

Abstract

It is a usual procedure to soak the rice with water, before the husking process, to avoid fragmentation. In Brazil, this is usually carried out at room temperature (25–30°C), inducing off flavors in commercial products.

The following organic acids were assayed by gas chromatography, resulting from fermentation: acetic, propionic, butyric, isobutyric, valeric and isovaleric acids.

There was a direct relation between the increase of temperature and the amount of acids at 20°C and 30°C, reaching a peak at 40°C, and then decreasing at 50°C and 60°C.

Better results were obtained with rice soaked at 60°C, with lower acid values (acetic and propionic), that did not induce off flavors.

Introdução

O arroz (*Oryza sativa*) é consumido na alimentação humana sob a forma de grãos inteiros, e o beneficiamento é feito de modo a fragmentá-lo o mínimo possível (6). O valor comercial dos grãos inteiros é superior ao dos grãos partidos. O atraso na colheita e na debulha do grão, assim como a seca gem rápida, são condições que favorecem o aparecimento de trincas (2).

Uma das práticas usadas para evitar a fragmentação do grão, é a maceração. A maceração pode dar origem a um processo fermentativo, em função do qual o grão adquire uma cor amarelada, e passa a apresentar características de cozimento diferentes do arroz normal. Durante a cocção deste arroz, se desprende aroma característico (4). Este aroma, assim como o sabor, resultam de uma série de compostos

produzidos pelos diversos microrganismos presentes durante a maceração (4).

No Brasil, algumas indústrias utilizam o processo de maceração para obter melhor rendimento, mas o arroz beneficiado obtido por este processo não é bem aceito, devido ao aroma e sabor estranhos.

O presente trabalho faz parte de uma série de três, nos quais se pretende efetuar o estudo da maceração do arroz sob diferentes aspectos: rendimento obtido, dosagem dos ácidos orgânicos e o efeito destes sobre o aroma e sabor do arroz tratado.

Os resultados obtidos anteriormente mostraram que os melhores rendimentos foram obtidos nos ensaios conduzidos à 50°C e 60°C. ().

O objetivo deste trabalho foi identificar e dosar os ácidos produzidos pelos microrganismos, durante a maceração do arroz, nas condições de ensaio.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi identificar e dosar os ácidos orgânicos produzidos pelos microrganismos, durante a maceração do arroz, nas condições do ensaio.

1 Recibido para publicação em 12 de dezembro de 1979. Trabalho financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Agradecimentos A INDARMIL, Indústria de Arroz e Milho Ltda.

* Professor Assistente e Doutor do Departamento de Tecnologia dos Produtos Agropecuários – Faculdade de Ciências Agrônômicas do “Campus” de Botucatu – UNESP.

** Bióloga, Bolsista da FAPESP.

Materiais e métodos

Materiais

Amostras: Constituíram amostras para a dosagem e identificação dos ácidos, a água de maceração de ensaios conduzidos em laboratório em diferentes condições, em um total de 10 amostras

As macerações tinham duração diferente em função da temperatura utilizada, e as amostras foram retiradas sempre no final do processo (20°C – 72 h; 30°C – 56 h; 40°C – 48 h; 50°C – 32 h e 60°C – 24 h). Os líquidos assim obtidos, foram armazenados em “freezer”, e no momento da análise foram filtrados em papel Whatman nº 42.

Métodos

Macerações. O arroz em casca foi colocado para macerar à temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C em estufas bacteriológicas marca “Fanem”, e à temperatura

de 20°C em geladeira incubadora “Lab-Line-Hi-Lo Chamber”. A proporção de água foi de 1.5 l/kg de arroz em casca. Para cada uma das cinco temperaturas foram realizados dois ensaios, um sem troca de água e outro onde se fazia trocas periódicas, em um total de dez ensaios. Para todos os ensaios a amostra para determinação de ácidos foi coletada no final da maceração, conforme o esquema de amostragem.

