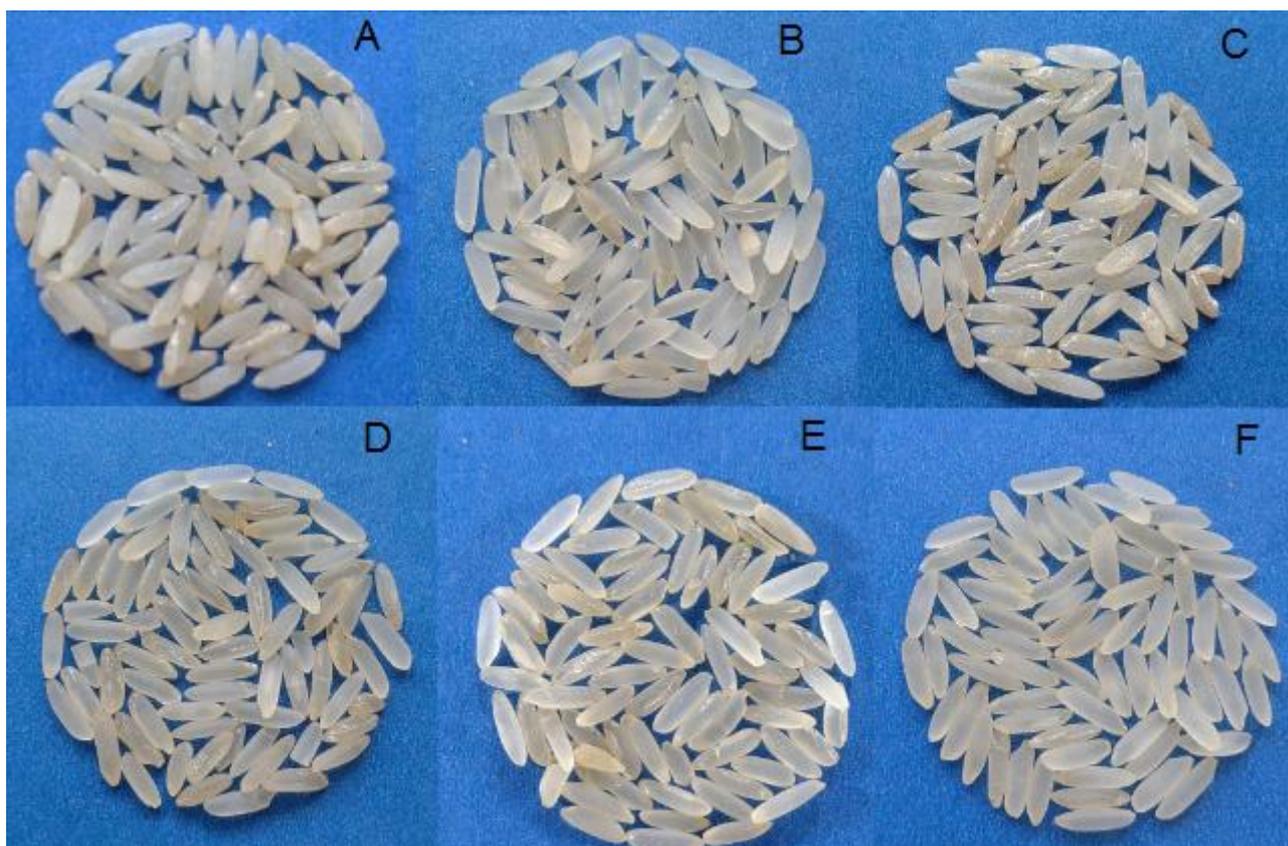


Figura 13 – Grãos de arroz tratados parboilizados com e sem o uso de ozônio; A: Convencional, sem aplicação de ozônio; B: Primeira uma hora de aplicação de ozônio; C: última uma hora de aplicação de ozônio; D: Primeiras três horas de aplicação de ozônio; E: Últimas três horas de aplicação de ozônio; F: Cinco horas de aplicação de ozônio

## 6. Conclusão

A aplicação de ozônio no processo de parboilização reduz a contaminação de micotoxinas em grãos de arroz parboilizados, sendo a maior redução com o aumento do tempo de aplicação.

A aplicação de ozônio por 5 horas na etapa de hidratação reduz ao menos 60% o teor de micotoxinas, além de melhorar a cor e características estruturais dos grãos de arroz.

A parboilização com aplicação de ozônio por 3 e 5 horas aumenta o rendimento de grãos inteiros, poder de inchamento, solubilidade, luminosidade, dureza, mastigabilidade, gomosidade e coesividade. Além disso, a parboilização ozonizada reduz o tempo de cocção, escurecimento e os teores manchados dos grãos e o pH da água de hidratação.

## Referências

AACC - Approved methods of analysis of the American Association of Cereal Chemists (9th ed.). Saint Paul, USA: AACC International, 1995.

ABBAS, H. K.; CARTWRIGHT, R. D.; SHIER, W. T.; ABOUZIED, M. M.; BIRD, C. B.; Rice, L. G.; FRANKROSS, P.; SCIUMBATO, G. L.; MEREDITH, F. I. Natural occurrence of fumonisins in rice with Fusarium sheath rot disease. **Plant Disease**, v.82, p.22–25, 1997.

ALEMAYEHU, S.; ABAY, F.; AYIMUT, K. M.; ASSEFA, D.; CHALA, A.; MAHROOF, R.; HARVEY, J.; SUBRAMANYAM, B. Evaluating different hermetic storage technologies to arrest mold growth, prevent mycotoxin accumulation and preserve germination quality of stored chickpea in Ethiopia. **Journal of Stored Products Research**, v.85, p.101526, 2020.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p.818–824, 2004.

