



Alexandre José
Monteiro Sérgio

Potencialidades da espectroscopia NIR para análise de
arroz comercial



**Alexandre José
Monteiro Sérgio**

**Potencialidades da espectroscopia NIR para análise de
arroz comercial**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Bioquímica – ramo de Bioquímica Alimentar, realizada sob a orientação científica da Doutora Ivonne Delgadillo, Professora associada com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e sob a orientação profissional do Dr. Diogo Lemos, Diretor do Departamento de Qualidade da empresa Novarroz.

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais, por todos os esforços e sacrifícios feitos para que pudesse frequentar o ensino superior durante todo este tempo. Dedico também ao meu irmão, servindo de exemplo e motivação para que, também ele, acabe o seu curso superior, e à minha namorada, pela paciência e compreensão, além da ajuda e apoio, fornecidas ao longo de todo este trabalho.

“Outra vez arroz...”

O júri

Presidente

Prof. Doutor Manuel António Coimbra Rodrigues da Silva

Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof^ª. Doutora Ivonne Delgadillo Giraldo (orientadora)

Professora associada com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor António de Sousa Barros

Investigador auxiliar (equiparado) do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Agradeço desde já à Prof^a Doutora Ivonne Delgadillo por toda a amabilidade e orientação fornecida ao longo do trabalho, agradecendo também ao Dr. Diogo Lemos pela sua orientação, pelo interesse demonstrado pelo nosso trabalho, pela disponibilidade em nos ter recebido para exercer o estágio com a empresa a que está filiado, e por toda a amizade e confiança demonstrada.

Agradeço ao Prof. Doutor António Sousa Barros e ao Prof. Doutor Pedro Filipe Macedo por toda a amabilidade e disponibilidade em me ter recebido e ajudado quando necessitei, mesmo não tendo qualquer obrigação nesse sentido.

Agradeço à Ana Catarina Moreirinha e à Anne-Marie Costa por toda a ajuda e apoio que me deram no decurso do trabalho prático, além do tempo e paciência que dispenderam a esclarecer muitas das dúvidas que me iam surgindo durante a sua realização.

Agradeço ao João Maria Cappelle por ter fornecido os seus dados práticos de modo a obter assim mais informações úteis para a realização do meu trabalho, agradecendo todos os momentos de conversa, loucura e gargalhadas proporcionados à custa do nosso trabalho.

Por fim, agradeço a todos aqueles que me acompanharam ao longo do meu percurso académico e que me demonstraram uma grande amizade e apoio ao longo deste, com agradecimentos especiais ao João Calvão, Pedro Quitério, João Cappelle, Zélia Alves, Inês Efe, Ricardo Magalhães, Orlando Azevedo, Lisete Silva, João Pinho, Ângelo Salvador, Micael Santos e a todos aqueles que não estão aqui lembrados mas que sabem que o merecem.

Palavras-chave

Arroz branqueado, propriedades físico-químicas, propriedades qualitativas, espectroscopia de infravermelho próximo, arroz moído

Resumo

O arroz é um cereal cujo principal destino comercial é o consumo alimentar. A arrozeira é uma planta herbácea, monocotiledónea, a qual pertence à família das “Gramíneas” e ao género *Oryza*, existindo cerca de 21 espécies silvestres e 2 espécies principais de cultivo, encontrando-se duas subespécies derivadas de uma delas, a subespécie índica e a subespécie japónica.

Dentro do genótipo das subespécies de arroz podem ser encontrados genes e mutações, promovendo diferentes níveis de atividade enzimática na biossíntese do amido, alterando conseqüentemente as propriedades físico-químicas e funcionais dos grãos. Existem também outros fatores com influência nas características qualitativas dos grãos, podendo ser estes ambientais, de manuseamento ou de processamento.

O amido é o principal constituinte do arroz, sendo o componente determinante na qualidade de cozedura e consumo deste. No entanto o conteúdo proteico e lipídico, tal como outros compostos minoritários apresentam influências nesta qualidade. A qualidade de cozedura e consumo do grão é definida pelo comportamento do grão durante e após a cozedura, sendo este geralmente avaliado por vários parâmetros como o conteúdo em amilose do grão, e a viscosidade e textura.

Com o estudo da relação entre parâmetros físico-químicos dos grãos de arroz e a espectroscopia de Infravermelho próximo, pretendeu-se verificar as potencialidades desta última para ser aplicada como técnica de análise industrial, permitindo assim uma melhor resposta da indústria às preferências dos consumidores.

Foram realizadas várias análises a parâmetros qualitativos de referência, nomeadamente razão comprimento/largura, brancura total e vítrea, Kett, área gessada, humidade, conteúdo de amilose, tempo de cozedura e taxa de absorção de água. Os resultados obtidos foram utilizados na construção de modelos de PLS.

Através dos resultados, verificou-se que a ferramenta de NIR tem um bom potencial para ser aplicado na medição qualitativa e quantitativa de várias características físico-químicas do arroz em simultâneo, tendo demonstrado uma boa aplicabilidade na diferenciação de variedades, granulometrias e tipos de grão. Além disso, demonstrou uma boa aplicabilidade para a construção de modelos de previsão para vários parâmetros físico-químicos relacionados com a qualidade dos grãos de arroz comercial.

Keywords

Milled rice, physico-chemical properties, quality properties, near infrared spectroscopy, grounded rice

Abstract

Rice is a cereal whose main commercial target is the food intake. The rice plant is a herbaceous plant, monocot, which belongs to the family of "Grasses" and to the genus *Oryza*, existing about 21 wild species and 2 major species of cultivation, two subspecies being derived from one of them, namely the subspecies *indica* and the subspecies *japonica*.

Within the genotype of these subspecies of rice it can be found genes and mutations, promoting different levels of enzymatic activity associated with the biosynthesis of starch, thereby altering the physico-chemical and functional properties of the grains. In addition, there are other several factors that influence the quality characteristics of grains, namely environmental, handling or processing factors.

Starch is the main constituent of rice, and a key component in determining the cooking and consumption quality. However, protein and lipid content, as other minor components present, influences this quality. The cooking and consumption quality of grain is defined by the grain behavior during and after cook, which is usually assessed by various parameters, such as the amylose content of the grain, and the viscosity and texture.

With the study of the relationship between physicochemical parameters of rice grains and the near infrared spectroscopy, we intend to verify the potential of the latter to be applied as a technique for industrial analysis, for determining the quality of the rice, allowing for better industry response to consumers preferences.

Various analysis were performed to determine reference qualitative parameters, including length/width ratio, overall whiteness, glassy whiteness, Kett, chalky area, moisture content, amylose content, cooking time and rate of water absorption. The results were used in the construction of PLS models.

From the results, it was found that the Near infrared technique has a good potential to be applied to the qualitative and quantitative measurement of various physico-chemical characteristics of rice simultaneously, having demonstrated a good applicability in the differentiation of varieties and types of grain granulometry. Moreover, it showed a good applicability for building predictive models for various physico-chemical parameters related to commercial grain quality.

ÍNDICE GERAL

1. CONCEITOS INTRODUTÓRIOS	3
1.1 - ARROZ	4
1.1.1 - Morfologia da planta de arroz	5
Raiz:	5
Caule:	6
Folhas:	6
Panícula e espiguetas:	6
1.1.2 – Morfologia do grão de arroz	7
1.2 - PRODUÇÃO DE ARROZ	8
1.2.1 – Crescimento e desenvolvimento da planta e grãos de arroz	9
Fase vegetativa:	9
Fase reprodutiva:	10
Fase de maturação:	10
1.3 - PÓS-PRODUÇÃO	11
Colheita:	11
Debulha:	12
Vaporização:	12
Secagem dos grãos:	13
1.4 - PROCESSAMENTO INDUSTRIAL	13
1.5 - QUALIDADE DOS GRÃOS DE ARROZ	16
1.5.1 – Composição química do grão de arroz	16
1.5.1.1 - Amido:	17
Amilose e amilopectina:	17
Modelo dos grânulos de amido:	18
Amido durante a cozedura:	20
1.5.1.2 – Proteínas	20
1.5.1.3 – Lípidos	21
1.5.1.4 – Compostos voláteis	23

1.5.2 – Parâmetros de avaliação da qualidade de cozedura e consumo	23
1.5.2.1 - Conteúdo em amilose	24
1.5.2.2 – Tempo e Temperatura de gelatinização.....	25
1.5.2.3 - Consistência do gel e viscosidade	25
1.5.2.4 - Conteúdo proteico	26
1.6 – ESPETROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	26
1.6.1 – Infravermelho Próximo	28
1.6.2 – Conceitos básicos de estatística e calibração da espectroscopia de NIR	30
Análise em Componentes Principais	33
Regressão em Mínimos Quadrados Parciais	34
1.7 - OBJETIVO	36
2. MATERIAIS E MÉTODOS	41
2.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	42
2.2 - FRACIONAMENTO DAS FARINHAS DE ARROZ.....	42
2.3 - ANÁLISE DAS DIMENSÕES, GRAU DE BRANCURA TOTAL E VÍTREA, E ÁREA GESSADA DOS GRÃOS	43
2.4 - ANÁLISE DO KETT	43
2.5 - ANÁLISE DO TEOR DE HUMIDADE.....	44
2.6 - ANÁLISE DO TEMPO DE GELATINIZAÇÃO/COZEDURA	45
2.7 - ANÁLISE DA TAXA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	46
2.8 - ANÁLISE DO CONTEÚDO DE AMILOSE APARENTE	47
2.9 - DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE AMIDO TOTAL.....	47
2.10 - OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE NIR	47
2.11 - TRATAMENTOS DE ANÁLISE MULTIVARIADA	48
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
3.1 - PARÂMETROS DE REFERÊNCIA.....	53
3.1.1 - Dimensões, graus de brancura total e vítrea, e área gessada dos grãos.....	53
3.1.2 - Teor de humidade	55
3.1.3 – Conteúdo de amilose aparente.....	56
3.1.4 – Conteúdo de amido total	58

3.1.5 – Tempo de gelatinização	59
3.1.6 – Taxas de absorção de água	61
3.1.7 – Análise dos parâmetros de referência por PCA	63
3.2 – ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE NIR	64
3.2.1 – Análise dos espectros por PCA	65
Diferenciação de granulometrias:	65
Diferenciação de variedades e tipo de grão:	68
➤ Granulometria < 250 µm:	68
➤ Granulometria entre 250 e 500 µm:	71
➤ Granulometria > 500 µm:	74
Diferenciação de variedades do tipo agulha	76
➤ Granulometria < 250 µm:	77
3.2.2 – Observações	79
3.3 – CALIBRAÇÃO POR PLS	79
3.3.1 – Brancura Total (BT)	82
3.3.2 – Brancura Vítrea (BV)	84
3.3.3 – Área gessada (AG)	85
3.3.4 – Teor de Humidade (Hm)	87
3.3.5 – Conteúdo em amido total (AT)	89
3.3.6 – Conteúdo de amilose aparente (CA ps)	90
3.3.7 – Tempo de Gelatinização (TG)	92
3.3.8 – Absorção de água (AA)	93
4. CONCLUSÕES	99
5. REFERÊNCIAS	105
ANEXOS	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 - Via evolutiva das duas principais espécies cultivadas de arroz.	5
Fig. 2 - Planta de arroz.	5
Fig. 3 - Estrutura do grão de arroz (adaptado de (17)).	7
Fig. 4 - Fluxograma de produção de arroz transformado.	15
Fig. 5 - Diagrama das ligações na molécula de A) amilose (α -(1,4)) e B) amilopectina (α -(1,4) e α -(1,6)). ..	18
Fig. 6 - Esquema das regiões cristalinas e amorfas do grânulo de amido e a sua relação com os agrupamentos de amilopectina (adaptado de (50)).	19
Fig. 7 - Estruturas cristalinas dos grânulos de amido (adaptado de (61)).	19
Fig. 8 - Vibrações de alongamento e deformação angular (adaptado de (91)).	27
Fig. 9 - Configurações básicas da instrumentação de NIR (adaptado de (98)).	29
Fig. 10 - Moinho de laboratório utilizado na moagem dos grãos para obtenção das farinhas de arroz.	42
Fig. 11 - AgroMay Statistic Analyzer S21.	43
Fig. 12 - Aparelho de Análise de brancura por Kett (Kett Electric Laboratory, model C300-3).	44
Fig. 13 - A) Bolas para infusão de chá utilizadas no estudo; B) Sistema utilizado para cozedura do arroz. ..	45
Fig. 14 - Aparência dos grãos não gelatinizados e dos grãos totalmente gelatinizados.	46
Fig. 15 - A) Espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100N FT-NIR; B) Célula de vidro e refletor utilizados na aquisição de espectros de NIR.	48
Fig. 16 - Correlação entre brancura total e área gessada.	54
Fig. 17 - Grau de brancura total, vítrea, Kett e área gessada.	54
Fig. 18 - Taxas de humidade para as variedades em estudo.	55
Fig. 19 - Conteúdos de amilose aparente determinadas para as variedades em estudo (base em peso seco) (valores retirados de (108)). ..	56
Fig. 20 - Conteúdos de amido total determinados (base em peso húmido e base em peso seco) (valores retirados e calculados a partir de (108)).	59
Fig. 21 - Tempos correspondentes a 90% de grãos totalmente gelatinizados.	61
Fig. 22 - Taxas de absorção de água obtidas para as variedades em estudo.	62
Fig. 23 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais obtidas (PC1 vs. PC2) diferenciadas por tipo de grão.	64
Fig. 24 - Representações gráficas das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para as variedades A) Albatrós; B) Antares; C) Ariete; D) Basmati.	65
Fig. 25 - Representação gráfica das contribuições fatoriais de PC1 na diferenciação por granulometria.	66
Fig. 26 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) para as 21 amostras com granulometria inferior a 250 μm (10000-4000 cm^{-1}). Diferenciação por variedade.	69
Fig. 27 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) para as 21 amostras com granulometria inferior a 250 μm (10000-4000 cm^{-1}). Diferenciação por tipo.	69

Fig. 28 – Representação gráfica das contribuições fatoriais para as 21 amostras com granulometria inferior a 250 μm (10000-4000 cm^{-1}).....	70
Fig. 29 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) para as 21 amostras com granulometria entre 250 e 500 μm (7250 a 6350 cm^{-1}). Diferenciação por variedade.	72
Fig. 30 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) para as 21 amostras com granulometria entre 250 e 500 μm (7250 a 6350 cm^{-1}). Diferenciação por tipo.....	72
Fig. 31 – Representação gráfica das contribuições fatoriais para as 21 amostras com granulometria entre 250 e 500 μm (7250 a 6350 cm^{-1}).	73
Fig. 32 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) para as 21 amostras com granulometria superior a 500 μm (7200 a 6150 cm^{-1}). Diferenciação por variedade.	74
Fig. 33 – Representação das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) para as 21 amostras com granulometria superior a 500 μm (7200 a 6150 cm^{-1}). Diferenciação por tipo.....	75
Fig. 34 – Representação gráfica das contribuições fatoriais para as 21 amostras com granulometria superior a 500 μm (7200 a 6150 cm^{-1}).	76
Fig. 35 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) obtidas na PCA de amostras do tipo agulha (< 250 μm).	77
Fig. 36 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais obtidos na PCA das amostras do tipo agulha (< 250 μm).	77
Fig. 37 - Representação gráfica da relação entre os valores de brancura total observados e previstos.	83
Fig. 38 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão da brancura total.	83
Fig. 39 - Representação gráfica da relação entre os valores de brancura vítrea observados e previstos.	84
Fig. 40 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão da brancura vítrea.	85
Fig. 41 - Representação gráfica da relação entre os valores de área gessada observados e previstos.	86
Fig. 42 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão de área gessada.	87
Fig. 43 - Representação gráfica da relação entre os valores de humidade observados e previstos.	87
Fig. 44 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão do teor de humidade.	88
Fig. 45 - Representação gráfica da relação entre os valores de amido total observados e previstos.	89
Fig. 46 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão do conteúdo em amido total.	90
Fig. 47 - Representação gráfica da relação entre os valores de amilose aparente observados e previstos.	91
Fig. 48 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão do conteúdo em amilose aparente.	91
Fig. 49 - Representação gráfica da relação entre os valores de tempo de cozedura observados e previstos. ..	92
Fig. 50 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão do tempo de cozedura.....	93

Fig. 51 - Representação gráfica da relação entre os valores de absorção de água observados e previstos.	94
Fig. 52 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão da taxa de absorção de água.	94
Fig. 53 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Carnise.	119
Fig. 54 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Dardo.	119
Fig. 55 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Euro.	119
Fig. 56 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Galileo.	119
Fig. 57 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Gládio.	119
Fig. 58 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade	119
Fig. 59 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Guadamar.	119
Fig. 60 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Guiano.	119
Fig. 61 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Olimar.	120
Fig. 62 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Puntal.	120
Fig. 63 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Ronaldo.	120
Fig. 64 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Sprint.	120
Fig. 65 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Suriname.	120
Fig. 66 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Thai Camboja.	120
Fig. 67 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Thai Hom-Mali.	120
Fig. 68 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Thai Perla.	120
Fig. 69 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Ulisses.	121
Fig. 70 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) obtidas na PCA de amostras do tipo agulha (>500 µm).	121

Fig. 71 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC3) obtidas na PCA de amostras do tipo agulha (>500 μm).	121
Fig. 72 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais obidos na PCA das amostras do tipo agulha (> 500 μm).	122
Fig. 73 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) obtidas na PCA de amostras do tipo agulha (250-500 μm).	122
Fig. 74 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC3) obtidas na PCA de amostras do tipo agulha (250-500 μm).	123
Fig. 75 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais obidos na PCA das amostras do tipo agulha (250 - 500 μm).	123

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação comercial dos tipos de grão com base na sua biometria	8
Tabela 2 - Graus de liberdade em moléculas poliaómicadas	27
Tabela 3 - Lista de variedades fornecidas pela empresa e respectivas características comerciais.....	41
Tabela 4 - Parâmetros selecionados para aquisição de espectros de NIR.....	48
Tabela 5 - Dados de C/L, branca total, branca vítrea, área gessada e Kett obidos nas análises de referência para cada variedade.	54
Tabela 6 - Percentagens do conteúdo de amilose aparente para as várias variedades em estudo (valores retirados de (108)).	57
Tabela 7 - Tempos correspondentes a 90% de grãos gelatinizados.	60
Tabela 8 - Taxas de absorção de água para as variedades em estudo.	62
Tabela 9 - Correspondência entre os intervalos de números de onda e as possíveis ligações e compostos associados (76,94,122–124).	68
Tabela 10 - Resultados da validação cruzada para determinação do número de variáveis latentes ideais.	81
Tabela 11 - Resultados obtidos na construção dos modelos de calibração por PLS1.....	82
Tabela 12 - Tabela de resultados obtidos para os vários parâmetros físicoquímicos (Parte A).	117
Tabela 13 - Tabela de resultados obtidos para os vários parâmetros físicoquímicos (Parte B).	118

LISTA DE ABREVIATURAS

NIR – Infravermelho próximo

MIR – Infravermelho médio

PCA – Análise em Componentes Principais

PLS – Regressão de Mínimos Quadrados Parciais

CA – Conteúdo em amilose aparente

GP – Grau de polimerização

CR – Cadeias ramificadas

CC – Comprimento de cadeia

GAM – Grânulos de amido

GBSS – Sintase de amido ligada ao grânulo (“Granule-bound starch synthase”)

BT – Brancura total

BV – Brancura vítrea

AG – Área gessada

Hm – Humidade

AT – Amido total

TG – Tempo de gelatinização

t90% - Tempo necessário para 90% de grãos totalmente gelatinizados

AA – Absorção de água

r² - Coeficiente de determinação

PRESS – Soma dos quadrados dos erros de previsão

RMSEP - Erro quadrático médio de previsão

RMSEC – Erro quadrático médio de calibração

IRRI – Instituto Internacional de Pesquisa do Arroz

1. CONCEITOS INTRODUTÓRIOS

1. CONCEITOS INTRODUTÓRIOS

O arroz trata-se de um cereal cujo principal destino comercial é o consumo alimentar. Atualmente, o arroz é um dos alimentos mais consumidos no mundo, sendo um alimento de primeira necessidade de aproximadamente meia população mundial. Em 2007, a área total de cultivo de arroz atingiu mais de 142 milhões de hectares em todo o mundo, sendo a China atualmente o principal país responsável pela produção deste. A China é responsável pela produção de um total estimado de 197 milhões de toneladas de arroz, seguida da Índia e da Indonésia com aproximadamente 144 e 66 milhões de toneladas respectivamente, o que em conjunto representa cerca de 60% da produção mundial (1).

O grão de arroz é consumido maioritariamente na sua forma inteira, podendo ser consumido como grão integral, vaporizado ou branqueado. Portugal é um dos países que mais consome arroz branqueado na Europa, cerca de 17 kg/ano per capita. Este consumo tem aumentado ao longo dos anos, tendo registado um aumento de 2,4% entre 2004 e 2007. Portugal é também o quarto maior produtor de arroz na Europa, tendo produzido cerca de 155 mil toneladas de arroz em casca em 2007, aproximadamente 129 mil toneladas do tipo *japónica* e 26 mil toneladas do tipo *índica*, não sendo no entanto autossuficiente para satisfazer o nível de consumo interno. A maioria do arroz é produzida no vale do Tejo, Sorraia e Sado, existindo também produção nos vales do Mondego e nas Barragens do Sul (2,3). Portugal também importa arroz de outros países, maioritariamente da Guiana e da Tailândia, tendo importado cerca de 123 mil toneladas de arroz em 2008. O produto mais importado foi o arroz integral, representando cerca de 76% das importações de arroz, seguido de arroz branqueado (18%). Em termos de exportação, Portugal apenas exportou 3,3 mil toneladas de arroz nesse mesmo ano, contribuindo apenas para 0,3% do total de exportações europeias. Os principais produtos exportados foram arroz branqueado e arroz partido (trinca), sendo os principais países de destino a Espanha, Angola, França e Bélgica (2).

Devido à grande variabilidade genética, existem numerosas variedades de arroz (4), todas com características particulares de qualidade físico-química (5). Além dos fatores genéticos, a existência de diversos meios e práticas de cultivo, tal como diferentes formas de manuseamento e processamento dos grãos, levam a alterações no desenvolvimento e crescimento dos grãos, influenciando consequentemente as suas propriedades qualitativas (6). Desta forma, é importante para a indústria do arroz conhecer e avaliar estas propriedades possibilitando uma correta “catalogação” do produto e um coerente fornecimento deste segundo as preferências dos vários consumidores no mercado. Atualmente, esta indústria encontra-se equipada com ferramentas de análise para algumas das propriedades importantes para a qualidade do grão (ex: teor de humidade, rendimento industrial, grau de brancura). No entanto, não se encontra equipada com ferramentas

concretas para avaliação de propriedades referentes à qualidade de cozedura e de consumo dos grãos, sendo assim difícil o controlo destas antes do produto chegar à mão do consumidor.

1.1 - ARROZ

O arroz é uma planta herbácea, monocotiledónea, a qual pertence à família das “Gramíneas” e ao género *Oryza*, existindo cerca de 21 espécies silvestres e 2 espécies principais de cultivo (7,8). O ancestral comum das espécies de arroz atualmente conhecidas foi responsável pela origem de diversas espécies selvagens, entre as quais a *O. rufipogon* e a *O. longistaminata*. Estas duas espécies são consideradas de selvagens perenes, sendo tomadas como progenitoras das espécies atualmente cultivadas e domesticadas. No entanto o processo evolutivo ainda não é bem conhecido, pensando-se que este ter-se-á realizado de forma paralela e independente (8,9).

As duas espécies atualmente domesticadas para cultivo são a *O. sativa* e a *O. glaberrima*, a primeira de origem asiática e a segunda de origem africana. A linha de evolução mais consensual considera que a *O. sativa* terá sido domesticada a partir da sua progenitora *O. nivara* (espécie selvagem anual), a qual surgiu a partir da referida espécie selvagem perene *O. rufipogon*. A *O. glaberrima* terá sido domesticada, por sua vez, a partir da *O. breviligulata*, a qual surgiu a partir da espécie *O. longistaminata*. O grande problema é o facto de ter existido um largo número de cruzamentos/hibridações entre as várias espécies de arroz, o que tem levado a uma grande variedade citogenética, dificultando a diferenciação e classificação destas (7–9).

Conhecem-se ainda duas subespécies de *O. sativa*, nomeadamente as subespécies *japónica* e *índica* (Fig.1). As suas origens são explicadas com base na história ecogeográfica do arroz, tendo em consideração dois fatores importantes, a disseminação a longa distância de alguns genótipos e as possibilidades de introgressão genética entre espécies selvagens e domesticadas de arroz. O arroz do tipo *japónica* terá sido domesticado nas bacias do rio Yangtze, tendo sido posteriormente disseminada para as terras a este da Índia, onde terá sido alvo de introgressões a partir do arroz selvagem local. Alguns genótipos aí desenvolvidos foram depois disseminados para terras do sudeste asiático, tendo sido levados de novo até à China, constituindo assim a nova subespécie *índica* (9).

Dentro do genótipo destas subespécies de arroz podem ser encontrados genes e mutações, promovendo diferentes ações enzimáticas relacionadas com a biossíntese do amido, principalmente a nível sintase (“Granule-bound starch synthase” - GBSS), alterando consequentemente as propriedades físicas e funcionais e, assim, as propriedades qualitativas do grão (10–12). No entanto, a grande complexidade dos vários elementos influentes nesta via biossintética, torna difícil interligar o genótipo com as características qualitativas finais.

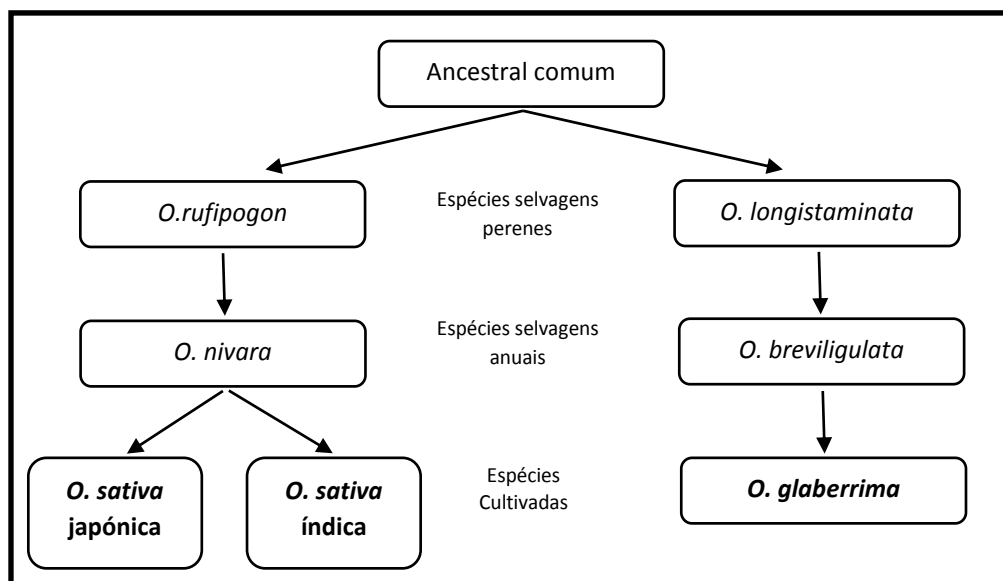


Fig. 1 - Via evolutiva das duas principais espécies cultivadas de arroz (adaptado de (7)).

1.1.1 - Morfologia da planta de arroz

A planta de arroz comumente cultivada (*O. Sativa*) é considerada uma gramínea anual, adaptada ao meio aquático, sendo constituída resumidamente por raiz, caule, folhas e panícula (13).

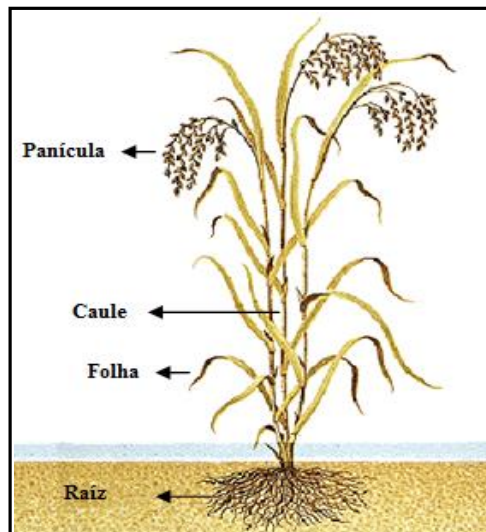


Fig. 2 - Planta de arroz.

Raiz:

O sistema radicular da planta arrozeira trata-se de um sistema fibroso, possuindo muitas ramificações e pêlos radiculares. Inicialmente surge sob a forma de radícula, desenvolvendo-se em raízes seminais, persistindo apenas por algum tempo após a germinação. Posteriormente formam-se raízes adventícias secundárias, desenvolvidas a partir dos nós dos colmos recém-formados, as quais vão substituir as raízes seminais (13).

Caule:

O caule da planta arrozeira é tipo colmo, sendo semelhante ao caule das canas. Este é constituído por uma série de nós e entrenós, de forma alternada. A partir dos nós inferiores, podem ser desenvolvidos brotos e folhas, os quais poderão dar origem a perfilhos secundários que, por sua vez, poderão originar perfilhos terciários.

Os entrenós maduros são ocos e finamente estriados, geralmente variando nas suas dimensões. Estes aumentam o seu comprimento à medida que se afastam do solo, sendo que os entrenós superiores são mais compridos que os inferiores. Transversalmente, os entrenós mais próximos do sistema radicular são mais espessos e largos em diâmetro relativamente aos entrenós superiores (13).

Folhas:

As folhas desenvolvem-se a partir dos nós situados no colmo principal, consistindo estas em lâmina e bainha. A bainha foliar é a parte mais baixa da folha originada a partir do nó e que envolve o entrenó acima deste, podendo por vezes também envolver a bainha e a lâmina da folha no entrenó seguinte. A lâmina foliar, ou parte expandida da folha, é geralmente plana e séssil, sendo ligada ao nó pela bainha. A junção da bainha com a lâmina da folha é designada por colar, sendo encontrada como uma região de relevo na parte traseira da folha. Em ambos os lados da base da lâmina emergem dois pequenos apêndices com uma forma semelhante a orelhas, denominados de aurículas, podendo estas desaparecer em folhas mais antigas.

A última folha que surge no colmo é denominada de “folha bandeira”, a qual difere geralmente das outras em tamanho, forma e ângulo. A primeira folhagem na base do colmo principal trata-se de uma folhagem rudimentar, não laminada, designada de profilo, estando presente também entre cada perfilho secundário e o seu perfilho terciário. O colmo principal contém a maior parte das folhas, verificando-se o decréscimo progressivo do número de folhas à medida que a ordem de perfilhamento aumenta (13).

Panícula e espiguetas:

Os órgãos florais da planta arrozeira são designados por panícula e espiguetas. As panículas tratam-se de um broto modificado terminal, desenvolvendo-se no último entrenó superior da planta, variando entre variedades, tanto nas suas dimensões, formas e ângulos de ramificação, como também no peso e densidade de espiguetas originadas a partir destas. As espiguetas são uma unidade da panícula, e tratam-se do local de formação dos grãos, encontrando-se distribuídas na panícula numa forma racemosa (em cacho) (13). A posição dos grãos nas panículas é um fator de influência nas propriedades qualitativas destes, sendo dependente de fatores genéticos e do tempo de

desenvolvimento. Dentro das variedades analisadas num estudo de Dong et al., verificou-se que grãos desenvolvidos na parte basal das ramificações primárias e secundárias apresentavam maiores conteúdos em amilose, enquanto grãos desenvolvidos nas partes superiores e médias apresentavam conteúdos menores. Outra observação foi feita no sentido de uma melhor qualidade de cozedura em grãos desenvolvidos em ramificações mais antigas (14).

1.1.2 – Morfologia do grão de arroz

O grão de arroz trata-se de uma cariopse originada pelo amadurecimento do ovário fecundado e envolvida pela lema e pálea, as quais formam a casca do grão. A cariopse é constituída maioritariamente pelo endosperma e embrião, existindo três camadas distintas entre estes e a casca (pericarpo, tégmen e nucelo) formando a designada sêmea ou farelo do grão. O pericarpo consiste numa camada fibrosa, variável quanto à sua espessura e cor, sendo a camada mais externa das três camadas referidas. A camada intermédia trata-se do tégmen e a camada mais interna das três trata-se do nucelo, sendo que a presença deste último não é consensual entre vários autores (15,16).

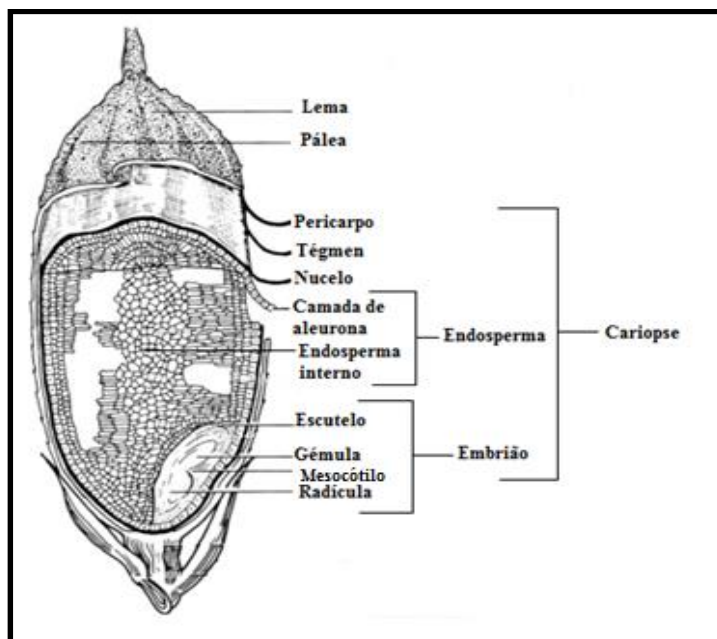


Fig. 3 - Estrutura do grão de arroz (adaptado de (17)).

Algumas variedades apresentam uma coloração vermelha, outras uma cor púrpura, devido principalmente à presença de pigmentos, nomeadamente antocianinas, na fração da sêmea, sendo o arroz comumente conhecido como arroz vermelho e arroz preto, respetivamente (18,19). O embrião, também designado de gérmen, encontra-se localizado na parte basal do lado ventral do grão. Este contém a plúmula, ou gémula, (gema primária do embrião que origina as folhas e o caule

embrionário) e a radícula (fração embrionária que origina a raiz primária da planta) (13,16). O endosperma é responsável por grande parte do volume do grão e pelo armazenamento dos nutrientes de reserva para o desenvolvimento do embrião, sendo constituído principalmente por amido revestido por uma ou mais camadas de aleurona, dependendo da variedade e de fatores ambientais (15,17).

Comercialmente, os grãos de arroz podem ser classificados com base nos seus parâmetros biométricos, sendo divididos em 3 categorias, nomeadamente grão curto ou redondo, grão médio e grão longo tipo A ou tipo B (Tabela 1). As variedades conhecidas como pertencentes à subespécie *índica* (comercialmente conhecidos como grãos agulha) geralmente apresentam grãos de tamanho longo, sendo geralmente estreitos e achatados. Os grãos da subespécie *japónica* apresentam-se geralmente de tamanho variável entre curto e longo, sendo mais arredondados (20,21).

Tabela 1 - Classificação comercial dos tipos de grão com base na sua biometria.

Classificação biométrica	Comprimento (mm)	Comprimento/Largura
Redondo	$\leq 5,2$	< 2
Médio	$> 5,2$ e ≤ 6	< 3
Longo	tipo A	> 2 e < 3
	tipo B	≥ 3

1.2 - PRODUÇÃO DE ARROZ

A planta de arroz é cultivada numa grande diversidade de locais, sendo o seu desenvolvimento afetado por um grande número de fatores, influenciando conseqüentemente as propriedades qualitativas dos grãos desenvolvidos a partir desta (22–24). Um dos fatores trata-se do ecossistema em que o cultivo se encontra inserido, definido pelas condições climáticas, solo e comunidade biótica, sendo outro fator o da mão-de-obra agrícola, a qual aplica as suas práticas de cultivo e materiais auxiliares (ex: fertilizantes, inseticidas, etc.). O efeito do clima é um dos mais significativos no cultivo de arroz, sendo influenciado pelos seus vários elementos, principalmente pela precipitação, radiação solar, temperatura e humidade relativa, podendo afetar a duração da cultura, o seu rendimento e mesmo a gestão das práticas de produção (24). Outros fatores, como o tamanho da semente e o seu envelhecimento, podem também levar à alteração da eficiência de crescimento da planta e o desenvolvimento dos respetivos grãos (22–26).

As quantidades de azoto e de água fornecidas são fatores importante no desenvolvimento da panícula, influenciando a sua arquitetura morfológica e, conseqüentemente, a sua composição química e propriedades qualitativas (14,27). No estudo de Dong et al. demonstra-se que a aplicação de diferentes quantidades de fertilizante azotado leva a alterações no conteúdo e nas propriedades do amido nos grãos de arroz, verificando também que o conteúdo proteico bruto nestes aumenta com o

aumento de azoto fornecido (14). Estas alterações foram relacionadas com modificações na ação de várias enzimas envolvidas nos processos de síntese de amido e proteína, não sendo no entanto ainda conhecido o mecanismo envolvido nestes acontecimentos. Estes resultados sugerem a importância de uma boa prática de cultivo e do uso adequado de fertilizantes no desenvolvimento de grãos de arroz com boas qualidades associadas (14). Outros estudos reportam também que a aplicação de fertilizantes azotados durante o período de desenvolvimento dos grãos se encontra associada com um aumento de rigidez e qualidade de moagem, podendo também decrescer a ocorrência de gessamento (manchas brancas opacas), de fissuramento e de quebras nestes (28).

1.2.1 – Crescimento e desenvolvimento da planta e grãos de arroz

O desenvolvimento da planta de arroz ocorre geralmente num intervalo de 3 a 6 meses, dependendo da variedade e do ambiente de cultivo. Existem variedades de longa duração, as quais têm um período de desenvolvimento maior, e variedades de curta duração cujo período de desenvolvimento geralmente não passa dos 120 dias. O processo evolutivo da planta do arroz é dividido em 3 fases principais (fase vegetativa, fase reprodutiva e fase de maturação) podendo estas ser subdivididas em etapas fisiológicas de desenvolvimento diferentes (13,15–17).

Fase vegetativa:

Esta fase compreende os fenómenos fisiológicos decorrentes desde a germinação até ao início do desenvolvimento da panícula. Inicialmente, ocorre a emergência da coleoriza e do coleóptilo a partir do embrião germinativo, a partir das quais se rompem a radícula e as folhas embrionárias respetivamente. Após o surgimento da radícula, formam-se duas ou mais raízes seminais, a partir das quais se desenvolvem as várias ramificações laterais. As raízes seminais são mais tarde substituídas pelas raízes adventícias. Simultaneamente ao desenvolvimento do sistema radicular ocorre o desenvolvimento da plântula com o surgimento de mais folhas, até ao aparecimento do primeiro perfilhamento.

A etapa de perfilhamento inicia-se com o aparecimento do primeiro perfilho a partir do broto axilar, o qual se forma num dos nós inferiores da planta. Além deste, emergem mais perfilhos, designados como sendo primários, formando-se posteriormente os perfilhos secundários a partir destes. Nesta etapa a planta cresce rapidamente em altura devido ao alongamento e alargamento dos entrenós, crescendo também em número de perfilhos. Quando a ocorrência de perfilhamento terciário, a planta deixa de desenvolver mais perfilhos de menor ordem, desenvolvendo apenas os terciários até um determinado limite. Quando atingido o limite máximo de perfilhamento, dá-se a morte de perfilhamentos mais antigos, decrescendo assim o número total destes na planta.

Fase reprodutiva:

O início desta fase pode ocorrer antes ou depois do número máximo de perfilhos ter sido atingido, sendo caracterizada pelo final do alongamento do colmo, pelo decréscimo do número de perfilhos, pelo desenvolvimento da panícula e pelo início da floração.

A etapa de desenvolvimento da panícula inicia-se com o surgimento do seu primórdio microscópico a partir do colmo principal, o qual se torna visível após alguns dias de desenvolvimento. A panícula continua o seu desenvolvimento, estendendo-se no interior do revestimento formado pela folha bandeira, seguindo-se a sua emergência para fora deste. As espiguetas são então formadas e diferenciadas, desenvolvendo-se como florículos. No caso de culturas onde o fornecimento de água é reduzido, o início do processo de formação da panícula é afetado, podendo desenvolver-se de forma mais lenta. A quantidade de azoto fornecida também é um fator importante no desenvolvimento da panícula, influenciando a sua arquitetura morfológica e, conseqüentemente, o seu rendimento (27).