Além desta modificação, a qual esperamos que venha esclarecer as dúvidas dos relatores, esclarecemos que nos Resultados, onde se faz referência a teores totais, (refere-se à soma dos teores de cada ácido individual)

Ácidos Orgânicos. Para a determinação quantitativa dos ácidos orgânicos, foi utilizada a técnica desenvolvida por WILSON (10) modificada por BOIN (3), utilizando se fenol como padrão interno. Previamente foram construídas retas padrão com dosagens crescentes para cada ácido (9, 10)

ESQUEMA DE AMOSTRAGEM

		MACERAÇÕES						Amostragem para determinação de ácidos* (horas)
Temperatura °C	Duração total horas	Intervalos de troca de água (horas)						
		8	24	32	48	56	72	
20	C/I	72	I	I	I	I	I	72
	S/I	72	-	-	-	-	-	72
30	C/I	56	I	I	I	I	-	56
	S/I	56	-	-	-	-	-	56
40	C/I	48	I	I	I	I	-	48
	S/I	48	-	-	-	-	-	48
50	C/I	32	I	I	I	-	-	32
	S/I	32	-	-	-	-	-	32
60	C/I	24	I	I	-	-	-	24
	S/I	24	-	-	-	-	-	24

* Amostras retiradas antes da última troca de água.

LEGENDA: I – Troca de água
C/I – Com troca de água
S/I – Sem troca de água.

A análise cromatográfica foi efetuada num aparelho marca "Cg 170", com detector de ionização de chama. Utilizou-se uma coluna de vidro de 1.8 m de comprimento por 4 mm de diâmetro interno, empacotada com "CHROMOSORB 101". A temperatura da coluna foi regulada para 180°C, em condição isotérmica, e a vazão do gás de arraste (nitrogênio) em 40 ml por minuto. Injetou-se sempre 1.5 microlitro de material, contendo 0.001 mg de fenol.

Resultados e discussão

Os resultados da dosagem dos ácidos orgânicos e a duração do processo para cada tratamento, em horas, estão relacionados no Quadro 1 e na Figura 1. Nas Figuras 2 a 6, são apresentados os cromatogramas dos ensaios realizados com macerações de arroz, sem troca de água, os quais apresentaram os valores mais elevados de ácidos orgânicos.

Quanto aos teores totais de ácidos obtidos nos ensaios com troca de água, pode-se constatar que foram: a 20°C de 2.57 mg/100 ml; a 30°C de 31.43 mg/100 ml; a 40°C de 25.91 mg/100 ml; a 50°C de 8.92 mg/100 ml e a 60°C de 33.12 mg/100 ml. Nos ensaios sem troca de água foram: a 20°C de 23.18 mg/100 ml; a 30°C de 48.52 mg/100 ml; a 40°C de 129.00 mg/100 ml; a 50°C de 15.77 mg/100 ml e a 60°C de 34.35 mg/100 ml.

Do exame dos resultados, pode-se observar que os ensaios realizados com troca de água apresentaram, em todas as temperaturas ensaiadas, dosagem totais de ácidos mais reduzidas, embora alguns ácidos iso-

ladamente tenham sido detectados em maior quantidade. No ensaio realizado a 60°C, esta diferença não foi tão acentuada como nos demais ensaios.

As fermentações realizadas a 20°C, 50°C e 60°C, mostraram uma produção total de ácidos orgânicos relativamente menor que as outras fermentações

Entre as fermentações realizadas sem troca de água, o maior teor total encontrado, foi obtido na fermentação realizada a 40°C (129.00 mg/100 ml), seguida da realizada a 30°C (48.52 mg/100 ml). Nas fermentações conduzidas com troca de água, o maior teor de ácidos formados, foi respectivamente a 60°C (33.12 mg/100 ml) e a 30°C (31.43 mg/100 ml).

Embora relevantes, os teores totais de ácidos orgânicos (refere-se à soma dos teores de cada ácido individual) parecem ser menos importantes que a natureza destes, do ponto de vista de formação de sabores e odores estranhos. Assim sendo, ácidos como o propiônico, butírico, iso-butírico e isovalérico, caracterizam-se por odor ativo e desagradável (3).