AL-JAAL, B.; SALAMA, S.; AL-QASMI, N.; & JAGANJAC, M. Mycotoxin contamination of food and feed in the Gulf Cooperation Council countries and its detection. **Toxicon**, v.171, p.43–50, 2019.

AL-ZOREKY, N. S.; SALEH, F. A. Limited survey on aflatoxin contamination in rice. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v.26, p.225-231, 2019.

AMATO, G. W.; SILVEIRA, S. **Parboilização de arroz no Brasil**. Porto alegre: Cientec, 1991. 91p.

AMATO, G. W.; ELIAS, M. C. **Parboilização do arroz**. Ed. Ricardo Lenz, Porto Alegre, 2005. 160p.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of Analysis**. 18 ed. Washington DC US, 2006.

BRASIL (2009). Ministério da Agricultura. Pecuária e Abastecimento. **Comissão Técnica de Normas e Padrões. Regulamento Técnico do Arroz**. Instrução Normativa N°06. de 16.02.2009.

BAIRD, R. E.; TRIGIANO, R. N.; WINDHAM, G.; WILLIAMS, P.; KELLEY, R.; ABBAS, H. K.; MOULTON, J. K.; SCRUGGS, M. L. Comparison of aflatoxigenic and nonaflatoxigenic isolates of *Aspergillus flavus* using DNA amplification fingerprinting techniques. **Mycopathologia**, v.161, p.93–99, 2006.

BALBINOTI, T. C. V.; NICOLIN, D. J. N.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Parboiled Rice and Parboiling Process, **Food Engineering Reviews**, v.10, p.165–185, 2018.

BANSAL, J.; PANTAZOPOULOS, P.; TAM, J.; CAVLOVIC, P.; KWONG, K.; TURCOTTE, A. M.; LAU, B. P. Y.; SCOTT, P. M. Surveys of rice sold in Canada for aflatoxins, ochratoxin A and fumonisins. **Food Add. Contam. Part A**, v.28, p.767–774, 2011.

BEBER-RODRIGUES, M.; SAVI, G. D.; SCUSSEL, V. M. Ozone effect on fungi proliferation and genera susceptibility of treated stored dry paddy rice (*Oryza sativa* L.). **Journal of food safety**, v.35, p.59-65, 2015.

BELIZÁN, M. M. E.; GOMEZ, A. DE LOS A.; TERÁN, B. Z. P.; JIMENEZ, C. M.; SÁNCHEZ, M. M. DEL H.; CATALÁN, C. A. N.; SAMPIETRO, D. A. Influence of water activity and temperature on growth and production of trichothecenes by *Fusarium graminearum sensu stricto* and related species in maize grains. **International Journal of Food Microbiology**, v.305, 2019.

BENNETT, J. W.; KLICH, M. Mycotoxins. **Clinical Microbiology Reviews**, v.16, n.3, p.97-516, 2003.

BECKER-ALGERI, T. A.; HEIDTMANN-BEMVENUTI, R.; HACKBART, H. C. S. H.; BADIALE-FURLONG, E. Thermal treatments and their effects on the fumonisin B1 level in rice. *Food Control*, v.34, p.488–493, 2013.

BHAT, R.; RAI, R. V.; KARIM, A. A. Mycotoxins in food and feed: Present status and future concerns. *Comprehensive Reviews. Food Science and Food Safety*, v.9, p.57–81, 2010.

BHATTACHARYA, K. R.; RAO, P. V. S. Effect of processing conditions on quality of parboiled rice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.14, p.476–479, 1966.

BORSATO, J. G.; OLIVEIRA, A. S.; ONO, M. A.; ZANINELLI, T. H.; HIROOKA, E. Y.; ONO, E. Y. S. In vitro zearalenone adsorption by a mixture of organic and inorganic adsorbents: application of the Box Behnken approach. *World Mycotoxin*, v.8, p.291–299, 2015.

BOURNE, M.C. Texture profile analysis. *Food Technology*, v.32, p.62–66, 1978.

BRONDANI, G.; VEY, I. H.; MADRUGA, S. R.; TRINDADE, L. L.; VENTURINI, J. C. Diferenciais de custos em culturas de arroz: a experiência do Rio Grande do Sul. *Revista Universo Contábil*, v.2, n.1, p.61–74, 2006.

BUGGENHOUT, J.; BRIJS, K.; DELCOUR, J. A. Impact of processing conditions on the extractability and molecular weight distribution of proteins in parboiled brown rice. *Journal of Cereal Science*, v.58, p.8–14, 2013.

BULLERMAN, L. B.; BIANCHINI, A. Stability of mycotoxins during food processing. *International Journal of Food Microbiology*. v.119, p.140–146, 2007.

BUTKERAITIS, P. (2003) Efeitos da fumonisina B<sub>1</sub> em codornas poedeiras (*Coturnix coturnix japônica*), Dissertação apresentada a Faculdade de Medicina Veterinária e

Zootecnia da Universidade de São Paulo, para a obtenção do Título de Mestre, 2003.

CARVALHO, R. A.; BATISTA, L. R.; PRADO, G.; OLIVEIRA, B. R.; DAIANI MARIA DA SILVA, D. M. Incidence of toxigenic fungi and aflatoxins in rice. **Ciência e Agrotecnologia**, v.34, n.4, 2010.