A etapa de floração inicia-se com a protrusão das anteras, situadas nas espiguetas terminais da panícula após a emergência desta, decorrendo até que a maioria das espiguetas tenham florido. Seguidamente, ocorrem as etapas de polinização e fertilização. Na polinização, os estames alongam espalhando o pólen libertado pelas anteras, o qual vai entrar em contacto com o pistilo fertilizando, assim, o óvulo presente no ovário deste.

Fase de maturação:

O grão de arroz desenvolve-se continuamente a partir do óvulo fertilizado, sofrendo várias modificações no decorrer do processo. A primeira etapa de formação do grão é denominada como etapa leitosa. Consiste no período desde o momento inicial da fecundação do óvulo até que o grão adquira alguma consistência. A segunda etapa (pastosa) engloba o período desde que o grão se encontra leitoso até que o grão ganhe uma consistência mais endurecida. A etapa final (madura) compreende o período final de amadurecimento. Após a formação do embrião, os nutrientes (carboidratos, proteínas, lípidos e minerais) das partes vegetativas da planta mobilizam-se para o embrião e endosperma em desenvolvimento. O tempo necessário para que o grão atinga a sua maturidade total depende das condições ambientais e do tipo de variedade em questão. Após atingir a maturidade fisiológica, a qualidade dos grãos, de um modo geral, inicia um decréscimo dependente das condições climáticas, principalmente da temperatura e humidade do ambiente a que se encontram expostos, até ao momento da colheita.

As temperaturas climáticas ocorrentes durante a pré-floração e desenvolvimento dos grãos podem afetar o desenvolvimento destes e a sua composição, influenciando, conseqüentemente, as suas formas (25). O stress provocado por altas temperaturas durante a fase reprodutiva pode

interromper a síntese de amido e o desenvolvimento dos seus grânulos, resultando na presença de áreas gessadas. A localização e a quantidade de área gessada aparentam-se relacionadas com o tempo e grau de exposição a este stress (29).

Num dos seus estudos, Singh et al. estudaram as diferenças entre grãos gessados e translúcidos, observando-se que as áreas gessadas dos grãos apresentam espaços vazios e alguma desorganização estrutural dos grânulos de amido, apresentando menor conteúdo em amilose e uma estrutura de amilopectina com ramificações mais curtas (30). Estas características do gessamento são referidas como responsáveis por alterações nas propriedades físico-químicas dos grãos e consequentemente das suas qualidades de cozedura e consumo. Nesse mesmo estudo, a determinação das propriedades térmicas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) demonstrou que grãos gessados apresentam uma maior entalpia de gelatinização além de uma maior temperatura de conclusão deste processo. Os grãos gessados das diferentes variedades analisadas apresentaram também um menor tempo de cozedura além de uma menor taxa de absorção de água comparativamente às contrapartes translúcidas, devido a uma rápida difusão da água durante a cozedura, a qual é permitida pelas alterações estruturais das áreas gessadas nos grãos. Quando analisados em termos texturais, os grãos translúcidos cozidos demonstraram maior compacidade, coesividade, mastigabilidade e rigidez comparativamente aos grãos gessados (30).

1.3 - PÓS-PRODUÇÃO

As operações pós-produtivas resumem-se essencialmente aos processos de colheita, debulha, vaporização, secagem e armazenamento, seguindo-se o processamento industrial para fabrico do produto destinado ao consumo. Estes processos são interdependentes entre si, de modo que o tempo de cada operação e o ambiente no qual os processos são realizados são fatores de influência na qualidade final do arroz destinado ao consumo.

Colheita:

Geralmente, quando o teor de humidade se encontra entre 16 e 30%, dependendo do país e do ambiente, os grãos encontram-se na altura apropriada para colheita (31). É essencial que a colheita seja feita no seu período apropriado, caso contrário podem ocorrer perdas em detrimento da qualidade dos grãos, tanto a nível de rendimento como a nível das suas propriedades físico-químicas. A colheita feita em tempo apropriado assegura uma maior qualidade de grão, um valor de mercado maior e uma melhor aceitação por parte do consumidor final. No entanto, por vezes, os produtores procedem a uma colheita precoce por forma a evitar outros problemas mais graves, como condições atmosféricas desfavoráveis (32,33). É também necessário proceder à secagem dos grãos de forma a reduzir a humidade nestes pois, a taxas superiores a 14% de humidade, o arroz pode sofrer contaminações

microbiológicas, as quais poderão levar à ocorrência de fermentações e consequente produção de micotoxinas e contaminantes (34).

Debulha:

A debulha consiste no processo de separação dos grãos das palhas paniculares colhidas, podendo ser realizada manualmente, com recurso a animais, ou com recurso a ajuda mecânica, conforme a preferência do produtor e recursos disponíveis. A separação pode ser realizada por impacto aplicado com a ajuda de uma vara ou de um mangual, por calcadura realizada por animais de gado de forma a quebrar a palha e soltando assim os grãos, ou mecanicamente através de instrumentos puxados por animais ou debulhadoras automáticas. As perdas de qualidade devido a debulha variam conforme o método utilizado e os cuidados praticados, podendo ocorrer devido a fissura nos grãos ou a modificações bioquímicas relativas ao ambiente do processo (humidade, temperatura) (35).

Vaporização:

A técnica de vaporização aplicada ao arroz já vem sendo utilizada desde o século V A.C, provavelmente pelo facto de facilitar o descasque e manuseamento do arroz, e, também, de providenciar características, tanto de cozedura como organolépticas, preferenciais para estes. Atualmente, os produtores e a indústria de arroz continuam a utilizar esta técnica pelas diversas vantagens que esta apresenta (36,37).

O arroz tratado por vaporização, designado por arroz vaporizado ou parboilizado, é obtido por tratamento hidrotérmico do arroz em casca, antes de proceder à secagem dos grãos e ao seu processamento. Durante o processo, o grão sofre alterações físicas e químicas, tais como aumento da sua dureza, alteração de cor e dimensão, alteração das suas propriedades de cozedura (textura, viscosidade e tempo de cozedura) e alterações a nível nutricional. Estas alterações, aparentemente, encontram-se relacionadas com a ocorrência da gelatinização do amido e consequente alteração das propriedades higroscópicas do grão, sendo influenciadas também por vários fatores, tais como a variedade, o tempo e a temperatura utilizada no processo, e a metodologia de vaporização utilizada (38–43). Os grãos vaporizados, após a cozedura, ficam com uma textura mais rígida e menos viscosa, e o tempo necessário para que a cozedura seja completa é superior ao do arroz não vaporizado, sendo mais difícil atingir a sobrecozedura (37). No entanto, vários cuidados são necessários na realização do processo de vaporização, de forma a evitar a deterioração da qualidade do grão. Quando o processo não é realizado de forma adequada, (ex: temperaturas demasiado elevadas, tempos de imersão demasiado longos) este pode levar à deformação dos grãos, à ocorrência de fermentações, e

mesmo à produção de características organolépticas indesejáveis para o consumo como a rancidez do grão e a produção de maus odores (36,37,42).

Secagem dos grãos:

O arroz, sendo um produto higroscópico, ou seja, tem uma grande facilidade em absorver ou libertar humidade conforme o ambiente atmosférico, o processamento da secagem do grão é feito com base nesta característica particular, existindo métodos baseados no aquecimento do ar atmosférico ou no aquecimento dos grãos, de modo a que estes percam a água por evaporação. Os métodos utilizados podem ser classificados como naturais ou artificiais.

A quantidade de humidade no grão em casca deverá encontrar-se abaixo dos 14% para que este possa ser armazenado em segurança (17). Visto os grãos serem colhidos com uma maior percentagem de humidade, ou submetidos ao processo de vaporização, é necessário proceder à retirada da humidade excessiva nestes. Elevados teores de humidade nos grãos podem levar à ocorrência de contaminação fúngica, e conseqüente deterioração de qualidades bioquímicas e fisiológicas, sendo a sua reprodução e crescimento facilitada pela presença de água e de temperaturas favoráveis ao desenvolvimento dos microrganismos contaminantes (44). Uma secagem demasiado rápida, ou feita de forma inapropriada (ex: temperaturas muito elevadas ou períodos de aquecimento muito longos), pode levar também a uma perda significativa de grãos por fissura além de uma perda nutricional dos grãos (17,45).

1.4 - PROCESSAMENTO INDUSTRIAL

Após os tratamentos efetuados por parte dos produtores, o arroz é encaminhado para a indústria de transformação, onde decorrem outros tipos de tratamento com objetivo de obter os diferentes produtos finais para posterior comercialização. O arroz é transportado desde o local de produção até ao local de transformação, recorrendo a diferentes meios de transporte conforme o local de origem e posterior destino, podendo ser transportado via marítima ou via terrestre. De forma a assegurar a manutenção da qualidade durante o transporte dos grãos até à indústria de transformação, são aplicados procedimentos de fumigação. Os produtos de fumigação usualmente aplicados para controlo de infestações são formulados com fosforeto de alumínio (AIP), contendo também compostos inertes como carbamato de amónia, bicarbonato de amónia, ureia e/ou parafina. O fosforeto de alumínio é o ingrediente ativo que, reagindo com a humidade atmosférica, liberta fosfina (PH_3), um composto incolor e inodoro que se difunde rapidamente na forma gasosa sendo capaz de penetrar nos materiais, tal como no arroz, eliminando possíveis infestações de insetos devido à sua toxicidade. Apesar de poder penetrar nos grãos, estudos realizados demonstram que este composto não afeta de forma significativa a qualidade físico-química nem sensorial destes, sendo o composto

facilmente removido quando se procede a um correto arejamento pós-fumigação. Os compostos inertes são apenas utilizados com o objetivo de regular a libertação da fosfina e suprimir a inflamabilidade desta (46,47).

O arroz (matéria-prima) chega à fábrica de transformação maioritariamente sob a forma de arroz em casca, podendo também chegar sob a forma vaporizada. É retirada uma amostra de forma seletiva e representativa da carga recebida, à qual são feitas análises físico-químicas de qualidade. Estas análises são realizadas por forma a determinar se o arroz se encontra em condições qualitativas aceitáveis para a descarga e também o preço a pagar ao produtor. São determinadas a percentagem de humidade e de impurezas da carga, sendo também feita uma análise ao rendimento industrial dos grãos, recorrendo-se a uma réplica da linha de produção em pequena escala.

A descarga é feita em tegões, de onde o arroz é levado até uma tarara para remoção de impurezas antes do seu armazenamento. O armazenamento é feito em silos ou tulhas, devidamente equipados com sondas de temperatura e sistemas de ventilação e refrigeração, sendo as variedades armazenadas separadamente umas das outras e num período máximo de 3 a 4 meses antes do processamento. Até aqui define-se a 1ª fase da produção de arroz transformado. A temperatura e a humidade durante o armazenamento têm um papel crítico na manutenção da qualidade dos grãos de arroz. Num estudo de Kim et al. demonstra-se que as características físico-químicas dos grãos de arroz armazenados a diferentes temperaturas podem ser significativamente afetadas (48). Verificou-se que os parâmetros de acidez do conteúdo lipídico, cor, e propriedade de empastamento dos grãos são influenciados, tal como as propriedades texturais e sensoriais destes (48). Patindol et al. também demonstram no seu estudo que a temperatura de armazenamento dos grãos de arroz é um fator contributivo para a ocorrência de alterações nas propriedades estruturais e físico-químicas do amido, implicando deteriorações principalmente ao nível molecular do amido (49).

A 2ª fase consiste no processo de transformação do arroz, o qual é realizado segundo uma linha contínua de produção, iniciada com o processo de debulha e limpeza de impurezas, por tararas e despedradoras, onde o arroz é separado de palhas e pedras ainda remanescentes. De seguida o arroz é encaminhado para a maquinaria de descasque, a qual, por ação da pressão de cilindros rotativos, leva a que a casca seja removida por fricção libertando assim o arroz em película designado como integral. Ao sair da maquinaria de descasque, o arroz passa por uma tarara de controlo, a qual separa o arroz que não tenha sido devidamente descascado, reencaminhando-o de novo para o início do processo. Após o processo de descasque, o arroz em película é encaminhado para as branqueadoras, maquinaria que efetua a moagem do grão por desgaste, removendo a referida película (sêmea de arroz), o embrião e, também, alguma porção de endosperma conforme o grau de branqueamento final pretendido. No final do processo de branqueamento é obtido o arroz branqueado juntamente com dois subprodutos, a farinha de arroz e a trinca (ou grãos partidos). A farinha de arroz, constituída por

sêmea, embrião e porção de endosperma removidas do grão, é aspirada da linha de produção e armazenada em silos próprios, sendo posteriormente vendida como ingrediente para ração ou produtos alimentares, devido ao seu valor nutricional.

O arroz branqueado passa seguidamente por um processo de polimento. Este é feito com auxílio de água, no entanto apenas o suficiente para o efeito final pretendido, controlando-se o uso desta para que não seja absorvida pelos grãos. Além disso, este processo de polimento com água também ajuda a baixar a temperatura dos grãos, elevada pela moagem no processo de branqueamento anterior. Após o polimento, os grãos são encaminhados para os triores, passando por estes de forma sequencial, isto é, os grãos passam por um primeiro trior que remove a trinca grada e depois por um segundo que remove a trinca miúda, separando assim os grãos inteiros da trinca. A trinca é encaminhada, tal como a farinha de arroz, até aos silos de armazenamento próprios para posterior venda. Os grãos inteiros, por fim, passam pelas seletoras, as quais monitorizam, de forma configurada, a qualidade física dos grãos, removendo os grãos que apresentem defeitos visuais (ex: grãos vermelhos ou estriados, verdes, com fissuras e gessados) designados de grãos rejeitados. Os designados de grãos perfeitos são encaminhados para uma tela de pesagem, determinando-se o peso de produto final no processo de produção, sendo depois colocados em silos específicos para posterior embalagem, terminando assim a 2ª fase do processo de produção de arroz transformado.

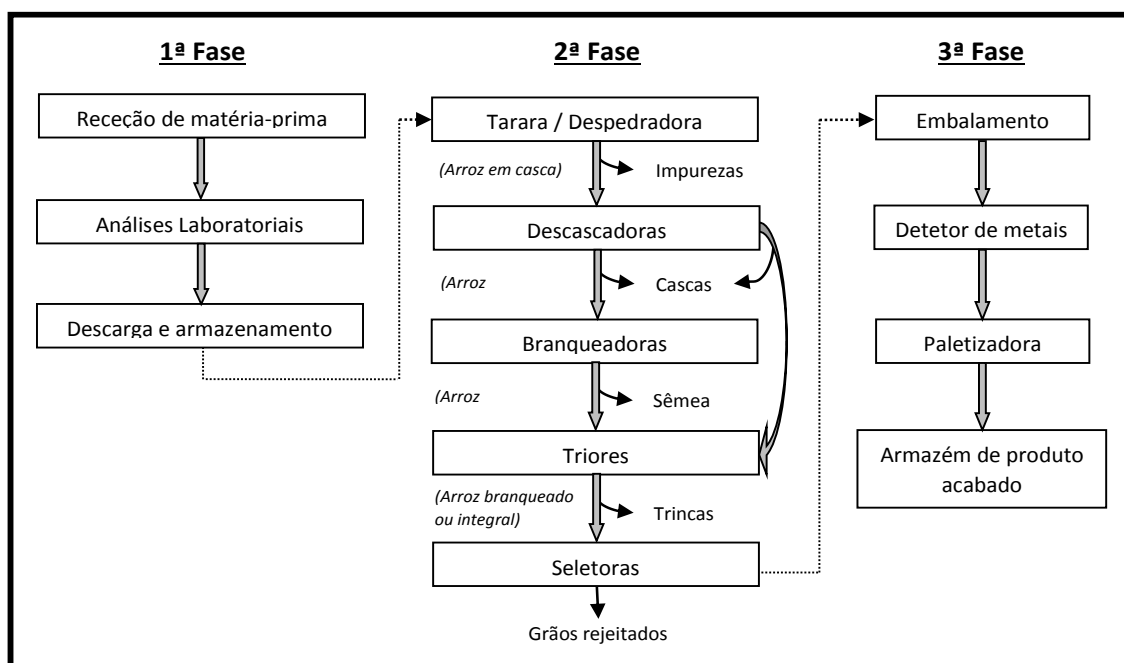


Fig. 4 - Fluxograma de produção de arroz transformado.

A 3ª e última fase do processo de produção consiste, apenas, na colocação do arroz transformado sob a forma de produto comercial final. O arroz transformado é embalado sob a forma

de unidades de consumo pretendidas, variáveis no peso, com ou sem vácuo, e cada uma contendo o número de lote designado. Após o embalamento, as embalagens passam por um detetor de metais, verificando-se se existe algum material metálico não desejável que tenha sido embalado juntamente com o arroz. As unidades de consumo são posteriormente colocadas em unidades de venda comercial por uma paletizadora, sendo estas unidades de venda colocadas em armazém de produto acabado até à sua distribuição para o mercado.

1.5 - QUALIDADE DOS GRÃOS DE ARROZ

A qualidade dos grãos é definida segundo a finalidade pretendida para estes. No entanto, como observado anteriormente, esta depende não só da variedade em questão mas também da variabilidade genética, do meio de cultivo, das práticas agrícolas, e das formas de manuseamento e de processamento dos grãos. O arroz, tratando-se de um cereal principalmente destinado ao consumo alimentar e sendo consumido preferencialmente na sua forma inteira, é de interesse para a indústria que os grãos apresentem acima de tudo uma boa qualidade de processamento, cozedura e consumo. Os principais critérios relacionados com estas qualidades são o rendimento industrial, a aparência do grão, o comportamento de cozedura e a textura e odor do grão cozido (21). Estes critérios encontram-se por sua vez relacionados com a composição química dos grãos de arroz. O processamento industrial, tal como visto anteriormente, altera a estrutura do grão devido à remoção de determinadas frações deste. Desta forma, é necessário ter em conta que também a sua composição química é alterada por consequência das alterações estruturais realizadas.

1.5.1 – Composição química do grão de arroz

A composição química do grão de arroz depende em grande medida de fatores genéticos, os quais regulam os processos bioquímicos enzimáticos da planta e dos seus grãos. O grão de arroz, de uma forma geral, contém na sua composição carboidratos, proteínas, lípidos, minerais, vitaminas e outros compostos. Comparativamente a outros cereais, considera-se o arroz integral como sendo pobre no seu conteúdo em proteína, fibra e lípidos. No entanto, a digestibilidade e utilização proteica e energética acabam por ser superiores aos dos restantes cereais (50).

O arroz contém maioritariamente carboidratos na sua composição, os quais se apresentam sob a forma de açúcares livres, fibras, e principalmente amido. Os açúcares livres são encontrados maioritariamente nas camadas da sêmea do grão, sendo estes principalmente sacarose e glucose (51). As fibras, nomeadamente celulose, hemicelulose e pectinas, podem ser encontradas também, na sua maioria, nas camadas da sêmea, encontrando-se por isso em maior quantidade no arroz integral do que no arroz branqueado. As variedades não glutinosas apresentam aparentemente maior conteúdo total de fibra, verificando-se uma maior porção de substâncias pécticas e menor porção de

hemicelulose e celulose do que as presentes nos grãos cerosos. As variedades não glutinosas apresentam também, aparentemente, maior hidrossolubilidade das suas fibras do que as variedades glutinosas (52).

1.5.1.1 - Amido:

Dentro dos carboidratos presentes no grão, o amido é o principal componente, encontrando-se na fração do endosperma e constituindo cerca de 90% do peso seco dos grãos branqueados (50). Desta forma, o amido trata-se de um dos principais componentes determinantes nas propriedades de cozedura dos grãos.

O amido encontra-se no interior de amiloplastos (organelos delimitados por uma membrana dupla, desenvolvidos a partir de proplastídeos (11)), apresentando-se sob a forma de grânulos constituídos principalmente por um conjunto de dois homopolissacarídeos de α -D-glucopiranosose (glucose), nomeadamente amilose e amilopectina (53).

Amilose e amilopectina:

A amilose é considerada como um indicador chave para a análise da qualidade de cozedura dos grãos. No entanto, a amilopectina é a principal molécula constitutiva dos grânulos de amido (30 a 99%) no endosperma do grão, sendo essencial para a sua síntese (54).

A amilose consiste num polímero essencialmente linear com ligações α -(1 \rightarrow 4) entre unidades de glucose, apresentando um grau de polimerização (GP) médio no amido de arroz entre 920 e 1110. Pode apresentar, em média, 2-5 cadeias ramificadas (CR), no entanto a amilose ramificada é geralmente considerada como sendo uma molécula intermédia entre amilose e amilopectina (55,56). A amilopectina consiste também num polímero ramificado de unidades de glucose, com ligações α -(1 \rightarrow 4) entre estas, no entanto apresentando 5-6% da sua estrutura correspondente a locais de ramificação feita através de ligações α -(1 \rightarrow 6) entre as cadeias. A amilopectina apresenta um peso molecular elevado comparativamente à amilose (10^7 - 10^8 g.mol⁻¹ vs. 10^5 - 10^6 g.mol⁻¹ respetivamente) (56,57). O seu grau de polimerização médio no amido do arroz é de 8200-12800, verificando-se aparentemente um maior grau de polimerização médio nas variedades japónicas do que nas variedades índicas (58).

Vários modelos da molécula de amilopectina têm sido propostos, sendo o modelo de aglomeração atualmente mais aceite entre investigadores. Este modelo sugere uma distribuição polimodal de cadeias A (CC 12-16), e de cadeias B₁ (CC 20-24), B₂ (CC 42-48), B₃ (CC 69-75) e B₄ (CC 104-140) na molécula de amilopectina, em que as cadeias do tipo A e B₁ formam um agrupamento único, enquanto as cadeias B₂, B₃ e B₄ formam uma extensão do agrupamento, observando-se diferenças na razão de cadeias A e B dependes da origem botânica (59). Esta molécula

tem uma menor capacidade de complexação com o iodo, comparativamente à amilose, sendo lida a $\lambda_{\text{máx}} = 550\text{nm}$ (57).

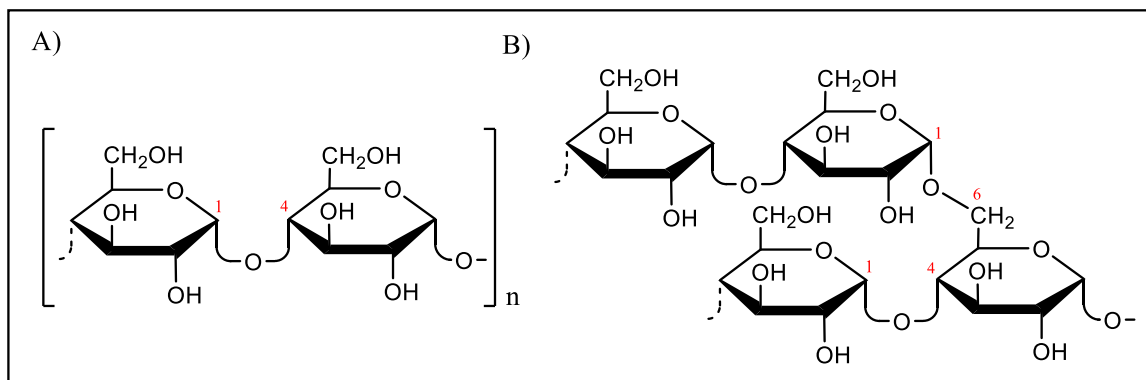


Fig. 5 - Diagrama das ligações na molécula de A) amilose (α -(1,4)) e B) amilopectina (α -(1,4) e α -(1,6)).

Modelo dos grânulos de amido:

Os grânulos de amido (GAM) encontram-se densamente empacotados, podendo ocorrer sob várias formas e tamanhos. No arroz, estes apresentam-se sob a forma de grânulos poliédricos (2 – 7 μm) sendo produzidos vários num só amiloplasto. Os GAM apresentam anéis de crescimento desenvolvidos a partir do seu centro contendo zonas semi-cristalinas alternadas com amorfas. Estes anéis são constituídos por diversas lamelas amorfas e cristalinas, as quais, independentemente da origem botânica, aparentam ter uma distância de repetição de ≈ 9 nm. As lamelas aparentam ter uma estrutura helicoidal constituída pelos vários aglomerados de hélices duplas das moléculas de amilopectina, em que as lamelas amorfas contêm os pontos de ramificação das cadeias laterais e provavelmente alguma amilose, enquanto as lamelas cristalinas são constituídas pelas várias duplas hélices ramificadas das moléculas de amilopectina. As suas cadeias laterais ramificadas entrelaçam-se, formando as referidas duplas hélices, as quais são então empacotadas em cristalitos lamelares, sendo aceite que estes domínios dos GAM possam ser compostos de cadeias A e as suas partes periféricas de cadeias B (54,60).

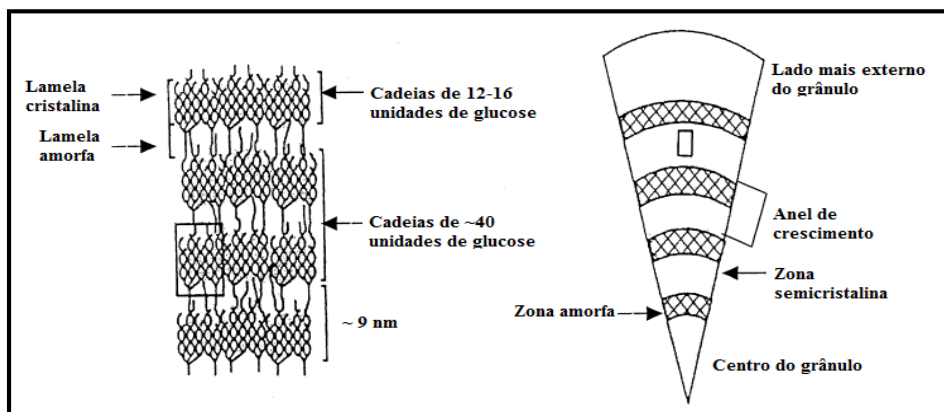


Fig. 6 - Esquema das regiões cristalinas e amorfas do grânulo de amido e a sua relação com os agrupamentos de amilopectina (adaptado de (50)).

Estudos conjuntos utilizando várias técnicas, como raio-X, microscopia de força atômica e modelação molecular extensiva, concluem a existência de dois tipos de cristais granulares de amido, tipo A e tipo B. Os cristais de amido tipo A apresentam-se constituídos por 12 unidades de glicose e 4 de água por célula unitária, a qual, por repetição, forma uma estrutura de dupla hélice canhota. Não se encontram pontes de hidrogénio intra-cadeia, verificando-se a existência de pontes de hidrogénio entre O-6 e O-2 inter-cadeias. A estrutura de dupla hélice é bastante compacta, não permitindo a presença de moléculas de água no seu centro. Os cristais de amido tipo B apresentam uma organização hexagonal de duplas hélices, diferindo das cadeias de tipo A por serem mais descompactados e por permitirem uma maior presença de moléculas de água na sua constituição (entre 36 a 42 por célula unitária) devido à formação de um canal no interior do arranjo hexagonal das duplas hélices. O alomorfo B é geralmente formado em ambientes de temperatura amena e na presença de humidade, enquanto o alomorfo A se forma geralmente em ambientes mais quentes e secos. Podem ocorrer transições entre os dois tipos de cristais aquando fornecidos os teores de humidade e temperatura suficientes para a ocorrência destas. Os cristais de tipo B podem ser encontrados no amido retrogradado, independentemente da origem botânica (60,61).

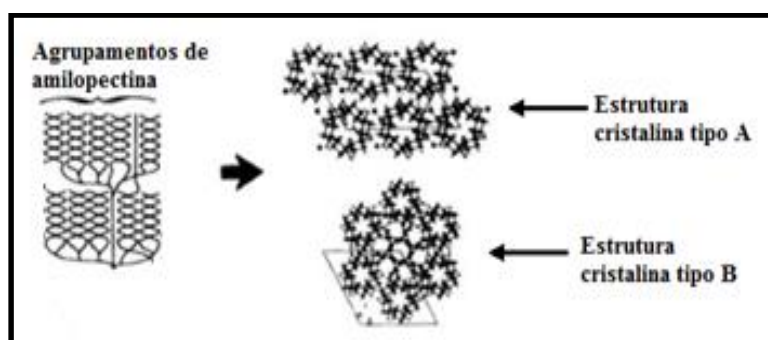


Fig. 7 - Estruturas cristalinas dos grânulos de amido (adaptado de (61)).

A forma cristalina é considerada como um importante fator contributivo para a determinação das propriedades gerais do grânulo, verificando-se geralmente que a forma cristalina tipo A confere um aumento de temperatura de gelatinização com o aumento da cristalinidade do grânulo. O reverso é geralmente verdadeiro para amidos de forma cristalina tipo B (61).

Amido durante a cozedura:

A cozedura do arroz é feita em água fervente. Antes do aquecimento desta, os GAM são relativamente insolúveis, conseguindo apenas absorver uma quantidade de água limitada devido à sua estrutura compacta. Quando o meio é aquecido, a energia térmica tende a quebrar as pontes de hidrogénio entre os polímeros do grânulo, sendo as regiões amorfas as primeiras a sofrer estas quebras, ocorrendo posteriormente nas áreas cristalinas devido à necessidade do fornecimento de uma maior quantidade de energia. Desta forma, a taxa de água absorvida pelos GAM aumenta, levando ao inchamento destes e à sua possível fragmentação e solubilização, sendo o grau destas ocorrências determinado pela severidade do aquecimento ou pela presença de fissuras. A razão entre grânulos inchados, fragmentados e polímeros solubilizados determina a textura, a aparência e a estabilidade da pasta de amido e, conseqüentemente, do arroz. A rutura da organização molecular no interior do grânulo de amido é designada por gelatinização, manifestando-se pela ocorrência de modificações nas propriedades de inchamento dos grânulos, de fusão dos cristalitos lamelares nativos e de solubilização do amido. O empastamento é definido como sendo o processo decorrente após a gelatinização, envolvendo o inchamento do grão, a exsudação dos componentes moleculares do grânulo e, eventualmente, a total rutura dos grânulos (62).

Durante o inchamento dos grânulos, a amilose pode libertar-se do grânulo e reassociar-se com a solução circundante, fazendo com que a pasta de amido se torne opaca e nebulada. Esta também pode iniciar o processo de gelificação, conhecido como retrogradação, o qual origina a forma semissólida do amido. Neste processo, as moléculas presentes no amido tendem a reassociar-se numa estrutura ordenada ao longo do tempo. Na sua fase inicial, duas ou mais moléculas do amido podem formar um ponto de junção a partir do qual pode ser originada uma região mais extensa de moléculas ordenadas, ocorrendo a sinérese das moléculas de água. Posteriormente, estas regiões podem dar origem a zonas cristalinas através da reorganização das moléculas do amido provocada pela formação de novas pontes de hidrogénio à medida que ocorre o arrefecimento do meio. Estas alterações podem afetar a aparência e a textura dos grãos (62).

1.5.1.2 – Proteínas

As proteínas são o segundo constituinte mais abundante no arroz, sendo também um dos parâmetros mais importantes na análise dos grãos. Numa análise de 2869 variedades de arroz,

realizada pela IRRI, demonstrou-se que o conteúdo proteico pode variar entre 4,5 e 15,9% do peso seco dos grãos das variedades de *O. sativa*. Uma outra análise de 200 variedades demonstrou resultados similares (5,55-14,58 g/100g de matéria seca) com uma média de 8,55 g/100g (63). Num estudo entre variedades índicas (n=25) e japônicas (n=177), Koutroubas et al. verificaram um conteúdo proteico médio maior para as primeiras (7,68% vs. 6,96% de 1 g de farinha contendo 14% de humidade), o que aparentemente leva a uma maior riqueza em proteínas nas variedades índicas (5). No entanto, também existem outros estudos que indicam uma maior média de conteúdo proteico em arroz integral do tipo Japônica comparativamente a arrozes do tipo Índica. É também de ter em conta que existem diversos fatores que poderão causar alterações neste conteúdo, independentemente da variedade em questão, tal como discutido nas secções anteriores (64).

As proteínas do arroz integral e branqueado são divididas maioritariamente em albumina (hidrossolúvel), globulina (solúvel em soluções salinas), prolamina (solúvel em álcoois) e glutelina (solúvel em soluções alcalinas). No arroz integral, a relação entre estas encontra-se entre os intervalos de 3,0-18,7: 0-17: 1,6-20,6: 55,0-88,1 (albumina: globulina: prolamina: glutelina), enquanto no arroz branqueado encontra-se entre 0,9-9,9: 1,4-19,9: 0,4-10,3: 61,8-91, verificando-se a glutelina como a principal proteína no arroz. No entanto, estas relações variam consideravelmente com a variedade de arroz e com os métodos de extração utilizados (21,65).

A proteína encontra-se presente em todas as frações do grão, verificando-se uma diminuição do seu teor a partir da superfície deste até ao seu interior (66). A camada de aleurona e embrião, em conjunto, apresentam cerca de 20% a mais de conteúdo proteico do que o endosperma. No entanto, a maior parte do conteúdo total proteico encontra-se neste último. A sêmea do arroz, por sua vez, contém cerca de 12 a 15% na sua constituição. Desta forma, quando branqueados, os grãos de arroz perdem conteúdo proteico devido à perda de camada de aleurona e das frações da sêmea e embrião (21,67). No interior do endosperma, as proteínas encontram-se sob a forma de corpos proteicos de armazenamento, podendo estes apresentar uma forma esférica grande ou pequena (20-25%), ou uma forma cristalina (60-65%), diferindo as formas na sua composição. A proteína mais abundante nos maiores corpos proteicos esféricos é a prolamina, enquanto nos cristalinos é a glutelina (65,68).

1.5.1.3 – Lípidos

O conteúdo lipídico no arroz é menor do que a quantidade de proteína e de carboidratos, podendo variar entre 2,0-4,0% no grão integral, sendo bastante menor em grãos branqueados (41,69,70). No entanto, os lípidos também têm um papel importante na qualidade do arroz, na medida em que influenciam as características organolépticas e funcionais dos grãos (21).

O conteúdo lipídico encontra-se presente nas camadas da sêmea de arroz, no embrião e no endosperma. No entanto, a maior parte do conteúdo lipídico encontra-se na fração da sêmea,

apresentando-se sob a forma de corpos lipídicos ou esferossomas de diâmetro variável nas camadas de aleurona e farelo (65,71). Com o processamento do grão, a remoção das camadas de farelo e aleurona podem representar perdas de cerca de 20%, em peso seco, no conteúdo lipídico total, observando-se a retenção de aproximadamente 1,5-1,7% no endosperma do arroz branqueado (65). No entanto, pode ocorrer adesão de porções de farelo, aleurona e embrião à fração do endosperma, levando assim a variações no conteúdo lipídico neste tipo de arroz (70).

No endosperma, a maioria dos lípidos pode encontrar-se associada a corpos proteicos, principalmente ao núcleo destes, podendo também ser encontrados ligados aos GAM sob diversas formas. Os lípidos presentes no núcleo de corpos proteicos são principalmente ácido linoleico, oleico e palmítico (65). A classificação dos lípidos pode ser dividida maioritariamente em amiláceos ou não-amiláceos, conforme estejam ou não ligados à amilose, sendo que os últimos são os mais abundantes nos grãos de arroz, embora os primeiros tenham um papel importante nas propriedades funcionais do amido e, conseqüentemente, do grão (21,65,72). Os lípidos amiláceos são principalmente monoácidos complexados com amilose, sendo maioritária a presença de ácido palmítico e linoleico, juntamente com ácido oleico em menor quantidade.

Nos grânulos de amido de grãos s, o conteúdo em lípidos amiláceos encontra-se em menor quantidade, encontrando-se em maiores quantidades nos grânulos de amido de arroz com níveis de amilose intermédios. Nos arroz com alto conteúdo em amilose, o conteúdo em lípidos amiláceos é aparentemente um pouco menor que nos intermédios (65). Assim, as variedades normais apresentam geralmente maior conteúdo em lípidos amiláceos e menor conteúdo em lípidos não-amiláceos comparativamente a variedades glutinosas, apesar do conteúdo total lipídico aparentar-se semelhante entre estas na forma branqueada. No entanto, apesar da relação entre o CA e o conteúdo em lípidos amiláceos ser bem representada em algumas variedades, noutras isso pode não se verificar. Os lípidos amiláceos contêm predominantemente lisofosfolípidos e ácidos gordos livres na sua composição. Os lípidos não-amiláceos contêm principalmente lípidos neutros e menor conteúdo em fosfolípidos e glicolípidos (65,72).

Gu et al. referenciam um estudo de Larssen et al. (1980), onde foi demonstrado que a formação de lípidos amiláceos previne o empastamento do amido, influenciando as características de cozedura do arroz (73). No seu estudo, Gu et al. demonstram de forma evidente que o conteúdo bruto lipídico se encontra significativamente e negativamente correlacionado com a viscosidade dos grãos, verificando-se que um maior conteúdo lipídico leva a uma menor perda de viscosidade (“breakdown”) durante a cozedura (73). Verifica-se que os lípidos amiláceos encontram-se negativamente correlacionados com a retoma de viscosidade por parte dos grãos (“setback”) e com a consistência final da viscosidade, influenciando conseqüentemente a textura final dos grãos quando

cozidos. No seu estudo, verifica-se também que os lípidos amiláceos têm uma maior influência nesta propriedade comparativamente aos lípidos não-amiláceos (73).

Demonstra-se então que a presença de complexos lipídicos no amido leva conseqüentemente a alterações nas propriedades de cozedura dos grãos de arroz, embora estas alterações sejam também dependentes de outros fatores como referido anteriormente nesta literatura.

1.5.1.4 – Compostos voláteis

Existe uma grande variedade de compostos voláteis no grão de arroz, os quais afetam o seu odor e sabor. Dois exemplos de variedades de arroz reconhecidas como aromáticas são o “Basmati” e o “Jasmin”. Os seus grãos são reconhecidos por apresentarem um aroma agradável a pipoca aquando cozidos, sendo este aroma relacionado principalmente com a presença de 2-acetil-1-pirrolina, composto largamente investigado e correlacionado com as propriedades sensoriais do arroz (65,74,75). Além deste composto, uma grande quantidade de compostos voláteis podem ser encontrados, tanto para as variedades aromáticas como não aromáticas, mas nenhum deles se encontra diretamente relacionado com os parâmetros qualitativos do arroz. No entanto, a oxidação lipídica pode levar à presença de compostos característicos de depreciação na qualidade do aroma, e conseqüentemente do arroz. Em geral, quanto mais produtos de degradação lipídica se encontram nos grãos, maior o odor rançoso depreciativo. Os compostos mais representativos em termos desta relação são geralmente aldeídos e cetonas, encontrando-se já relacionados o hexanal, 2-pentilfurano, 2-nonenal e octanal, sendo o hexanal mais aceite para a determinação da presença de mau odor, apesar de não se encontrar ainda nenhum estudo sobre a relação entre a sua concentração e a intensidade do odor (65,74,75).

1.5.2 – Parâmetros de avaliação da qualidade de cozedura e consumo

Como referido, para que os grãos de arroz obedeçam às necessidades da indústria de transformação é necessário que os grãos apresentem bons rendimentos industriais e uma boa qualidade de cozedura e consumo. Esta última qualidade é influenciada principalmente pelas propriedades do amido, sendo também influenciada pela presença de proteína e lípidos associados que, em conjunto, influenciam características como o comportamento de gelatinização, consistência de gel, viscosidade, e textura dos grãos (50). Desta forma, os parâmetros comumente estudados na análise da qualidade de cozedura e consumo são o CA, o conteúdo proteico, o conteúdo lipídico, a temperatura de gelatinização, a consistência do gel, as características de viscosidade e a textura do grão, sendo também estudados outros parâmetros como o tempo de cozedura, grau de alongamento, taxa de absorção de água e conteúdo de aromáticos. Estes vários parâmetros encontram-se geralmente inter-relacionados entre si (6,76–79).

1.5.2.1 - Conteúdo em amilose

O CA é geralmente determinado utilizando técnicas colorimétricas com iodo. A técnica de NIR tem vindo a ser uma técnica largamente estudada para aplicação com esta finalidade, no entanto sendo geralmente utilizada como uma técnica preditiva de quantidade e não uma técnica de medição (80). Com base na colorimetria do complexo amilose-iodo, o arroz branqueado pode ser classificado como sendo ceroso ou glutinoso (0-2%), de amilose muito reduzida (2-12%), de amilose reduzida (12-20%), de amilose intermédia (20-25%) e de amilose elevada (> 25%). No entanto, estudos colaborativos demonstraram que o conteúdo real em amilose máximo geralmente não ultrapassa os 20%, e que a percentagem em excesso é devida a cadeias lineares longas presentes na amilopectina, as quais podem complexar também com o iodo (81,82). À medida que o comprimento da cadeia (CC) de amilose diminui verifica-se a diminuição da capacidade para se complexar com o iodo, diminuindo também o $\lambda_{\text{máx}}$ de deteção (620 nm) (57). Para que se desenvolva a cor azul com a união das moléculas de iodo, as cadeias lineares de amilose e amilopectina deverão ter uma cadeia com um comprimento mínimo de 40 resíduos de glucose (83). Desta forma, os valores de amilose adquiridos através de técnicas colorimétricas são geralmente designados como conteúdo de amilose aparente.