Deve-se considerar também a volatilidade destes ácidos (5), pois o ácido butírico na forma livre pode apresentar odor de ranço em temperatura ambiente (4). Pode-se supor ainda, que o ácido acético, mais volátil que os demais (5) tem maior probabilidade de se volatilizar nos processos subsequentes à maceração do arroz, ou sejam: secagem e beneficiamento.

O ácido acético foi detectado em todas temperaturas testadas, em quantidades maiores nas de 30°C, 40°C e 60°C, e menores nas de 20°C e 50°C

Quadro 1. Teores de ácidos orgânicos, expressos em mg/100 ml, em líquido de maceração realizada a 20, 30, 40, 50 e 60°C, com troca (C/T) e sem troca (S/T) de água.

Temperatura	Horas de Maceração	Ácidos orgânicos (mg/100 g)					Total
		Acético (C ₂)	Propiônico (C ₃)	Iso-butírico (i C ₄)	Butírico (C ₄)	Iso-valérico (i C ₅)	
20°C	S/T	8.87	13.66	0.65	—	—	23.18
	C/T	1.03	1.54	—	—	—	2.57
30°C	S/T	10.21	1.41	0.54	36.16	0.20	48.52
	C/T	31.33	0.10	—	—	—	31.43
40°C	S/T	46.91	5.96	2.18	70.35	3.60	129.00
	C/T	16.15	7.64	—	2.12	—	25.91
50°C	S/T	0.81	3.29	—	11.67	—	15.77
	C/T	4.76	4.16	—	—	—	8.92
60°C	S/T	17.45	12.36	—	—	4.54	34.35
	C/T	16.50	13.93	—	—	2.69	33.12