CHEN, R.; MA, F.; LI, P. W.; ZHANG, W.; DING, X. X.; ZHANG, Q.; LI, M.; WANG, Y. R.; XU, B. C. Effect of ozone on aflatoxins detoxification and nutritional quality of peanuts. **Food Chemistry**, v.146, p.284–288, 2014.

CHITTRAKORN, S.; EARLS, D.; MACRITCHIE, F. Ozonation as an alternative to chlorination for soft wheat flours. **Journal of Cereal Science**, p.1–5, 2014.

COELHO, C. S.; BADIALE-FURLONG, E.; ALMEIDA, T. L. Migração de micotoxinas durante o processo de parboilização do arroz. **Brazilian Journal Food Technology**, v.2, p.43–50, 1999.

CONAB – **Companhia Nacional de Abastecimento**, 2020. Acompanhamento da safra de grãos Brasileira –V. 5 - SAFRA 2019/20 - N. 10 - Décimo levantamento, JULHO 2020.

CREPPY, E. E. Update of survey, regulation and toxic effects on mycotoxins in Europe. **Toxicology Letters**, v.127, 2002.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P.; STORCK, C. R.; NÖRNBERG, J. L. Mineral composition of brown, parboiling and white rice cultivars. **Alimento Nutrição**. v.15, n.2, p.125–130, 2004.

DERYCKE, V.; VERAVERBEKE, W. S.; VANDEPUTTE, G. E.; DE MAN, W.; HOSENEY, R. C.; DELCOUR, J. A. Impact of proteins on pasting and cooking properties of nonparboiled and parboiled rice. **Cereal Chemistry**, v.82, n.4, p.468–474, 2005.

DÖLL, S.; DÄNICKE, S. The *Fusarium* toxins deoxynivalenol (DON) and zearalenone (ZON) in animal feeding. **Preventive Veterinary Medicine**, v.2, p.132–145, 2011.

DOMIJAN, A. M. Fumonisin B(1): a neurotoxic mycotoxin. **Archives of Industrial Hygiene and Toxicology**, v.63, p.531–544, 2012.

DORS, G. C.; BIERHALS, V. S.; BADIALE-FURLONG, E. Parboiled rice: chemical composition and the occurrence of mycotoxins. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.31, p.172–177, 2011.

DORS, G. C.; PINTO, L. A. A.; BADIALE-FURLONG, E. Migration of mycotoxins into rice starchy endosperm during the parboiling process. **LWT - Food Science and Technology**, v.42, p.433–437, 2009.

DORS, G. C. (2006). Arroz parboilizado: situação micotoxicológica e suas relações com as condições de parboilização. Dissertação de Mestrado apresentada ao Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos pela FURG, Rio Grande, RS, Brasil.

DUTTA, H.; MAHANTA, C. L. Effect of hydrothermal treatment varying in time and pressure on the properties of parboiled rice with different amylose content. **Food Research International**, v. 49, p. 655–663, 2012.

DUTTA, H.; MAHANTA, C. L. Traditional parboiled rice-based products revisited: current status and future research challenges. **Rice Science**, v.21, p.187–200, 2014.

ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; VANIER, N. L. **Qualidade de arroz na pós-colheita e na agroindústria: análise, conservação e tipificação**. Pelotas: Santa Cruz, 2015. 221p.

ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; VANIER, N. L.; PARAGINSKI, R. T.; CASARIL, J. **Manejo tecnológico na pós-colheita e inovações na conservação de grãos de**

**arroz.** In: ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M.; VANIER, N. L. (Org.). Qualidade de arroz da pós colheita ao consumo. 1ª edição, Pelotas: Editora Universitária da UFPel, v.1, p. 21-42, 2012.

ELIAS, M. C.; SCHIAVON, R. A.; OLIVEIRA, M. **Aspectos científicos e operacionais na industrialização de arroz.** Qualidade de Arroz na Colheita: Ciência, Tecnologia e Normas. Pelotas: Ed. Santa Cruz, 2010. 543p.

ELIAS, M. C. **Efeitos da espera para secagem e do tempo de armazenamento na qualidade das sementes e grãos do arroz irrigado.** 1998. 164f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Sementes) – Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 1998.

EMAN. European Mycotoxin Awareness Network co-ordinated by Leatherhead. **Food Research Association**, UK, 2003.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations (2019). GIEWS – global information and early warning system of food and agriculture. <http://www.fao.org/giews/countrybrief/country/BRA/pdf/BRA.pdf>, Accessed date: 22 October 2019.

FARAHANY, E. M.; JINAP, S. Influence of noodle processing (industrial protocol) on deoxynivalenol. **Food Control**, v.22, p.1765–1769, 2011.

FREIRE, F. C. O.; VIEIRA, I. G. P.; GUEDES, M. I. F.; MENDES, F. N. P. Micotoxinas: Importância na Alimentação e na Saúde Humana e Animal. Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza-CE, v.110, 2007.

FERRE, S. F. Worldwide occurrence of mycotoxins in rice. **Food Control**, v.62, p.291–298, 2016.

FERREIRA, C. D.; LANG, G. H.; DA SILVA, L. I.; DA SILVA, T. N.; HOFFMANN, J. F.; ZIEGLER, V.; DE OLIVEIRA, M. Postharvest UV-C irradiation for fungal control

and reduction of mycotoxins in brown, black, and red rice during long-term storage. **Food Chemistry**, v. 339, p.127810, 2020.

GEORGIANNA, D. R.; PAYNE, G. A. Genetic regulation of aflatoxin biosynthesis: from gene to genome. **Fungal Genetics and Biology**, v.46, n.2, p.113–125, 2009.