Em termos de variedades de arroz, as variedades da subespécie japónica aparentam-se geralmente com um baixo CA, enquanto as da subespécie índica aparentam ser de alto CA (58,83). No entanto, é de ter em conta que o CA de uma variedade pode sofrer variações (até cerca de 6%) no seu valor, podendo essa variação ser devida a alterações na temperatura média ambiental durante o desenvolvimento do grão (quanto maior a temperatura média, menor o CA), dependendo da subespécie em questão (japónica ou índica) e dependendo do conteúdo inerente de amilose das variedades (64). As variações no CA podem também sofrer influência da prática de fertilização, verificando-se um decréscimo do CA quando aplicada uma fertilização nitrogenada durante o desenvolvimento do grão (muito provavelmente pelo aumento do conteúdo proteico como principal consequência da fertilização), e do grau de branqueamento, verificando-se um aumento do CA quando aumentado o grau de branqueamento aplicado aos grãos (muito provavelmente devido à perda de outros componentes químicos do grão) (64).

Como já anteriormente referido, o CA é o fator com maior relevância na qualidade de cozedura e consumo do arroz, influenciando características do grão como a absorção de água, expansão volúmica. Grãos de arroz contendo maior CA, de uma forma geral, apresentam uma maior expansão quando cozidos, encontrando-se associada a uma maior absorção de água por parte dos grãos. De forma concordante, grãos com um menor CA apresentam uma menor capacidade de expansão associada a uma menor capacidade de absorção de água (29,79,83-85). Os parâmetros texturais e de coesividade encontram-se também relacionadas diretamente com o conteúdo em amilose, independentemente de a cozedura ser realizada com a mesma razão de arroz/água (84).

Grãos com maior CA apresentam-se geralmente mais secos, com uma consistência mais rígida e textura macia, ficando o arroz mais solto após a cozedura. Grãos de menor CA apresentam-se, por sua vez, mais húmidos e viscosos quando cozidos, com uma consistência mais tenra e uma textura pegajosa (30,79,83–85).

1.5.2.2 – Tempo e Temperatura de gelatinização

O tempo necessário para a cozedura do arroz é um parâmetro importante para o consumidor de arroz. Este pode ser previsto através da determinação da temperatura de gelatinização. A temperatura de gelatinização, propriedade física do amido, é a gama de temperatura a partir da qual os grânulos de amido começam a inchar de forma irreversível em água fervente. As temperaturas de gelatinização geralmente variam entre 55 e 79°C, sendo influenciadas pelas condições ambientais verificadas durante o desenvolvimento do grão (85). A temperatura de gelatinização das variedades de arroz pode ser baixa (55 a 69°C), intermédia (70 a 74°C) ou alta (75 a 79°C), demonstrando-se positivamente correlacionada com o tempo de cozedura (85).

A temperatura de gelatinização pode ser determinada através de técnicas como “Rapid Visco-Analyzer” (RVA) ou Valor de dispersão alcalina (alkali dispersion viscosity - ASV), sendo que esta última tem como base a extensão de dispersão do grão quando colocado numa solução de hidróxido de potássio durante 16 a 24 horas.

1.5.2.3 - Consistência do gel e viscosidade

A consistência de gel e a viscosidade medem a tendência do arroz cozido para ficar rígido quando arrefecido após a cozedura. Variedades com um gel mais suave têm um maior grau de suavidade quando cozidos. A consistência rígida do gel e a firmeza do arroz cozido encontram-se associados com o alto CA, como referido anteriormente. O arroz mais rígido tende também a ser menos viscoso.

A consistência de gel pode ser determinada pelo aquecimento de uma pequena quantidade de arroz numa solução alcalina diluída. No entanto, o uso do RVA é o método padrão mais adequado e utilizado, medindo uma série de características de viscosidade da pasta de arroz (pico de viscosidade, “breakdown”, “setback” e viscosidade final). Estas características descrevem o comportamento dos grãos durante a cozedura. Geralmente, o amido de arroz com um CA acima dos 22% apresentam um pico de viscosidade baixo, formando um gel firme quando arrefecido, verificado pelo alto “setback” de viscosidade. Em contraste, amidos de arroz com menor CA apresentam valores de pico elevados e baixas viscosidades de “setback”.

1.5.2.4 - Conteúdo proteico

O conteúdo proteico no arroz é variável, dependendo de vários fatores como o método de isolamento utilizado, o nível de fertilizantes azotados utilizados ao longo do desenvolvimento da planta, e mesmo da posição dos grãos nas panículas da planta de arroz (14,64,67,83,86,87). Este trata-se de um parâmetro importante devido à sua influência direta sob o tempo de cozedura, efeito na textura do arroz cozido, e impacto no valor nutricional.

Um alto conteúdo proteico causa geralmente um aumento no tempo de cozedura e leva a uma textura mais firme quando cozido, isto devido ao facto das proteínas conterem pontes dissulfureto intermoleculares, tornando-as difíceis de solubilizar (86,87). Um alto conteúdo no arroz integral encontra-se também negativamente correlacionado com a redução geral da palatabilidade, suavidade, sabor e viscosidade em grãos de algumas variedades de arroz (65).

Martin et al., através do tratamento de farinhas de arroz com proteases, demonstram no seu estudo que as proteínas são, de facto, um fator de influência nas propriedades de cozedura (88). Os resultados obtidos no seu estudo demonstram claramente que as proteínas influenciam a viscosidade dos grãos durante a cozedura através de interações com a água e com o amido, demonstrando também que as proteínas afetam a quantidade de água absorvida pelo grão durante a fase inicial de cozedura. A disponibilidade de água nesta fase determina a hidratação das proteínas e a concentração das fases dispersa e viscosa do amido, o qual vai, por sua vez, determinar a textura final dos grãos (88).

1.6 – ESPETROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

O aumento das exigências na melhoria da qualidade de produtos e da racionalização destes nas diversas indústrias, incluindo da área alimentar, levou à substituição gradual das técnicas analíticas geralmente utilizadas (HPLC, GC, RMN, MS) e dos procedimentos não específicos de controlo (temperatura, pressão, pH, e peso de dosagem) por ferramentas analíticas mais específicas e compatíveis a nível ambiental. A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que proporciona várias vantagens na área da produção e controlo de qualidade de diversos produtos, as quais satisfazem as exigências das mais diversas indústrias, desde a indústria têxtil até indústrias como a farmacêutica, petroquímica, alimentar, entre outras. Esta trata-se de uma técnica analítica versátil e universal, podendo ser utilizada para análise qualitativa e quantitativa de uma grande variedade de amostras químicas e biológicas, apresentando também a vantagem de ser não invasiva, não destrutiva e de poder ser utilizada em amostras sob qualquer estado físico (89–91).

A espectroscopia de infravermelho é baseada na vibração dos átomos moleculares. A radiação de infravermelho penetra na amostra interagindo com as suas moléculas e causando alterações nos seus momentos dipolares, alterações essas que se encontram associadas com vibrações e rotações atómicas as quais, por sua vez, se relacionam com o número de graus de liberdade associados à

molécula, nomeadamente translacionais, rotacionais e vibracionais. No total, uma molécula poliatômica com N átomos tem um total de $3N$ graus de liberdade. Deste total, uma molécula linear contém 3 graus de liberdade translacional e 2 graus de liberdade rotacional. Já uma molécula não linear contém 3 graus de liberdade para cada um destes movimentos. Assim, uma molécula linear tem um total de $3N - 5$ graus de liberdade vibracional, enquanto uma molécula não linear tem um total de $3N - 6$ (Tabela 2) (91,92).

Tabela 2 - Graus de liberdade em moléculas poliatômicas (adaptado de 91).

Tipo de graus de liberdade	Molécula linear	Molécula não linear
Translacional	3	3
Rotacional	2	3
Vibracional	$3N - 5$	$3N - 6$
Total	$3N$	$3N$

Uma molécula só consegue absorver radiação infravermelha quando esta se encontra com a mesma frequência que um dos modos fundamentais de vibração da molécula. Isto significa que o movimento vibracional de uma parte pequena da molécula é aumentada enquanto o resto da molécula se mantém idêntica, sem sofrer qualquer efeito da radiação. As vibrações podem envolver movimentos de alongamento da ligação, ou de deformação angular desta. Algumas das ligações em moléculas simétricas podem alongar-se de forma simétrica (dentro de fase) ou de forma assimétrica (fora de fase) (Fig.8). No entanto, moléculas que contêm átomos terminais diferentes apresentam variações nas proporções de alongamento de cada grupo. As vibrações de deformação angular podem ser traduzidas em 4 modos de movimento atômico, nomeadamente o movimento de tesoura, de balanço, de abanão ou de torção. Estes movimentos de deformação angular podem também ocorrer dentro ou fora do plano inicial do átomo (91).

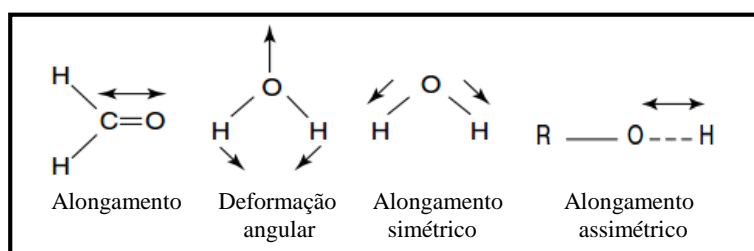


Fig. 8 - Vibrações de alongamento e deformação angular (adaptado de (91))

As técnicas de Raman, Infravermelho Médio (MIR) e Infravermelho Próximo (NIR) são 3 técnicas bastante conhecidas de espectroscopia de infravermelho, ou espectroscopia vibracional, obtendo os sinais espectrais de compostos químicos como consequência de vibrações moleculares.

No entanto, enquanto a espectroscopia de Raman é considerada uma técnica de dispersão, a espectroscopia de MIR e NIR são baseadas na absorção da radiação (90,91).

As frequências vibracionais são muito sensíveis à estrutura do composto em análise, sendo por isso úteis na elucidação de estruturas. A espectroscopia de Raman utiliza a radiação de infravermelho na gama de números de onda entre 4000 e 50 cm^{-1} . As técnicas de MIR e NIR, por sua vez, utilizam a radiação de infravermelho na gama de 4000 a 200 cm^{-1} e 12800 a 4000 cm^{-1} respectivamente (90). Apesar da técnica de NIR ser também uma técnica de radiação infravermelha, esta utiliza uma gama de números de onda não seletiva relativamente à estrutura dos compostos, pois a maioria das bandas de absorção de energia correspondentes às vibrações fundamentais ocorrem na região do espectro de MIR. De acordo com a distribuição de Boltzmann, a maioria das moléculas à temperatura ambiente encontram-se no nível fundamental de $n = 0$ e, conseqüentemente, as transições entre $n = 0$ e $n = 1$ dominam o espectro vibracional. Ao contrário do espectro de MIR, a região do espectro de NIR contém quase exclusivamente bandas de absorção correspondentes a “sobretons” e “vibrações combinantes”, as quais decrescem significativamente a especificidade da espectroscopia de NIR, especialmente para propósitos de interpretação (90).

1.6.1 – Infravermelho Próximo

A técnica de análise por NIR é mais rápida quando comparada com outras técnicas analíticas, não é destrutiva da amostra e, geralmente, não necessita de preparação prévia desta. Atualmente, estas características são determinantes na escolha desta técnica por diversos investigadores e indústrias para análise de diversos produtos agrícolas (ex: grãos de café, cereais, produtos de panificação, bebidas, óleos, produtos lácteos) (80,93,94). Os produtos agrícolas absorvem geralmente de forma seletiva a radiação de NIR, fornecendo assim informações acerca das ligações moleculares presentes no produto em análise (94).

A radiação de NIR, tal como referido, encontra-se na gama de 12800 a 4000 cm^{-1} , ou 780 a 2500 nm, a qual se baseia nas vibrações de sobretons e combinações dos átomos moleculares. As intensidades das bandas de absorção dos sobretons são dependentes da anarmonicidade, sendo conhecido que as vibrações de baixas constantes anarmônicas apresentam também baixos sobretons (90). As vibrações de alongamento de ligações X-H (X = C, O, N) têm constantes anarmônicas maiores e, por isso, dominam o espectro na região do NIR. Se as amostras contiverem ligações como C-H, N-H ou O-H, e se a concentração do analito exceder mais do que 0,1% da composição total da amostra, então é muito provável que forneça respostas aceitáveis. No entanto, devido à ocorrência de sobreposições de várias bandas de sobretons e combinações na região do NIR, a interpretação do espectro é difícil e de seletividade estrutural muito baixa (90,91).

Antigamente, os aparelhos de NIR eram equipados com filtros que selecionavam determinados comprimentos de onda de interesse. Atualmente, os aparelhos de NIR mais utilizados encontram-se equipados com interferômetros (maioritariamente interferômetro de Michelson) que se baseiam em operações matemáticas com Transformada de Fourier. Isto permite eliminar eficazmente o ruído na aquisição de espectros, permitindo assim uma melhor resolução e reprodutibilidade do sinal, levando à obtenção de espectros com uma qualidade superior (95). A espectroscopia de NIR pode ser utilizada com recurso a sondas de transmitância (ex: para amostras líquidas), de reflectância (ex: para amostras sólidas (tais como farinhas ou cremes)), ou de transflectância, a qual é uma combinação das duas condições anteriormente referidas (ex: para amostras líquidas viscosas ou com suspensões associadas) (91,96,97). Para um melhor entendimento, quando a radiação é dispersa a partir da amostra em direção ao detetor no lado oposto a esta, então diz-se que a radiação é detetada em transmissão. Quando a radiação é dispersa a partir da amostra em direção ao detetor no mesmo lado relativamente à amostra, então diz-se que a radiação é detetada em reflexão. Caso o ângulo de reflexão seja igual ao ângulo de incidência, então a reflexão diz-se ser “especular”. A radiação refletida em todos os outros ângulos diz-se “difusa”. A soma das radiações “especulares” e “difusas” refletidas é designada como sendo radiação “remetida” (96).

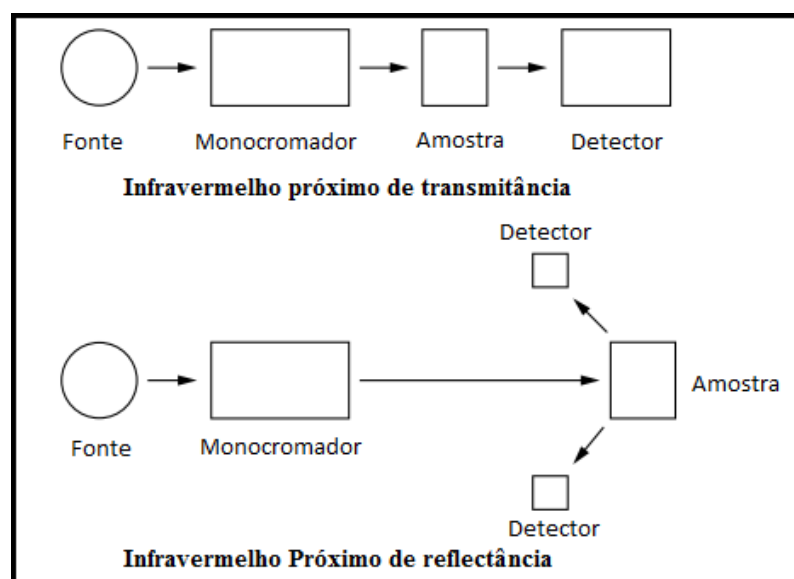


Fig. 9 - Configurações básicas da instrumentação de NIR (adaptado de (98)).

O uso de sondas de reflectância é atualmente o mais comum associado à análise de amostras agronómicas por NIR, sendo maioritariamente utilizada a reflectância difusa. A análise através de reflectância difusa significa que a irradiação é utilizada para examinar uma amostra, sendo posteriormente captada por um detetor que capta a radiação difusa, dando assim origem ao sinal do espectro (93,96). A aproximação mais comum da relação entre a concentração de um determinado

constituente da amostra e o sinal obtido por reflectância difusa da radiação é traduzida pela equação seguinte, onde \mathbf{R} é a intensidade refletida a partir da amostra, \mathbf{R}_0 é a intensidade refletida a partir de um material de referência, \mathbf{K} é uma constante e c é a concentração do constituinte da amostra em análise. Esta equação (a) tem por base a Lei de Beer-Lambert, a qual se encontra relacionada com a avaliação quantitativa dos espectros vibracionais, tanto de MIR como de NIR (90,94).

$$c \approx -K \log(R/R_0) \quad (a)$$

A espectroscopia de NIR é considerada como uma técnica de análise secundária, ou seja, para ser utilizada de forma adequada, o espectrómetro de NIR tem de ser previamente calibrado contra técnicas de referência. Ao ser pretendida a análise de um determinado tipo de amostra através da técnica de NIR, então é necessária a criação de um modelo de calibração com uma quantidade considerável de amostras, tanto por NIR como pelo método de referência adequado. Desta forma cria-se uma base de dados que se pode utilizar para criar a referida calibração do espectrómetro (90). Após calibração, a técnica de NIR pode então ser utilizada para a medição de parâmetros químicos ou qualitativos da amostra, podendo até medir vários parâmetros em simultâneo numa análise apenas. Devido à sua versatilidade, polivalência e fácil utilização, pode levar a uma grande poupança em termos económicos, evitando que sejam contratados laboratórios de referência com tanta frequência para a análise e controlo dos produtos industriais. Apenas é necessária uma análise de calibração periódica com recurso aos laboratórios externos, com objetivo de monitorizar a performance e o estado da calibração do espectrómetro de NIR (91,97).

Como geralmente não é necessária uma prévia preparação da amostra para análise, o limite de deteção do NIR é então dependente da amostra a analisar. Visto a calibração da técnica de NIR ser feita com base em técnicas de referência, então a precisão da análise depende maioritariamente da precisão da técnica de referência utilizada. Algumas características do espectro podem também influenciar a precisão da técnica. O espectro de NIR demonstra-se sensível ao tamanho de partículas da amostra, verificando-se uma resposta multiplicativa a alterações nas suas dimensões. O espectro obtido pode também demonstrar deslocações relativamente à linha de base causadas por diferenças na espessura do suporte da amostra ou por diferenças na colocação da amostra (91,93,94,97).

1.6.2 – Conceitos básicos de estatística e calibração da espectroscopia de NIR

Tal como referido anteriormente, os espectros de NIR podem conter muita informação útil na análise da qualidade e dos componentes de uma amostra. No entanto, para que seja possível interpretar e utilizar essa informação de uma forma adequada, é necessária uma calibração prévia do espectrómetro, ou seja, a construção de modelos matemáticos que relacionem os espectros obtidos

com a informação química/qualitativa da amostra. Estes modelos são obtidos através da aplicação de técnicas de estatística multivariada.

A tarefa de calibração pode ser considerada simples quando se lida com um ou dois componentes matriciais. No entanto, esta torna-se complexa quando se lida com amostras de origem biológica, onde existe uma grande diversidade de componentes químicos que podem interferir no espectro, causando diversas sobreposições de bandas levando, conseqüentemente, a uma grande dificuldade em identificar as bandas correspondentes aos componentes de interesse. Em amostras deste tipo, o limite de detecção pode ser bastante elevado, mesmo para os componentes maioritariamente presentes (99).

Os cálculos utilizados na interpretação dos dados óticos para amostras absorventes podem ser explicados com base na Lei de Beer (b) (99):

$$A = M \cdot c \cdot d \Leftrightarrow c = \frac{A}{M \cdot d} \quad (b)$$

onde **A** = Absorvância;
M = Absortividade molar;
c = Concentração molar do absorvente;
d = Distância que a radiação percorre pela amostra.

Assim, a equação comumente utilizada para calibrações pode ser descrita como:

$$Y = B_0 + B_i (-\log R_i)_N + E \quad (b.1)$$

onde **Y** = percentagem da concentração do absorvente;
B₀ = interceção da regressão (ordenada na origem);
B_i = coeficiente de regressão (declive);
i = índice do comprimento de onda utilizado e a sua reflectância correspondente (**R_i**);
N = número total de comprimentos de onda utilizados na regressão;
E = erro associado.

Esta equação (b.1) trata-se de uma forma da lei de Beer, a qual pode ser reescrita como:

$$\text{Concentração} = \frac{\text{Alteração na concentração}}{\text{Alteração na absorvância}} \times \text{Absorvância} + \text{Erro} \quad (b.1.1)$$

Desta forma, ao serem observadas grandes alterações na concentração para o conjunto de calibração juntamente com uma grande alteração relativa na absorvância, os coeficientes de regressão tendem a manter-se pequenos, indicando uma alta sensibilidade e razão sinal/ruído. Em contraste,

quando observada uma grande alteração de concentração juntamente com uma pequena alteração na absorvância, os coeficientes de regressão tendem a ser maiores, indicando uma baixa sensibilidade e baixa razão sinal/ruído. Este modelo é aplicável a qualquer regressão univariada (apenas um comprimento de onda) ou multivariada (vários comprimentos de onda) realizada (99). É de ter em conta, no entanto, que a lei de Beer é apenas utilizada para ilustrar as propriedades da espectroscopia de NIR devido à falta de um modelo ideal aplicável à teoria da reflectância, pois não é possível descrever todas as interações da radiação para todas as superfícies amostrais e para todas as condições variáveis.

Ao proceder a uma calibração, é necessário ter vários aspetos em conta. Primeiramente, é necessário selecionar um conjunto de amostras para a calibração. Este conjunto deverá incluir amostras que apresentem uma gama completa de concentrações (ou da propriedade de interesse) do analito de interesse, distribuídas o mais uniformemente possível. Esta escolha é importante visto que, ao ser escolhido um conjunto de amostras mal distribuídas, a equação de calibração irá ser demasiado influenciada pelo grande número de amostras com concentrações semelhantes, causando uma má adaptação desta para uma posterior análise de amostras que se apresentem com concentrações fora do grupo maioritário. Provoca-se assim um grande erro na determinação da concentração do analito de interesse a partir desta. Ao invés, uma distribuição uniforme das amostras permite que o modelo minimize os “resíduos” nos extremos e na zona central com um peso relativamente semelhante.

Outra consideração importante é a escolha de amostras tendo em conta a composição química destas. Por exemplo, em amostras sólidas, a presença de humidade é um fator de influência na aquisição dos espectros, causando deslocações na posição (número/comprimento de onda) e na amplitude destes. Caso o modelo matemático seja desenvolvido com recurso a padrões que incluam uma vasta gama do componente de interesse mas uma reduzida gama de humidade, o modelo de calibração apenas será útil para amostras contendo uma gama de humidade muito reduzida, tal como a representada pelos padrões. O conjunto de amostras para calibração não só deve cobrir uniformemente a gama de constituintes como também deve ser composto de um conjunto uniformemente distribuído de tipos de amostra (99). A variância do conjunto de amostras utilizadas para produzir as equações de calibração da espectroscopia de NIR determina tanto a robustez como a precisão para uma aplicação particular. Um conjunto padrão de calibração que inclua uma larga variação de tipos de amostra e uma gama larga de constituintes vai permitir um modelo de calibração onde uma larga gama de materiais poderão ser analisados, mas com uma resultante perda na precisão das determinações (99).

Amostras complexas na sua natureza devem ser analisadas utilizando metodologias químicas de referência, aceites e autorizadas, previamente à calibração. Várias fontes de erro são introduzidas nos dados de calibração, produzidas pelo método analítico primário utilizado visto que, para cada

método analítico primário, encontram-se associados erros inerentes às medições efetuadas. Estes erros devem ser considerados quando no desenvolvimento do modelo de calibração. Os erros aleatórios contidos nos dados químicos devem ser reduzidos ao mínimo possível, por forma a obter uma melhor calibração. Não se conseguem remover matematicamente estes erros, no entanto podem ser reduzidos através do uso da composição média determinada pelas várias réplicas medidas para cada amostra (99).

Após a recolha dos dados químicos e dos dados óticos de cada amostra, estes devem ser tratados com recurso a métodos estatísticos, para obtenção das equações de calibração pretendidas. As equações de calibração construídas através de técnicas multivariadas são bastante úteis para compensar erros ou variações comuns em valores químicos imperfeitos e/ou em medições instrumentais ruidosas. Existem diversas técnicas de análise multivariada adequadas para a análise da relação entre os dados químicos e óticos obtidos, podendo-se encontrar técnicas como o MLR (“Regressão multivariada), o PCR (“Regressão em Componentes Principais”) ou o PLS (“Regressão em Mínimos Quadrados Parciais”), entre outras. Cada uma destas técnicas pode ser utilizada, no entanto sendo necessário o cuidado de escolher a técnica que mais se adequa às respostas pretendidas na análise (99).

Análise em Componentes Principais:

A análise em componentes principais (“Principal Component Analysis” - PCA) é uma “técnica de análise estatística multivariada, a qual aplica um procedimento matemático para resolver conjuntos de dados em componentes ortogonais cujas combinações lineares aproximam os dados originais a um grau pretendido de precisão. À medida que os componentes sucessivos são calculados, cada componente irá representar a quantidade máxima possível de variância residual no conjunto de dados” (revisto em (100)). A PCA é então entendida como um método de análise exploratória de dados, o qual permite extrair as principais fontes de variabilidade de um conjunto de dados, fornecendo um conjunto mais reduzido de variáveis não correlacionadas linearmente entre si, designadas como componentes principais.

A transformação realizada por este método encontra-se definida de forma que o primeiro componente originado represente a maior variância possível, e que cada componente sucessivo representará a maior variância possível sob a condição de que será ortogonal ao componente precedente (101). Explicando de uma forma simples, uma matriz \mathbf{X} , contendo o número de amostras n e um número de variáveis m , é decomposta em duas matrizes de coordenadas fatoriais (“scores”) e contribuições fatoriais (“loadings”) (\mathbf{T}_a e \mathbf{P}_a respetivamente), e uma matriz \mathbf{E}_a que representa a matriz de erros residuais (c).

$$\mathbf{X}_{(n,m)} = \mathbf{T}_a \cdot \mathbf{P}'_a + \mathbf{E}_a \quad (c)$$

O índice a indica o número de componentes principais calculados no modelo, e $'$ indica a matriz transposta. Assim, para um modelo de duas componentes, a equação pode ser escrita da seguinte forma (100,102):

$$\mathbf{X}_{(n,m)} = \mathbf{T}_a \cdot \mathbf{P}'_a + \mathbf{E}_a = t_1 \cdot p'_1 + t_2 \cdot p'_2 + \mathbf{E}_a \quad (c.1)$$

Para uma análise visual, as coordenadas fatoriais dos componentes principais são então representados graficamente. As contribuições fatoriais podem também ser representadas graficamente de forma a visualizar, no caso espectral, quais as gamas de comprimentos de onda que contribuem para uma maior variância entre as amostras, permitindo uma melhor seleção das zonas mais relevantes.

Regressão em Mínimos Quadrados Parciais:

A regressão em Mínimos Quadrados Parciais (“Partial Least Squares” - PLS) é comumente o método mais utilizado para a calibração multivariada, onde os problemas analíticos de sistemas multivariados são resolvidos através de uma sequência de regressões simples de mínimos quadrados.

O propósito da calibração multivariada é a previsão de uma concentração (ou parâmetro de interesse) y_i ($i = 1, 2, \dots, I$) a partir de um conjunto de densidades óticas x_{ik} em canais de comprimento de onda k ($k = 1, 2, \dots, K$) através de uma equação preditiva linear (d) (103).

$$\hat{y}_i = b_0 + \sum_{k=1}^K x_{ik} \cdot b_k \quad (d)$$

Com base nos dados $\mathbf{y} = (y_i, i = 1, 2, \dots, I)^T$ e $\mathbf{X} = (x_{ik}, i = 1, 2, \dots, I; k = 1, 2, \dots, K)$ a partir de um conjunto de amostras de calibração I , os parâmetros na equação preditiva são estimados estatisticamente. Uma vez obtidos, esta equação preditiva pode ser utilizada para converter dados X em valores estimados y para amostras desconhecidas (103).

A Regressão em Mínimos Quadrados Parciais extrai um pequeno número de “fatores”, \mathbf{t}_a ($a = 1, 2, \dots, A$) os quais são combinações lineares das variáveis X . Estes fatores são então utilizados como regressores para \mathbf{y} . As variáveis X são elas próprias também modeladas por estes fatores de regressão. Assim, os “outliers” que apresentem um espectro \mathbf{x}_i anormal, no conjunto de calibração ou em amostras desconhecidas, podem ser detetados.

A variável y é utilizada ativamente na determinação de como os fatores de regressão \mathbf{t}_a ($a = 1, 2, \dots, A$) são calculados a partir do espectro. Cada fator \mathbf{t}_a é definido de forma que descreva da

melhor forma possível a covariância entre \mathbf{X} e \mathbf{y} restantes após os fatores $a - 1$ tenham sido estimados e subtraídos (103).

1.7 - OBJETIVO

A indústria de transformação de arroz, apesar de possuir várias ferramentas para a análise de qualidade dos grãos, estas focam-se na sua maioria para a avaliação dos grãos a nível de rendimento e aparência, não existindo ferramentas adequadas para uma análise concreta das características qualitativas de consumo e cozedura dos grãos. Além disso, para a medição dos vários parâmetros de controlo qualitativo do arroz, é necessário recorrer a várias ferramentas/instrumentos de análise, o que leva a uma demora na análise de novas cargas de arroz, atrasando o processo de receção de cargas por parte da indústria.

Desta forma, pretende-se com este trabalho avaliar a potencialidade da Espectroscopia de Infravermelho Próximo como uma possível ferramenta de análise qualitativa do arroz, tentando responder às necessidades da indústria arroseira em adquirir um melhor conhecimento sobre os seus produtos e permitir, assim, que sejam capazes de responder melhor aos interesses dos seus consumidores alvo. Além disso, esta ferramenta poderá vir a possibilitar uma maior rapidez de análise dos parâmetros qualitativos e uma melhoria na produtividade e qualidade de produto da própria indústria em questão.

Os parâmetros qualitativos de relevo para a indústria de transformação arroseira são:

- Variedade;
- Tipo de grão;
- Tempo de cozedura;
- Taxa de absorção de água;
- Parâmetros de brancura do arroz (total, vítrea, Kett);
- Área gessada;
- % Humidade;
- Conteúdo em amilose;
- Conteúdo de amido total;

para os quais se pretende então estudar a potencialidade da espectroscopia de Infravermelho Próximo como ferramenta de análise.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado em parceria com a empresa “NOVARROZ”, a qual forneceu as amostras de arroz utilizadas nas diversas análises posteriormente descritas. Assim sendo, dever-se-á ter em conta que as condições de controlo durante todo o percurso das amostras, desde a sua produção até ao seu processamento, não são totalmente conhecidas, sendo o historial das amostras fornecidas desconhecido previamente à sua receção por parte da empresa.

A empresa forneceu 21 das suas variedades mais representativas em termos comerciais, as quais se encontram descritas na tabela seguinte. As características descritas foram fornecidas pela empresa, estando a sua maioria classificada de acordo com o “Catálogo comum de variedades de espécies agrícolas” lançado pela Comissão Europeia (4). As amostras de grão inteiro foram processadas e branqueadas segundo os parâmetros normalmente utilizados pela empresa para fins comerciais.

Tabela 3 - Lista de variedades fornecidas pela empresa e respetivas características comerciais.

Variedade	Subespécie	Tipo de grão	Característica
Albatrós	Índica	Agulha	Normal
Antares	Japónica	Carolino	Normal
Ariete	Japónica	Carolino	Normal
Basmati	Índica	Agulha	Aromático
Carnise	Japónica	Risotto	Normal
Dardo	Japónica	Médio	Normal
Euro	Japónica	Carolino	Normal
Galileo	Japónica	Risotto	Normal
Gládio	Índica	Agulha	Normal
Glutinoso	Índica	Agulha	Glutinoso
Guadamar	Japónica	Médio	Normal
Giano	Japónica	Agulha	Aromático
Olimar	Índica	Agulha	Normal
Puntal	Índica	Agulha	Normal
Ronaldo	Japónica	Carolino	Normal
Sprint	Índica	Agulha	Normal
Suriname	Índica	Agulha	Normal
Thai Camboja	Índica	Agulha	Aromático
Thai Hom-Mali	Índica	Agulha	Aromático
Thai Perla	Japónica	Redondo	Normal
Ulisses	Japónica	Risotto	Normal

Todas as amostras recebidas e utilizadas neste trabalho foram armazenadas em sacos hermeticamente selados, com remoção do excesso de ar do interior destes, procurando manter assim as suas características estáveis durante todo o período de análises.

2.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

De todas as amostras de grãos fornecidas, foram previamente selecionados grãos que não apresentassem defeitos aparentes na sua estrutura (*i.e.* grãos que não se apresentassem partidos, deformados, estriados ou com área gessada anormal). Foram preferencialmente selecionados grãos que não apresentassem gérmen, embora a seleção não tenha sido rigorosa uma vez que o processo de branqueamento, muitas vezes, não é capaz de remover totalmente a presença deste nos grãos.

Foram obtidas farinhas de todas as amostras alvo de análises, através de moagem com recurso a um moinho de laboratório (*Peter Instruments Laboratory Mill, 3303*) (Fig. 10) normalmente utilizado pela empresa, contendo este um crivo de 1 mm.



Fig. 10 - Moinho de laboratório utilizado na moagem dos grãos para obtenção das farinhas de arroz.

Entre a moagem de cada amostra, procedeu-se à limpeza do percurso interior do moinho, evitando a acumulação de farinhas e a possível contaminação cruzada das amostras com farinhas de outras variedades de arroz. Todas as farinhas obtidas foram colocadas e armazenadas em sacos herméticos, nas mesmas condições que os grãos inteiros.

2.2 - FRACIONAMENTO DAS FARINHAS DE ARROZ

Foram fracionadas porções de todas as amostras em farinha, recorrendo-se a 2 peneiros com dimensões de 500 e 250 μm . A peneiração foi realizada com auxílio de um peneirador, o qual foi mantido com agitação durante um período de 10 minutos, obtendo-se assim 3 frações de farinha de arroz (*i.e.* fração de farinha com granulometria $> 500 \mu\text{m}$, fração de farinha com granulometria entre

500 e 250 µm, e fração de farinha com granulometria < 250 µm). Todas as frações obtidas foram utilizadas para a aquisição dos espectros de NIR.

Para a análise do conteúdo de amilose aparente, as amostras de farinha com granulometria < 250 µm foram novamente peneiradas de forma a obter uma nova fração de farinha com uma granulometria < 150 µm, necessária para a análise do parâmetro referido.

2.3 - ANÁLISE DAS DIMENSÕES, GRAU DE BRANCURA TOTAL E VÍTREA, E ÁREA GESSADA DOS GRÃOS

A análise das dimensões, dos graus de brancura (vítrea e total), e da área gessada dos grãos inteiros foram realizadas com recurso a instrumentação comercial, nomeadamente “*AgroMay Statistic Analyzer S21*”, segundo as práticas da empresa. Este aparelho trata-se de um inspetor de grãos de cereais o qual, através do processamento de imagem e subsequente análise estatística, permite a quantificação dos parâmetros referidos.

O “Analyzer S21” consiste em dois elementos básicos, isto é, da estrutura física do analisador e do software associado ao PC. O programa apresenta os resultados de cada análise em % de peso. Para isso, o software calcula o peso de cada grão utilizando o comprimento e a largura medida neste em cada imagem.

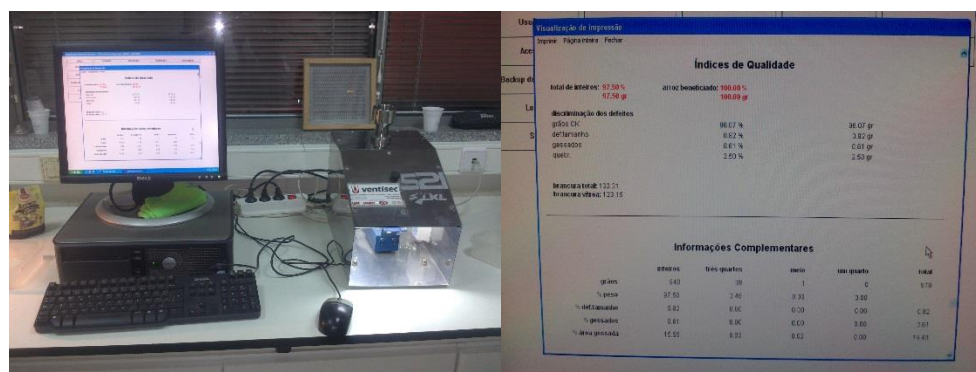


Fig. 11 - AgroMay Statistic Analyzer S21.

2.4 - ANÁLISE DO KETT

A análise da brancura por Kett foi realizada com recurso a instrumentação comercial, segundo as práticas da empresa. O instrumento utilizado foi o “*Kett Electric Laboratory, model C-300-3*”, aparelho desenvolvido no Japão. Foram realizadas 3 medições para cada variedade de arroz em análise, tendo sido posteriormente calculada a média dos valores.



Fig. 12 – Aparelho de Análise de brancura por Kett (*Kett Electric Laboratory, model C300-3*).

Este aparelho permite a medição instantânea da brancura dos grãos inteiros. Primeiramente, o instrumento é calibrado com recurso a uma “disquete” de referência, a qual identifica o Kett = 0. Posteriormente, uma segunda “disquete” contendo a amostra de grãos inteiros é inserida no local apropriado do aparelho, sendo assim lido o grau de brancura por Kett contra a referência previamente utilizada para calibração. A amostra é analisada com recurso a luz filtrada, sendo o valor de brancura calculado e fornecido numa gama de valores entre 0 e 100, sendo que quanto maior o valor de Kett, maior será a brancura do grão.

2.5 - ANÁLISE DO TEOR DE HUMIDADE

A análise do teor de humidade foi realizada segundo o método ISO 712:2001 (104), com algumas adaptações. O teor de humidade define-se como a perda de massa, expressa em percentagem, sofrida pela amostra analisada, sob as condições especificadas. Os ensaios foram realizados em duplicado para cada variedade de arroz.

Primeiramente foram pesadas $5\text{g} \pm 1\text{g}$ de farinha de arroz, com granulometria inferior a 1 mm. As amostras foram colocadas no interior de caixas de pesagem (previamente secadas e pesadas) tendo sido submetidas a um processo de secagem a $130 \pm 2^\circ\text{C}$ durante um período de 2h (a partir do momento em que a temperatura da estufa atingiu os $130 \pm 2^\circ\text{C}$). Após o período de secagem, as caixas contendo as amostras foram rapidamente fechadas e colocadas no interior de um exsiccador (contendo sílica como material adsorvente), tendo sido deixadas a arrefecer até atingirem a temperatura ambiente (± 40 minutos). Após o arrefecimento das amostras, estas foram pesadas juntamente com as caixas de pesagem, tendo sido feitas as medições dos pesos finais. O teor de humidade foi então determinada segundo a seguinte equação (e):

$$\% \text{ Humidade} = \frac{(p_i - p_f)}{p_i} \times 100 \quad (e)$$

Onde: p_i = peso inicial antes da secagem;
 p_f = peso final após secagem;

A estufa utilizada (*Venticell 55, MMM Group, Standard line*) contém um sistema de circulação de ar forçado, assegurando assim um perfil de temperatura homogênea em toda a área interna.

2.6 - ANÁLISE DO TEMPO DE GELATINIZAÇÃO/COZEDURA

A análise do tempo de cozedura foi realizada segundo o método ISO 14864:1998(E) (105), com algumas adaptações.

Primeiramente, selecionaram-se aleatoriamente grãos inteiros, tendo sido estes divididos em conjuntos de 50 grãos e colocados no interior de bolas para infusão de chá (Fig. 13 A), num total de 20 conjuntos. Seguidamente, as bolas de infusão foram colocadas em excesso de água fervente, a uma temperatura de $98 \pm 1^\circ\text{C}$, por forma a proceder à cozedura dos grãos (Fig. 13 B), iniciando-se em simultâneo a contagem do tempo. Deixou-se cozer os grãos durante um período mínimo de 8 minutos (tendo sido este período adaptado conforme a variedade em análise) a partir dos quais se retirou uma bola de infusão por cada minuto subsequente. Por cada conjunto de grãos cozidos retirado, foram selecionados 15 grãos de forma aleatória, os quais foram espalmados entre duas placas de vidro, verificando-se a presença/ausência de núcleos no grão (Fig. 14). As amostras foram retiradas de minuto a minuto, repetindo o procedimento, até que mais de 90% dos 15 grãos selecionados não apresentassem núcleo por três vezes consecutivas, sendo assim considerados como totalmente gelatinizados/cozidos (Fig. 14). A cada minuto e conjunto correspondente, o número de grãos que não apresentaram núcleo foi anotado.