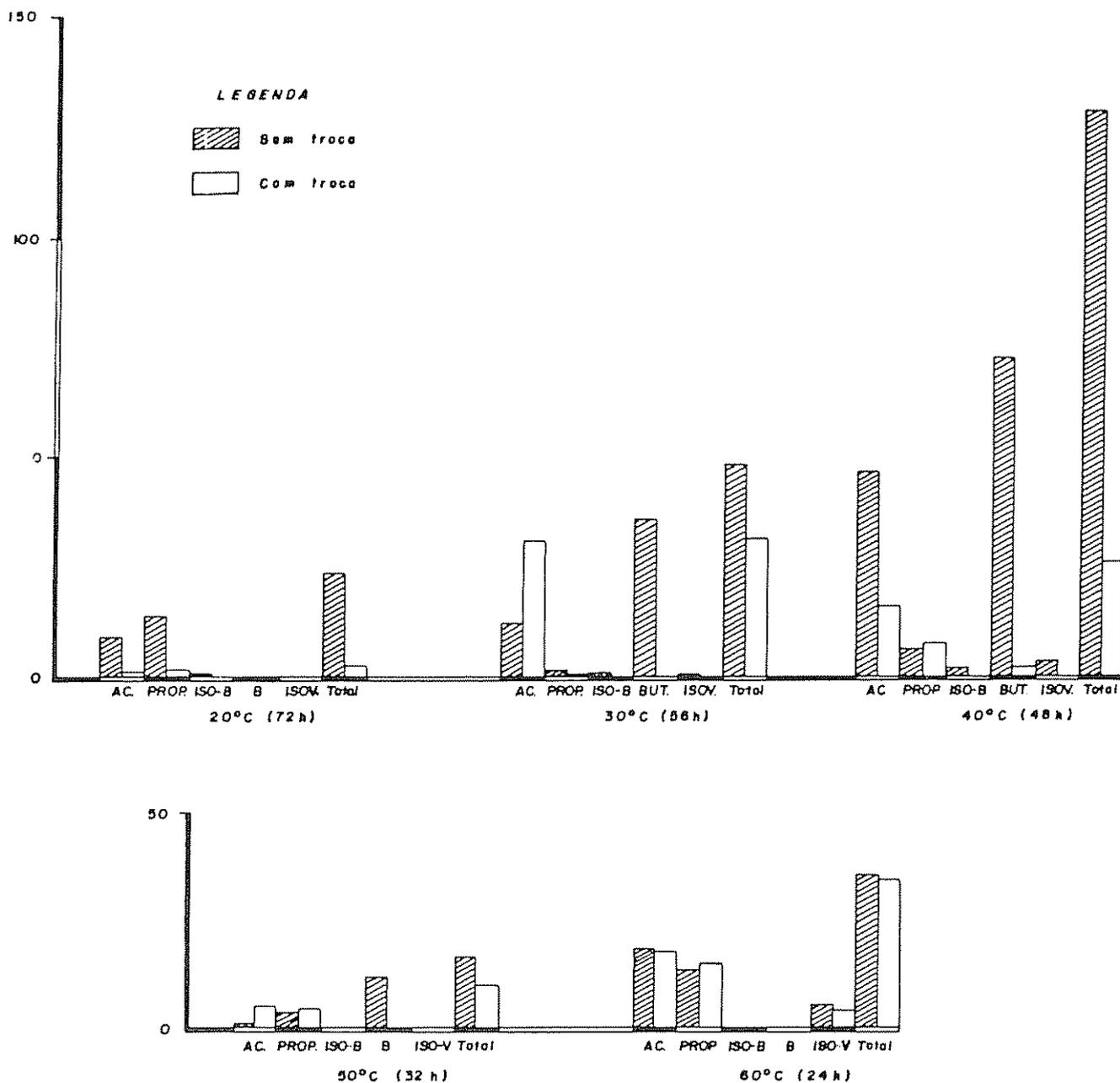


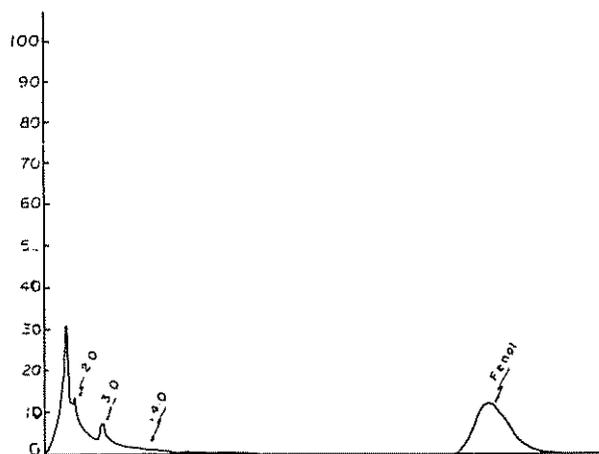
Fig 1 Teores de ácidos orgânicos, expressos em mg/100 g, em líquido de maceração realizada a 20°C, 30°C, 40°C, 50°C e 60°C

O ácido propiônico também foi detectado em todos os ensaios em quantidade menor porém que o ácido acético. O maior teor se deu a 60°C e o menor a 30°C.

O ácido iso-butírico apareceu somente nos tratamentos efetuados a 20°C, 30°C e 40°C sem a troca de água. As quantidades encontradas porém não foram elevadas.

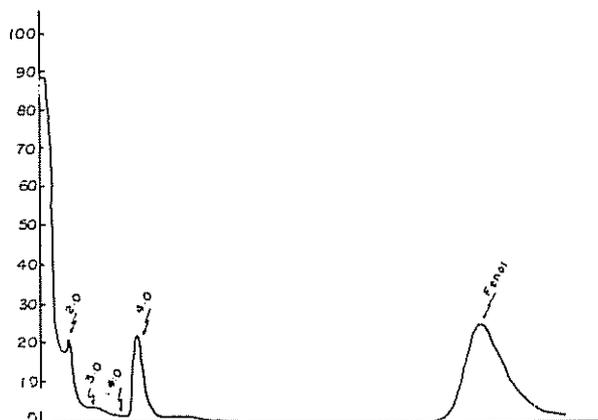
O ácido butírico apareceu nos tratamentos efetuados a 30, 40 e 50°C, com predominância acentuada nos realizados sem a troca de água, principalmente a 40°C.