GIROLAMO, A.; MCKEAGUE, M.; MILLER, J. D.; DEROSA, M. C.; VISCONTI, A. Determination of ochratoxin A in wheat after clean-up through a DNA aptamer-based solid phase extraction column. **Food Chemistry**, v.127, p.1378–1384, 2011.

GOEBEL, J. T. S.; ZIEGLER, V.; FERREIRA, C. D.; PARAGINSKI, R. T.; ELIAS, M. C. Organic acids as antibrowning agents in parboiling: Effects on the technological properties and cooking quality. **Cereal Chemistry**, v.97, n.2, p.248–255, 2019.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, A.J.; SAUPE, A. Ozonation of water and waste water, in: A practical guide to understanding ozone and its application. Ed. Willey-Vch: **Weinheim**, 2000.

GOZÉ, P.; RHAZI, L.; LAKHAL, L.; JACOLOT, P.; PAUSS, A.; AUSSENAC, T. Effects of ozone treatment on the molecular properties of wheat grain proteins. **Journal of Cereal Science**, v.75, p.243–251, 2017.

GREENE, A. K.; GÜZEL-SEYDIM, Z. B.; SEYDIM, A. C. Chemical and Physical Properties of Ozone, in O'Donnell, C., Tiwarci, B. K. (eds). **Ozone in Food Processing**, p.19–29, 2012.

GUZEL-SEYDIM, Z. B.; GREENE, A. K.; SEYDIM, A. C. Use of ozone in the food industry. **Swiss Society of Food Science and Technology**, v.37, p.453–460, 2004.

HAHN, I.; KUNZ-VEKIRU, E.; TWARUZEK, M.; GRAJEWSKI, J.; KRKA, R.; BERTHILLER, F. Aerobic and anaerobic in vitro testing of feed additives claiming to detoxify deoxynivalenol and zearalenone. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v.32, p.922–933, 2015.

HAPSARI, A. H.; KIM, S. J.; EUN, J. B. Physical characteristics of parboiled Korean glutinous rice (Olbyeossal) using a modified method. **LWT - Food Science and Technology**, v.68, p.499–505.

HE, J.; ZHOU, T.; YOUNG, J. C.; BOLAND, G. J.; SCOTT, T. Chemical and biological transformations for detoxification of trichothecene mycotoxins in human and animal food chains: a review. **Trends in Food Science e Technology**, v.21, p.67–76, 2010.

HEIDTMANN-BEMVENUTI, R.; HACKBART, H. C. S.; SOUZA, M. M.; DORS, G. C.; FAGUNDES, C. A.; BADIALE-FURLONG, E. Determinação de deoxinivalenol e zearalenona em arroz natural e parboilizado e suas frações utilizando QuEChERS E HPLC/UV-FL. **Química Nova**, v.35, p.1244–1249, 2012.

HEINEMANN, R. J. B.; FAGUNDES, P. L.; PINTO, E. A.; PENTEADO, M. V. C.; LANFER-MARQUEZ, U. M. Comparative study of nutrient composition of commercial brown, parboiled and milled rice from Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.18, p.287–296, 2005.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v.45, n.3, p.253–267, 2001.

IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo, 4ª edição, p.1020, 2008.

IARC – International Agency for Research on Cancer. *Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs volumes 1 to 2* (1987). Lyon, World Health Organization. 83-7. (IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Supplement 7).

ISHII, K.; FURUICHI, T.; FUJIYAMA, A.; WATANABE, S. Logistics cost analysis of rice straw pellets for feasible production capacity and spatial scale in heat utilization systems: A case study in Nanporo town, Hokkaido, Japan. **Biomass and Bioenergy**, v.94, p.155–166, 2016.

JULIANO, B. O.; BECHTEL, D. B. The rice grain and its gross composition. In: JULIANO, B. O. (Ed.). **Rice: chemistry and technology**. Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists, 1985. p.17–57.

KLEIN, B. (2013) Efeito do tratamento térmico de baixa umidade e da oxidação com ozônio nas propriedades físicoquímicas, reológicas e térmicas de amido. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos. f.115, 2013.

KHARAYAT, B. S.; SINGH, Y. Mycotoxins in foods: Mycotoxicoses, detection, and management. In: Microbial contamination and food degradation, Handbook of food bioengineering, p.395–421, 2018.

KNASMULLER, S.; CAVIN, C.; CHAKRABORTY, A.; DARROUDI, F.; MAJER, B.; HUBER, W.; EHRLICH, V. Structurally related mycotoxins ochratoxin A, ochratoxin B, and citrinin differ in their genotoxic activities and their mode of action in human derived liver (Hep G2) cells: Implications for risk assessment. **Nutrition and cancer**, v.50, n.2, p.190–197, 2004.

KORRES, N. E.; NORSWORTHY, J. K.; BURGOS, N. R.; OOSTERHUIS, D. M. Temperature and drought impacts on rice production: An agronomic perspective regarding short- and long-term adaptation measures. **Water Resources and Rural Development**, v.9, p.12–27, 2016.

KOTTAPALLI, B.; WOLF-HALL, C. E.; SCHWARZ, P. Evaluation of gaseous ozone and hydrogen peroxide treatments for reducing fusarium survival in malting barley. **Journal of Food Protection**, v.68, n.6, p.1236–1240, 2005.

KRSKA, R.; WELZIG, E. BOUDRA, H. Analysis of *Fusarium* toxins in feed. **Animal feed Science and Technology**, v.137, p.241–264, 2007.