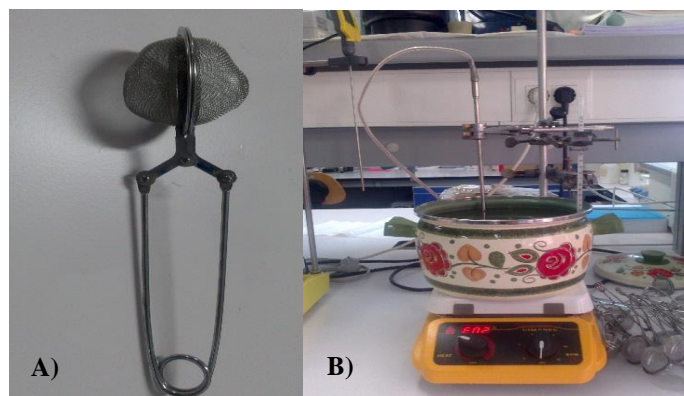


Fig. 13 – **A)** Bolas para infusão de chá utilizadas no estudo; **B)** Sistema utilizado para cozedura do arroz.

Foram realizados um total de 3 ensaios (réplicas do método) para todas variedades amostrais, tendo sido realizado um ensaio prévio para cada uma. Este ensaio prévio teve como objetivo determinar o tempo ideal para o início da contagem de grãos, uma vez que as bolas de infusão de chá utilizadas eram limitadas a um total de 20 conjuntos de amostras de 50 grãos.

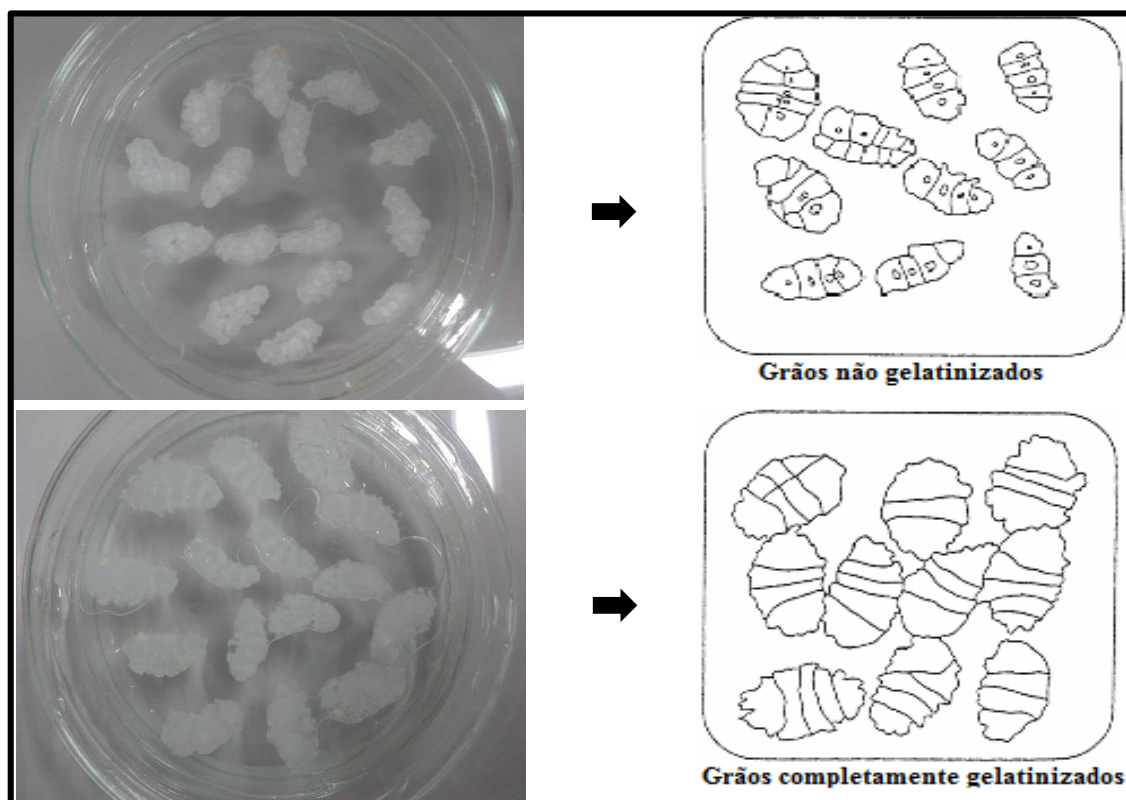


Fig. 14 - Aparência dos grãos não gelatinizados e dos grãos totalmente gelatinizados.

Após a realização dos três ensaios, a média do número de grãos gelatinizados foi calculada, em percentagem, para cada minuto de cozedura. A partir dos valores médios de grãos gelatinizados, foram feitas 2 equalizações, obtendo-se assim as médias equalizadas. Estas foram representadas em função do tempo de cozedura, na forma de gráficos de dispersão. A partir dos gráficos obtidos, foram calculados os valores de tempo de cozedura necessário para que 90% dos grãos de arroz ficassem totalmente gelatinizados ($t_{90\%}$). Este cálculo foi realizado através de interpolação polinomial, utilizando-se a adaptação de uma função de 2ª ordem, considerando os 3 (ou 4) pontos mais próximos do ponto pretendido. Quando necessário, os desvios-padrão ponderado para os valores de $t_{90\%}$ foram calculados a partir dos desvios-padrão dos dois pontos vizinhos mais próximos.

2.7 - ANÁLISE DA TAXA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

A análise de absorção de água foi feita segundo o método descrito em Thomas et al. (2013), com algumas adaptações (106).

Dos grãos inteiros selecionados, foram criados 5 grupos de 50 grãos. Foram determinados os pesos iniciais de cada conjunto de grãos ($\pm 0,0001\text{g}$), tendo sido posteriormente colocados em bolas de infusão de chá (Fig. 13 A). Os grãos foram então colocados em água fervente ($98 \pm 1^\circ\text{C}$) durante um período de 30 minutos. Após o período de cozedura, as bolas de infusão foram retiradas para um copo com água à temperatura ambiente, de forma a arrefecer os grãos, onde permaneceram durante 1 min. Após o arrefecimento, o excesso de água foi retirado, pressionando ligeiramente os grãos de cada conjunto entre duas folhas de papel absorvente. Por fim, foram determinados rapidamente os pesos finais de cada conjunto de grãos, calculando-se assim a percentagem de absorção de água com base em peso seco.

Foram realizados 2 ensaios para cada variedade, tendo sido posteriormente calculada a média de absorção dos dois ensaios e os respetivos desvios-padrão. A variedade “Glutinoso” não foi considerada neste teste, tendo em conta a restrição da quantidade de amostra disponível para a realização deste estudo.

2.8 – ANÁLISE DO CONTEÚDO DE AMILOSE APARENTE

O procedimento utilizado para determinação do conteúdo de amilose foi baseado no método ISO CD 6647-2 (107), com algumas alterações. Os dados utilizados neste trabalho foram fornecidos, tendo sido obtidos num trabalho realizado em paralelo, intitulado “Estudos de índice glicémico de variedades de arroz”, realizado por João Cappelle Teixeira (2013) (108).

2.9 – DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE AMIDO TOTAL

A determinação do amido total foi realizada segundo o método descrito por Goñi et al. (109), com algumas adaptações. Os dados utilizados neste trabalho foram, também eles, fornecidos, tendo sido obtidos no mesmo trabalho referido em 2.8 (108).

2.10 – OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE NIR

Os espectros de infravermelho foram obtidos por reflectância, com recurso ao espectrómetro de NIR (Perkin Elmer Spectrum 100N FT-NIR (Fig.15 A)), utilizando-se o software Spectrum v.6.2.0.

As condições de aquisição dos espectros encontram-se descritas na Tabela 4. Foram adquiridos 15 espectros para as diferentes granulometrias de farinha de cada variedade, à temperatura ambiente. As amostras de farinha eram colocadas no interior de uma célula de vidro, juntamente com o refletor (Fig. 15 B), para cada leitura efetuada, sendo a célula limpa entre cada troca de farinha (seja de réplica, granulometria ou variedade diferente). O “background” foi sempre realizado com o refletor sob a célula vazia, tendo sido adquirido entre cada conjunto de 2 espectros.

Tabela 4 - Parâmetros selecionados para aquisição de espectros de NIR.

Gama de números de onda	10000 a 4000 cm^{-1}	Resolução	8.00 cm^{-1}
Tipo de Scan	Sample	Intervalo de dados	Auto
Unidades	A (absorvância)	Apodização	Strong
NIRA	Upper	Correção de fase	Self
Nº de scans	32	Velocidade de scan	1.00 cm^{-1}

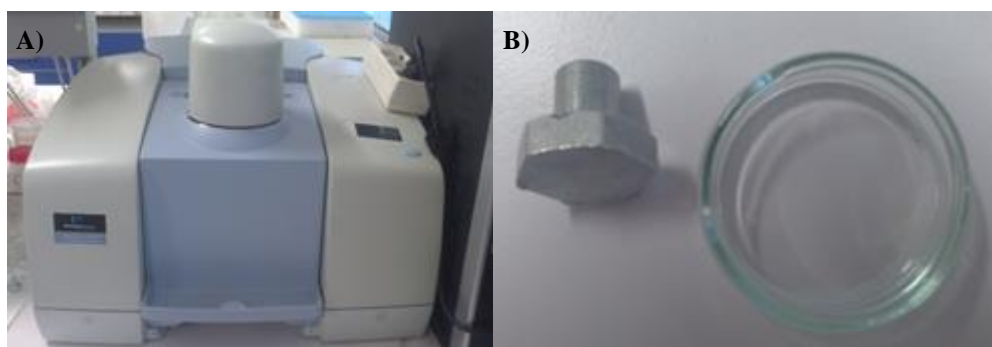


Fig. 15 – A) Espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 100N FT-NIR; B) Célula de vidro e refletor utilizados na aquisição de espectros de NIR.

2.11 – ANÁLISE MULTIVARIADA

Os valores médios obtidos a partir dos métodos de referência realizados foram analisados por PCA, com recurso ao software PRIMER 6, versão 6.1.6. Esta análise permite verificar a relevância de cada parâmetro físico-químico para a diferenciação das amostras analisadas. Os valores médios de referência foram previamente normalizados, tendo sido posteriormente realizada a PCA com um número máximo de 9 Componentes Principais.

Os espectros de NIR obtidos foram analisados por PCA, após a realização de um pré-tratamento dos espectros (*i.e.* centrar linhas \rightarrow padronizar linhas \rightarrow centrar colunas), tendo sido utilizado um número máximo de 10 componentes principais. Esta análise multivariada foi realizada com auxílio do software CATS97, desenvolvido em parceria pelo “Institut National Agronomique Paris-Grignon” e pela Universidade de Aveiro (110).

O cálculo dos modelos de calibração foi feito também com recurso ao software CATS97, através de análise multivariada por regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS1). Primeiramente, as matrizes espectrais foram centradas e padronizadas por linhas. Seguidamente, realizou-se uma validação cruzada para estimar o número de variáveis latentes ideais com vista à construção dos modelos de calibração. Selecionou-se um número máximo de 21 variáveis latentes, exceto para a validação cruzada realizada para o parâmetro de absorção de água, na qual se optou por um número máximo de 20 variáveis latentes (uma vez que não se considerou a variedade “Glutinoso”). O número

de variáveis latentes ideais define-se como sendo o número mínimo de variáveis que apresente um PRESS (soma dos quadrados dos erros de previsão) e um RMSEP (erro quadrático médio de previsão) mínimos associados. O método de validação cruzada foi o de “leave-k-out”, tendo-se definido um $k = 15$, uma vez que foram considerados os conjuntos de 15 réplicas espectrais por variedade.

Após a determinação do número mínimo de variáveis latentes ideal, procedeu-se à realização do PLS1 com o número de fatores ideal, determinado a partir da validação cruzada. O modelo de calibração ideal será aquele que apresente uma correlação e um coeficiente de determinação (r^2) mais próximo possível de 1, apresentando um RMSEC (erro quadrático médio de calibração) o mais próximo possível de zero.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros de referência estudados são primeiramente discutidos para que seja fornecida uma opinião crítica sobre estes, uma vez que serão os valores base para posterior obtenção dos modelos de calibração para a espectroscopia de NIR. Desta forma, apresentam-se de seguida os dados obtidos pelos métodos de referência, sendo alguns destes comparados com base em dados bibliográficos por forma a verificar a sua concordância com a bibliografia existente. Posteriormente será realizada a discussão com foco nos dados espectroscópicos e em todo o tratamento estatístico realizado para a obtenção dos modelos de calibração pretendidos.

3.1 - PARÂMETROS DE REFERÊNCIA

3.1.1 - Dimensões, graus de brancura total e vítrea, e área gessada dos grãos

Em termos comerciais, os grãos de arroz são classificados conforme as suas dimensões, nomeadamente através da razão Comprimento/Largura (C/L). Os grãos do tipo agulha apresentam-se com uma razão C/L superior a 3, sendo que os restantes tipos de grão (Carolino, Médio, Risotto, Redondo) apresentam uma razão inferior a esse valor.

Em relação aos graus de brancura total (Tabela 5), verifica-se uma variação relativamente pequena entre as variedades em estudo, encontrando-se o intervalo de valores entre os 129,3 e os 152,92, não considerando a variedade “Glutinoso”. A variedade “Glutinoso” apresenta, por sua vez, um grau de brancura bastante superior comparativamente às restantes variedades analisadas, com um valor de 180,71. Esta observação encontra-se de acordo com o esperado, uma vez que esta variedade apresenta uma aparência física opaca e leitosa, ao invés de uma aparência translúcida/vítrea.

De uma forma geral, observa-se uma aparente tendência para um menor grau de brancura total nos grãos do tipo agulha e médio relativamente aos outros tipos de grão analisados. Outra observação importante é a de que a generalidade das variedades do tipo agulha e médio em análise apresentaram menor área gessada associada. Este facto encontra-se de acordo com as observações feitas num estudo de Koutroubas et al., o qual, através de um estudo em 318 variedades de arroz, verificou uma área gessada média geralmente maior em variedades japónicas comparativamente a variedades índicas (estas últimas geralmente reconhecidas comercialmente como sendo tipo agulha) (5). Quando as diferentes medições de brancura total e área gessada são comparados entre si, verifica-se uma correlação positiva entre estes parâmetros, observando-se que quanto maior a presença de área gessada, maior o grau de brancura total obtido (Fig. 16). Isto poderá ser justificado pelo facto de a área gessada se apresentar opaca, o que deverá levar consequentemente a um aumento do valor de brancura, encontrando-se esta relação já reportada em outros estudos (111,112).

Em relação ao grau de brancura vítrea, ou translucidez do grão, esta apresenta-se praticamente idêntica em todas as variedades, sendo no entanto observado um valor bastante menor

para a variedade “Glutinoso” (98,01 graus de brancura), estando de acordo com a opacidade dos grãos neste tipo de variedade (Fig. 17).

Tabela 5 - Dados de C/L, brancura total, brancura vítrea, área gessada e Kett obidos nas análises de referência para cada variedade.

Tipo de Grão	VARIEDADE	Razão C/L* (mm)	Grau de brancura		Área gessada média (%)	Kett médio
			Total (%)	Vítrea (%)		
Agulha	Albatrós	3,1931	141,48	123,26	14,51	36,21
Agulha	Basmati	4,2641	134,79	120,28	22,69	38,69
Agulha	Gládio	3,1773	140,55	128,08	25,29	46,19
Agulha	Glutinoso	3,5020	180,71	98,01	80,18	56,31
Agulha	Giano	3,3342	130,67	124,27	10,13	37,4
Agulha	Olimar	3,7354	131,72	122,36	15,52	39,06
Agulha	Puntal	3,4240	136,62	124,15	21,51	40,29
Agulha	Sprint	3,2740	135,84	125,82	18,24	38,04
Agulha	Suriname	3,6374	131,11	122,54	12,9	35,4
Agulha	Thai Cambodja	3,5970	137,28	126,75	21,3	45,36
Agulha	Thai Hom-Mali	3,7070	129,3	122,28	11,01	38,21
Carolino	Antares	2,7770	146,41	125,28	34,15	46,17
Carolino	Ariete	2,7169	134,21	123,74	17,74	37,53
Carolino	Euro	2,7563	135,25	124,23	19,26	40,38
Carolino	Ronaldo	2,4167	151,23	124,8	44,33	46,83
Médio	Dardo	2,5120	134,93	124,44	19,27	38,9
Médio	Guadamar	2,2332	132,31	123,15	16,4	42,54
Risotto	Carnise	2,2133	152,92	120,5	55,57	48,78
Risotto	Galileo	2,3772	143,79	125,66	31,67	43,68
Risotto	Ulisses	2,0236	151,1	122,76	46,84	45,61
Redondo	Thai Perla	1,8305	150,13	122,13	45,08	45,81

* Razão comprimento/largura

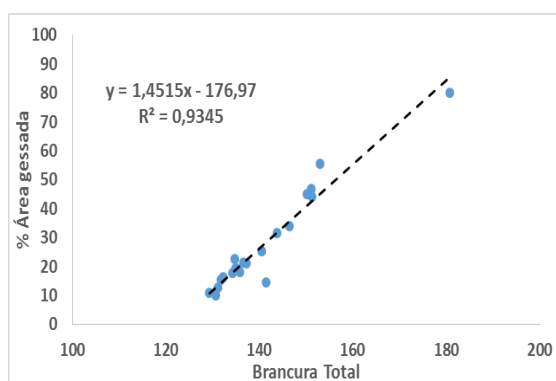


Fig. 16 - Correlação entre brancura total e área gessada.

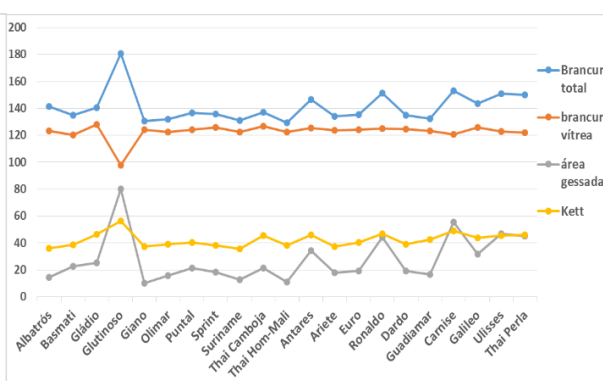


Fig. 17 - Graus de brancura total, vítrea, Kett e área gessada.

Os graus de brancura, principalmente de brancura total, e a área gessada são parâmetros qualitativos bastante importantes, uma vez que se refletem na aceitabilidade do arroz pelo consumidor. Os consumidores apresentam uma tendência preferencial para grãos que não apresentem gessamento, sendo bastante sensíveis e relutantes em relação à presença destes, mesmo estando presentes em pequena quantidade (113,114). Além disso, segundo a literatura, a presença de uma

maior área gessada nos grãos encontra-se geralmente relacionada com uma desorganização estrutural do amido, podendo consequentemente refletir-se em alterações na qualidade de cozedura, nomeadamente no aumento da temperatura de gelatinização, na redução do tempo necessário para que esta ocorra, e na diminuição da capacidade de absorção de água por parte do grão (30,111).

3.1.2 - Teor de humidade

Todas as variedades fornecidas por parte da empresa apresentavam um teor de humidade entre os 12 e os 14% aquando a receção destas. No entanto, quando feitas as análises de humidade no ambiente laboratorial, o teor de humidade (Fig. 18) observou-se alterado entre as variedades, encontrando-se numa gama de valores entre os 12,5 e os 15,5%. Esta ligeira alteração nos teores de humidade poderá ter sido consequência de alterações atmosféricas, além de que poderá ter sido consequência do manuseamento excessivo das amostras, e consequente contacto dos grãos com a humidade atmosférica.

Visto que o arroz se trata de uma matriz bastante higroscópica, é difícil manter as condições de humidade constantes nos grãos, mesmo estando estes selados em sacos herméticos. No entanto, é de notar que a variação dos teores de humidade não ultrapassa os 3% entre as amostras estudadas, apresentando-se a variedade “Dardo” como a que contém maior conteúdo médio em humidade (15,14%) e as variedades “” e “Giano” como as que contém menor conteúdo médio em humidade (12,75% e 12,79% respetivamente).

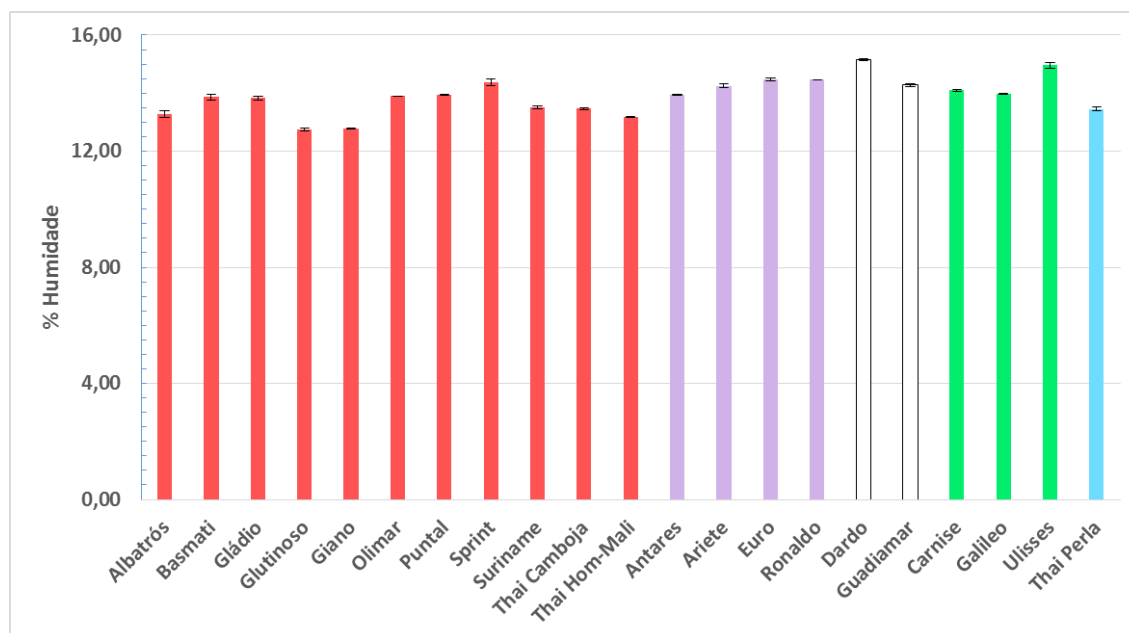


Fig. 18 - Teor de humidade para as variedades em estudo (vermelho = agulhas; roxo = carolino; branco = médio; verde = risotto; azul = redondo).

3.1.3 – Conteúdo de amilose aparente

Os valores de conteúdo de amilose aparente, para as variedades em estudo, foram determinados com recurso ao método colorimétrico de iodo, encontrando-se os conteúdos expressos em valores percentuais, os quais foram convertidos para base em peso seco tendo em conta a percentagem de humidade determinada neste trabalho.

Através da observação dos valores obtidos (Tabela 6) (Fig. 19), chama-se primeiramente a atenção para o facto da variedade “Glutinoso” ser a que apresenta menor conteúdo deste composto na sua composição, aparentando conter cerca de 0,29% de amilose. Este resultado está de acordo com as informações bibliográficas, uma vez que as variedades de arroz glutinosas são caracterizadas como tendo um conteúdo muito baixo de amilose associado (geralmente entre 0 e 2%) (81,82). Por sua vez, as variedades “Gládio”, “Carnise”, “Olimar” e “Sprint” são as que maior conteúdo em amilose apresentam, aparentando-se com 24,75%, 24,13%, 23,49% e 23,59% respetivamente. Tendo em conta os conteúdos de amilose obtidos, estas 4 variedades podem ser classificadas como sendo variedades de amilose intermédia (20 – 25%), juntamente com as variedades “Basmati”, “Puntal” e “Suriname”, sendo que estas últimas apresentam conteúdos de amilose aparentes de 20,57%, 22,24% e 22,24% respetivamente. As restantes variedades analisadas neste trabalho (excetuando a variedade “Glutinoso”) podem ser classificadas como sendo variedades de amilose reduzida (12 – 20%), sendo as variedades “Thai Camboja” e “Thai Hom-Mali” as que apresentam menor conteúdo aparente em amilose.

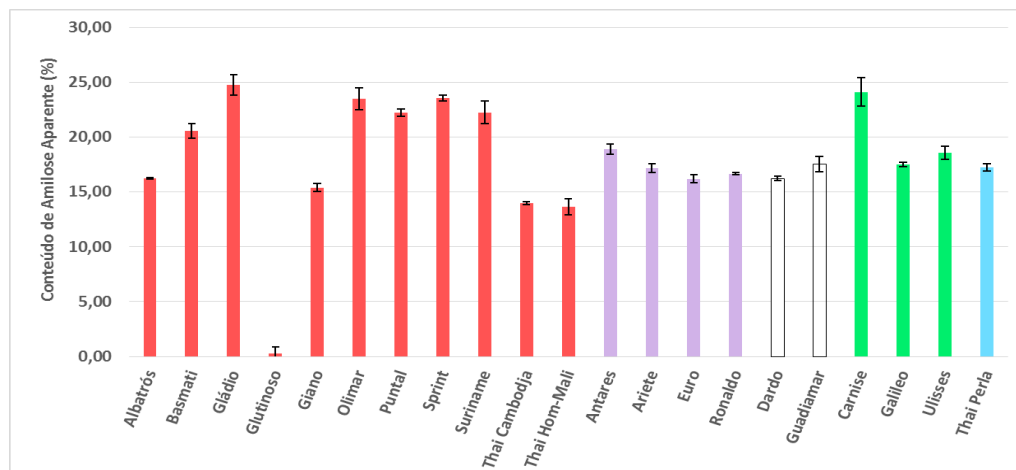


Fig. 19 - Conteúdos de amilose aparente determinadas para as variedades em estudo (base em peso seco) (valores retirados de (108)). (vermelho = agulhas; roxo = carolino; branco = médio; verde = risotto; azul = redondo).

Os maiores valores de conteúdo em amilose aparente tendem a apresentar-se nas variedades do tipo agulha, indo de acordo com informações bibliográficas, as quais indicam que variedades indicadas de arroz (conhecidas comercialmente, de uma forma geral, como sendo do tipo agulha)

tendem a apresentar conteúdos de amilose superiores aos encontrados em variedades japónicas (58,83).

Em relação aos dados bibliográficos, apenas foram encontrados valores para algumas das variedades aqui estudadas, nomeadamente para as variedades “Basmati”, “Puntal”, “Guadamar”, “Thai Perla” e “Ariete”. Koutroubas et al. estudaram o conteúdo de amilose aparente nestas cinco variedades referidas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC), ou análise de entalpia diferencial (5). Para 6 variedades “Basmati” diferentes, os valores obtidos pelo seu estudo variaram entre 21,9 e 25,4%, valores que se encontram ligeiramente acima do valor obtido na variedade “Basmati” aqui discutida (20,6%). Para a variedade “Puntal”, o seu estudo reporta um valor de conteúdo de amilose de 23,7%, o qual se encontra também ligeiramente acima do valor discutido neste estudo (22,2%), embora muito próximo. Para a variedade “Guadamar”, reporta-se no seu estudo um valor de 18,4%, tendo sido obtido um valor de 17,5% para a mesma variedade aqui discutida. As duas outras variedades, nomeadamente “Ariete” e “Thai Perla”, no estudo de Koutroubas et al., encontram-se reportados com valores de amilose de 17,8% e 19,8%, os quais também se encontram, de certa forma, ligeiramente acima dos valores discutidos neste estudo, 17,1% e 17,2% respetivamente (5).

Tabela 6 - Percentagens do conteúdo de amilose aparente para as variedades em estudo (valores retirados de (108)).

Tipo de Grão	VARIETADE	Conteúdo de Amilose aparente (%)*	Des.v.Pad.	Conteúdo de Amilose em peso seco (%)**	Des.v.Pad.
Agulha	Albatrós	14,09	0,04	16,25	0,12
Agulha	Basmati	17,72	0,64	20,57	0,65
Agulha	Gládio	21,33	0,92	24,75	0,92
Agulha	Glutinoso	0,25	0,61	0,29	0,61
Agulha	Giano	13,43	0,37	15,40	0,37
Agulha	Olimar	20,22	0,99	23,49	0,99
Agulha	Puntal	19,14	0,33	22,24	0,33
Agulha	Sprint	20,20	0,27	23,59	0,30
Agulha	Suriname	19,24	1,03	22,24	1,03
Agulha	Thai Camboja	12,09	0,15	13,97	0,15
Agulha	Thai Hom-Mali	11,86	0,73	13,66	0,73
Carolino	Antares	16,28	0,46	18,92	0,46
Carolino	Ariete	14,72	0,39	17,17	0,39
Carolino	Euro	13,86	0,35	16,20	0,35
Carolino	Ronaldo	14,26	0,12	16,67	0,12
Médio	Dardo	13,76	0,20	16,22	0,20
Médio	Guadamar	15,02	0,70	17,52	0,71
Risotto	Camise	20,73	1,33	24,13	1,33
Risotto	Galileo	15,07	0,19	17,52	0,19
Risotto	Ulisses	15,80	0,61	18,58	0,61
Redondo	Thai Perla	14,92	0,32	17,24	0,32

*Valores obtidos no estudo do índice glicémico de variedades de arroz (108).

** Valores calculados com base nos valores retirados de (108).

Num outro estudo, de Véronique Vidal et al., foram estudadas variedades de arroz, entre as quais a variedade “Basmati”, “Suriname”, “Ariete” e “Gládio”. Nesse estudo, os valores de amilose reportados foram de 22,8%, 23,4%, 18,4% e 26,5% (com base em peso seco) respectivamente. Novamente, verifica-se uma ligeira diferença relativamente aos dados obtidos neste estudo para as mesmas variedades, diferença essa que não ultrapassa os 3%. Além disso, quando comparados os valores obtidos entre as variedades estudadas, verifica-se uma mesma tendência em termos de diferenças nos conteúdos de amilose aparente (115).

Apesar dos valores bibliográficos se encontrarem ligeiramente superiores aos obtidos para as mesmas variedades aqui estudadas, este desacordo nos conteúdos de amilose obtidos pode ser justificada, tendo em conta que, tal como revisto na parte introdutória deste trabalho, o arroz, desde o seu cultivo até ao seu processamento, sofre várias alterações na sua composição química, sendo estas influenciadas por diversos fatores (ex: uso de fertilizantes, condições ambientais, condições de transporte e armazenamento, entre outros). Logo, tendo em conta que as variedades estudadas na bibliografia serão provenientes de cultivos diferentes, é natural que se observem ligeiras diferenças nos valores de conteúdo de amilose (81,82).

3.1.4 – Conteúdo de amido total

O conteúdo de amido total foi fornecido em percentagem, tendo também este sido convertido posteriormente a base em peso seco. Em relação aos valores obtidos (com base em peso seco) (Fig. 20), verifica-se que estes se encontram de acordo com o conteúdo esperado em grãos de arroz branqueados ($\approx 90\%$) (50). Tendo em conta que as variedades analisadas neste trabalho foram fornecidas já na sua fase final de comercialização, é natural que as suas percentagens de amido total sejam assim elevadas, uma vez que as camadas do farelo (pericarpo, tégmen e nucelo) e gérmen foram removidas no processo de branqueamento, removendo assim a maioria do conteúdo proteico e lipídico associados ao grão, juntamente com outros compostos (ex: fibra e minerais) encontrados principalmente nestas camadas.

Pelo observado, todas as variedades apresentam conteúdos de amido total entre os 81 e os 96% (base em peso seco), sendo as variedades “Dardo”, “Suriname” e “Thai Perla” as que apresentam um maior conteúdo de amido (95,3%, 95,5% e 95,7% respectivamente) comparativamente às restantes variedades analisadas. As variedades que apresentam menor conteúdo de amido total são as variedades “Thai Hom-Mali”, “Carnise” e “Basmati”, com 83,0%, 85,5% e 86,8% respectivamente.

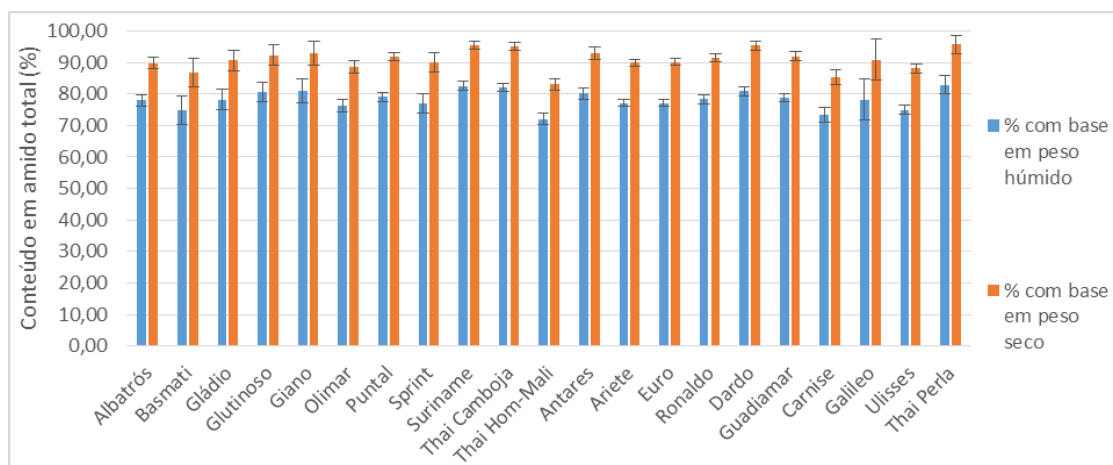


Fig. 20 – Conteúdos de amido total determinados (base em peso húmido e base em peso seco) (valores retirados e calculados a partir de (108)).

3.1.5 – Tempo de gelatinização

Os tempos de gelatinização apresentados foram calculados para 90% de grãos totalmente gelatinizados (Tabela 7) (Fig. 21). Através da visualização dos valores obtidos, denota-se que a variedade que apresenta uma maior rapidez de cozedura é a “Glutinoso”, tendo demorado aproximadamente 13 minutos a atingir 90% dos grãos totalmente gelatinizados. Tal como revisto na secção introdutória do trabalho e na maioria dos dados bibliográficos, o conteúdo em amilose é um dos principais fatores que mais influencia a cozedura do arroz, sabendo-se que um menor conteúdo em amilose aparenta contribuir para uma diminuição do tempo de cozedura dos grãos (30,50,82,116). Tendo em conta que o processo de gelatinização se traduz na perda estrutural dos grânulos de amido, devido à rutura da ordem molecular dos cristalitos e das duplas hélices presentes, sabe-se que a presença de amilose leva a uma maior dificuldade dessa rutura, pois limita a penetração das moléculas de água nos referidos grânulos, as quais, juntamente com o aumento de temperatura durante o processo de cozedura do arroz, são responsáveis pela perda da organização estrutural destes (50,82). Assim, o tempo de gelatinização determinado para a variedade “Glutinoso” encontra-se de acordo com o esperado, visto esta apresentar um conteúdo de amilose bastante baixo comparativamente às restantes variedades analisadas.

A variedade “Basmati” é a segunda mais rápida a atingir o $t_{90\%}$. Apesar de esta variedade apresentar um conteúdo em amilose superior ao de muitas variedades analisadas (20,6% em peso seco), esta variedade é caracterizada por apresentar grãos bastante finos e longos comparativamente a todas as outras variedades em análise, o que poderá ter facilitado a gelatinização do grão, uma vez que a sua relação C/L é superior a todas as restantes variedades em análise ($C/L = 4,26$). Segundo a literatura, este parâmetro é também relevante para o tempo de cozedura uma vez que, sendo o grão mais fino e longo, o contacto superficial com a água é superior, além de que a área de penetração até ao interior do grão é menor, facilitando assim a sua cozedura (30,82,116).

Tabela 7 - Tempos correspondentes a 90% de grãos gelatinizados.

Tipo de Grão	VARIEDADE	t 90% (min)	Desv.Pad. Ponderado
Agulha	Albatrós	16,540	0,736
Agulha	Basmati	13,999	1,555
Agulha	Gládio	20,140	0,816
Agulha	Glutinoso	12,960	0,866
Agulha	Guiano	16,510	1,242
Agulha	Olimar	16,010	1,080
Agulha	Puntal	19,320	1,486
Agulha	Sprint	20,510	0,645
Agulha	Suriname	20,150	0,677
Agulha	Thai Cambodja	15,190	0,791
Agulha	Thai Hom-Mali	15,270	0,612
Carolino	Antares	24,830	0,500
Carolino	Ariete	18,170	0,577
Carolino	Euro	17,180	0,913
Carolino	Ronaldo	26,440	0,764
Médio	Dardo	21,470	0,645
Médio	Guadamar	17,010	0,707
Risotto	Carnise	17,460	0,540
Risotto	Galileo	19,550	0,645
Risotto	Ulisses	20,157	0,957
Redondo	Thai Perla	17,400	0,791

As variedades que se apresentam mais demoradas em termos de cozedura são a variedade Ronaldo, seguida da variedade Antares, apresentando tempos de gelatinização de aproximadamente 26 minutos e 25 min respetivamente. Ambas as variedades apresentam valores de C/L dentro da gama de valores normais para os grãos do tipo carolino, apresentam uma área gessada idêntica a outras variedades, e um conteúdo de amilose aparente e amido total dentro da gama de valores determinados para as variedades em estudo. Assim, não se encontra uma justificação relacionada com dados determinados neste trabalho. Desta forma, para um melhor entendimento das razões que levam estas variedades a apresentarem um tempo de gelatinização tão elevado será necessário um estudo posterior de parâmetros como o conteúdo proteico e lipídico, uma vez que estes são também parâmetros de grande influência na cozedura dos grãos de arroz. Tal como revisto na introdução deste trabalho, o conteúdo proteico é também um dos principais fatores responsáveis por aumentar o tempo de cozedura dos grãos, uma vez que a presença de pontes dissulfureto diminui a solubilidade em água devido ao aumento do peso molecular das proteínas, além de que estas se poderem encontrar complexadas com os grânulos de amido, dificultando assim a penetração de moléculas de água na estrutura e, conseqüentemente, dificultando a ocorrência do processo de gelatinização (50,87,88). O conteúdo lipídico influencia de forma semelhante o processo de gelatinização, sendo responsável

pelo atraso na ocorrência deste processo, uma vez que a hidrofobicidade deste conteúdo dificulta a entrada das moléculas de água nos grãos de arroz (50,73).

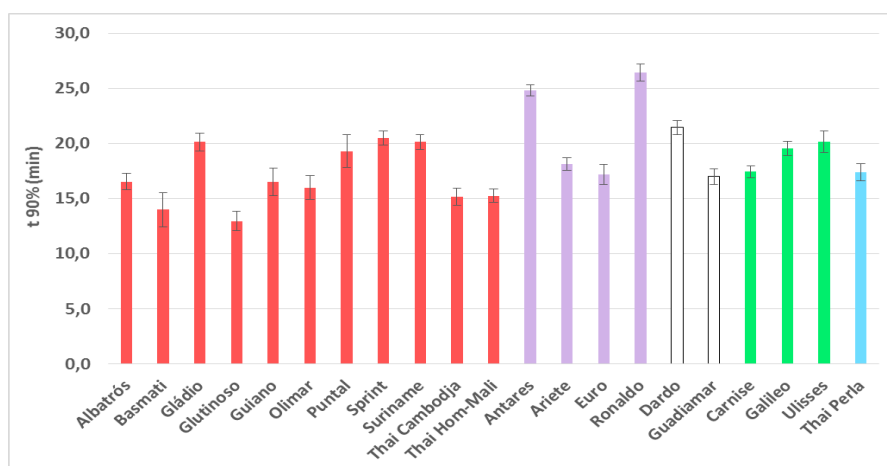


Fig. 21 - Tempos correspondentes a 90% de grãos totalmente gelatinizados. (vermelho = agulhas; roxo = carolino; branco = médio; verde = risotto; azul = redondo).

As restantes variedades estudadas apresentam tempos de gelatinização entre os 14 e os 22 minutos. Os menores tempos de cozedura tendem para as variedades do tipo agulha analisadas, embora seja necessário ter em conta que deverá ser analisado um maior número de variedades dos restantes tipos por forma a certificar a consistência desta afirmação.

3.1.6 – Taxas de absorção de água

Para a determinação da taxa de absorção de água, relembra-se que a variedade “Glutinoso” não foi abrangida nesta análise, uma vez não ter existido amostra em quantidade suficiente para esta determinação.