O ácido iso-valérico foi detectado somente nos tratamentos realizados a 30, 40 e 60°C, em quantidades não elevadas.



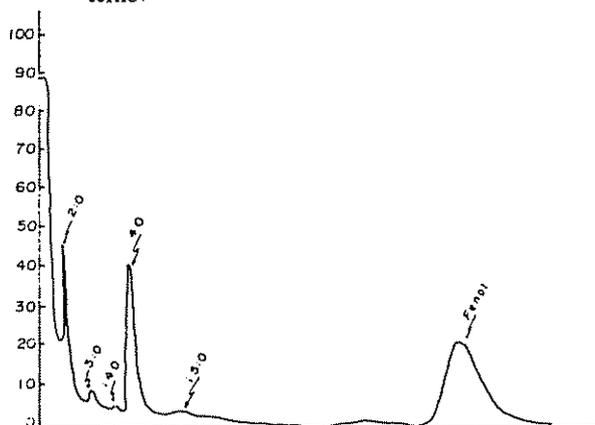
LEGENDA 2.0 ácido acético; 3.0 ácido propiônico;
4.0 ácido isobutírico

Fig. 2. Análise por cromatografia gasosa dos ácidos orgânicos, de arroz macerado a 20°C, após 76 horas, sem troca de água, com adição de fenol como padrão interno.



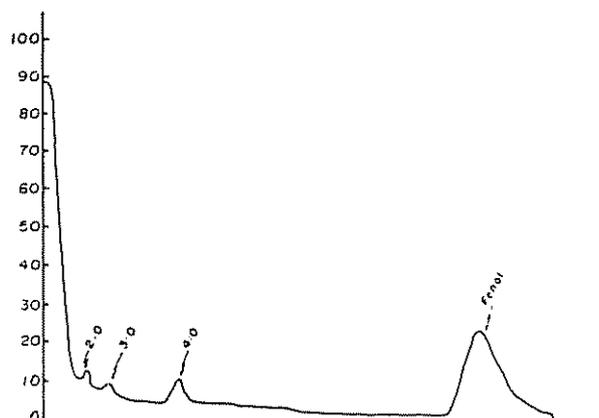
LEGENDA: 2.0 ácido acético; 3.0 ácido propiônico; 4.0 ácido isobutírico; 4.0 ácido butírico; 5.0 ácido isovalérico

Fig. 3. Análise por cromatografia gasosa dos ácidos orgânicos, de arroz macerado a 30°C, após 56 horas, sem troca de água, com adição de fenol como padrão interno.



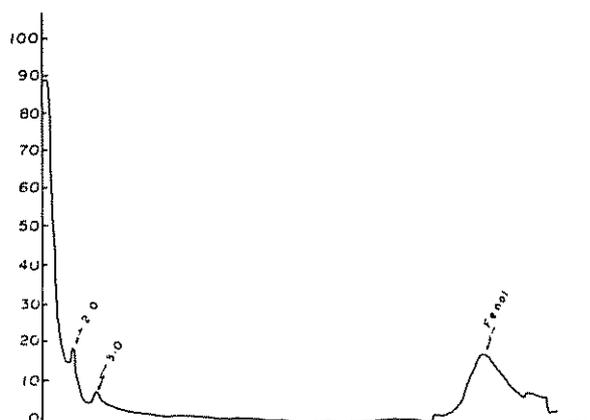
LEGENDA 2.0 ácido acético; 3.0 ácido propiônico; 4.0 ácido isobutírico; 4.0 ácido butírico; 5.0 ácido isovalérico

Fig. 4. Análise por cromatografia gasosa dos ácidos orgânicos, de arroz macerado a 40°C após 48 horas, sem troca de água, com adição de fenol como padrão interno.



LEGENDA. 2.0 ácido acético; 3.0 ácido propiônico, 4.0 ácido butírico

Fig. 5. Análise por cromatografia gasosa dos ácidos orgânicos, de arroz macerado a 50°C, após 32 horas, sem troca de água, com adição de fenol como padrão interno.