LAMBERTS, L.; BIE, E. D.; VANDEPUTTE, G. E.; VERAVERBEKE, W. S.; DERYCKE, V.; WALTER DE MAN; W. D.; DELCOUR, J. A. Effect of milling on colour and nutritional properties of rice. **Food Chemistry**, v.100, n.4, p.1496–1503, 2007.

LEETHANAPANICH, K.; MAUROMOUSTAKOS, A.; WANG, Y-J. Impacts of parboiling conditions on quality characteristics of parboiled commingled rice. **Journal of Cereal Science**, v.69, p.283–289, 2016.

LI, H., & GILBERT, R. G. Starch molecular structure: The basis for an improved understanding of cooked rice texture. **Carbohydrate Polymers**, v.195, p.9–17, 2018.

LIMA, M. I. P. M. Giberela ou Brusone? Orientações para a identificação correta dessas enfermidades em trigo e em cevada, Passo Fundo: Embrapa Trigo, **Embrapa-documentos on line**, n. 40, 2004. Disponível em: <[http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p\\_do40.pdf](http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do40.pdf)>. Acesso em: 12 jan. 2019.

LOI, M.; FANELLI, F.; LIUZZI, V. C.; LOGRIECO, A. F.; MULÈ, G. Mycotoxin Biotransformation by Native and Commercial Enzymes: Present and Future Perspectives. **Toxins**, v.9, p.111, 2017.

LORENZZETTI, R. S.; VILAS-BOAS, L. A.; GARCIA, J. E. Aspectos genéticos da biossíntese das fumonisinas, **UNOPAR - Científica Ciências Biológicas e da Saúde**, v.8, n.1, p.63–70, 2006.

LUO, X.; WANG, R.; WANG, L.; WANG, Y.; CHEN, Z. Structure elucidation and toxicity analyses of the degradation products of aflatoxin B1 by aqueous ozone. **Food Control**, v.31 p.331–336, 2013.

LUO, X.; WANG, R.; WANG, L.; LI, Y.; BIAN, Y.; CHEN, Z. Effect of ozone treatment on aflatoxin B<sub>1</sub> and safety evaluation of ozonized corn. **Food Control**, v.37, p.171–176, 2014.

LUO, Y.; LIU, X.; YUAN, L.; LI, J. Complicated interactions between bio-adsorbents and mycotoxins during mycotoxin adsorption: Current research and future prospects. **Trends in Food Science & Technology**, v.96, p.127–134, 2020.

LUZ, S. R.; PAZDIORA, P. C.; DALLAGNOL, L. J.; DORS, G. C.; CHAVES, F. C. Mycotoxin and fungicide residues in wheat grains from fungicide-treated plants measured by a validated LC-MS method. **Food Chemistry**, v.220, p.510–516, 2017.

MARQUES, M. (2007) Validação Interna dos Métodos de Determinação de Deoxinivalenol e Zearalenona por HPLC com Purificação por Colunas de Imunoafinidade (Pesquisa de Deoxinivalenol e Zearalenona em Milhos e Alimentos Compostos para Animais). Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior Técnico para obtenção do grau de licenciatura em engenharia química, orientada por Hermínia Marina Martins, Lisboa, 2007.

MARESCA, M.; FANTINI, J. Some food-associated mycotoxins as potential risk factors in humans predisposed to chronic intestinal inflammatory diseases. **Toxicon**, v.56, p.282–294, 2010.

MARSTON, K.; KHOURYIEH, H.; ARAMOUNI, F. Evaluation of sorghum flour functionality and quality characteristics of gluten-free bread and cake as influenced by ozone treatment. **Food Science and Technology International**, v.21, p.631–640, 2015.

MAKUN, H. A.; DUTTON, M. F.; NJOBEH, P. B.; MWANZA, M.; KABIRU, A. Y. Natural multioccurrence of mycotoxins in rice from Niger State, Nigeria. **Mycotoxin Research**, v.27, p.97–104, 2011.

MASTOVSKA, K.; DORWEILER, K. J.; LEHOTAY, S. J.; JENNIFER, S.; WEGSCHEID, J. S.; SZPYLKA, K. A. Pesticide Multiresidue Analysis in Cereal Grains Using Modified QuEChERS Method Combined with Automated Direct Sample Introduction GC-TOFMS and UPLC-MS/MS Techniques. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v.58, n.10, 2010.

MCMURRY, J.; **Química Orgânica**, 6a ed., Editora Pioneira Thomson Learning: São Paulo, 2005.

MEULLENET, J. F. C.; CARPENTER, J. A.; LYON, B. G.; LYON, C. E. Bi-cyclical instrument for assessing texture profile parameters and its relationship to sensory evaluation of texture. **Journal of Texture Studies**, v.28, p.101–118, 1997.

MILIĆEVIĆ, D. R.; ŠKRINJAR, M.; BALTIC, T. Real and perceived risks for mycotoxin contamination in foods and feeds: challenges for food safety control. **Toxins**, n.2, p.572–592, 2010.

MOHAPATRA, D.; BAL, S. Cooking quality and instrumental textural attributes of cooked rice for different milling fractions. **Journal of Food Engineering**, v.73, p.253–259, 2006.

MONKS, J. L. F. **Efeitos da intensidade do polimento sobre parâmetros de avaliação tecnológica e bioquímica, perfil lipídico e conteúdo de ácido fólico em grãos de arroz**. 115p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial)– Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2010.