Relativamente aos valores determinados para a absorção de água (Tabela 8) (Fig. 22), verifica-se que as maiores taxas de absorção de água tendem para as variedades do tipo agulha (Basmati = 73,7%; Thai Camboja = 73,0%; Gládio = 71,6%). Coincidentemente, as percentagens de área gessada nos grãos também se apresentam tendencialmente menores para as variedades para este tipo de grãos. Isto poderá ser uma das razões que contribuem para justificar as diferentes taxas de absorção de água observadas, uma vez que, segundo dados bibliográficos, a presença de áreas gessadas nos grãos contribui para uma diminuição da retenção de água por parte destes após a cozedura (30). No entanto, os resultados obtidos para os parâmetros referidos não apresentam uma boa correlação, podendo ser justificado pelo facto de a taxa de absorção de água ser afetada por um elevado número de variáveis em simultâneo (ex: amido, conteúdo em amilose, conteúdo proteico, razão C/L, etc) (6,30,82,83,88).

Tabela 8 - Taxas de absorção de água para as variedades em estudo.

Tipo de Grão	VARIEDADE	1º ensaio		2º ensaio		Média de ensaios (%)	Desv.Pad. Ponderado
		Média de absorção de água (%)	Desv.Pad.	Média de absorção de água (%)	Desv.Pad.		
Agulha	Albatrós	67,82	0,77	67,23	0,77	67,53	0,77
Agulha	Basmati	73,74	0,32	73,60	0,80	73,67	0,61
Agulha	Gládio	69,73	0,42	73,46	1,35	71,60	1,00
Agulha	Guiano	69,64	0,66	66,90	0,56	68,27	0,61
Agulha	Olimar	70,88	0,45	70,69	0,55	70,79	0,50
Agulha	Puntal	70,67	0,55	68,46	0,35	69,57	0,46
Agulha	Sprint	69,19	0,78	69,78	1,02	69,49	0,91
Agulha	Suriname	67,79	0,61	65,55	0,40	66,67	0,52
Agulha	Thai Cambodja	73,94	0,54	71,97	1,04	72,96	0,83
Agulha	Thai Hom-Mali	72,19	0,54	69,23	0,52	70,71	0,53
Carolino	Antares	66,39	0,99	65,37	0,79	65,88	0,90
Carolino	Ariete	67,90	1,03	66,88	0,40	67,39	0,78
Carolino	Euro	70,78	0,62	68,71	0,41	69,75	0,53
Carolino	Ronaldo	67,47	0,60	71,22	0,53	69,34	0,56
Médio	Dardo	69,35	0,59	69,47	0,72	69,41	0,66
Médio	Guadamar	67,83	1,02	71,14	0,14	69,48	0,73
Risotto	Carnise	67,80	0,78	67,20	0,61	67,50	0,70
Risotto	Galileo	67,56	0,73	67,29	0,75	67,43	0,74
Risotto	Ulisses	65,81	0,36	65,61	0,28	65,71	0,32
Redondo	Thai Perla	70,05	1,14	68,32	0,79	69,19	0,98

De todos os parâmetros analisados neste estudo, nenhum deles apresenta uma boa correlação direta com os dados de absorção de água, sendo a razão entre comprimento e largura (C/L) o parâmetro que obtém maior correlação, no entanto apenas com um coeficiente de determinação (r^2) de 0,3044. Desta forma, é necessário um estudo mais aprofundado e completo da composição dos grãos de arroz (ex: conteúdo proteico, conteúdo lipídico, conteúdo em fibra) por forma a adquirir um melhor entendimento das várias influências existentes ao nível do processo de absorção de água durante o processo de cozedura, procurando assim justificar os dados aqui obtidos de forma mais adequada.

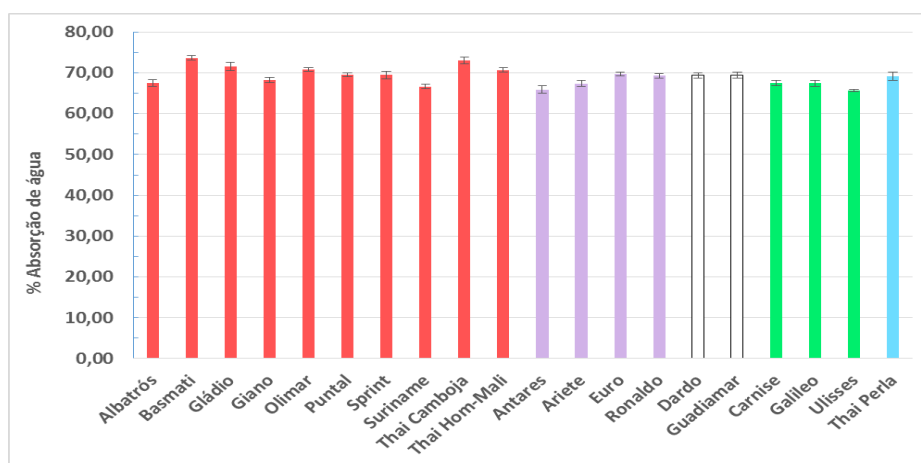


Fig. 22 - Taxas de absorção de água obtidas para as variedades em estudo. (vermelho = agulhas; roxo = carolino; branco = médio; verde = risotto; azul = redondo).

3.1.7 – Análise dos parâmetros de referência por PCA

Foi realizado uma PCA considerando os dados dos parâmetros físico-químicos de referência, numa tentativa de observar em que forma estes parâmetros contribuem para uma diferenciação em termos do tipo de grão. Nesta análise, foram considerados todos os parâmetros estudados, excetuando o parâmetro de razão comprimento/largura (C/L). Esta exclusão justifica-se pelo facto de a razão C/L ser, já por si, um fator de classificação de amostras. Além disso, a variedade “Glutinoso” não foi considerada nesta análise uma vez que, através de análises prévias, observou-se a sua separação para uma região deslocada e distinta das restantes variedades, separação essa justificada pela elevada diferença existente ao nível do conteúdo em amilose e de brancura, tal como verificado anteriormente neste capítulo.

Na Fig. 23 demonstram-se as representações gráficas das coordenadas fatoriais obtidas na PCA realizada, diferenciando-se as amostras por tipo de grão. Observa-se que as amostras do tipo agulha tendem para PC1 positivo, verificando-se uma maior diferenciação destas pelo parâmetro de absorção de água, indo de encontro à tendência verificada em 3.1.6. Esta tendência para uma maior taxa de absorção de água por parte dos grãos do tipo agulha poderá ser justificada pelo facto dos grãos serem mais compridos e um pouco menos largos que os restantes tipos de grãos, existindo assim uma maior área superficial de contacto com a água (30,82,116). Além disso, as amostras do tipo agulha analisadas apresentam tendencialmente uma menor área gessada associada, a qual contribui para a perda de água após cozedura, tal como referido em 3.1.6 (30). Esta afirmação é também concordante com o observado na Fig.23, onde se pode verificar que, além da separação das variedades do tipo agulha se encontrar no sentido de uma maior taxa de absorção de água, também se encontra no sentido contrário ao parâmetro de área gessada, contribuindo assim para a aglomeração das amostras do tipo agulha no PC2 positivo.

A amostra do tipo redondo encontra-se separado no sentido do PC1 e PC2 negativos, verificando-se uma maior contribuição dos parâmetros de área gessada, brancura total e Kett. Relativamente aos vários parâmetros de referência avaliados, verifica-se que esta amostra apresentou valores médios dentro dos intervalos de valores obtidos para as restantes amostras, exceto para o parâmetro de amido total, onde apresentou um valor superior. No entanto, como a diferença dos valores de amido total entre as variedades não é elevada, o seu peso em termos diferenciadores é muito menor comparativamente às diferenças observadas ao nível da brancura total e área gessada, justificando assim a deslocação desta amostra nesse sentido.

As amostras do tipo risotto encontram-se bastante influenciadas pelo grau de brancura total, Kett e área gessada, demonstrando-se estes parâmetros como os de maior peso na diferenciação deste tipo de amostras. Isto poderá ser considerado válido, uma vez que as variedades de grãos caracteristicamente vigorosos encontram-se frequentemente associadas à presença de áreas gessadas

e, conseqüentemente, observam-se com graus de brancura total superiores, tal como observado para a amostra de tipo redondo (111,117). Observa-se também a influência do conteúdo de amilose aparente para uma das amostras, nomeadamente a correspondente à variedade “Carnise”, uma vez que o valor de amilose aparente obtido foi superior ao observado para a maioria das amostras analisadas.

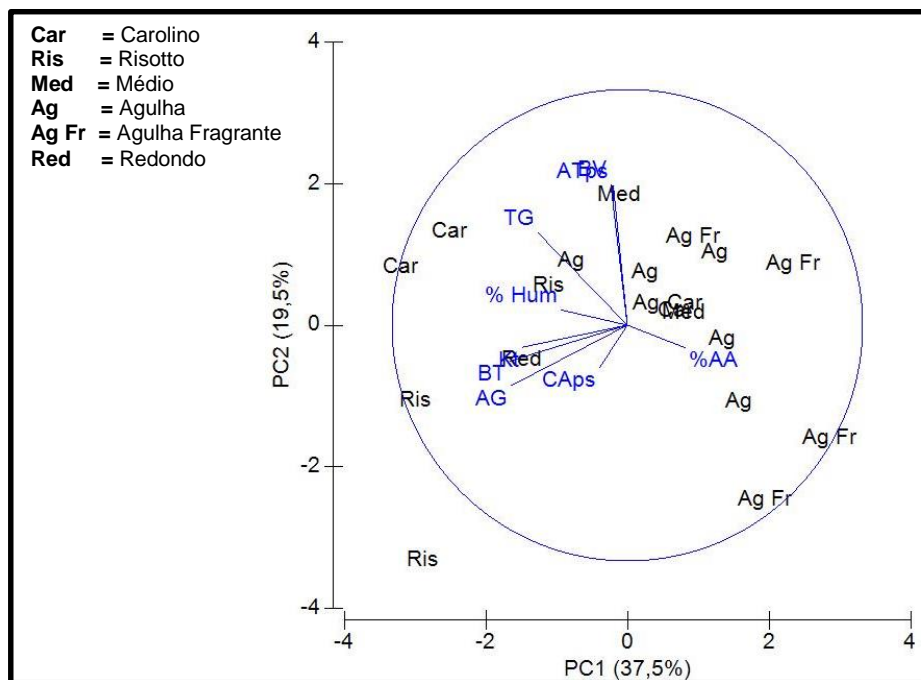


Fig. 23 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais obtidas (PC1 vs. PC2) diferenciadas por tipo de grão.

Duas das amostras do tipo carolino demonstram-se diferenciadas pelos parâmetros de tempo de gelatinização, sendo esta separação justificada pelo facto das variedades “Ronaldo” e “Antares” terem sido as que obtiveram um maior tempo de cozedura comparativamente às restantes amostras analisadas. No entanto, as diferenciações observadas para as restantes amostras do tipo carolino e do tipo médio não são aqui explicadas, uma vez que não se encontra uma explicação adequada para os resultados obtidos na separação pela PCA.

3.2 – ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE NIR

A análise de espectroscopia de NIR foi realizada para todas as variedades e granulometrias correspondentes, tendo sido obtidos um total de 15 espectros por cada variedade ($n = 21$) sob a forma das três granulometrias ($< 250 \mu\text{m}$; $250\text{-}500 \mu\text{m}$; $> 500 \mu\text{m}$), utilizando-se a gama de comprimentos de onda entre 10000 e 4000 cm^{-1} . Obteve-se assim o conjunto de 751 variáveis por espectro, constituindo-se assim os dados espectroscópicos utilizados neste estudo.

3.2.1 – Análise dos espectros por PCA

As análises de componentes principais foram inicialmente realizadas considerando os espectros na sua totalidade, isto é, considerando toda a informação contida na gama de comprimentos de onda em estudo.

Diferenciação de granulometrias:

Tendo em conta que a granulometria é um fator de influência na qualidade do espectro de NIR (118–120), realizou-se desta forma uma análise em componentes principais para cada uma das variedades, utilizando-se os 3 conjuntos de 15 espectros respetivos a cada granulometria em estudo. Os resultados obtidos nesta primeira análise demonstram variâncias entre 97,5 a 99,4% para os primeiros componentes principais (PC1), e entre 0,34 a 2,29% para os segundos componentes principais (PC2), demonstrando-se uma boa separação dos conjuntos de espectros conforme a granulometria da farinha de arroz, separação essa justificada na sua maioria pelo primeiro componente.

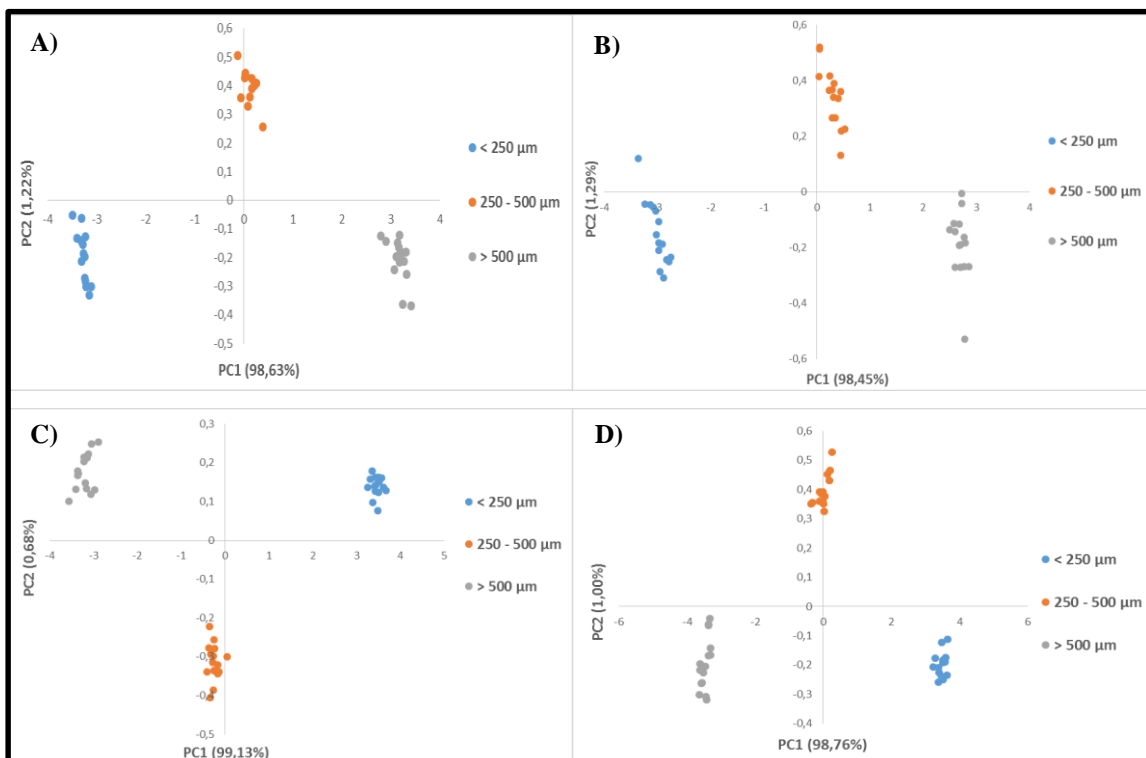


Fig. 24 – Representações gráficas das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para as variedades A) Albatrós; B) Antares; C) Ariete; D) Basmati.

Na figura Fig.24 demonstra-se o confronto entre PC1 e PC2 para 4 variedades estudadas (“Albatrós”, “Antares”, “Ariete” e “Basmati”), encontrando-se as restantes na secção de anexos. Pelo que se pode observar, as diferenças de granulometria são realmente traduzidas numa diferenciação

entre os conjuntos de espectros obtidos, verificando-se a dispersão e separação dos conjuntos de 15 amostras espectrais correspondentes a cada granulometria estudada. Assim, pode-se afirmar que os espectros de NIR são, de facto, influenciados pela granulometria da amostra, podendo a diferença entre espectros ser principalmente justificada pela diferente refração sofrida pela radiação na matriz amostral. Segundo a literatura, quanto maior a granulometria da amostra, maior será a área não preenchida pelas partículas desta, diminuindo assim a área de refração e, conseqüentemente, podendo levar à alteração da intensidade demonstrada pelo espectro obtido (96,118,121,122).

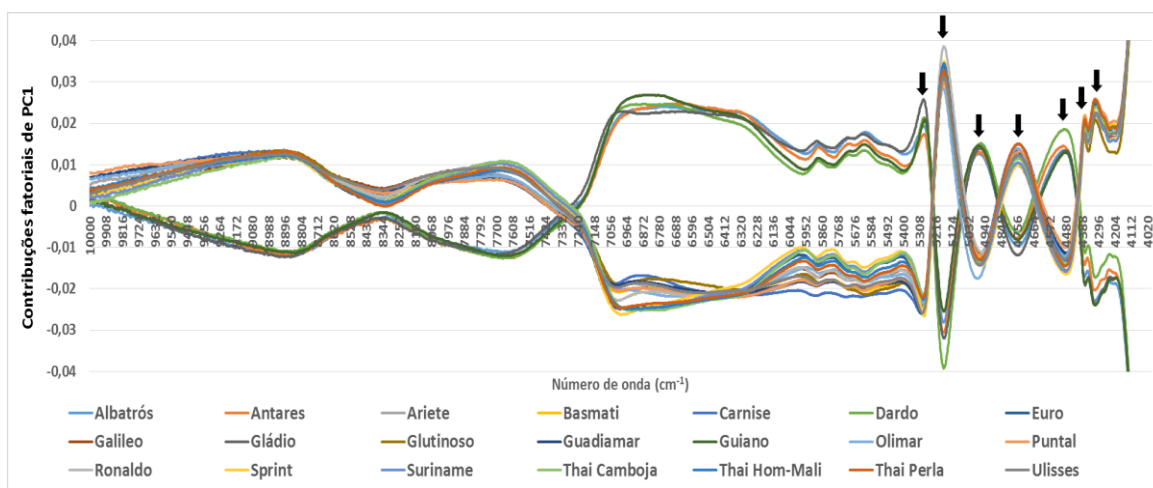


Fig. 25 – Representação gráfica das contribuições fatoriais de PC1 na diferenciação por granulometria.

Olhando para as contribuições fatoriais associadas a cada uma das variedades analisadas (Fig.25), observam-se também 7 intervalos de números de onda com relevância para a separação observada através do PC1 (5300-5250 cm^{-1} ; 5200-5150 cm^{-1} ; 5000-4900 cm^{-1} ; 4800-4700 cm^{-1} , 4550-4450 cm^{-1} ; 4385-4360 cm^{-1} e 4330-4300 cm^{-1}) (Tabela 9).

No intervalo de 5300 a 5250 cm^{-1} , a maioria das variedades analisadas separam-se para o PC1 negativo, exceto no caso das variedades “Albatrós”, “Antares”, “Giano”, “Dardo” e “Gládio”, as quais são separadas para o PC1 positivo. Esta tendência inversa de separação em termos do PC1 é observada para toda a gama de números de onda (Fig.25). As vibrações moleculares responsáveis pela separação neste intervalo poderão ser correspondentes às vibrações ocorrentes em moléculas de H_2O , nomeadamente vibrações combinantes de alongamento assimétrico e torção em ligações O-H (76). Assim, as diferenças no conteúdo em humidade poderão ser aqui responsáveis pela separação observada.

No intervalo de 5200 a 5150 cm^{-1} , as variedades separam-se para o PC1 positivo (excetuando as variedades que demonstram tendência inversa), podendo ser consequência da ocorrência de vibrações de 2º sobretom de torção ao nível das ligações O-H em moléculas de H_2O (122).

No intervalo de 5000 a 4900 cm^{-1} , as variedades separam-se para o PC1 negativo, exceto as variedades referidas anteriormente. As vibrações moleculares responsáveis por esta separação poderão ser correspondentes às vibrações de alongamento e torção em ligações N-H, podendo também existir vibrações de alongamento ao nível das ligações C=O. Desta forma, as diferenças observadas a nível de conteúdo proteico poderão ser aqui o fator responsável pelas separações observadas no sentido do PC1 negativo (positivo para variedades excepcionais) (94,123,124).

No intervalo de 4800 a 4700 cm^{-1} observa-se, novamente, uma separação no sentido do PC1 positivo (exceto as variedades referidas, as quais tendem para o PC1 negativo), podendo esta separação encontrar-se associada a vibrações de 2º sobretom de torção ocorrentes em ligações O-H e C-O, podendo também ocorrer vibrações de alongamento em ligações O-C-O assimétricas. Assim, esta separação poderá encontrar-se associada a diferenças ao nível do conteúdo em amido (94,122).

No intervalo de 4550 a 4450 cm^{-1} , a separação das variedades encontra-se no sentido do PC1 negativo (exceto as variedades referidas anteriormente, as quais tendem para o PC1 positivo), podendo existir influência de vibrações ocorrentes em ligações N-H, C-H, O-H e C=O, podendo a separação encontrar-se simultaneamente associada a diferenças no conteúdo de amido e proteico (94,123,124). Tendo em conta que nesta banda poderão ocorrer simultaneamente vibrações em moléculas proteicas e de amido, deduz-se que esta banda poderá ser, conseqüentemente, um reflexo das vibrações ocorrentes ao nível dos complexos formados entre corpos proteicos e moléculas de amido (complexos proteína-amido), como por exemplo a ligação entre a GBSS (“granule-bound starch synthase”) e os grânulos de amido (67,87,125).

No intervalo de 4385 a 4360 cm^{-1} , verifica-se uma contribuição para a separação no sentido do PC1 positivo (negativo nos casos excepcionais), separação essa que poderá ser associada a diferenças ao nível do conteúdo proteico, uma vez que aqui poderão ocorrer vibrações de 1º sobretom de alongamento em ligações N-H (122).

Por fim, no intervalo de 4330 a 4300 cm^{-1} , a separação no sentido do PC1 observada poderá ser devida a dois factos. Aqui poderão ocorrer vibrações de 2º sobretom de torção em ligações C-H, as quais poderão ser associadas ao conteúdo lipídico, ou então poderão ocorrer vibrações de alongamento em C-H juntamente com vibrações combinantes em grupos CH_2 , estas últimas podendo ser associadas ao conteúdo de amido (94,122). Tendo em conta que nesta banda poderão ocorrer simultaneamente vibrações ao nível das moléculas lipídicas e de amido, deduz-se que esta banda poderá ser, conseqüentemente, um reflexo das vibrações ocorrentes ao nível dos complexos formados entre moléculas lipídicas e moléculas de amido (complexos lípido-amido), os quais se reportam também presentes no endosperma dos grãos (50,73).

Tabela 9 - Correspondência entre os intervalos de números de onda e as possíveis ligações e compostos associados (76,94,122–124).

Números/Comprimentos de onda		Possíveis vibrações	Possíveis compostos correspondentes
5300-5250 cm ⁻¹	1887-1905 nm	O-H (combinação de alongamento assimétrico e torção em ligações O-H)	H ₂ O
5200-5150 cm ⁻¹	1923-1942 nm	O-H (2º sobretom de torção)	H ₂ O
5000-4900 cm ⁻¹	2000-2041 nm	N-H (alongamento e torção) C=O (2º sobretom de alongamento)	Proteínas
4800-4700 cm ⁻¹	2083-2128 nm	O-H (2º sobretom de torção) C-O (2º sobretom de torção ou alongamento) O-C-O Assimétrico (alongamento)	Amido
4550-4450 cm ⁻¹	2198-2247 nm	N-H; C-H; O-H; C=O (combinação de deformações)	Amido e Proteínas (possivelmente complexos proteína-amido)
4385-4360 cm ⁻¹	2281-2294 nm	N-H (1º sobretom de alongamento)	Proteínas
4330-4300 cm ⁻¹	2309-2326 nm	C-H (2º sobretom de torção) C-H (alongamento) CH ₂ (combinação de deformações)	Lípidos e Amido (possivelmente complexos lípido-amido)

Resumidamente, as diferenças entre os conjuntos de espectros correspondentes a cada tipo de granulometria em análise poderão ter-se devido principalmente a diferenças ao nível da refração por parte das amostras irradiadas, podendo também encontrar-se associadas a diferenças ao nível da composição química, nomeadamente ao nível do conteúdo proteico, conteúdo de amido e humidade.

Diferenciação de variedades e tipo de grão:

Vista a influência da granulometria ao nível dos espectros de NIR, os espectros correspondentes a cada variedade foram separados em 3 conjuntos, tendo sido realizada uma análise em componentes principais considerando a totalidade dos espectros (10000 a 4000 cm⁻¹), das 21 variedades, obtidos com uma mesma granulometria. Com isto, pretendeu-se avaliar o potencial da espectroscopia de infravermelho próximo para separar e classificar as amostras por variedade e tipo de grãos, aplicando a PCA. Foi também realizada a PCA para diversas regiões nos espectros, apresentando-se aqui apenas as representações gráficas das melhores coordenadas fatoriais obtidas com referência às respetivas secções de números de onda analisadas.

➤ Granulometria < 250 µm:

O conjunto de espectros obtidos a partir das amostras com granulometria inferior a 250 µm, foram analisados por PCA. Nesta análise, foi inicialmente considerada a totalidade dos espectros, tendo-se também realizado análises a várias secções espectrais. No entanto, os melhores resultados foram obtidos na análise aos espectros na sua totalidade (10000-4000 cm⁻¹), sendo apenas estes aqui apresentados.

Os perfis espectrais das amostras analisadas demonstram a existência de diferenças entre si, as quais levam a um conseqüente agrupamento por variedade, demonstrando também um bom

agrupamento segundo o tipo de grão. Relativamente aos componentes principais obtidos nesta análise, o PC1 demonstra ser responsável por 65,6% da variabilidade nos dados amostrais, sendo o PC2 responsável por outros 17,4%. Em conjunto, estes dois componentes explicam um total de 83% da variabilidade dos dados espectroscópicos analisados, variabilidade essa que, tal como observado na representação gráfica das coordenadas fatoriais (Fig. 26), fornece um elevado potencial na diferenciação das 21 variedades de arroz, as quais se encontram relativamente separadas entre si. O terceiro componente principal (PC3), apesar de ainda contribuir com 10,5% de variabilidade (perfazendo 93,5% da variabilidade total quando em conjunto com o PC1 e o PC2), não é aqui discutido, uma vez que não fornece informação útil para o objetivo pretendido.

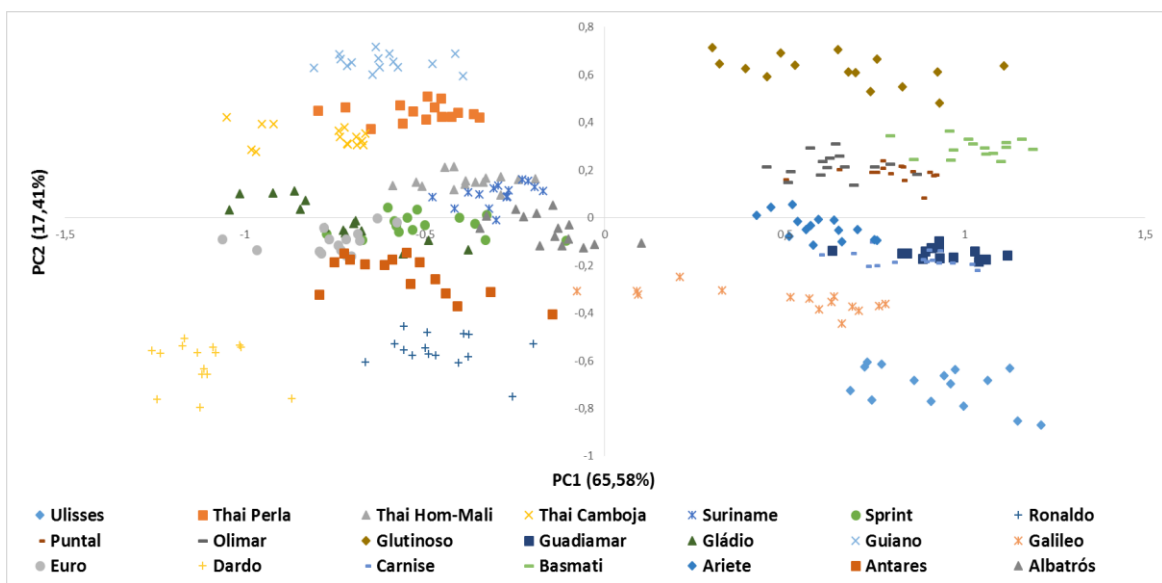


Fig. 26 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) para as 21 amostras com granulometria inferior a 250 μm ($10000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Diferenciação por variedade.

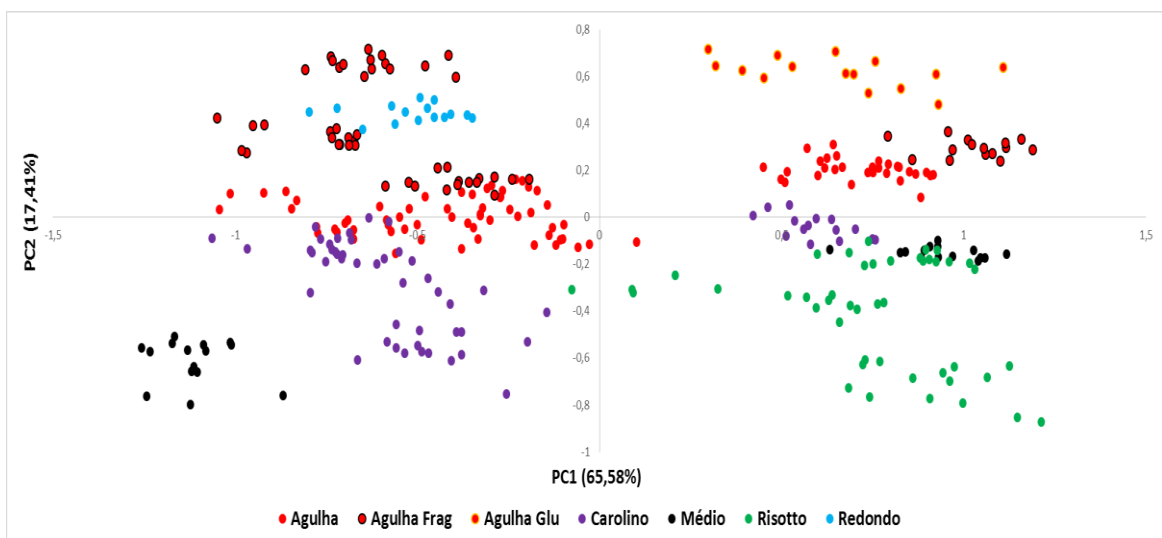


Fig. 27 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) para as 21 amostras com granulometria inferior a 250 μm ($10000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Diferenciação por tipo.

Ao observar a variabilidade numa perspectiva de tipo de grão (Fig. 27), observa-se também diferenciação dos grãos de arroz por tipo, verificando-se uma tendência para a separação dos grãos do tipo agulha e redondo no sentido do PC2 positivo, enquanto os grãos do tipo carolino, médio e risotto tendem a ser separados no sentido do PC2 negativo. Nesta separação, pode observar-se ainda que as variedades reconhecidas como tipo risotto são separadas no sentido do PC1 positivo e PC2 negativo (4º quadrante), distinguindo-se claramente dos restantes tipos de grão. As variedades do tipo carolino, por sua vez, encontram-se separadas no sentido do PC1 e PC2 negativos (3º quadrante), excetuando o caso da variedade “Ariete”, a qual se encontra no sentido do PC1 positivo.

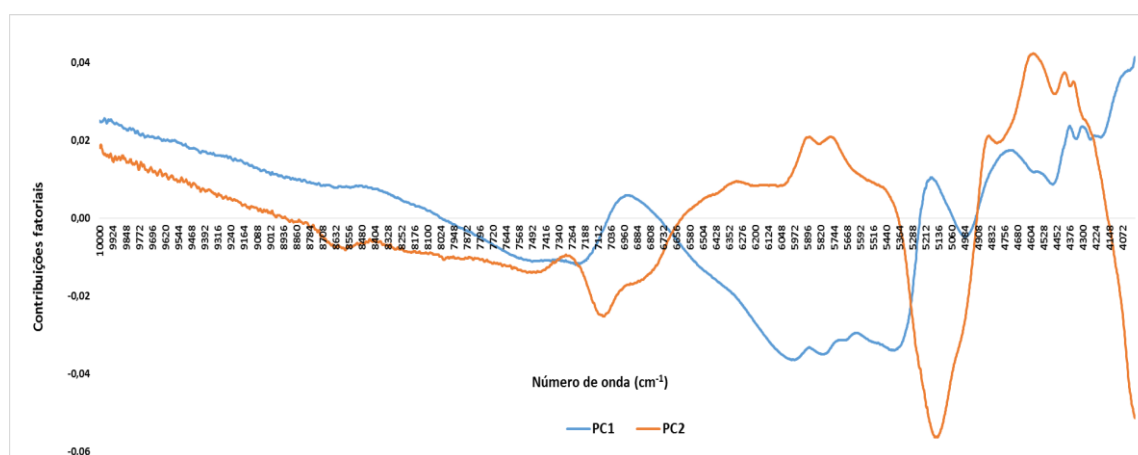


Fig. 28 – Representação gráfica das contribuições fatoriais para as 21 amostras com granulometria inferior a 250 µm (10000-4000 cm⁻¹).

Na representação gráfica das contribuições fatoriais (Fig. 28) verifica-se a contribuição de várias bandas para a separação das variedades ao nível do PC1. No sentido do PC1 positivo, verifica-se a contribuição com maior intensidade das bandas entre 6950-6890 cm⁻¹, 5210-5150 cm⁻¹, 4800-4700 cm⁻¹, 4390-4370 cm⁻¹ e 4310-4290 cm⁻¹. No intervalo de 6950-6890 cm⁻¹, a contribuição observada poderá corresponder à ocorrência das vibrações de 1º sobretom de alongamento em ligações O-H presentes em moléculas de amido, podendo também ocorrer vibrações de 1º sobretom de alongamento em ligações N-H, ou de 3º sobretom de alongamento em ligações C=O, possivelmente associadas às moléculas proteicas (94,122). Tal como já referido anteriormente, a possibilidade de ocorrência simultânea de vibrações associadas a moléculas proteicas e moléculas de amido leva à deduzir a possibilidade de uma contribuição por parte dos complexos proteína-amido para a diferenciação das amostras na banda referida. Relativamente aos restantes intervalos referidos, a contribuição para a separação no sentido do PC1 positivo poderá ser devida à ocorrência de vibrações em ligações O-H, C-O, O-C-O, N-H e C-H, sugerindo uma diferenciação de variedades e

tipo de grão em função de possíveis diferenças ao nível do conteúdo em amido, conjuntamente com diferenças no conteúdo proteico, lipídico e de humidade (76,94,122).

No sentido do PC1 negativo, verifica-se principalmente a contribuição das bandas entre 6000-5950 cm^{-1} , 5820-5760 cm^{-1} e 5400-5350 cm^{-1} . A banda entre 6000 e 5950 cm^{-1} poderá encontrar-se relacionada com a ocorrência de vibrações de 1º sobretom de alongamento assimétrico em ligações C-H, possivelmente associadas a grupos CH_2 de moléculas lipídicas. A banda entre 5820 e 5760 cm^{-1} poderá, por sua vez, encontrar-se relacionada com a ocorrência do mesmo tipo de vibrações, no entanto em grupos CH_3 de moléculas lipídicas. A banda entre 5400 e 5350 cm^{-1} poderá ser relacionada com a ocorrência de vibrações de alongamento assimétrico e de torção em ligações O-H de moléculas de H_2O (76,94,122).

Relativamente à separação realizada pelo PC2, a separação no sentido positivo é realizada maioritariamente pelas bandas entre 5920-5860 cm^{-1} , 5780-5730 cm^{-1} , 4850-4800 cm^{-1} , 4600-4550 cm^{-1} , 4400-4380 cm^{-1} e 4360-4340 cm^{-1} . As bandas entre 5900-5850 cm^{-1} e 5800-5750 cm^{-1} poderão relacionar-se com a ocorrência das vibrações ao nível das ligações C-H (1º sobretom de alongamento), podendo derivar de grupos CH_2 e CH_3 moleculares, tal como visto para o PC1 (76,94,122). As bandas entre 4850-4800 cm^{-1} e 4600-4550 cm^{-1} poderão, por sua vez, relacionar-se com vibrações ocorrentes em moléculas de amido e moléculas proteicas, uma vez que as vibrações associadas a estas bandas poderão ser derivadas de ligações N-H e C=O, podendo também ocorrer vibrações em ligações O-H e C-H. A banda entre 4400 e 4380 cm^{-1} poderá ser devida à ocorrência de vibrações em ligações proteicas N-H, ou a vibrações em ligações C-H de moléculas de amido. A banda entre 4360 e 4340 cm^{-1} poderá ser devida à ocorrência de vibrações de 2º sobretom de torção em ligações C-H proteicas (76,94,122,123).

No sentido negativo do PC2, as principais bandas contribuintes encontram-se entre 7100-7050 cm^{-1} e 5175-5125 cm^{-1} . Em 7100-7050 cm^{-1} poderão ocorrer vibrações de 1º sobretom de alongamento simétrico e assimétrico em ligações O-H de moléculas de H_2O . Já na banda de 5175-5125 cm^{-1} poderão existir vibrações de 2º sobretom de torção em ligações O-H destas mesmas moléculas (94).

Em suma, existe separação em função da variedade e tipo de grão, separação essa que poderá ser devida a diferenças a nível do conteúdo proteico e de amido (amilose e amilopectina), podendo também existir influência da presença de humidade (H_2O).

➤ **Granulometria entre 250 e 500 μm :**

Para as amostras com granulometria entre 250 e 500 μm , a PCA foi realizada primeiramente para os espectros na sua totalidade (10000-4000 cm^{-1}). No entanto, através da representação gráfica das coordenadas fatoriais, verificou-se que apenas existia uma separação do conjunto de espectros

para a variedade “Glutinoso”, o qual se encontrava bem diferenciado. Do ponto de vista do tipo de grão, também se verificou uma fraca separação dos espectros analisados. Desta forma, os espectros foram seccionados, tendo-se então encontrado uma zona dos espectros (7250-6350 cm^{-1}) com elevado potencial para separação, tanto por variedade como por tipo de grão, sendo estas aqui apresentadas.

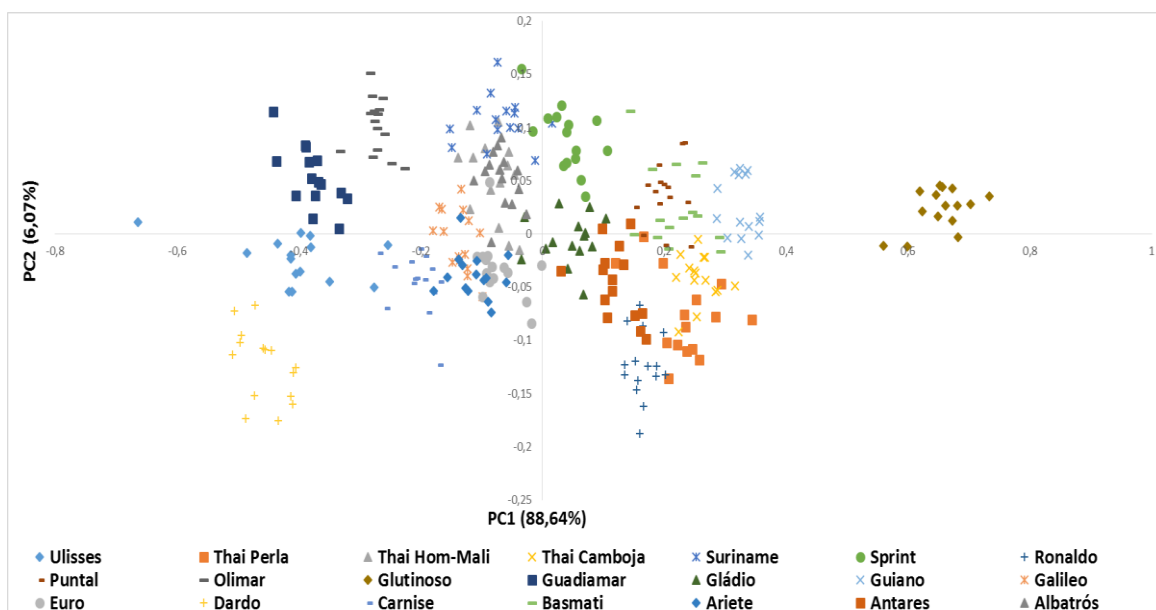


Fig. 29 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) para as 21 amostras com granulometria entre 250 e 500 μm (7250 a 6350 cm^{-1}). Diferenciação por variedade.