LEGENDA: 2.0 ácido acético; 3.0 ácido propiônico

Fig. 6. Análise por cromatografia gasosa dos ácidos orgânicos, de arroz macerado a 60°C, após 24 horas, sem troca de água, com adição de fenol como padrão interno.

Conclusão

As macerações realizadas a 20, 50 e 60°C, mostraram a seu final, um teor total de ácidos orgânicos mais baixo do que as conduzidas a 30 e 40°C, mesmo nos ensaios sem troca de água. Além disto, o ácido predominante nas macerações realizadas a 30 e 40°C foi o butírico, de odor ativo característico, indesejável para o produto em questão, enquanto que a 20, 50 e 60°C, houve predominância de acético e propiônico.

Resumo

O arroz durante o beneficiamento pode fragmentar-se em pedaços menores, o que acarreta queda de rendimento e conseqüentemente menor valor na comercialização. Um dos processos utilizados para diminuir esta fragmentação é a maceração, que consiste

em colocar o cereal, em casca, em tanques com água. O grão absorve água até cerca de 30% , e em seguida é submetido à secagem. No Brasil, este processo é realizado em algumas indústrias, à temperatura ambiente (25 a 30°C). Embora se consiga melhor rendimento, em decorrência de fermentações que ocorrem, os grãos adquirem aroma e sabor anormais, que em alguns casos podem ser detectados mesmo no arroz comercializado. Neste trabalho, apresentamos a dosagem e identificação dos ácidos orgânicos de macerações de arroz realizadas a 20°C, 30°C, 40°C, 50°C e 60°C.

Summary

During the process of rice husking this can break up into small pieces. This fact causes a decline in the yield and a minor commercialization value. A technical process used to reduce that fragmentation is the soaking of rice, which consist in putting the cereal unhusk on the water tanks. The grain imbibes water (about 30%), after it is air-dried. In Brazil, this process is utilized in some industries at room temperature (25 – 30°C). Although a best yield had been obtained resulting from soaking, the grain getting off flavors, can be detectable in the commercial products. In this work the dosage and identification of the organic acids in soaking rice in 20, 30, 40, 50 and 60°C were established.

Literatura citada

1. BARBER, S. Recursos tecnológicos para el progreso de la industria arrocera española. Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, Valência, 15(4):481-487, 1975.
2. BHATTACHARYA, K. R. Breakage of rice during milling and effect of parboiling. Cereal Chemistry, 46(9):478-485, 1969.
3. BOIN, C. Elephant (Napier) grass silage production effect of additives on chemical composition, nutritive value and animal performance. (Doctorate Thesis), Faculty of the Graduate School, Cornell University. 1975 215 fls.
4. CEREDA, M. P.; A. R. GIL e CUNHA, R. J. P. Estudo microbiológico da maceração do arroz (*Oryza sativa*). I. Efeito do processo de maceração sobre o beneficiamento do arroz. Turrialba 30(4):439-443. 1980.
5. CHERONIS, N. D. & ENTRIKIN, J. Identification of organic compounds London, ed. Interscience Publishers, 1963. 477 p.
6. GRISWOLD, R. M. Estudo experimental dos alimentos. São Paulo, Edgard Blücher, ed da Universidade de São Paulo, 1972
7. INFORMACÕES TÉCNICAS. Revista de Agroquímica y Tecnología Alimentar, Valência, 9:328, 1969.
8. JAMES, A. & MARTIN, A. J. P. Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. Journal Biochemical, 50:679-690, 1952
9. KENI, N. L. Tecnología de los cereales. Trad. M. C. Catalán. Zaragoza, ed Acribia, 1971. 267 p.
10. Mc NAIR, H. M. & BONELLI, E. J. Basic gas chromatography. 5^a ed Consolid Printers, California, 1969 306 p.
11. WILSON, R. K. A rapid, accurate method for measuring volatile fatty acids and lactic acid in silage. Ruabura, Animal Research Institute, 6-12, 1971.