MONTANI, M. L.; VAAMONDE, G.; RESNIK, S. L.; & BUERA, P. Influence of water activity and temperature on the accumulation of zearalenone in corn. **International Journal of Food Microbiology**, v.6, p.1–8, 1988.

MOONGNGARMA, A.; DAOMUKDA, N.; KHUMPIKA, S. Chemical composition, phytochemical and antioxidant capacity of rice bran. rice bran layer, and rice germ. **APCBEE Procedia**, v.2, p.73–79, 2012.

MUNTER, R. **Advanced Oxidation Processes – current status and prospects**. Proceedings of the Estonian Academy of Science: Chemistry, Tallinn, v.50, n.2, p.59–80, 2001.

MOREIRA, M.; NICOLLI, C. P.; GOMES, L. B.; OGOSHI, C.; SCHEUERMANN, K. K.; SILVA-LOBO, V. L.; SCHURT, D. A.; RITIENI, A.; MORETTI, A.; PFENNING, L. H.; DEL PONTE, E. M. Nationwide survey reveals high diversity of *Fusarium* species and related mycotoxins in Brazilian rice: 2014 and 2015 harvests. **Food Control**, v.113, p. 107171, 2020.

NUNES, I. L.; MAGAGNIN, G.; BERTOLIN, T. E.; FURLONG, E. B. Arroz comercializado na região sul do Brasil: Aspectos micotológicos e microscópicos. **Food Science and Technology**, v.23, n.2, p.190–194, 2003.

OBADI, M.; ZHU, K-X.; PENG, W.; SULIEMAN, A. A.; MOHAMMED, K.; ZHOU, H-M. Effects of ozone treatment on the physicochemical and functional properties of whole grain flour. *Journal of Cereal Science*, v.81, p.127–132, 2018.

OPAS. Micotoxinas. Criterios de Salud Ambiental, Whashington, v.11, p.131, 1983.

ORSI, R. B.; CORRÊA, B.; POZZI, C. R.; SCHAMMASS, E.; NOGUEIRA, J. R.; DIAS, S. M. C.; MALOZZI, M. Mycoflora and occurrence of fumonisin in freshly harvested and stored maize. **Journal of Stored Products Research**, v.36, p.75–87, 2000.

OLIVEIRA, M.; FERREIRA, C. D.; LANG, G. H.; ROMBALDI, C. V. Brown, White and Parboiled Rice. In: Oliveira, A.C.; Pegoraro, C.; Viana, V.E. (Org.). *The Future of Rice Demand: Quality Beyond Productivity*. 1ed.: Springer International Publishing, v. 1, p. 25–45, 2020.

PAIVA, F. F.; VANIER, N. L.; BERRIOS, J. J.; PAN, J.; VILLANOVA, F. A.; TAKEOKA, G.; ELIAS, M.C. Physicochemical and nutritional properties of pigmented rice subjected to different degrees of milling. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.35, p.10–17, 2014.

PARK, J. K.; KIM, S. S.; KIM, K. O. Effects of milling ratio on sensory properties of cooked rice and on physicochemical properties of milled and cooked rice. **Cereal Chemistry**, v.78, p.151–156, 2001.

PENG, C.; DING, Y.; NA, F.; WANG, L.; LI, S.; NIE, Y.; ZHOU, L.; LI, Y.; WANG, C.; LI, S. Degradation of ochratoxin A in aqueous solutions by electron beam irradiation. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.306, p.39–46, 2015.

PERAICA, M.; RADIC, B.; LUCIC, A.; PAVLOVIC, M. Toxic effects of mycotoxins in humans. **Bulletin of the World Health Organization**, v.77, n.9, p.754–766, 1999.

PERAICA, M.; DOMIJAN, A. M.; JURJEVIC, Z.; CVJETKOVIC, B. Prevention of exposure to mycotoxins from food and feed. **Archives of Industrial Hygiene & Toxicology**, v.53, p.229–237, 2002.

PETRARCA, M. H.; ROSSI, E. A.; SYLOS, C. M. In-house method validation, estimating measurement uncertainty and the occurrence of fumonisin B1 in samples of Brazilian commercial rice. **Food Control**, 59, 439–446, 2016.

PRASERT, W.; SUWANNAPORN, P. Optimization of instant jasmine rice process and its physicochemical properties. **Journal of food engineering**, v.95, n.1, p.54–61, 2009.

PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. **Scientia Chromatographic**, n.3, v.1, p.51–64, 2011.

PROCTOR, A. D.; AHMEDNA, M.; KUMAR, J. V.; GOKTEPE, I. Degradation of aflatoxins in peanut kernels/flour by gaseous ozonation and mild heat treatment. **Food Additives and Contaminants**, v.21, n.8, p.786–793, 2004.

PREGNOLATTO, W.; PREGNOLATTO, N. P. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. *Métodos Químicos e Físicos para análise de Alimentos*. São Paulo, 3ed. 1985.

Pubchem, 2019. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/186907#section=Experimental-Properties>, Acesso em: 03/02/2019.

QI, L.; LI, Y.; LUO, X.; WANG, R.; ZHENG, R.; WANG, L.; LI, Y.; YANG, D.; FANG, W.; CHEN, Z. Detoxification of zearalenone and ochratoxin A by ozone and quality evaluation of ozonized corn, **Food Additives & Contaminants: Part A**, v.33, n.11, p.1700–1710, 2016.

RAZZAZI-FAZELI, J.; BÖHM, K.; JARUKAMJORN, J. Simultaneous determination of major B-trichothecenes and the de epoxy-metabolite of deoxynivalenol in pig urine and maize using high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, v.796, p.21–33, 2003.