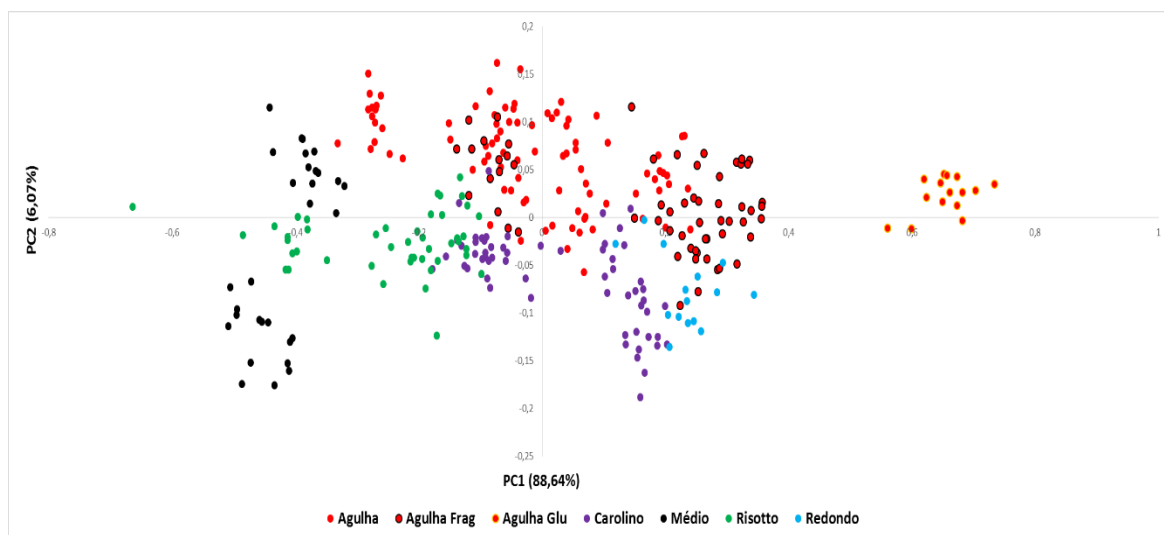


Fig. 30 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) para as 21 amostras com granulometria entre 250 e 500 μm (7250 a 6350 cm^{-1}). Diferenciação por tipo.

Na Fig. 29 demonstra-se a representação gráfica das coordenadas fatoriais obtidas na PCA para o intervalo de 7250 a 6350 cm^{-1} , verificando-se que os 21 conjuntos de 15 espectros se encontram relativamente separados entre si, agrupando-se as variedades em diferentes regiões do gráfico. Para a separação das variedades observada, o PC1 contribui com 88,6% da variância total dos dados, sendo que o PC2 apenas contribui com 6,07%. Em conjunto, estes dois componentes principais contribuem assim para um total de 94,7% de variância.

Como se pode observar na Fig. 30, a variância destes dois componentes também demonstra potencial para separação das amostras conforme o tipo de grão. Os grãos agulha encontram-se separados no sentido do PC2 positivo, enquanto os restantes tipos de grão se encontram separados no sentido do PC2 negativo. Os grãos do tipo médio encontram-se separados no sentido do PC1 negativo, juntamente com os grãos do tipo risotto, no entanto existindo uma maior influência do PC1 sobre os grãos do tipo médio. Os grãos do tipo redondo, por sua vez, encontram-se separados no sentido do PC1 positivo e PC2 negativo, enquanto os grãos do tipo carolino se encontram na região do PC2 negativo, não sofrendo tanta influência por parte do PC1.

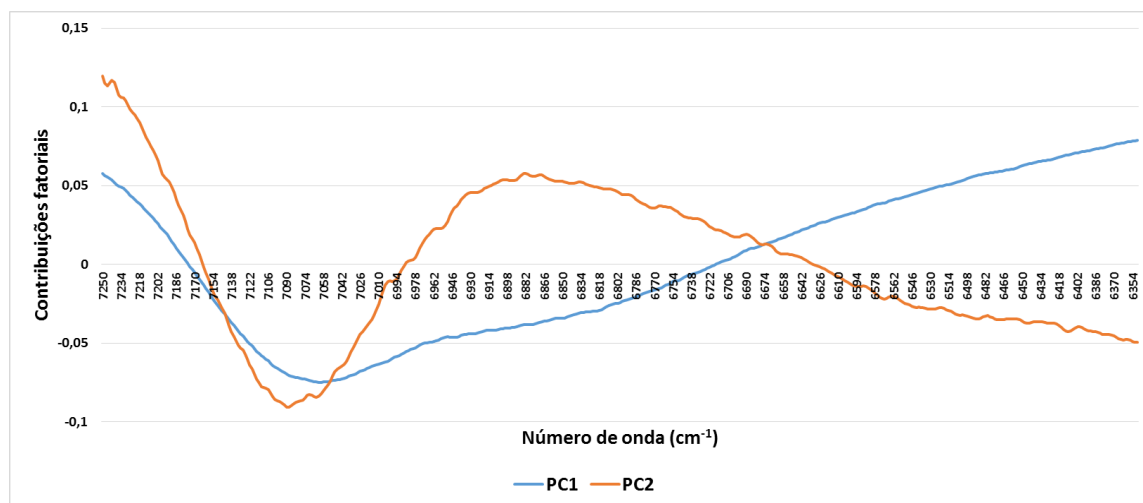


Fig. 31 – Representação gráfica das contribuições fatoriais para as 21 amostras com granulometria entre 250 e 500 μm (7250 a 6350 cm^{-1}).

Na representação gráfica das contribuições fatoriais (Fig. 31) verificam-se algumas bandas de relevo na separação das variedades ao nível do PC1 e do PC2. No sentido do PC1 negativo, verifica-se uma contribuição maioritária na banda entre os 7100-7020 cm^{-1} , na qual se poderão refletir as vibrações moleculares ao nível das moléculas de H_2O , uma vez que nesta zona poderão ocorrer as vibrações em ligações O-H (1º sobretudo de alongamento simétrico e assimétrico) (76).

Relativamente ao PC2, a separação no sentido positivo é principalmente devida às diferenças na banda entre 6930-6850 cm^{-1} , enquanto a separação no sentido negativo dever-se-á às diferenças

na banda entre 7110 e 7060 cm^{-1} . Entre os 7110 e 7060 cm^{-1} , as vibrações possivelmente ocorrentes deverão ser as mesmas que contribuem para a separação no PC1 negativo. Entre os 6930 e os 6850 cm^{-1} , poderão encontrar-se associadas vibrações em ligações O-H e N-H, possivelmente presentes em moléculas de amido e proteína respetivamente. Desta forma, a separação observada poderá dever-se ao conteúdo proteico, ao conteúdo em amido e à humidade presente nas amostras, sugerindo-se uma maior influência por parte da humidade, uma vez que se apresentam contribuições de maior peso na banda característica das vibrações ocorrentes neste tipo de moléculas (76,94).

➤ **Granulometria > 500 μm :**

Relativamente aos espectros obtidos a partir das amostras com granulometria superior a 500 μm , a PCA realizada aos espectros totais (10000-4000 cm^{-1}) não demonstrou uma separação satisfatória em termos de variedades nem em termos de tipo de grão. Os espectros foram então seccionados em diversas partes, sendo aqui apresentada a secção que melhores resultados demonstrou para as separações pretendidas.

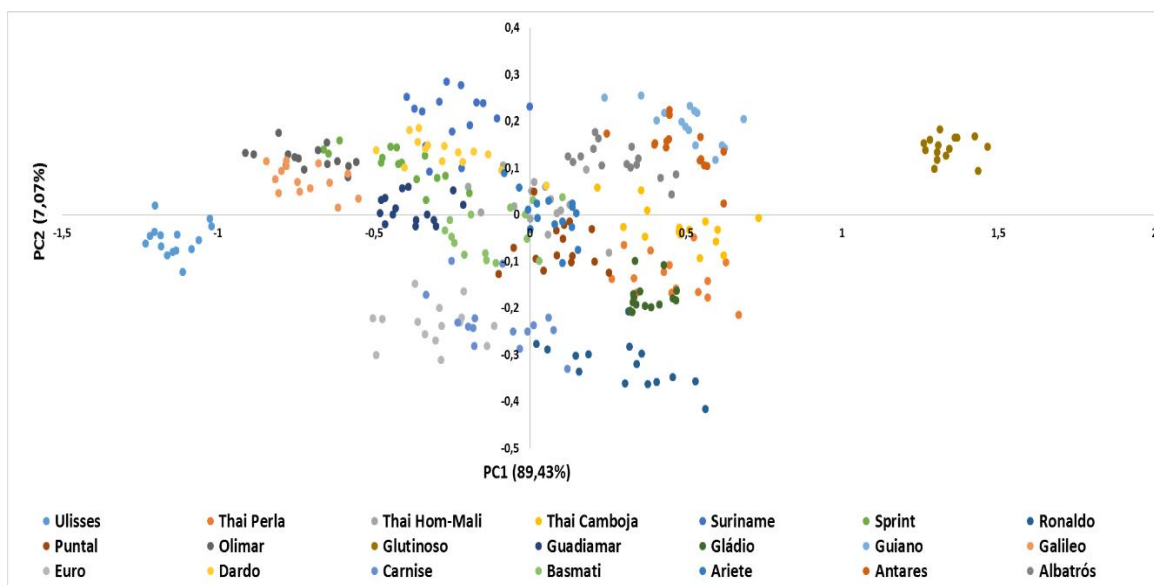


Fig. 32 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) para as 21 amostras com granulometria superior a 500 μm (7200 a 6150 cm^{-1}). Diferenciação por variedade.

Como se pode observar na Fig. 32, o intervalo espectral de 7200 a 6150 cm^{-1} demonstra uma separação relativamente aceitável do conjunto de espectros analisados, observando-se uma separação em diferentes regiões do gráfico, agrupando-se estes em termos de variedade. Para a separação observada, o PC1 demonstra uma contribuição de 89,4%, contendo assim uma elevada quantidade de informação relativa aos espectros, justificando a maioria da variabilidade total observada nos

dados. O PC2, por sua vez, contribui com 7,1% da variância total dos dados espectrais analisados, o que, em conjunto com o PC1, perfaz um total de 96,0% de variância observada.

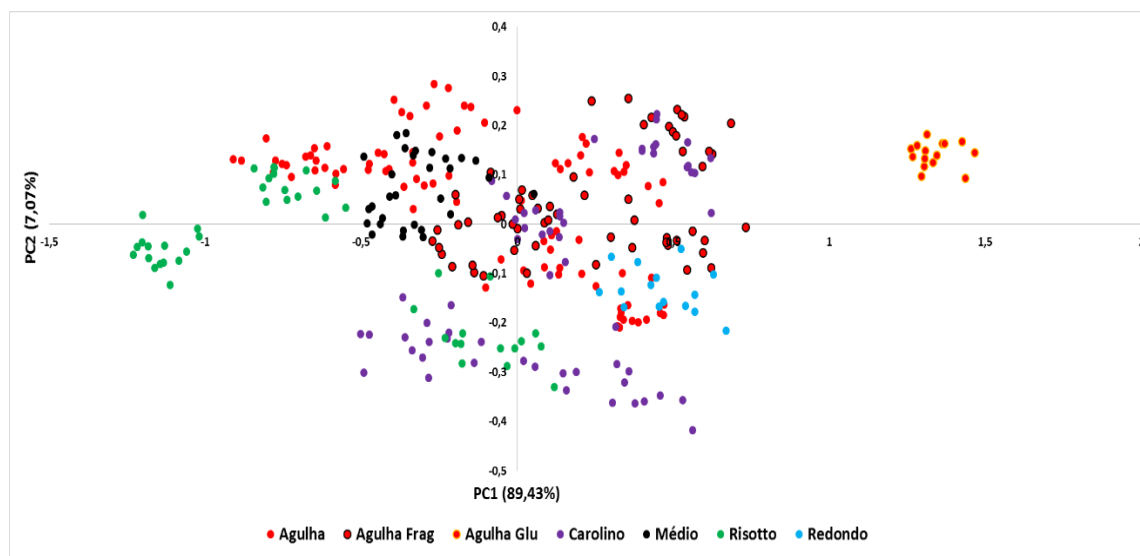


Fig. 33 – Representação das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) para as 21 amostras com granulometria superior a 500 µm (7200 a 6150 cm⁻¹). Diferenciação por tipo.

No entanto, do ponto de vista do tipo de grão, não se observou uma separação satisfatória uma vez que ocorre alguma sobreposição entre os vários conjuntos de dados, como se pode observar na Fig. 33. Os grãos agulha encontram-se separados no sentido do PC2 positivo, tal como verificado para as restantes variedades, no entanto, existindo também uma mesma tendência para os grãos do tipo médio. Estes últimos encontram-se separados pelo PC1 negativo e PC2 positivo, apresentando-se no 2º quadrante da representação gráfica observada. Os grãos do tipo carolino encontram-se separados no sentido do PC1 positivo, existindo também alguma tendência para a separação no sentido do PC2 negativo. No entanto, esta última não é observada para a totalidade das amostras do tipo carolino, observando-se algumas delas separadas no sentido do PC2 positivo. Os grãos do tipo risotto encontram-se tendencialmente separados no sentido do PC1 e PC2 negativos, no entanto observando-se alguma dispersão das amostras no sentido do PC2 positivo. Por fim, os grãos do tipo redondo encontram-se separados no sentido do PC1 positivo e PC2 negativo.

Relativamente às contribuições fatoriais obtidas para a separação observada (Fig. 34), denota-se alguma dificuldade na análise das contribuições para a separação pelo PC1. No entanto, observa-se um ligeiro relevo no intervalo de 7100 a 7020 cm⁻¹, contribuindo para a separação no sentido do PC1 negativo. Denota-se também dois intervalos de relevância para a contribuição do PC2 na separação observada, nomeadamente entre 7100 e 7020 cm⁻¹ no sentido do PC2 negativo e entre 6900 e 6750 cm⁻¹ no sentido do PC2 positivo. As vibrações que poderão contribuir para os intervalos referidos deverão ser as mesmas observadas para o caso da separação observada para as amostras de

granulometria entre 250 e 500 μm , uma vez que os intervalos das contribuições maioritárias são praticamente semelhantes.

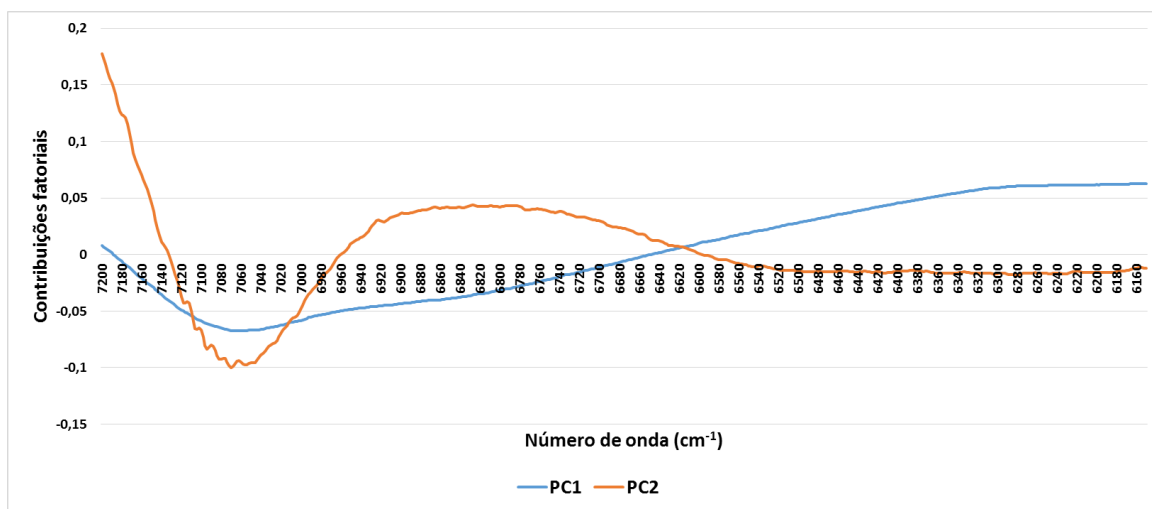


Fig. 34 – Representação gráfica das contribuições fatoriais para as 21 amostras com granulometria superior a 500 μm (7200 a 6150 cm^{-1}).

Diferenciação de variedades do tipo agulha

Uma vez que, dentro das variedades do tipo agulha, são também incluídas amostras aromáticas, foram realizadas PCAs considerando todo o conjunto de espectros relativos às amostras do tipo agulha, com o objetivo de verificar o potencial da espectroscopia de NIR na diferenciação destes dois tipos de amostra. Tendo em conta que a amostra “Glutinoso”, do tipo agulha, se demonstrou bastante diferenciado das restantes amostras em termos de separações observadas, esta não foi considerada na PCA para diferenciação entre agulhas normais e agulhas aromáticos. Os conjuntos de espectros analisados consideraram a totalidade do intervalo de números de onda (10000-4000 cm^{-1}).

Relativamente aos resultados obtidos, verificou-se que a separação entre as amostras do tipo agulha normais e fragrantes foi conseguida na PCA dos conjuntos de espectros obtidos a partir das granulometrias inferior e intermédia. A granulometria superior não demonstrou resultados relevantes, não sendo por isso aqui apresentada. Apesar da separação se ter observado na PCA de amostras com granulometria intermédia, o resultado obtido foi relativamente semelhante ao obtido para a granulometria inferior, tanto para as coordenadas fatoriais obtidas como para as contribuições fatoriais associadas, não sendo por isso também esta aqui apresentada. No entanto, as representações gráficas encontram-se representadas em anexo.

➤ **Granulometria < 250 µm:**

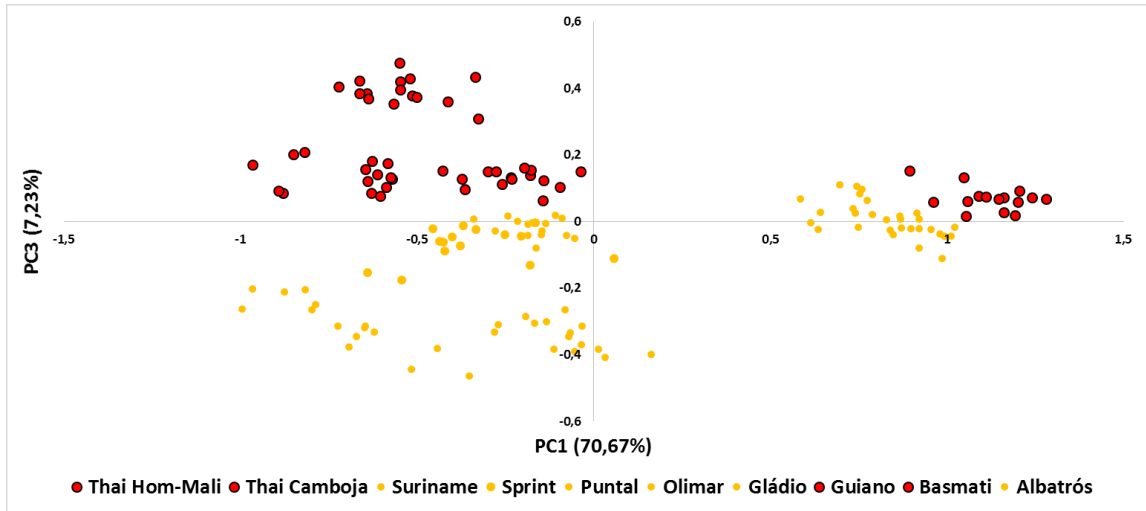


Fig. 35 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) obtidas na PCA de amostras do tipo agulha (< 250 µm).

Através da PCA realizada ao conjunto de espectros NIR, obtidos a partir das amostras de granulometria intermédia, observou-se alguma separação das amostras fragrantas em relação às amostras normais quando comparados o PC1 com PC3, demonstrando-se uma separação destas no sentido do PC3 positivo. O PC1 demonstrou justificar 70,7% da variância total dos dados enquanto o PC3 demonstrou justificar 7,2%. Em conjunto, estes componentes demonstram 77,9% da variância total dos dados espectroscópicos obtidos para as amostras analisadas. Apesar do PC2 ter demonstrado um total de 16,8% para a variância dos dados, essa variância não contribuiu para a separação pretendida, não sendo por isso aqui considerada.

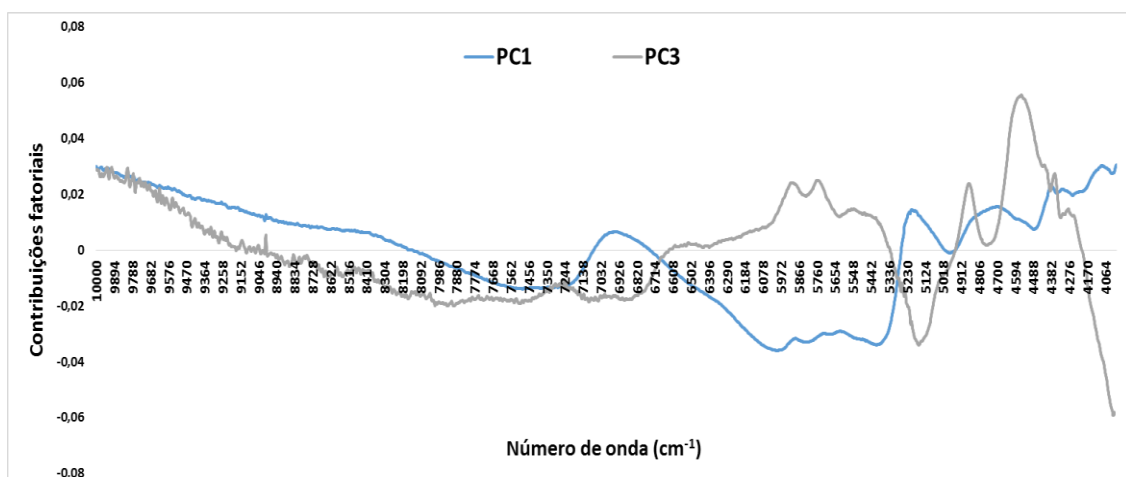


Fig. 36 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais obtidos na PCA das amostras do tipo agulha (< 250 µm).

Através da visualização das contribuições fatoriais obtidas para a separação observada (Fig. 36), observa-se uma grande contribuição do PC3 para a diferenciação das amostras analisadas, estando de acordo com o observado na representação das coordenadas fatoriais. A separação observada poderá então ser justificada pelos intervalos de números de onda associados a este componente. A partir das contribuições fatoriais associadas ao PC3, pode então observar-se a presença de 4 intervalos de maior relevo na diferenciação das amostras no sentido positivo (5930-5870 cm^{-1} ; 5775-5720 cm^{-1} ; 4880-4840 cm^{-1} ; 4590-4530 cm^{-1}), observando-se também um intervalo de relevo na diferenciação no sentido negativo (5170-5130 cm^{-1}).

No intervalo entre 5930 e 5870 cm^{-1} , a contribuição para a separação observada poderá ser devida à ocorrência de vibrações de 1° sobretom de alongamento em ligações C-H, ligações essas possivelmente presentes em compostos contendo uma estrutura aromática. Estes poderão corresponder a um grande número de compostos voláteis encontrados no arroz, nomeadamente compostos fenólicos característicos do aroma em variedades de arroz aromático (75,94). No entanto, nesta banda poderão também encontrar-se vibrações de 1° sobretom de alongamento assimétrico em ligações C-H, possivelmente associadas a grupos CH_2 de moléculas lipídicas, tal como anteriormente referido na discussão da PCA realizada a amostras de granulometria inferior (76,94).

No intervalo de 5775 a 5720 cm^{-1} , a contribuição do PC3 poderá estar relacionada com a ocorrência de vibrações de 1° sobretom de alongamento em ligações C-H, associadas a grupos CH_2 moleculares, no entanto não existindo informação sobre quais os constituintes que poderão contribuir para estas vibrações (94,123,124). No entanto, neste intervalo também poderão ocorrer vibrações de 1° sobretom de alongamento em ligações S-H, as quais poderão eventualmente associar-se ao conteúdo proteico existente nas amostras (94,123,124).

No intervalo de 4880 a 4840 cm^{-1} , a separação poderá ser relacionada com diferenças no conteúdo proteico das amostras, uma vez que nesta banda poderão ocorrer maioritariamente vibrações ao nível das ligações N-H (94). No intervalo de 4590 a 4530 cm^{-1} poderão ocorrer várias vibrações em simultâneo, nomeadamente em ligações C-C, C-H, C=O, C-O, N-H e O-H, sendo por isso difícil a interpretação das possíveis contribuições existentes nesta banda. No entanto, tendo em conta que se trata do intervalo que maior contribuição demonstra, esta contribuição poderá ser associada a um conjunto de vibrações associadas ao conteúdo em amido, conteúdo proteico e humidade existentes (94,123,124).

Relativamente ao intervalo entre 5170 e 5130 cm^{-1} , o qual contribui para a separação das amostras no sentido negativo do PC3, poderá associar-se a ocorrência das vibrações ao nível das moléculas de água, nomeadamente vibrações do 2° sobretom de torção em ligações O-H destas moléculas, tal como já verificado em contribuições anteriormente analisadas. Assim, as amostras que se encontram no sentido do PC3 negativo, poderão encontrar-se maioritariamente influenciadas pelas

diferenças no teor de humidade entre as amostras normais e fragrantes, algo que é tendencialmente verificado nos resultados obtidos para o teor de humidade nas amostras analisadas.

3.2.2 – Observações

Tal como referido inicialmente, foram realizadas várias PCAs considerando todo o conjunto de espectros relativos às 21 amostras. Uma vez que não foram consideradas as médias das 15 réplicas correspondentes às 21 amostras, é natural que se observem algumas réplicas espectrais afastadas dos conjuntos de réplicas correspondentes, tal como se observa para algumas amostras. No entanto, estas réplicas que poderiam ser consideradas como atípicas foram mantidas em todas as análises realizadas, uma vez que não existe um conjunto de dados suficientemente grande para que se possa rejeitar com significância estas réplicas anormais. Além disso, ao considerar as réplicas possivelmente atípicas nas análises, permite que haja uma maior representatividade das condições de análise num ambiente industrial, onde o controlo rigoroso das condições das amostras por vezes poderá não ser possível.

Relativamente aos vários resultados obtidos para as várias PCAs realizadas, demonstraram-se melhores separações quando analisados os espectros obtidos a partir de amostras de granulometria inferior, tendo-se demonstrado ser possível obter uma boa separação entre variedades, tipos de grão, e entre grãos agulha normais e fragrantes. Esta separação poderá ser explicada pelo facto de as amostras com granulometria inferior serem capazes de preencher uma maior área na célula de análise, deixando conseqüentemente menores espaços vazios entre as partículas, permitindo assim uma melhor refração e, conseqüentemente, uma melhor aquisição de informações em termos espectrais. Isto poderá associar-se também ao facto de existir uma possível redução da presença de erros, ou desvios espectrais, derivados da não uniformidade do tamanho das partículas e/ou da compactação das amostras na célula utilizada para análise.

Com as várias análises realizadas, demonstra-se também que a espectroscopia de NIR apresenta um bom potencial para utilização na análise qualitativa de amostras de arroz, podendo ser útil na diferenciação de variedades e tipos de grão quando associada à análise em componentes principais. A espectroscopia de NIR poderá, assim, vir a demonstrar-se uma ferramenta útil para a indústria, sendo no entanto necessários mais estudos para confirmar e aumentar a consistência dos resultados obtidos.

3.3 – CALIBRAÇÃO POR PLS

Os modelos de calibração, obtidos por PLS, para os vários parâmetros físico-químicos são aqui discutidos. Inicialmente, é feita uma pequena discussão sobre os básicos da calibração cruzada por forma a ser possível um melhor entendimento dos números de variáveis latentes escolhidos.

Tal como referido em 2.11, os dados espectrais foram pré-tratados todos da mesma forma, tendo-se realizado uma centralização e uma padronização por linhas (réplicas espectrais). Os dados espectrais foram então colocados numa matriz X ($n = 21$ variedades \times 15 réplicas = 315), tendo sido colocados os valores dos parâmetros físico-químicos pretendidos num vetor Y (21 amostras \times 15 réplicas = 315).

Por forma a encontrar o número ideal de variáveis latentes (**VL**), foi realizada então a validação cruzada segundo o método “leave-k-out”, o qual utiliza os dados em X e Y como uma base de dados $D \{(x_i, y_i), i=1, \dots, n\}$, a qual é dividida em dois conjuntos [$D_1 (k) \wedge D_2 (n - k); D_1 \cup D_2$], sendo um considerado como conjunto de treino (D_2) e outro como conjunto de teste (D_1). Ao ser selecionado um $k = 15$, o conjunto de dados foi dividido conforme o número de réplicas, tendo cruzado então os conjuntos de valores correspondentes a cada variedade, separando a base de dados em $\binom{315}{15}$ combinações possíveis e procurando enquadrar um modelo de regressão M aos conjuntos de dados por forma a conseguir uma boa correlação entre os valores reais e os valores previstos pela validação cruzada.

Os valores resultantes da realização da validação cruzada são um conjunto de estimadores PRESS (“predicted residual sums of squares”) e um conjunto de RMSEP (“root mean square error of prediction”), o primeiro identificando a soma dos quadrados dos erros residuais de previsão e o segundo identificando a raiz quadrada da soma dos quadrados dos erros de previsão. Tal como anteriormente referido em 2.11, o número de variáveis latentes ideais define-se como sendo o número mínimo de variáveis que apresente um PRESS e um RMSEP mínimos associados.

Os parâmetros de referência avaliados foram os de brancura total (BT), brancura vítrea (BV), área gessada (AG), humidade (Hm), amido total (AT), amilose aparente em peso seco (CAps), tempo de gelatinização (t90%) e absorção de água (AA), tendo sido considerados os valores médios obtidos para cada uma das amostras de arroz em análise. Os números de variáveis latentes ideais, obtidos para cada parâmetro avaliado, encontram-se representados na Tabela 10. Estes foram então utilizados na construção dos modelos de calibração por PLS1, tendo sido avaliadas as correlações entre os parâmetros de referência referidos e os dados espectrais obtidos a partir das amostras sob a forma das 3 granulometrias. Os resultados obtidos nas construções dos modelos de calibração encontram-se então representados na Tabela 11, onde as melhores correlações para cada parâmetro se encontram demonstradas a negrito.

Tabela 10 - Resultados da validação cruzada para determinação do número de variáveis latentes ideais.

Granulometria	Parâmetro de referência	Unidades	RMSEP	Nº de VL ideal	Intervalo de números de onda (cm⁻¹)
< 250 µm	Brancura total	-	12,70	1	10000 – 4000
	Brancura vítrea	-	6,07	1	10000 – 4000
	Área gessada	%	18,01	1	10000 – 4000
	Humidade	%	0,35	2	10000 – 4000
	Amido total	%	2,89	1	10000 – 4000
	Amilose aparente	%	6,22	1	10000 – 4000
	Tempo de gelatinização	min	2,35	2	10000 – 4000
	Absorção de água	%	2,25	1	10000 – 4000
250 – 500 µm	Brancura total	-	12,66	2	10000 – 4000
	Brancura vítrea	-	5,74	1	10000 – 4000
	Área gessada	%	14,84	6	10000 – 4000
	Humidade	%	0,32	2	10000 – 4000
	Amido total	%	3,13	1	10000 – 4000
	Amilose aparente	%	7,43	2	10000 – 4000
	Tempo de gelatinização	min	3,01	1	10000 – 4000
	Absorção de água	%	2,25	1	10000 – 4000
> 500 µm	Brancura total	-	8,18	3	10000 – 4000
	Brancura vítrea	-	6,06	1	10000 – 4000
	Área gessada	%	10,53	3	10000 – 4000
	Humidade	%	0,30	3	10000 – 4000
	Amido total	%	3,34	3	10000 – 4000
	Amilose aparente	%	7,49	1	10000 – 4000
	Tempo de gelatinização	min	4,11	2	10000 – 4000
	Absorção de água	%	2,25	1	10000 – 4000

Tabela 11 - Resultados obtidos na construção dos modelos de calibração por PLS1.

Granulometria	Gama de números de onda	Parâmetro	Parâmetros da curva de calibração por PLS1			
			Correlação	R ²	RMSEC	RMSEC (%)
< 250 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	AG	0,390	0,152	15,86	57,07
< 250 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	AT	0,469	0,220	2,66	3,57
< 250 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	BT	0,389	0,151	10,57	7,49
< 250 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	BV	0,499	0,249	5,03	4,10
< 250 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	CA ps	0,414	0,172	4,69	26,13
< 250 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	Hm	0,863	0,745	0,31	2,22
< 250 µm	10000 a 4000 cm⁻¹	TG	0,777	0,603	2,03	11,04
< 250 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	AA	0,395	0,156	1,93	2,79
250 - 500 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	AG	0,878	0,771	8,24	29,66
250 - 500 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	AT	0,597	0,356	2,42	3,24
250 - 500 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	BT	0,720	0,518	7,96	5,64
250 - 500 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	BV	0,804	0,646	3,45	2,81
250 - 500 µm	10000 a 4000 cm⁻¹	CA ps	0,578	0,335	4,20	23,42
250 - 500 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	Hm	0,872	0,760	0,30	2,15
250 - 500 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	TG	0,483	0,233	2,82	15,35
250 - 500 µm	10000 a 4000 cm⁻¹	AA	0,441	0,195	1,88	2,72
> 500 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	AG	0,888	0,788	7,94	28,55
> 500 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	AT	0,657	0,431	2,27	3,04
> 500 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	BT	0,883	0,780	5,39	3,82
> 500 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	BV	0,786	0,618	3,58	2,92
> 500 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	CA ps	0,501	0,251	4,46	24,85
> 500 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	Hm	0,919	0,845	0,24	1,73
> 500 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	TG	0,501	0,251	2,79	15,17
> 500 µm	10000 a 4000 cm ⁻¹	AA	0,441	0,195	1,88	2,72

3.3.1 – Brancura Total (BT)

Das 3 granulometrias avaliadas, os espectros obtidos a partir da granulometria superior foram os que melhor correlação apresentaram com os dados obtidos para o parâmetro de brancura total.

Na Fig. 37 pode verificar-se a relação entre os valores de brancura total observados e previstos pelo modelo obtido, observando-se um coeficiente de determinação (r^2) de 0,780. O erro associado ao modelo de calibração (**RMSEC**) é de 5,39, o qual corresponde a uma margem de erro de aproximadamente 10,48% quando considerado o intervalo de valores analisado para este parâmetro (129,3 a 180,71). Desta forma, apesar de se ter obtido um r^2 aceitável associado a uma correlação de 0,883, este modelo ainda não se apresenta com um bom poder de previsão, estando ainda associado a um erro relativamente elevado.

Uma vez que o parâmetro de brancura total se trata de um parâmetro físico do arroz, a melhor correlação deste com as amostras de granulometria superior poderá ser justificada com o facto de estas melhor representarem as características físicas dos grãos inteiros, uma vez que as partículas obtidas nestas dimensões terão sido alvo de menores alterações em termos da sua estrutura física comparativamente às partículas de menores dimensões.

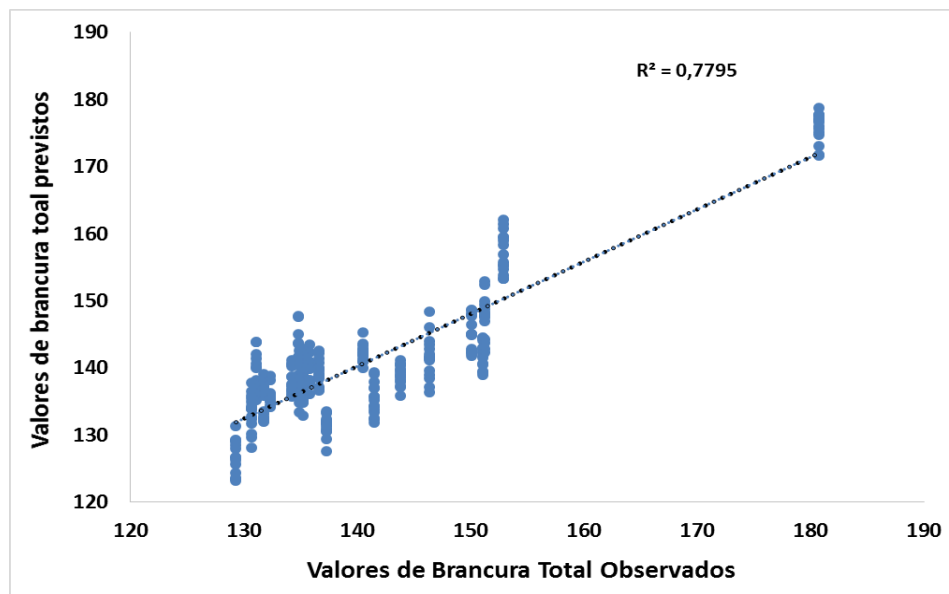


Fig. 37 - Representação gráfica da relação entre os valores de brancura total observados e previstos.

Relativamente às contribuições espectrais na construção do modelo de PLS para a previsão da brancura total, estas poderão ser visualizadas na Fig. 38.

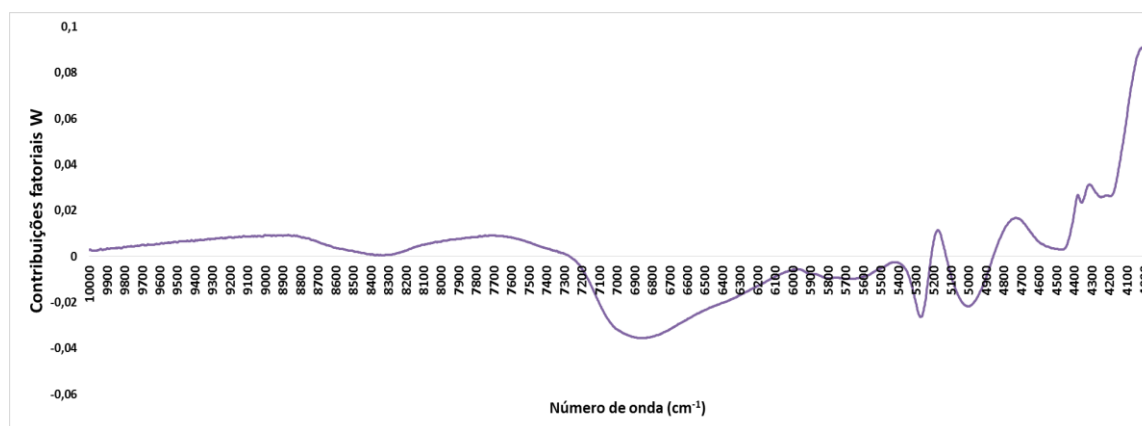


Fig. 38 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão da brancura total.

Como se pode observar, as contribuições maioritárias para a construção do modelo de calibração são encontradas nos intervalos de 6850-6830 cm^{-1} , 5270-5260 cm^{-1} , 5170-5160 cm^{-1} , 5010-4990 cm^{-1} , 4730-4710 cm^{-1} , 4380-4370 cm^{-1} e 4300-4290 cm^{-1} . Como discutido na secção das PCAs, estes intervalos correspondem a vibrações ocorrentes em ligações O-H, N-H, C-H, C-O, as quais se encontram associadas a moléculas de amido, proteicas, lipídicas e água (76,94,122).

Uma vez que a brancura total é um parâmetro relacionado com a cristalinidade do amido, justifica-se então a contribuição destas bandas na construção do modelo de calibração, uma vez que

a cristalização dos grânulos de amido é afetada não só pela organização estrutural das moléculas de amido (amilose e amilopectina) como também pela interação destas moléculas com moléculas proteicas (nomeadamente com corpos proteicos e com enzimas “granule-bound starch synthase”) e lipídicas. Sabe-se também que a perda de brancura total poderá relacionar-se com o envelhecimento, provavelmente pela ocorrência de oxidações lipídicas que levam a uma maior rancidez dos grãos, e com um maior conteúdo proteico, podendo também existir desorganizações estruturais ao nível dos grânulos que provocam a presença das áreas gessadas, as quais, como já visto anteriormente, provocam um aumento nos valores de brancura total obtidos (50,57,111,126).

3.3.2 – Brancura Vítea (BV)

Para os dados de brancura vítea obtidos, das 3 granulometrias avaliadas, os espectros obtidos a partir da granulometria superior foram os que melhor correlação apresentaram.

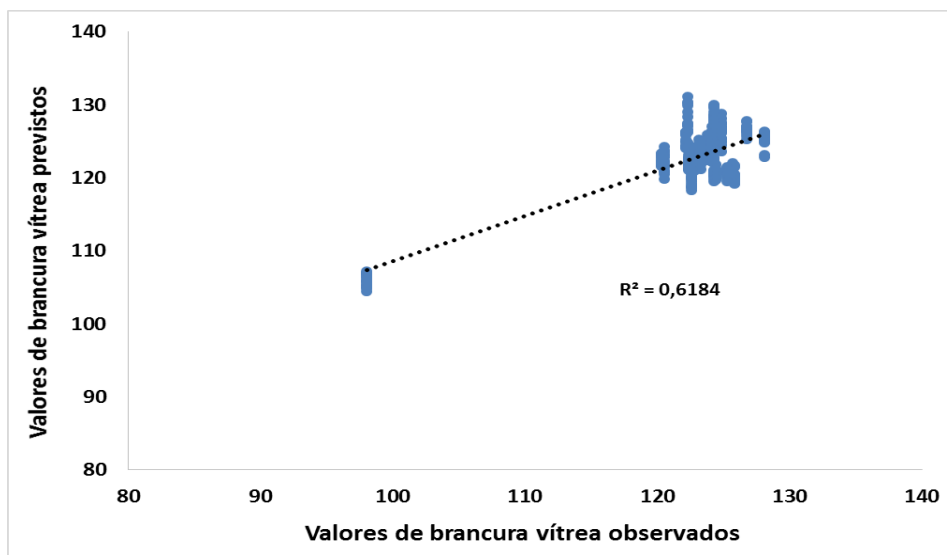


Fig. 39 - Representação gráfica da relação entre os valores de brancura vítea observados e previstos.

Na Fig. 39 pode verificar-se a relação entre os valores de brancura vítea observados e previstos pelo modelo obtido, observando-se um coeficiente de determinação (r^2) de 0,618. O erro associado ao modelo de calibração (**RMSEC**) é de 3,58, o qual corresponde a uma margem de erro de aproximadamente 11,91% quando considerado o intervalo de valores analisado para este parâmetro (128,08 a 98,01). Desta forma, apesar de se ter obtido um r^2 aceitável associado a uma correlação de 0,786, este modelo também não se apresenta ainda com um bom poder de previsão, estando ainda associado a um erro relativamente elevado.

Relativamente às contribuições espectrais na construção do modelo de PLS para a previsão da brancura vítea, estas poderão ser visualizadas na Fig. 40.

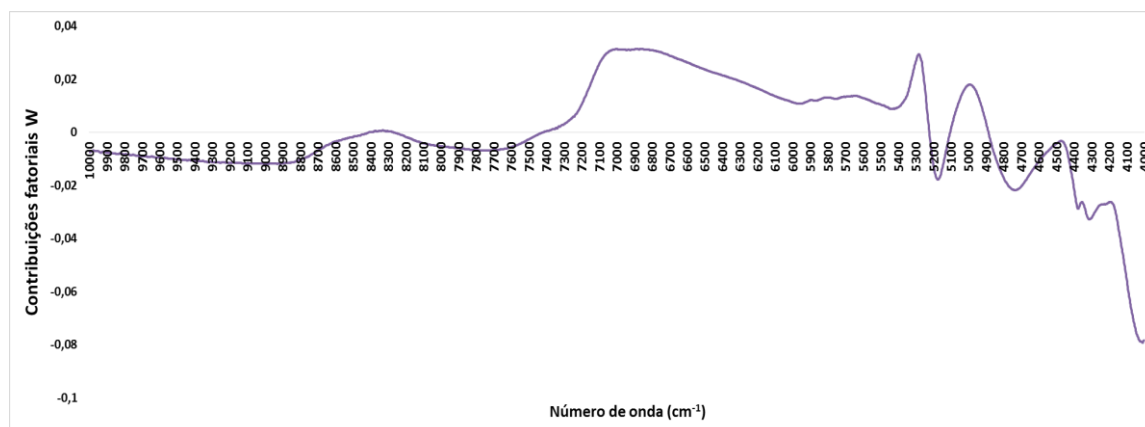


Fig. 40 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão da brancura vítrea.

Como se pode observar, as contribuições de maior relevância para a construção do modelo de calibração são encontradas nos intervalos de 7030-6800 cm^{-1} , 5275-5260 cm^{-1} , 5180-5160 cm^{-1} , 5010-4960 cm^{-1} , 4740-4720 cm^{-1} , 4380-4370 cm^{-1} e 4300-4290 cm^{-1} . Estes encontram-se, de uma forma geral, concordantes com os intervalos observados para o modelo da brancura total, encontrando-se consequentemente associados às moléculas de amido, proteicas, lipídicas e água (76,94,122).

Uma vez que a brancura vítrea, ou translucidez do grão, é também um parâmetro relacionado com a cristalinidade do amido, justifica-se então a contribuição das bandas observadas na construção do modelo de calibração, sendo a razão destas contribuições anteriormente discutidas no caso da brancura total (50,57,126). No entanto, observa-se um maior intervalo de números de onda contribuinte entre 7030 e 6800 cm^{-1} . Isto poderá dever-se ao facto de este intervalo se estender para a zona das vibrações ocorrentes em moléculas de água, as quais poderão influenciar o índice de refração ao nível dos espectros de NIR, refração essa que se encontra também relacionada com as propriedades de translucidez dos grãos de arroz (50,57,111,126).

3.3.3 – Área gessada (AG)

Das 3 granulometrias avaliadas, os espectros obtidos a partir da granulometria superior foram os que melhor correlação apresentaram com os dados obtidos para o parâmetro de área gessada.

Na Fig. 41 pode verificar-se a relação entre os valores de área gessada observados e previstos pelo modelo obtido, observando-se um coeficiente de determinação (r^2) de 0,788. O erro associado ao modelo de calibração (**RMSEC**) é de 7,94 unidades de percentagem de área gessada, o qual corresponde a uma margem de erro de aproximadamente 11,33% quando considerado o intervalo de valores analisado para este parâmetro (10,13% a 80,18%). Desta forma, apesar de se ter obtido um

r^2 aceitável associado a uma correlação de 0,888, este modelo ainda não se apresenta com um bom poder de previsão, estando ainda associado a um erro relativamente elevado.

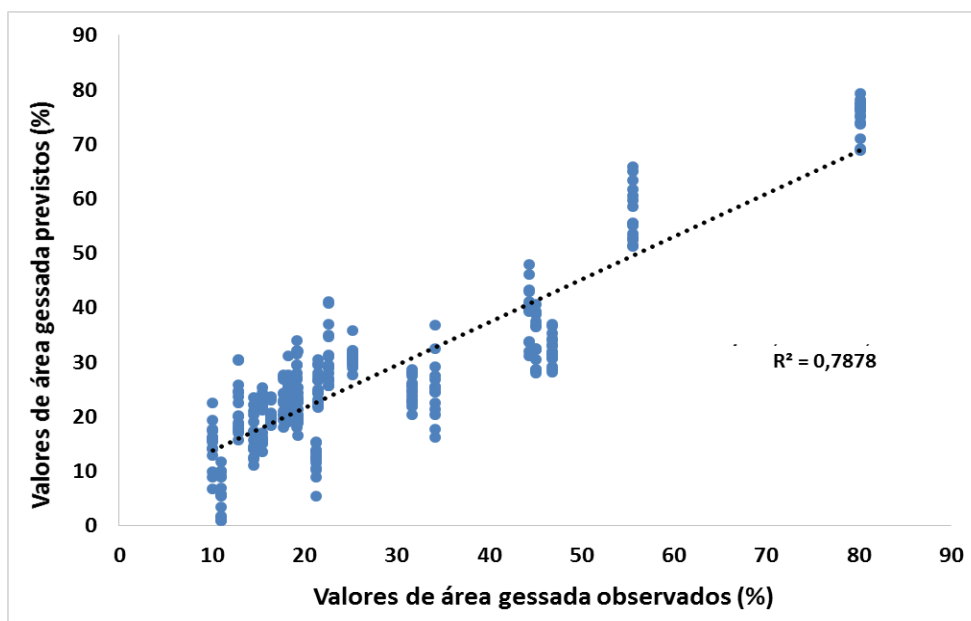


Fig. 41 - Representação gráfica da relação entre os valores de área gessada observados e previstos.

Uma vez que o parâmetro de área gessada se trata de um parâmetro físico do arroz, o qual se correlaciona diretamente com a brancura total, a melhor correlação deste com as amostras de granulometria superior poderá ser também justificada com o facto de estas melhor representarem as características físicas dos grãos inteiros, uma vez que as partículas obtidas nestas dimensões terão sido alvo de menores alterações em termos da sua estrutura física comparativamente às partículas de menores dimensões.

Relativamente às contribuições espectrais na construção do modelo de PLS para a previsão da brancura total, estas poderão ser visualizadas na Fig. 42. Como se pode observar, as contribuições maioritárias para a construção do modelo de calibração são semelhantes às observadas para o modelo de brancura total. Uma vez que ambos os parâmetros se encontram correlacionados entre si e, além disso, a área gessada se relaciona com a presença de desorganizações estruturais ao nível dos grânulos de amido, é então natural que ambos os modelos (para brancura total e para área gessada) demonstrem os mesmos intervalos de números de onda contribuintes (29,50,76,111).

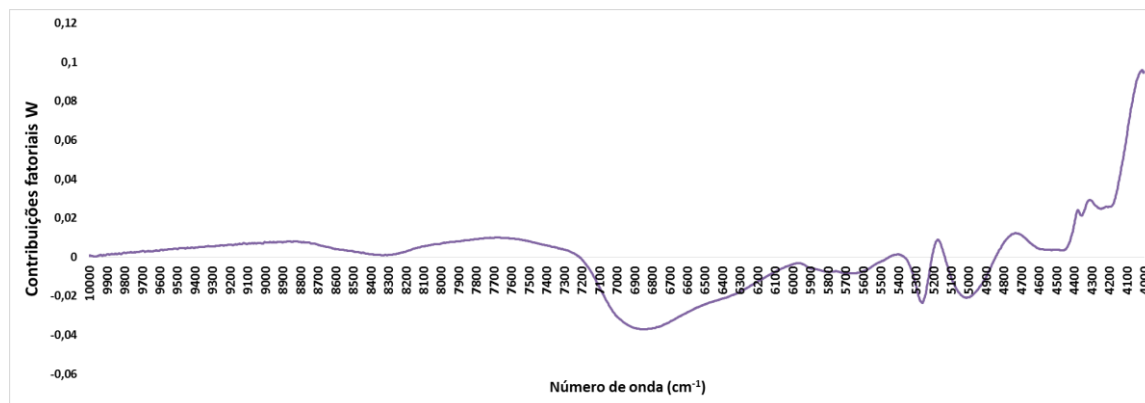


Fig. 42 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão de área gessada.

3.3.4 – Teor de Humidade (Hm)

Também para este parâmetro, o melhor modelo de calibração foi obtido para os espectros de granulometria superior. Isto poderá ser justificado pela possível ocorrência de menores alterações ao nível do teor de humidade neste tipo de partículas comparativamente às partículas de menores dimensões. Uma vez que este tipo de partículas apresenta uma maior área interna, poderá consequentemente apresentar uma maior capacidade de retenção de humidade, além de poder ser menos influenciado pelas alterações climáticas ao nível do ambiente laboratorial ao longo de todas as análises realizadas.

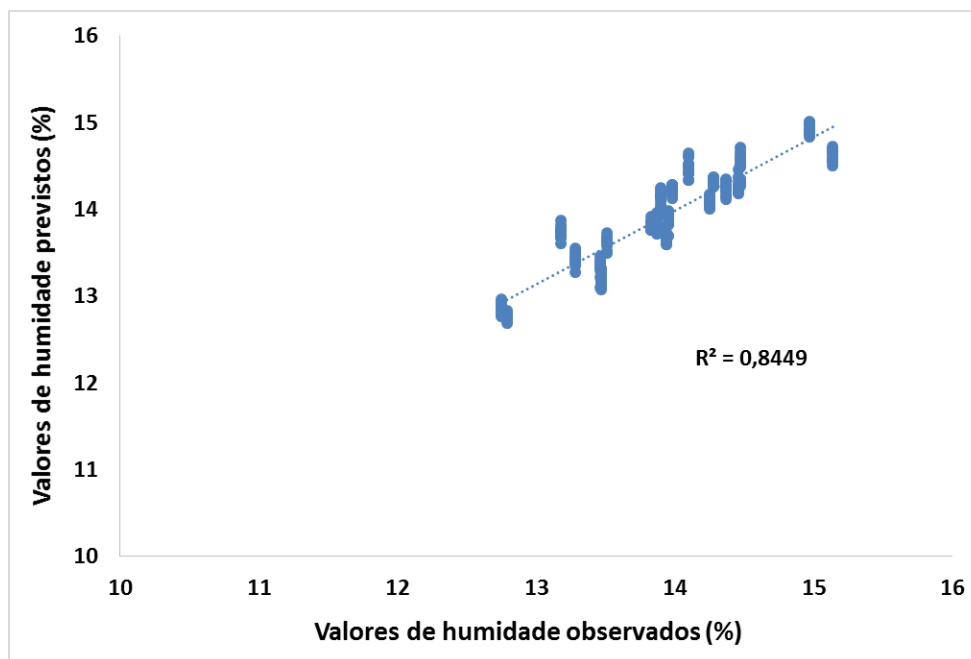


Fig. 43 - Representação gráfica da relação entre os valores de humidade observados e previstos.

Na Fig. 43 observa-se a relação entre os valores de humidade observados e previstos pelo modelo obtido, observando-se um coeficiente de determinação (r^2) de 0,845. O erro associado ao modelo de calibração (RMSEC) é de 0,24 unidades percentuais de humidade, o qual corresponde a uma margem de erro de aproximadamente 10,04% quando considerado o intervalo de valores analisado para este parâmetro (12,75% a 15,14%). Desta forma, apesar de se ter obtido um bom r^2 , associado a uma correlação de 0,919, este modelo apresenta ainda um erro de previsão relativamente elevado. No entanto, uma vez que este parâmetro apenas necessita de corresponder a um valor inferior a 14% de humidade nas análises de controlo de qualidade industriais, este modelo poderá ser útil na determinação de arroz que se encontrem em inconformidade com o intervalo de humidade considerado seguro ($< 14\%$).

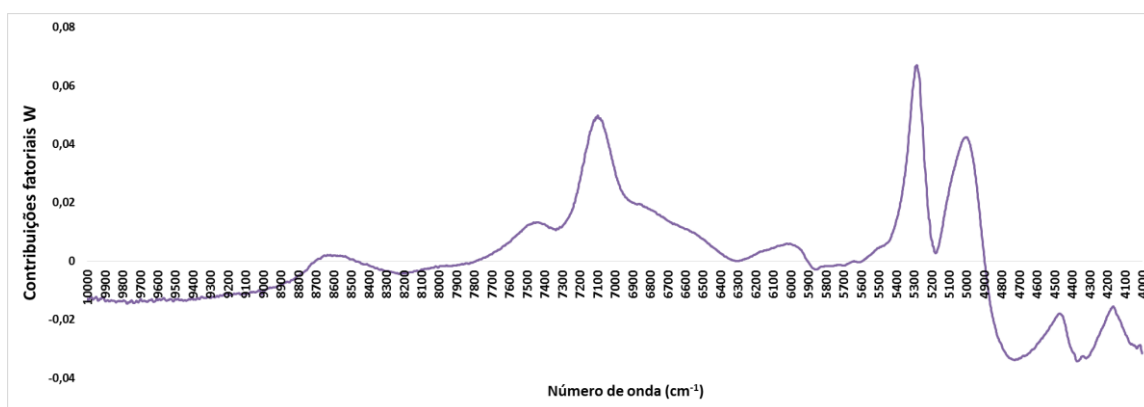


Fig. 44 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão do teor de humidade.

Na Fig. 44 observam-se as contribuições fatoriais de relevância para a construção do modelo de calibração. Podem-se observar os intervalos de $7100\text{-}7080\text{ cm}^{-1}$, $5300\text{-}5275\text{ cm}^{-1}$ e $5020\text{-}4990\text{ cm}^{-1}$ como sendo os principais intervalos responsáveis pela correlação verificada para o modelo de calibração obtido. Estas bandas poderão ser associadas à ocorrência de vibrações de 1º sobretom de alongamento simétrico e assimétrico ($7100\text{-}7080\text{ cm}^{-1}$), das vibrações combinantes de alongamento assimétrico e torção ($5300\text{-}5275\text{ cm}^{-1}$), e das vibrações de 2º sobretom de torção ($5020\text{-}4990\text{ cm}^{-1}$) em ligações O-H presentes nas moléculas de água (76,94,122,123).

Além destas bandas anteriormente referidas, pode-se observar também a contribuição de bandas situadas em $4740\text{-}4690\text{ cm}^{-1}$ e $4375\text{-}4300\text{ cm}^{-1}$, as quais poderão associar-se às vibrações ocorrentes ao nível das moléculas de amido, proteicas e lipídicas. Uma vez que estas moléculas interagem com as moléculas de água, influenciando a capacidade de absorção/retenção de água (humidade) nos grãos de arroz, é justificada a contribuição destes intervalos para a construção do modelo de calibração discutido.

3.3.5 – Conteúdo em amido total (AT)

Na Fig. 45, demonstra-se a relação entre os valores obtidos e os valores previstos para o conteúdo em amido total. Observa-se um r^2 de 0,431, o qual se encontra associado a um fator de correlação de 0,657. Esta correlação é relativamente fraca, contrariamente ao que era esperado. Esta baixa correlação entre os espectros de NIR e os valores de referência pode dever-se a influências do conteúdo de humidade, uma vez que também esta varia entre as amostras analisadas. Consequentemente, o espectro poderá ter perdido alguma informação relativa ao conteúdo em amido, sendo maioritariamente influenciado pelo conteúdo em humidade (92,94,103). Os resultados obtidos na construção do modelo de calibração para a humidade apoiam esta afirmação, uma vez que a correlação dos espectros observada foi muito superior para este parâmetro.

O erro de calibração associado a este modelo é de 2,27 unidades percentuais de conteúdo em amido, o qual, apesar de ser aparentemente reduzido, corresponde a cerca de 17,40% do intervalo de valores para o conteúdo em amido obtidos (69,77 a 81,81%).

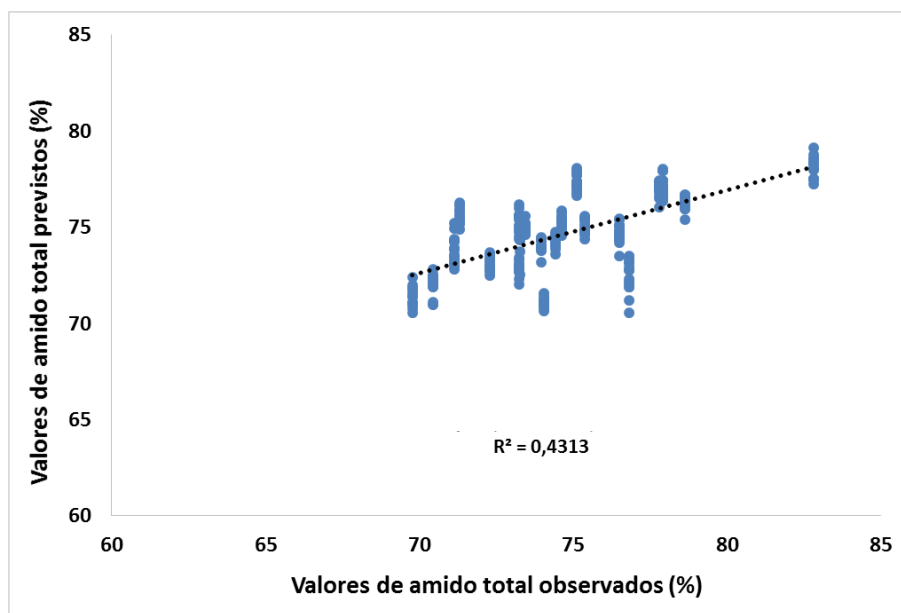


Fig. 45 - Representação gráfica da relação entre os valores de amido total observados e previstos.

Desta forma, este modelo não se apresenta com um bom poder de previsão, estando associado a um erro relativamente elevado e a um coeficiente de determinação relativamente baixo.

Relativamente às contribuições espectrais na construção do modelo de PLS para a previsão do conteúdo em amido total, estas poderão ser visualizadas na Fig. 46.

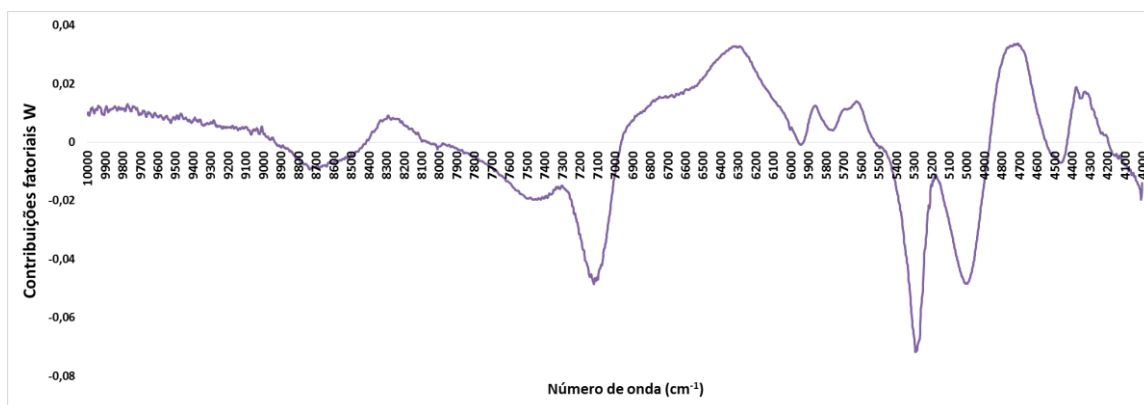


Fig. 46 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão do conteúdo em amido total.

Como se pode observar, as contribuições maioritárias para a construção do modelo de calibração são encontradas nos intervalos de 7120-7090 cm^{-1} , 6310-6270 cm^{-1} , 5290-5270 cm^{-1} , 5010-4980 cm^{-1} e 4740-4690 cm^{-1} . Tal como referido, a contribuição das bandas entre 7120 e 7090 cm^{-1} , conjuntamente com as bandas entre 5290 e 5270 cm^{-1} são possivelmente derivadas das vibrações em ligações O-H (1º sobretom de alongamento assimétrico e simétrico, e combinação de alongamento assimétrico e torção da água, respetivamente) presentes em moléculas de água (76,94,122), demonstrando assim a influência do conteúdo em humidade na construção do modelo de calibração para o amido total. As restantes bandas poderão encontrar-se associadas à ocorrência de vibrações em ligações N-H (1º sobretom em moléculas proteicas), O-H (2º sobretom de torção em moléculas de amido) e C-O (2º sobretom de torção em moléculas de amido) (76,94,122). A banda correspondente às vibrações em ligações N-H poderá encontrar-se associada à presença de complexos proteína-amido existentes, justificando assim a sua contribuição para o modelo de calibração obtido.

3.3.6 – Conteúdo de amilose aparente (CA ps)

Os espectros obtidos a partir das amostras sob a granulometria intermédia foram os que melhores resultados demonstraram na construção deste modelo de calibração.

Na Fig. 47, demonstra-se a relação entre os valores obtidos e os valores previstos para o conteúdo de amilose aparente. Observa-se um r^2 de 0,335, o qual se encontra associado a um fator de correlação de 0,578. Esta correlação demonstra-se fraca, podendo dever-se às mesmas influências referidas para o conteúdo de amido total. O erro de calibração associado a este modelo é de 4,20 unidades percentuais de conteúdo em amilose aparente, o qual corresponde a cerca de 17,20% do intervalo de valores para o conteúdo em amilose obtidos (0,29 a 24,75%).

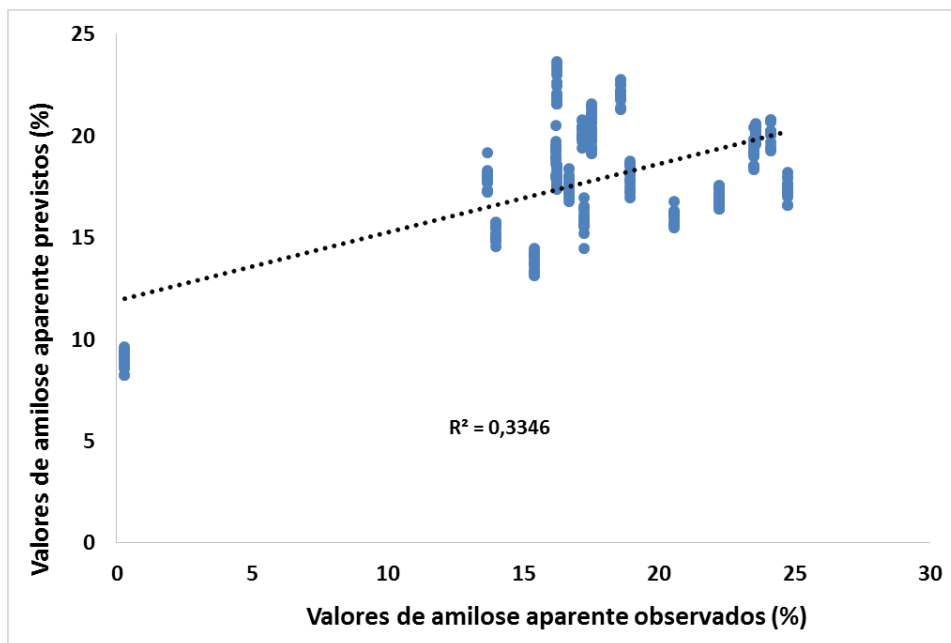


Fig. 47 - Representação gráfica da relação entre os valores de amilose aparente observados e previstos.

Desta forma, este modelo não se apresenta útil na previsão do conteúdo de amilose aparente, estando associado a um erro relativamente elevado e a um baixo coeficiente de determinação.

Relativamente às contribuições espectrais na construção do modelo de PLS para a previsão do conteúdo em amilose aparente, estas poderão ser visualizadas na Fig. 48.

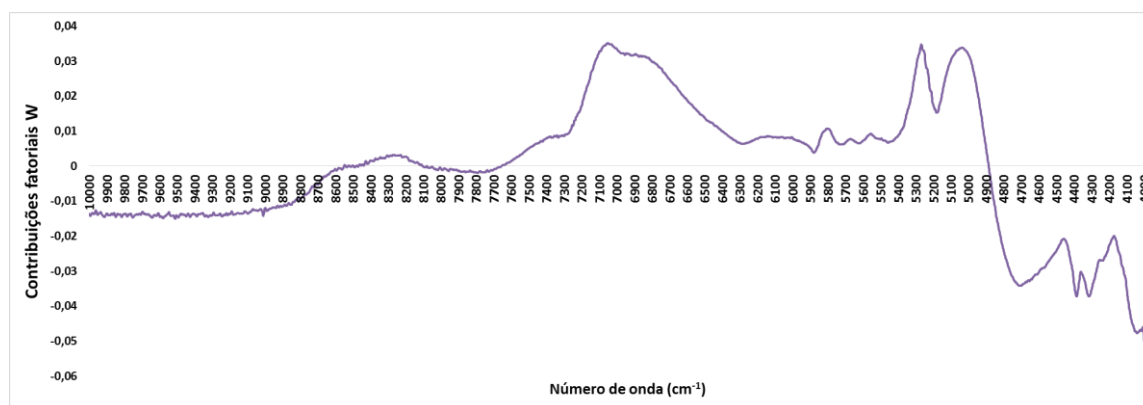


Fig. 48 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão do conteúdo em amilose aparente.

Como se pode observar, as contribuições maioritárias para a construção do modelo de calibração são encontradas nos intervalos de 7010-6970 cm^{-1} , 5250-5210 cm^{-1} , 5050-5020 cm^{-1} e 4620-4600 cm^{-1} . As bandas entre 7010 e 6970 cm^{-1} , entre 5250 e 5210 cm^{-1} e entre 5050 e 5020 cm^{-1} encontram-se associadas, tal como referido anteriormente, a vibrações ocorrentes nas moléculas de

H₂O (76,94,123). A banda entre 4620 e 4600 cm⁻¹ poderá encontrar-se associada às vibrações ocorrentes em moléculas de amido e em moléculas proteicas, podendo possivelmente representar complexos proteína-amido existentes (como por exemplo complexos entre amilose e a proteína GBSS) (76,80,94,122).

As bandas observadas entre 4390 e 4380 cm⁻¹ e entre 4320 e 4300 cm⁻¹ poderão ser relacionadas com as vibrações ocorrentes em moléculas proteicas (1º sobretom de alongamento em N-H) e lipídicas (2º sobretom de torção em C-H), possivelmente associadas a interações entre a amilose e proteínas e entre a amilose e lípidos, respetivamente (50,73,94,122).

3.3.7 – Tempo de Gelatinização (TG)

Os espectros obtidos a partir das amostras sob a granulometria inferior foram os que melhores resultados demonstraram na construção deste modelo de calibração.

Na Fig. 49, demonstra-se a relação entre os valores obtidos e os valores previstos para o tempo de gelatinização. Observa-se um r^2 de 0,603 associado a um fator de correlação de 0,777, a qual se demonstra relativamente aceitável. O erro de calibração associado a este modelo é de 2,03 minutos, o qual corresponde a cerca de 17,10% do intervalo de valores de tempo de cozedura obtidos (12,96 a 24,83 min).

Apesar deste erro ser aparentemente elevado, este modelo poderá ser na mesma útil para a previsão dos tempos de cozedura, podendo ajudar na determinação do tempo máximo de cozedura das possíveis amostras de arroz analisadas.

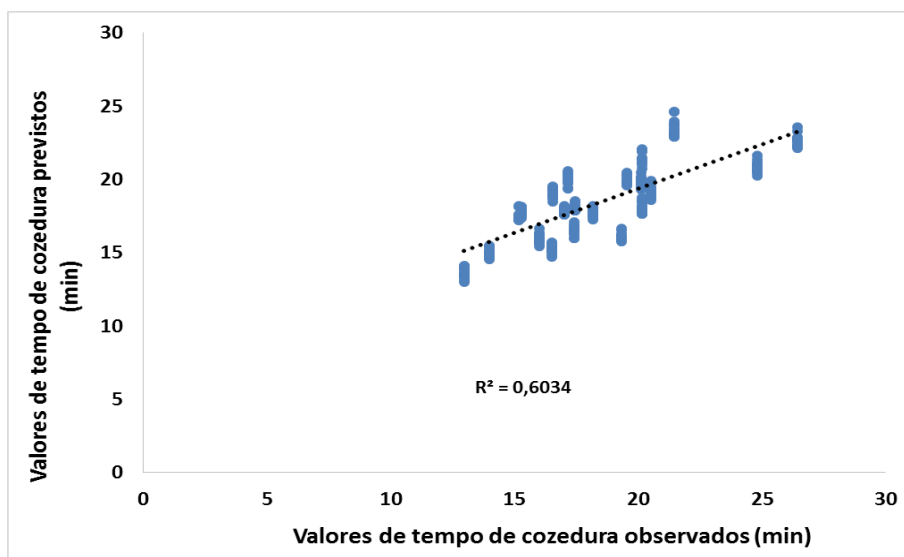


Fig. 49 - Representação gráfica da relação entre os valores de tempo de cozedura observados e previstos.

Relativamente às contribuições espectrais na construção do modelo de PLS para a previsão dos tempos de cozedura, estas poderão ser visualizadas na Fig. 50.

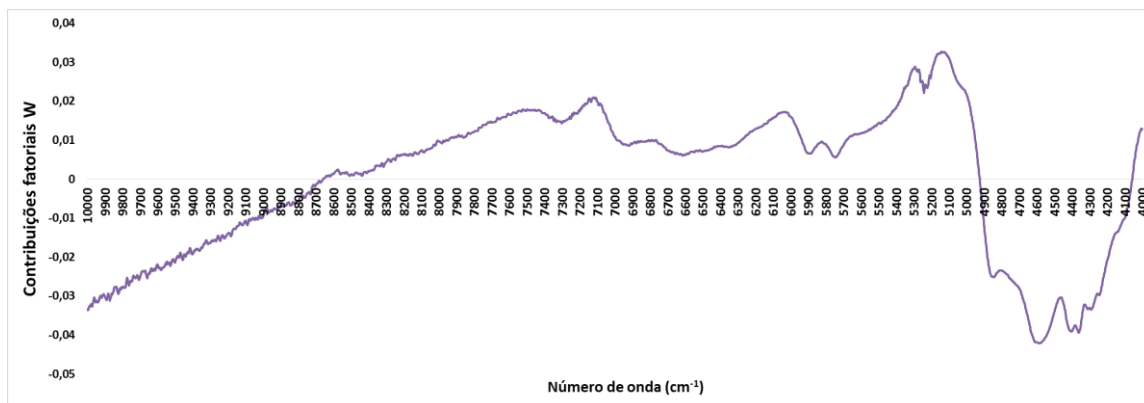


Fig. 50 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão do tempo de cozadura.

Como se pode observar, as contribuições maioritárias para a construção do modelo de calibração são encontradas nos intervalos de 5160-5100 cm^{-1} , 4590-4570 cm^{-1} e 4390-4350 cm^{-1} . Estas bandas poderão encontrar-se relacionadas com a ocorrência de vibrações ao nível das moléculas de amido, proteína e água. (76,94,123). Segundo informações bibliográficas, a cozadura é afetada por inúmeros fatores, podendo ser influenciada tanto por características físicas como por características químicas. Em termos da composição química do arroz, o amido é geralmente indicado como o principal fator influenciador da cozadura de arroz, principalmente ao nível das moléculas de amido. No entanto, outros componentes químicos, como o conteúdo proteico e o conteúdo lipídico, poderão influenciar cozadura/gelatinização dos grãos de arroz, tal como descrito diversas vezes neste trabalho (14,29,73,106,115). Torna-se assim difícil justificar os resultados obtidos nas contribuições obtidas na construção deste modelo de calibração.

3.3.8 – Absorção de água (AA)

Os espectros obtidos a partir das amostras sob a granulometria superior foram os que melhores resultados demonstraram na construção deste modelo de calibração.

Na Fig. 51, demonstra-se a relação entre os valores obtidos e os valores previstos para a taxa de absorção de água. Observa-se um r^2 de 0,195, o qual se encontra associado a um fator de correlação de 0,441. O erro de calibração associado a este modelo é de 1,88 unidades percentuais, o qual corresponde a cerca de 23,61% do intervalo de valores de tempo de cozadura obtidos (65,71 a 73,67%).

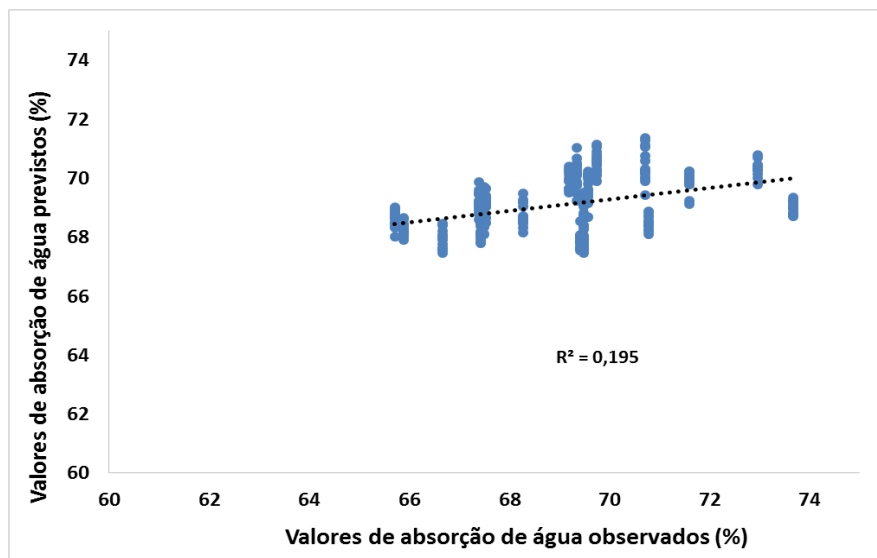


Fig. 51 - Representação gráfica da relação entre os valores de absorção de água observados e previstos.

Este modelo não se demonstra útil para a previsão da taxa de absorção de água, uma vez que se associa a um coeficiente de determinação muito reduzido, juntamente a uma correlação muito baixa.

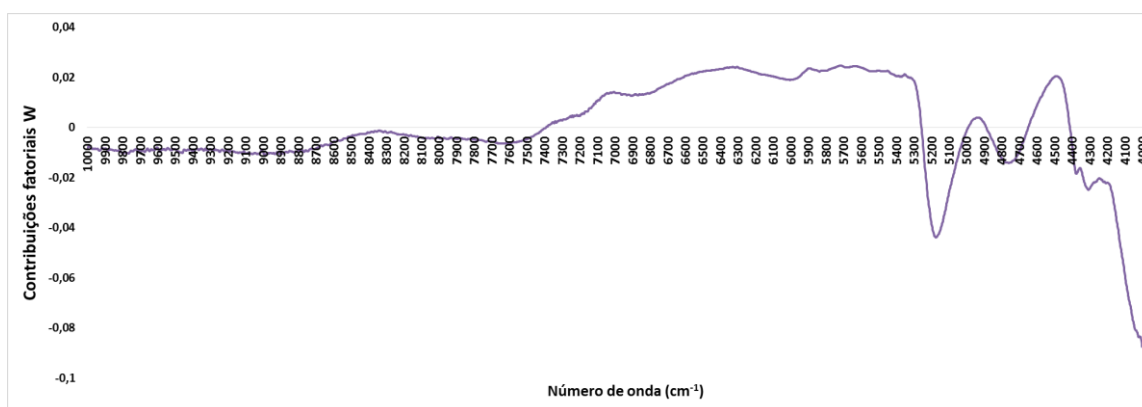


Fig. 52 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais W, da 1ª variável latente, para a construção do modelo de calibração para previsão da taxa de absorção de água.

Uma vez observados os resultados obtidos na construção do modelo de calibração, e visto que a capacidade de absorção de água por parte dos grãos de arroz também é um parâmetro que se correlaciona com diversos aspetos físico-químicos, torna-se assim difícil justificar as relações das contribuições fatoriais observadas com os intervalos de números de onda obtidos. Por esta razão não são aqui discutidos os resultados obtidos ao nível das contribuições fatoriais.

4. CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

Neste estudo investigou-se a potencialidade da espectroscopia de Infravermelho Próximo para aplicação na análise qualitativa e diferencial de várias amostras de arroz branqueado, tendo sido também estudados vários parâmetros qualitativos de importância para a indústria arroseira.

Relativamente aos resultados obtidos nas análises físico-químicas das amostras de arroz, verificaram-se várias diferenças entre variedades e tipos de grão estudados. Nas análises dos vários parâmetros, verificou-se que a variedade “Glutinoso” foi a que mais se distinguiu das restantes variedades, demonstrando elevada brancura total e área gessada, reduzida translucidez, menor tempo de cozedura e menor conteúdo em amilose aparente comparativamente às restantes variedades amostrais. Estes resultados encontraram-se de acordo com o esperado, encontrando-se também de acordo com as várias informações bibliográficas existentes.

Na análise dos parâmetros de brancura total, vítrea, Kett e área gessada, verificou-se uma tendência para menores valores de brancura total nos grãos do tipo agulha e médio (excetuando a variedade “Glutinoso”), verificando-se também uma tendência para menor área gessada nestes. Estes resultados demonstraram-se de acordo com dados bibliográficos, indicando que as variedades de arroz japónicas (com grãos caracteristicamente vigorosos) apresentam geralmente uma maior brancura total e área gessada associada. Quando comparados entre si, estes dois parâmetros demonstraram-se positivamente correlacionados ($r^2 = 0,9345$), algo confirmado por dados bibliográficos existentes. Relativamente aos parâmetros de brancura vítrea e Kett, verificaram-se poucas diferenças entre as variedades e os tipos de grão analisados.

Na análise do conteúdo de amilose aparente, as variedades “Gládio”, “Carnise”, “Olimar” e “Sprint” foram as variedades que maiores valores apresentaram, tendo sido classificadas como sendo variedades de amilose intermédia, juntamente com as variedades “Basmati”, “Puntal” e “Suriname”. As restantes variedades analisadas foram classificadas como sendo de amilose reduzida (excetuando a amostra “Glutinoso”), tendo sido as variedades “Thai Hom-Mali” e “Thai Camboja” as que menor conteúdo em amilose aparente demonstraram. Os valores de conteúdo em amilose aparente demonstraram-se tendencialmente maiores para as variedades do tipo agulha (índicas), encontrando-se esta tendência de acordo com dados bibliográficos existentes.

Para o conteúdo de amido total, as variedades “Dardo”, “Suriname” e “Thai Perla” foram as que obtiveram maiores valores, tendo sido verificados menores valores para as variedades “Thai Hom-Mali”, “Carnise” e “Basmati”. O intervalo de valores obtidos foi concordante com dados bibliográficos.