RINGOT, D.; CHANGO, A.; SCHNEIDER, Y. J.; LARONDELLE, Y.; Toxicokinetics and toxicodynamics of ochratoxin A, na updaate. **Chemico-Biological Interactions**, v.159, p.18–46, 2006.

ROCHA, M. E. B.; FREIRE, F. C. O.; MAIA, F. E. F.; GUEDES, M. I. F.; RONDINA, D. Mycotoxins and their effects on human and animal health (A review). **Food Control**, v.36, p.159–165, 2014.

ROCKEMBACH, C. T.; FERREIRA, C. D.; ADRIANO HIRSCH RAMOS, LUZ, S. R.; VANIER, N. V.; OLIVEIRA, M. Microwave Parboiling: Reduction in Process Time, Browning of Rice and Residual Phosphorus Content in the Waste Water. **Journal of Food Science**, v.84, n.8, p.2222–2227, 2019.

ROGOWSKA, A.; POMASTOWSKI, P.; SAGANDYKOVA, G.; BUSZEWSKI, B. Zearalenone and its metabolites: Effect on human health, metabolism and neutralisation methods. **Toxicon**, v.162, p.46–56, 2019.

ROSMANINHO, J. F.; OLIVEIRA, C. A. F.; BITTENCOURT, A. B. F. Efeitos das micotoxicoses crônicas na produção avícola. **Arquivo do Instituto Biológico**, v.68, n.2, p.107–114, 2001.

SAALIA F.K.; PHILLIPS R.D. Degradation of aflatoxins in aqueous buffer in the presence of nucleophiles. **Food Control**, v.21, p.1066–1069, 2010.

SANGSILA, A.; FAUCET-MARQUIS, V.; PFOHL-LESZKOWICZ, A.; ITSARANUWAT, P. Detoxification of zearalenone by *Lactobacillus pentosus* strains. **Food Control**, v.62, p.187–192, 2016.

SAVI, G. D.; PIACENTINI, K. C.; SCUSSEL, V. M. Ozone treatment efficiency in *aspergillus* and *penicillium* growth inhibition and mycotoxin degradation of stored wheat grains (*Triticum aestivum* L.). **Journal of Food Processing and Preservation**. v.39, p.940–948, 2015.

SAVI, G. D.; PIACENTINIB, K. C.; ROCHAC, L. O.; CARNIELLI-QUEIROZ, L.; FURTADOA, B. G.; SCUSSELD, R.; ZANONIA, E. T.; ÁVILAD, R. A. M.; CORRÊA, B.; ANGIOLETTA, E. Incidence of toxigenic fungi and zearalenone in rice grains from Brazil. **International Journal of Food Microbiology**, v.270, p.5–13, 2018.

SILVA, S. B.; LUVIELMO, M. M.; GEYER, M. C.; IVANA PRÁ, I. Potential use of ozone in the food processing, **Semina: Ciências Agrárias**, v.32, n.2, p.659–682, 2011.

SILVA, J. O.; CÂNDIDO, L. M. B.; NOVELLO, D.; MACHADO, C. Incidence of aflatoxins in rice to be consumed by militaries in the brazilian army by thin layer chromatography and high performance liquid chromatography methods. **Ciência e Agrotecnologia**, n.32, v.4, p.1238–1244, 2008.

SIMIONATO, E. M. R. S.; ASTRAY, R. M.; SYLOS, C. M. Ocorrência de ocratoxina A e aflatoxinas em arroz. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v.6, n.2, p.123–130, 2003.

SOPONRONNARIT, S.; NATHAKARANAKULE, A.; IRAJINDALERT, A.; TAECHAPAIRO, C. Parboiling brown rice using super heated steam fluidization technique. **Journal of Food Engineering**, v.75, p.423–432, 2006.

SRICHAMNONG, W.; THIYAJAI, P.; CHAROENKIATKUL, S. Conventional steaming retains tocopherols and  $\gamma$ -oryzanol better than boiling and frying in the jasmine rice variety Khao dok mali. **Food Chemistry**, v.191, p.113–119, 2016.

SRIDHAR, B. S.; MANOHAR, B. Hydration kinetics and energy analysis of parboiling indica paddy. **Biosystems Engineering**, v.85, n.2, p.173–183, 2003.

STACHOWIAK, M. O.; HAUGHEY, S. A.; CHEVALLIER, O. P.; GALVINKING, P.; CAMPBELL, K.; MAGO, E, et al. Determination of the mycotoxin content in Distiller's drier grain with solubles using a multianalyte UHPLC-MS/MS method. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.63, n.43, p.9441–9451, 2015.

STEIN, R. A.; BULBOACĂ, A. E. Mycotoxins. **Foodborne Diseases**, 3rd edition, p.407–446, 2017.

SUI, Z.; YAO, T.; ZHONG, J.; LI, Y.; KONG, X.; AI, L. Ozonation treatment improves properties of wheat flour and the baking quality of cake. **Philippine Agricultural Scientist**, v.99, p.50–57, 2016.

SUN, C.; JI, J.; WU, S.; SUN, C.; PI, F.; ZHANG, Y.; TANG, L.; SUN, X. Saturated aqueous ozone degradation of deoxynivalenol and its application in contaminated grains. **Food Control**, v.69, p.185–190, 2016.

TANIWAKI, M. H.; SILVA, N. Fungos em alimentos: ocorrência e detecção. Campinas ITAL, núcleo de Microbiologia, p.82, 2001.

TEIXEIRA, T. R. (2011) Determinação de ocratoxina A em vinhos da região Sul do Brasil através da cromatografia em camada delgada com detector de carga acoplada. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, para a obtenção do Título de Mestre, 56f, 2011.

TIWARI, B. K.; BRENNAN, C. S.; CURRAN, T.; GALLAGHER, E.; CULLEN, P. J.; DONNELL, C. P. O. Application of ozone in grain processing. **Journal of Cereal Science**, v.51, p.248–255, 2010.

TOTEJA, G. S.; MUKHERJEE, A.; DIWAKAR, S.; SINGH, P.; SAXENA, B. N.; SINHA, K. K.; SINHA, A. K.; KUMAR, N.; NAGARAJA, K. V.; GIRIJA BAI, C. A.; VANCHINATHAN, S.; RAJAT ROY, D.; SARKAR, S. Aflatoxin B1 contamination of parboiled rice samples collected from different states of India: A multi-centre study. **Food Additives and Contaminants**, v.23, p.411–414, 2006.

VICTORIN, K. Review of the genotoxicity of ozone. **Mutation Research**, v.277, p.221–238, 1992.

VIEIRA, N. R. A.; CARVALHO, L. V. Qualidade Tecnológica. In: **A cultura do arroz no Brasil**. Santo Antônio de Goiás Embrapa: Arroz e Feijão, p.582–599, 1999.

VILA-DONAT, P.; MARÍN, S.; SANCHIS, V.; RAMOS, A. J. A review of the mycotoxin adsorbing agents, with an emphasis on their multi-binding capacity, for animal feed decontamination. **Food and Chemical Technology**, v.114, p.246–259, 2018.

VILLANOVA, F. A.; EL HALAL, S. L. M.; VANIER, N. L.; POLIDORO, E.; WANG, Y-J.; OLIVEIRA, M. Physicochemical and cooking quality characteristics of South American rice cultivars parboiled at different steaming pressures. **Cereal Chemistry**, v.00, p.1–11, 2020.

VILLANOVA, F. A.; VANIER, N. L.; MADRUGA, N. A.; PESEK, J.; MATYSKA-PESEK, M.; ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M. Improvement of the quality of parboiled rice by using anti-browning agents during parboiling process. **Food Chemistry**, v.235, p.51-57, 2017.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v.38, p.1184–1192, 2008.

WANG, L.; LUO, Y.; LUO, X.; WANG, R.; LI, Y.; LI, Y.; SHAO, H.; CHEN, Z. Effect of deoxynivalenol detoxification by ozone treatment in wheat grains. **Food Control**, v.66, p.137–144, 2016.

WANG, Y.; WANG, L.; LIU, F.; WANG, Q.; SELVARAJ, J. N.; XING, F.; ZHAO, Y.; LIU, Y. Ochratoxin A: producing fungi, biosynthetic pathway and regulatory mechanisms. **Toxins**, v.8, p.83, 2016.

WAWRZYNIAK, J., WASKIEWICZ, A., & RYNIECKI, A. Evaluation of critical points of mould growth and mycotoxin production in the stored barley ecosystem with a hazardous initial microbiological state of grain. **Journal of Stored Products Research**, n.77, p.166–176, 2018.

WIELOGÓRSKA, E.; MACDONALD, S.; ELLIOT C. T. A review of the efficacy of mycotoxin detoxifying agents used in feed in light of changing global environment and legislation. *World Mycotoxin J.* v.9, p.419–433, 2016.

YOUNG, J. C.; ZHU, H.; ZHOU, T. Degradation of trichothecene mycotoxins by aqueous ozone, **Food and Chemical Toxicology**, v. 44, p.417–424, 2006.

YUAN, H.; SUN, L.; CHEN, M.; WANG, J. An analysis of the changes on intermediate products during the thermal processing of black garlic. **Food Chemistry**, v.239, p.56–61, 2018.

ZENG, Y.; TAN, X.; ZENG, Y.; XIE, X.; PAN, X.; SHI, Q.; ZHANG, J. Changes in the rice grain quality of different high-quality rice varieties released in southern China from 2007 to 2017. **Journal of Cereal Science**, v.87, p.111–116, 2019.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice – Review. **International Journal of Food Science and Technology**, v.37, p.849–868, 2002.

ZINEDINE, A.; SORIANO, J. M.; MOLTO, J. C.; MAÑES, J. Review on the toxicity, occurrence, metabolism, detoxification, regulations and intake of zearalenone: An oestrogenic mycotoxin. **Food and Chemical Toxicology**, v.45, p.1–18, 2007.

ZIEGLER, V.; FERREIRA, C. D.; GOEBEL, J. T. S.; EL HALAL, S. L. M.; SANTETTI, G. S.; GUTKOSKI, L. C.; ZAVAREZE, E. R.; ELIAS, M. C. Changes in properties of starch isolated from whole rice grains with brown, black, and red pericarp after storage at different temperatures. **Food Chemistry**, v.216, p.194–200, 2017.

ZOHOUN, E. V. et al. Appropriate parboiling steaming time at atmospheric pressure and variety to produce rice with weak digestive properties. **Food Science & Nutrition**, 2018.

ZHU, F. Relationships between amylopectin internal molecular structure and physicochemical properties of starch. **Trends in Food Science & Technology**, v. 78, p. 234–242, 2018.

## Apêndice

Apêndice A: Isoterma de hidratação do arroz em casca a 65°C.

Gráfico 1: Isoterma de hidratação do arroz em casca a 65°C.