Para os tempos de cozedura, a variedade que demonstrou uma cozedura mais rápida foi o “Glutinoso”, encontrando-se de acordo com o facto de grãos de arroz com menor conteúdo em

amilose demonstrarem geralmente um menor tempo necessário para uma completa gelatinização. A variedade “Basmati” demonstrou-se também de cozedura rápida, indo de acordo com o facto de grãos mais longos e de menor largura apresentarem geralmente um menor tempo de cozedura associado, tendência também observada nos resultados obtidos para as variedades estudadas. Não foram encontradas justificações para os valores obtidos nas restantes variedades analisadas.

Na análise de absorção de água, verificou-se uma tendência para maior absorção desta por parte dos grãos agulha, podendo ter-se devido à menor área gessada destes. No entanto não foram encontradas correlações diretas com os parâmetros físico-químicos avaliados.

Com a realização da análise em componentes principais aos dados físico-químicos obtidos, observou-se uma maior diferenciação das variedades de tipo agulha pelo parâmetro de absorção de água, sendo também estas diferenciadas pelo parâmetro de área gessada. As variedades de grãos risotto e redondo foram diferenciadas principalmente pelos parâmetros de área gessada, brancura total e Kett. Os resultados desta análise em componentes principais validou assim os resultados e as observações feitas anteriormente para cada parâmetro físico-químico avaliado, no entanto não tendo sido possível a explicação de todas as diferenciações observadas.

Através das análises por espectroscopia de NIR, verificou-se um bom potencial desta ferramenta para a diferenciação de farinhas de arroz com diferentes granulometrias, nomeadamente quando aplicada em conjunto com a análise multivariada de componentes principais. Conseguiu-se uma boa diferenciação das amostras de arroz sob a forma de 3 granulometrias diferentes ($< 250 \mu\text{m}$, $250\text{-}500 \mu\text{m}$, $> 500 \mu\text{m}$), possivelmente derivada de diferenças ao nível da refração da radiação. Verificou-se também um bom potencial da espectroscopia de NIR para a diferenciação entre variedades e tipos de grão, tendo-se conseguido uma boa diferenciação das variedades e dos tipos de grão analisados através da aplicação de análise multivariada de componentes principais aos espectros obtidos. As amostras de granulometria inferior demonstraram-se como sendo preferíveis para a observação das diferenciações, podendo justificar-se por uma melhor refração da irradiação por parte das partículas, e consequente obtenção de espectros com maior razão sinal/ruído e com menos interferências.

Através da análise por PLS, demonstrou-se ainda um bom potencial da espectroscopia de NIR para a medição de parâmetros físico-químicos, relacionados com a qualidade do arroz comercial, tendo-se conseguido obter bons modelos de calibração para a medição de humidade, brancura total, área gessada, brancura vítrea e do tempo de gelatinização. Para os restantes parâmetros, os modelos de calibração obtidos não se demonstraram adequados, possivelmente devido à ocorrência de interferências espectrais devidas aos diferentes teores de humidade presentes nas amostras. Em termos de granulometria, os parâmetros de qualidade físico-química do arroz demonstraram geralmente melhor correlação com amostras sob a forma de granulometria superior, não se tendo

encontrado uma possível justificação para este resultado. No entanto, é sugerido que as amostras sob a forma da granulometria superior tenham sofrido menos alterações ao nível da sua composição química, principalmente ao nível dos grânulos de amido, refletindo-se assim numa melhor manutenção das características associadas aos grãos de cada variedade analisada.

Em suma, a espectroscopia de NIR, aliada à análise multivariada, demonstra um bom potencial para a análise simultânea de várias características, indo desde a identificação de variedade e tipo de grão até à medição simultânea de vários parâmetros físico-químicos importantes para o controlo da qualidade do arroz comercial. Demonstra-se assim como uma possível técnica analítica alternativa para a indústria arroseira, podendo vir a fornecer-lhe as várias vantagens a si associadas. Esta ferramenta única poderá permitir que a indústria possa proceder a rápidas análises qualitativas e quantitativas, podendo desta forma ser utilizada com o objetivo de adquirir um maior e melhor conhecimento das características do arroz rececionado e comercializado, ajudando assim a melhor satisfazer os requisitos dos consumidores. No entanto, sugerem-se vários trabalhos futuros no sentido de melhor entender e justificar as relações entre os vários parâmetros qualitativos do arroz, procurando também perceber quais as informações/zonas espectrais que melhor poderão representar as diferenças observadas em diferentes amostras de arroz, uma vez que o espectro de NIR contém muita informação sobreposta e pouco diferenciada. Para isso, deverá ser analisado não só um maior número de amostras de arroz como também um maior número de espectros de NIR, procurando assim obter uma maior representatividade dos dados em termos de população amostral, como também uma maior uniformidade dos tipos de grãos analisados.

REFERÊNCIAS

5. REFERÊNCIAS

1. Food and agriculture organization of the united nations. FAO Web Page [Internet]. 2012 [cited 2012 Nov 21]. Available from: <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>
2. Survey CBIM. - The rice and pulses market in Portugal. Cent. Promot. Imports from Dev. Ctries. *CBI Mark. Inf. Database*. 2010; 1–14
3. Magro A., Carvalho M. - Mycoflora of stored rice in Portugal. *9th Int. Work. Conf. Stored Prod. Prot.* 2006; 128–134
4. Europeia C. - Catálogo comum de variedades de espécies agrícolas. *Jornal Oficial da União Europeia*. 31.^a Ed. 2012; 310–318
5. Koutroubas S., Mazzini F., Pons B., Ntanos D. - Grain quality variation and relationships with morpho-physiological traits in rice (*Oryza sativa* L.) genetic resources in *Europe. F. Crop. Res.* 2004; 86(2-3) : 115–130
6. Mutters R., Thompson J. - *Rice Quality Handbook*. 2009
7. Khush G.S. - Origin, dispersal, cultivation and variation of rice. *Plant Mol. Biol.* 1997; 35(1-2) : 25–34
8. Chang T. - The origin, evolution, dissemination, cultivation, and diversification of Asian and African rices. *Euphytica*. 1976; 25(1) : 425–441
9. Ikehashi H. - Why are There Indica Type and Japonica Type in Rice? — History of the Studies and a View for Origin of Two Types. *Rice Sci.* 2009; 16(1) : 1–13
10. Bertoft E., Zhu Q., Andtfolk H., Jungner M. - Structural heterogeneity in waxy-rice starch. *Carbohydr. Polym.* 1999; 38(4) : 349–359
11. Shannon J.C., Garwood D.L., Boyer C.D. - Genetics and Physiology of Starch Development. *Starch Chem. Technol.* 2009; 23-82
12. Han Y. - Genes coding for starch branching enzymes are major contributors to starch viscosity characteristics in waxy rice (*Oryza sativa* L.). *Plant Sci.* 2004; 166(2) : 357–364
13. Bardenas E.A., Chang T.T. - The Morphology and Varietal Characteristics of the Rice Plant. *IRRI*; 1965; p.40
14. Dong M.H., Sang D.Z., Wang P., Wang X.M., Yang J.C. - Changes in cooking and nutrition qualities of grains at different positions in a rice panicle under different nitrogen levels. *Rice Sci.* 2007; 14(2) : 141–148
15. Bechtel D., Pomeranz Y. - Ultrastructure of the mature ungerminated rice (*Oryza sativa*) caryopsis. The caryopsis coat and the aleurone cells. *Am. J. Bot.* 1977; 64(8) : 966–973

16. Elaine T.C., Delilah F.W., Bienvenido O.J., Donald B.B. - The rice grain and its gross composition. *Rice Chem. Technol.* American Association of Cereal Chemists, Inc. 2004 ; 77–107
17. Datta S. - *Principles and practices of rice production*. John Wiley & Sons, Inc. 1981 ; 1–618
18. Nam S.H., Choi S.P., Kang M.Y., Koh H.J., Kozukue N., Friedman M. - Antioxidative activities of bran extracts from twenty one pigmented rice cultivars. *Food Chem.* 2006 ; 94(4) : 613–620
19. Abdel-Aal E-S.M., Young J.C., Rabalski I. - Anthocyanin composition in black, blue, pink, purple, and red cereal grains. *J. Agric. Food Chem.* 2006 ; 54(13) : 4696–4704
20. Ministério da Agricultura do D.R. e das P. - Decreto-Lei n.º 62/2000. *Diário da República* ; 2000 : 1689–1692
21. Brites C.M., Gularte M., Pérez E., Rosell C.M. - Arroz, In: *De tales harinas, tales panes. Granos, harinas y Prod. Panif. en Iberoamérica*. 1st Ed. 2007 : 125–158
22. Chapagain T., Riseman A., Yamaji E. - Assessment of System of Rice Intensification (SRI) and Conventional Practices under Organic and Inorganic Management, *Japan. Rice Sci.* 2011 ; 18(4) : 311–320
23. Moore P. - Factors affecting rice growth on acid sulfate soils. *Soil Sci. Soc.* 1990 ; 54(6) : 1651–1656
24. Lansigan F.P., de los Santos W.L., Coladilla J.O. - Agronomic impacts of climate variability on rice production in the Philippines. *Agric. Ecosyst. Environ.* 2000 ; 82(1-3) : 129–137
25. Shah F., Huang J., Cui K., Nie L., Shah T., Chen C. - Impact of high-temperature stress on rice plant and its traits related to tolerance. *J. Agric. Sci.* 2011 ; 149(05) : 545–556
26. Singh R. - Rainfed rice: a sourcebook of best practices and strategies in Eastern India. *International Rice Research Institute*, 2000
27. Kato Y., Katsura K. - Panicle architecture and grain number in irrigated rice, grown under different water management regimes. *F. Crop. Res.* Elsevier B.V. ; 2010; 117(2-3) : 237–244
28. Anna Myers M. - The rice plant: Growth, development and genetic improvement. *RICE Chem. Technol.* American Association of Cereal Chemists, Inc. 2004 : 25–48
29. Lisle A.J., Martin M., Fitzgerald M.A. - Chalky and Translucent Rice Grains Differ in Starch Composition and Structure and Cooking Properties. *Cereal Chem. J.*, Scientific Societies, 2000; 77(5) : 627–632
30. Singh N., Sodhi N.S., Kaur M., Saxena S.K. - Physico-chemical, morphological, thermal, cooking and textural properties of chalky and translucent rice kernels. *Food Chem.* 2003; 82(3) : 433–439

31. Surek H., Aydin H., Negis M., Kushu H. - Determining the suitable rice harvesting time in Erdine. *Perspectives agronomiques de la culture du riz en Méditerranée : réduire la consommation de l'eau et des engrais*. Montpellier : CIHEAM. 1996; 15(1) : 29–31
32. Counce P., Siebenmorgen T.J., Vories E.D., Pitts D.J. - Time of Draining and Harvest Effects on Rice Grain Yield and Quality. *J. of Production Agriculture*. 1990; 3(4) : 436
33. Ntanos D., Philippou N. - Effect of rice harvest on milling yield and grain breakage. *Perspectives agronomiques de la culture du riz en Méditerranée: réduire la consommation de l'eau et des engrais*. 1996; 23–28
34. Dors G. - Parboiled rice: Chemical composition and the occurrence of mycotoxins. *Ciênc. Tecnol. Aliment*. 2011; 31(1) : 172–177
35. Harvesting & Threshing [Internet]. 2009 [cited 2012 Dec 11]. Available from: <http://www.knowledgebank.irri.org/rkb/threshing.html>
36. Gariboldi F. - Rice parboiling. *FAO Agric. Serv. Bull.* 73 (no. 561984)
37. Kshirod R.B. - Parboiling of rice. *RICE Chem. Technol*. American Association of Cereal Chemists, Inc. 2004 : 329–404
38. Ibukun E. - Effect of prolonged parboiling duration on proximate composition of rice. *Scientific Research and Essay* 2008; 3(7) : 323–325
39. Otegbayo B., Osamuel F., Fashakin J. - Effect of parboiling on physico-chemical qualities of two local rice varieties in Nigeria. *J. Food Technology in Africa*. 2001; 6(4) : 130-132
40. Bhattacharya K.R. - Breakage of rice during milling and effect of parboiling. *Cereal Chem. J.* 1969; 46 : 478–485
41. Heinemann R.J., Fagundes P.L., Pinto E., Penteadó M.V., Lanfer-Marquez U.M. - Comparative study of nutrient composition of commercial brown, parboiled and milled rice from Brazil. *J. Food Compos. Anal.* 2005; 18(4) : 287–296
42. Manful J.T., Abbey L.D., Coker R.D. - Effect of Artisanal Parboiling Methods on Milling Yield and Cooked Rice Textural Characteristics. *J. Food Qual.* 2009; 32(6) : 725–734
43. Schiraldi A., Signorelli M., Fessas D. - Parboiling: A process that deeply changes the properties of rice Thermoanalytical Approach. *Starch: Achievements in Underst. Struct. Funct.* 2006; 257-269
44. Abe T., Basunia M. - Simulation of Temperature and Moisture Changes During Storage of Rough Rice in Cylindrical Bins Owing to Weather Variability. *J. Agric. Eng. Res.* 1996; 65(3) : 223–233
45. Garcia D.C., Barros A.C., Peske S.T., Menezes N.L. - A secagem de sementes. *Ciência Rural*. 2004; 34: 603–608.
46. Zhang F., Jiang Y., Wang L., Kang S., Pan C. - Residue Dynamics Studies of Aluminum Phosphide and Magnesium Phosphide in Stored Rice Utilizing a Sulfuric Acid-Toluene

- Extraction Coupled with Gas Chromatography Analysis. *Cereal Chem. J.* 2011; 88(5) : 441–444
47. Miyatake K. - Effects of Fumigation with Phosphine Generated from Aluminum Phosphide on Quality of Brown Rice and Palatability of Cooked Rice. *J. Food Sci. Eng.* 2012; 2 : 542
 48. Park C-E., Kim Y-S., Park K-J., Kim B-K. - Changes in physicochemical characteristics of rice during storage at different temperatures. *J. Stored Prod. Res.* 2012; 48 : 25–29
 49. Patindol J., Wang Y-J., Jane J. - Structure-Functionality Changes in Starch Following Rough Rice Storage. *Starch - Stärke.* 2005; 57(5) :197–207
 50. Zhou Z., Robards K. - Composition and functional properties of rice. *Int. J. Food Sci. Technol.* 2002; 37(8) : 849–868
 51. Uyen Tran T., Suzuki K., Okadome H., Homma S., Ohtsubo K. - Analysis of the tastes of brown rice and milled rice with different milling yields using a taste sensing system. *Food Chem.* 2004; 88(4) : 557–566
 52. Lai V.M., Lu S., He W.H., Chen H.H. - Non-starch polysaccharide compositions of rice grains with respect to rice variety and degree of milling. *Food Chem.* 2007;101(3) : 1205–1210
 53. Preiss J. - Biochemistry and Molecular Biology of Starch Biosynthesis. *Starch Chem. Technol.* 3rd Ed. Academic Press. 2009; 84–148
 54. Melissa F. - Starch. *RICE Chem. Technol.* American Association of Cereal Chemists, Inc. 2004; 109–190.
 55. Takeda Y., Tomooka S., Hizukuri S. - Structures of branched and linear molecules of rice amylose. *Carbohydr. Res.* 1993; 246(1) : 267–272
 56. Takeda Y., Hizukuri S., Juliano B.O. - Purification and structure of amylose from rice starch. *Carbohydr. Res.* 1986; 148(2) : 299–308
 57. Kossmann J., Lloyd J. - Understanding and influencing starch biochemistry. *CRC. Crit. Rev. Plant Sci.* 2000; 19(3) : 171–226
 58. Takeda Y., Hizukuri S., Juliano B.O. - Structures of rice amylopectins with low and high affinities for iodine. *Carbohydr. Res.* 1987; 168(1) : 79–88
 59. Hizukuri S. - Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carbohydr. Res.* 1986; 147(2) : 342–347
 60. Vandeputte G., Delcour J. - From sucrose to starch granule to starch physical behaviour: a focus on rice starch. *Carbohydr. Polym.* 2004; 58(3) : 245–266
 61. Pérez S., Baldwin P.M., Gallant D.J. - Structural Features of Starch Granules I. *Starch Chem. Technol.* 3rd Ed. 2009; 149–192
 62. Mason W.R. - Starch Use in Foods. *Starch Chem. Technol.* 3rd Ed. 2009; 746–795

63. Kennedy G., Burlingame B. - Analysis of food composition data on rice from a plant genetic resources perspective. *Food Chem.* 2003; 80(4) : 589–596
64. Gomez K.A. - Effect of environment on protein and amilose content of rice. *Chem. Asp. Rice Grain Qual.* International Rice Research Institute; 1979; 59–68
65. Juliano B.O. - *Rice in human nutrition.* Vasa. FAO food and nutrition series; 1993
66. Lam-Sánchez A., Santos J.E., Takamura K. - Estudos Nutricionais com arroz. *Aliment. e Nutr.* 1993; 5(1) : 37–48
67. Frederick F.S. - Rice proteins. *RICE Chem. Technol.* American Association of Cereal Chemists, Inc. 2004; 143–162
68. Oparka K.J., Harris N. - Rice protein-body formation: all types are initiated by dilation of the endoplasmic reticulum. *Planta.* 1982; 154(2) : 184–188
69. Mano Y., Kawaminami K., Kojima M., Ohnishi M., Ito S. - Comparative composition of brown rice lipids (lipid fractions) of indica and japonica rices. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 1999; 63(4) : 619–626
70. Fujino Y. - Rice Lipids. *Cereal Chem. J.* 1978; 55(5) : 559–571
71. Walter M., Marchezan E., Avila L.A. - Arroz: composição e características nutricionais. *Ciência Rural.* 2008; 38(4) : 1184–1192
72. Godber J.S., Juliano B.O. - Rice Lipids. *RICE Chem. Technol.* American Association of Cereal Chemists, Inc. 2004; 163–190
73. Gu D-D., Liu Z-H., Liu Y., Wang S-H., Wang Q-S., Li G-H. - Effect of Lipid Content and Components on Cooking Quality and Their Responses to Nitrogen in Milled Japonica Rice. *Acta Agron. Sin. Crop Science Society of China and Institute of Crop Sciences, Chinese Academy of Agricultural Sciences;* 2011 37(11) : 2001–2010
74. Champagne E.T. - Rice Aroma and Flavor: A Literature Review. *Cereal Chem. J.* 2008; 85(4) : 445–454
75. Bryant R.J., Mc.Clung A.M. - Volatile profiles of aromatic and non-aromatic rice cultivars using SPME/GC–MS. *Food Chem.* Elsevier Ltd; 2011; 124(2) : 501–513
76. Sinelli N., Benedetti S., Bottega G., Riva M., Buratti S. - Evaluation of the optimal cooking time of rice by using FT-NIR spectroscopy and an electronic nose. *J. Cereal Sci.* 2006; 44(2) : 137–143
77. Ge X.J., Xing Y.Z., Xu C.G., He Y.Q. - QTL analysis of cooked rice grain elongation, volume expansion, and water absorption using a recombinant inbred population. *Plant Breed.* 2005; (124) : 121–126
78. Wang Y., Frei M., Song Q., Yang L. - The impact of atmospheric CO₂ concentration enrichment on rice quality – A research review. *Acta Ecol. Sin. Ecological Society of China;* 2011; 31(6) : 277–282

79. Oko A.O., Ubi B.E., Dambaba N. - Rice Cooking Quality and Physico-Chemical Characteristics: a Comparative Analysis of Selected Local and Newly Introduced Rice Varieties in Ebonyi State, Nigeria. *Food Public Health*. 2012; 2(1) : 43–49
80. Delwiche S., Bean M., Miller R. - Apparent amylose content of milled rice by near-infrared reflectance spectrophotometry. *Cereal Chem. J.* 1995; 72(2) : 182–187
81. Juliano B.O. - Grain structure, composition and consumers criteria for quality. *Rice Hum. Nutr.* 1993; 35–59
82. Wani A.A., Singh P., Shah M.A., Schweiggert-Weisz U., Gul K., Wani I.A. - Rice Starch Diversity: Effects on Structural, Morphological, Thermal, and Physicochemical Properties - A Review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2012; 11(5) : 417–436
83. Singh V., Okadome H., Toyoshima H., Isobe S., Ohtsubo K. - Thermal and Physicochemical Properties of Rice Grain , Flour and Starch. *J. Agric. Food Chem.* 2000; (48) : 2639–2647
84. Juliano B.O. - The chemical basis of rice grain quality. *Chem. Asp. rice grain Qual.* International Rice Research Institute; 1979; 69 – 90
85. Khush G.S., Paule C.M., Cruz N.M. - Rice grain quality evaluation and improvement at IRRI. *Chem. Asp. rice grain Qual.* International Rice Research Institute. 1979; 21–31
86. Tecson E., Esmama B., Lontok L., Juliano B.O. - Studies on the extraction and composition of rice endosperm glutelin and prolamin. *Cereal Chem. J.* 1971; 48(2) : 168–181
87. Cagampang G., Cruz L. - Studies on the Extraction and Composition of Rice Proteins. *Cereal Chem. J.* 1966; 43(2) : 145–155
88. Martin M., Fitzgerald M. - Proteins in Rice Grains Influence Cooking Properties! *J. Cereal Sci.* 2002; 36(3) : 285–294
89. Galignani M., Brunetto M.D. - Infrared detection in flow analysis - developments and trends (review). *Talanta*. 2004; 64(5) : 1127–1146
90. Siesler W.H. - Basic Principles of Near-infrared Spectroscopy. *Handbook of Near-infrared Analysis*. 3rd Ed. CRC Press. 2008; 7–18
91. Stuart B. - *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Ltd; 2004; 1–185
92. Workman J.J., Weyer L. - *Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*, 2nd Ed. CRC Press; 2012; 1–320
93. Newgard E.C. - Near-Infrared Spectroscopy for Analysis of Agricultural Material. *Redazione* (Optical Spectrosc. Laboratorio di Bionanotecnologie - Università di Sassari); 2012; 1–11

94. Shenk J.S., Workman J.J., Westerhaus M.O. - Application of NIR Spectroscopy to Agricultural Products. *Handbook of Near-infrared Analysis*, 3rd Ed. CRC Press; 2008; 348–382
95. McCarthy W.J., Kemeny G.J. - Fourier Transform Spectrophotometers in the Near-Infrared. *Handbook of Near-infrared Analysis*, 3rd Ed. CRC Press; 2008; 79–91
96. Griffiths P.R., Dahm D.J. - Continuum and discontinuum theories of diffuse reflection. *Handbook of Near-infrared Analysis*, 3rd Ed. CRC Press; 2008; 22–62
97. Callebaut F.B., Buchi W.I., Buchi G.C., Buchi J.M. - Whatever it takes for protein analysis: Kjeldahl, Dumas, or NIR. *Newfood*; 2013
98. Workman J.J., Burns D.A. - Commercial NIR Instrumentation. *Handbook of Near-infrared Analysis*, 3rd Ed. CRC Press; 2008; 67–78
99. Workman J.J. - NIR Spectroscopy Calibration Basics. *Handbook of Near-infrared Analysis*, 3rd Ed. CRC Press; 2008; 123–149
100. Mark H. - Data Analysis: Multilinear Regression and Principal Component Analysis. *Handbook of Near-infrared Analysis*, 3rd Ed. CRC Press; 2008; 152–187
101. Jolliffe I.T. - *Principal Component Analysis*. 2nd Ed. Springer; 2002
102. Norgaard L., Bro R., Engelsen S.B. - *Principal Component Analysis and Near Infrared Spectroscopy*; 1–7
103. Bjorsvik H-R., Martens H. - Data Analysis: Calibration of NIR Instruments by PLS Regression. *Handbook of Near-infrared Analysis*, 3rd Ed. CRC Press; 2008; 189–205
104. Cereals and cereal products - Determination of moisture content - Routine reference method. ES. ISO 7122001. Ethiopian Standards Agency (ESA); 2001; 1–5
105. Rice - Evaluation of gelatinization time of kernels during cooking. ISO 148641998(E). International Organization for Standardization; 1998; 1–5
106. Thomas R., Wan-Nadiah W., Bhat R. - Physicochemical properties, proximate composition, and cooking qualities of locally grown and imported rice varieties marketed in Penang, Malaysia. *Int. Food Res.* 2013; 20(3) : 1345–1351
107. Document T, Draft ISA, For C, Be MAYNOT, Addition IN, Their TO, et al. Rice — Determination of amylose content — Part 2: Routine methods. Draft Int. Stand. 2013
108. Teixeira J.C., Delgadillo I. - Estudos de índice glicémico de variedades de arroz. Universidade de Aveiro; 2013
109. Goni I., Garcia-Alonso A., Saura-Calixto F. - A starch hydrolysis procedure to estimate glycemic index. *Nutr. Res.* Elsevier; 1997; 17(3) : 427–437

110. Barros A.S., Safar M., Devaux M.F., Robert P., Bertrand D., Rutledge D.N. - Relations between mid infrared and near infrared spectra detected by analysis of variance of an inter-variable data matrix. *Appl. Spectrosc.* 1997; (51) : 1384 – 1393
111. Patindol J., Wang Y-J. - Fine structures and physicochemical properties of starches from chalky and translucent rice kernels. *J. Agric. Food Chem.* 2003; 51(9) : 2777–2784
112. Lanning S., Siebenmorgen T. - Effects of Preharvest Nighttime Air Temperatures on Whiteness of Head Rice. *Cereal Chem. J.* 2013; 90(3) : 218–222
113. Zimmermann F.J., Bragantini C., Soares D.M., Biava M., Freire M.S. - Defeitos do grão do arroz e a preferência do consumidor. *Lav. Arrozeira.* Porto Alegre; 1993; 46(407) : 3–6
114. Unnevehr L.J., Juliano B.O., Perez C.M. - Consumer demand for rice grain quality in southeast asia. *Rice grain Qual. Mark.* International Rice Research Institute; 1985; 15–23
115. Vidal V., Pons B., Brunnschweiler J., Handschin S., Rouau X., Mestres C. - Cooking behavior of rice in relation to kernel physicochemical and structural properties. *J. Agric. Food Chem.* 2007; 55(2) : 336–346
116. Del Mundo A.M. - Sensory Assessment of Cooked Milled Rice. *Rice grain Qual. Mark.* International Rice Research Institute; 1979; 313–325
117. Chang T.T., Somrith B. - Genetic studies on the grain quality of rice. *Chem. Asp. rice grain Qual.* International Rice Research Institute; 1979; 49–58
118. Hapke B. - *Theory of reflectance and emittance spectroscopy.* Cambridge University Press; 1993; 1–472
119. W. Fred Mc.Clure - Analysis using Fourier Transforms. *Handbook of Near-infrared Analysis*, 3rd Ed. CRC Press; 2008; 93–119
120. Mark H. - Qualitative Discriminant Analysis. *Handbook of Near-infrared Analysis*, 3rd Ed. CRC Press; 2008; 307 – 331
121. Pasikatan M.C., Steele J.L., Spillman K. - Near infrared reflectance spectroscopy for online particle size analysis of powders and ground materials. *J. Near Infrared Spectrosc.* 2001; (9) : 153–164
122. Zhang H., Miao Y., Takahashi H., Chen J.Y. - Amylose Analysis of Rice Flour Using Near-Infrared Spectroscopy with Particle Size Compensation. *Food Sci. Technol. Res.* 2011; 17(4) : 361–367
123. Inc. B.O. *Guide for Infrared Spectroscopy.* Bruker Optics Inc.; 2009; 1–21
124. ASD Inc. - *Near-IR absorption bands.* ASD Inc.; 2013
125. Pérez S., Bertoft E. - The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch - Stärke.* 2010; 62(8) : 389–420

126. Institute I.R.R. - Breeding program management [Internet]. 2006 [cited 2013 Dec 16]. Available from: http://www.knowledgebank.irri.org/ricebreedingcourse/Grain_quality.htm

ANEXOS

Tabela 12 - Tabela de resultados obtidos para os vários parâmetros físicoquímicos (Parte A).

Tipo de Grão	VARIEDADE	Razão C/L* (mm)	Grau de brancura		Área gessada média (%)	Kett médio	% Humidade		t 90% (min)	Desv.Pad. Ponderado	% Absorção de água	
			Total (-)	Vítrea (-)			Média	Desv.Pad.			Média de ensaios	Desv.Pad. Ponderado
Agulha	Albatrós	3,1931	141,48	123,26	14,51	36,21	13,28	0,11	16,540	0,736	67,53	0,77
Agulha	Basmati	4,2641	134,79	120,28	22,69	38,69	13,87	0,10	13,999	1,555	73,67	0,61
Agulha	Gládio	3,1773	140,55	128,08	25,29	46,19	13,83	0,07	20,140	0,816	71,60	1,00
Agulha	Glutinoso	3,5020	180,71	98,01	80,18	56,31	12,75	0,04	12,960	0,866	-	-
Agulha	Giano	3,3342	130,67	124,27	10,13	37,4	12,79	0,02	16,510	1,242	68,27	0,61
Agulha	Olimar	3,7354	131,72	122,36	15,52	39,06	13,90	0,01	16,010	1,080	70,79	0,50
Agulha	Puntal	3,4240	136,62	124,15	21,51	40,29	13,95	0,00	19,320	1,486	69,57	0,46
Agulha	Sprint	3,2740	135,84	125,82	18,24	38,04	14,37	0,12	20,510	0,645	69,49	0,91
Agulha	Suriname	3,6374	131,11	122,54	12,9	35,4	13,51	0,04	20,150	0,677	66,67	0,52
Agulha	Thai Camboja	3,5970	137,28	126,75	21,3	45,36	13,47	0,03	15,190	0,791	72,96	0,83
Agulha	Thai Hom-Mali	3,7070	129,3	122,28	11,01	38,21	13,18	0,01	15,270	0,612	70,71	0,53
Carolino	Antares	2,7770	146,41	125,28	34,15	46,17	13,94	0,01	24,830	0,500	65,88	0,90
Carolino	Ariete	2,7169	134,21	123,74	17,74	37,53	14,25	0,07	18,170	0,577	67,39	0,78
Carolino	Euro	2,7563	135,25	124,23	19,26	40,38	14,47	0,04	17,180	0,913	69,75	0,53
Carolino	Ronaldo	2,4167	151,23	124,8	44,33	46,83	14,46	0,01	26,440	0,764	69,34	0,56
Médio	Dardo	2,5120	134,93	124,44	19,27	38,9	15,14	0,04	21,470	0,645	69,41	0,66
Médio	Guadamar	2,2332	132,31	123,15	16,4	42,54	14,28	0,05	17,010	0,707	69,48	0,73
Risotto	Carnise	2,2133	152,92	120,5	55,57	48,78	14,10	0,04	17,460	0,540	67,50	0,70
Risotto	Galileo	2,3772	143,79	125,66	31,67	43,68	13,98	0,02	19,550	0,645	67,43	0,74
Risotto	Ulisses	2,0236	151,1	122,76	46,84	45,61	14,97	0,10	20,157	0,957	65,71	0,32
Redondo	Thai Perla	1,8305	150,13	122,13	45,08	45,81	13,46	0,06	17,400	0,791	69,19	0,98

Tabela 13 - Tabela de resultados obtidos para os vários parâmetros físicoquímicos (Parte B).

Tipo de Grão	VARIEDADE	Conteúdo de Amilose aparente (%)*	Conteúdo de Amilose em peso seco (%)**	Desv.Pad.	Conteúdo de Amido Total (%)*	Desv. Pad.	Amido total (% peso seco)**	Desv. Pad.	Amilose em Amido**
Agulha	Albatrós	14,09	16,25	0,04	77,90	1,78	89,83	1,78	18,09
Agulha	Basmati	17,72	20,57	0,64	70,44	4,29	86,82	4,29	23,70
Agulha	Gládio	21,33	24,75	0,92	74,43	3,09	90,71	3,09	27,29
Agulha		0,25	0,29	0,61	75,38	3,00	92,35	3,00	0,31
Agulha	Giano	13,43	15,40	0,37	74,64	3,44	92,79	3,44	16,60
Agulha	Olimar	20,22	23,49	0,99	71,15	1,85	88,70	1,85	26,48
Agulha	Puntal	19,14	22,24	0,33	76,49	1,35	91,80	1,35	24,23
Agulha	Sprint	20,20	23,59	0,27	73,25	2,92	89,91	2,92	26,23
Agulha	Suriname	19,24	22,24	1,03	77,79	1,32	95,47	1,32	23,30
Agulha	Thai Camboja	12,09	13,97	0,15	78,63	1,19	94,96	1,19	14,71
Agulha	Thai Hom-Mali	11,86	13,66	0,73	71,30	1,68	82,98	1,68	16,46
Carolino	Antares	16,28	18,92	0,46	75,12	1,85	93,03	1,85	20,33
Carolino	Ariete	14,72	17,17	0,39	73,45	1,02	89,95	1,02	19,08
Carolino	Euro	13,86	16,20	0,35	73,25	1,08	90,11	1,08	17,98
Carolino	Ronaldo	14,26	16,67	0,12	73,28	1,28	91,49	1,28	18,22
Médio	Dardo	13,76	16,22	0,20	76,83	1,32	95,27	1,32	17,02
Médio	Guadamar	15,02	17,52	0,70	73,96	1,31	91,95	1,31	19,06
Risotto	Carnise	20,73	24,13	1,33	69,77	2,24	85,46	2,25	28,24
Risotto	Galileo	15,07	17,52	0,19	72,29	6,00	90,83	6,00	19,29
Risotto	Ulisses	15,80	18,58	0,61	74,05	1,45	88,15	1,46	21,08
Redondo	Thai Perla	14,92	17,24	0,32	82,81	2,92	95,68	2,92	18,02

* Valores obtidos por João Cappelle Teixeira (2013), (108).

** Calculado com base nos valores obtidos por João Cappelle Teixeira (2013), (108).

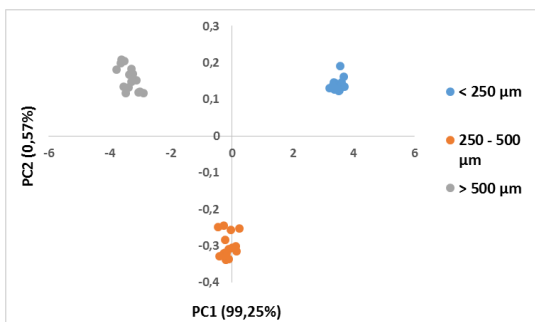


Fig. 53 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Carnise.

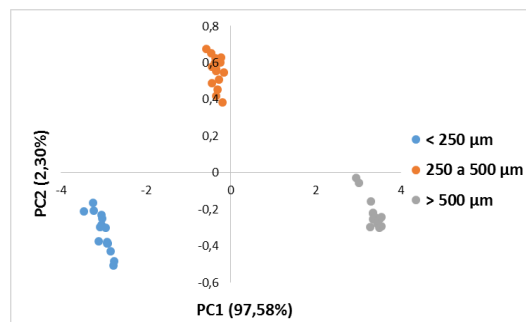


Fig. 57 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Gládio.

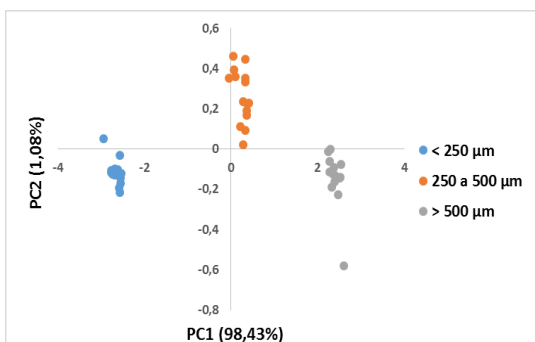


Fig. 54 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Dardo.

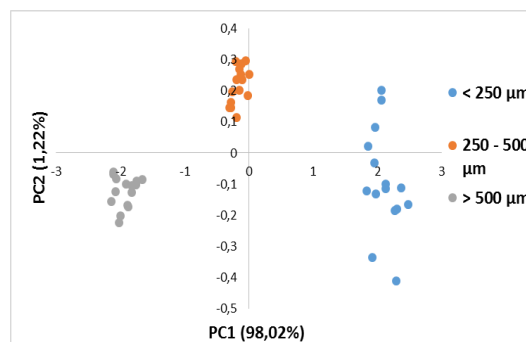


Fig. 58 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade .

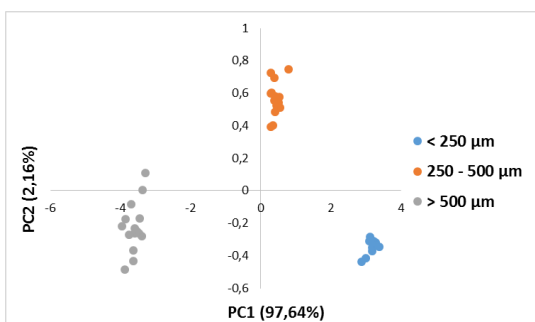


Fig. 55 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Euro.

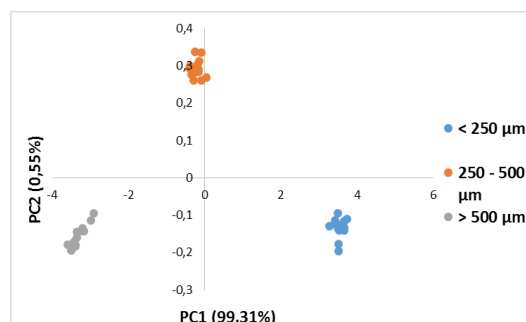


Fig. 59 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Guadamar.

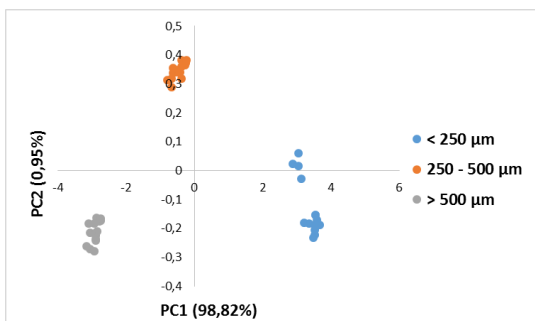


Fig. 56 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Galileo.

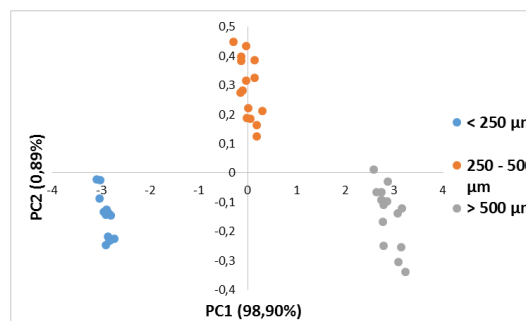


Fig. 60 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Guiano.

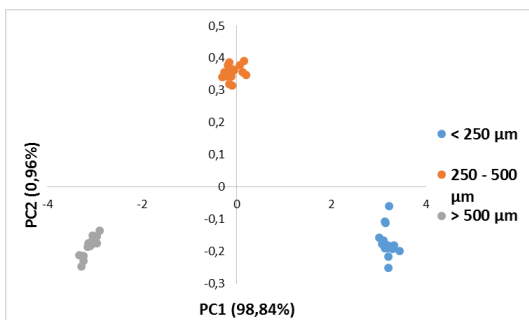


Fig. 61 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Olimar.

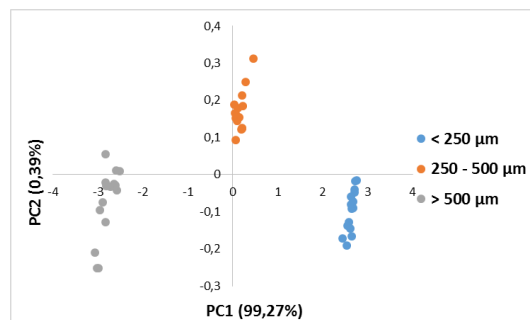


Fig. 65 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Suriname.

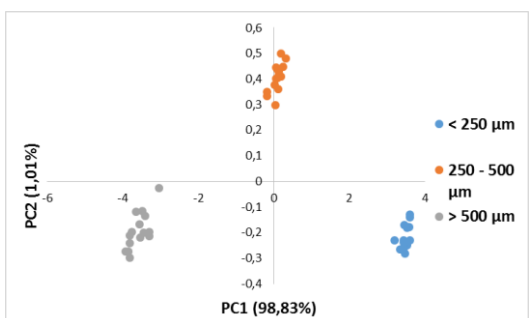


Fig. 62 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Puntal.

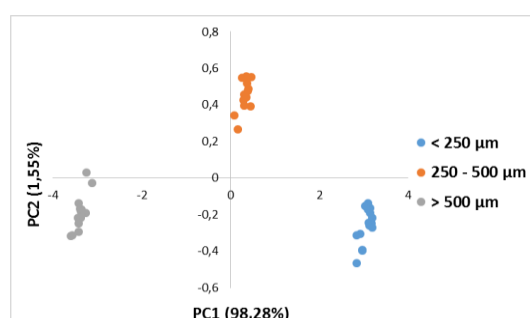


Fig. 66 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Thai Camboja.

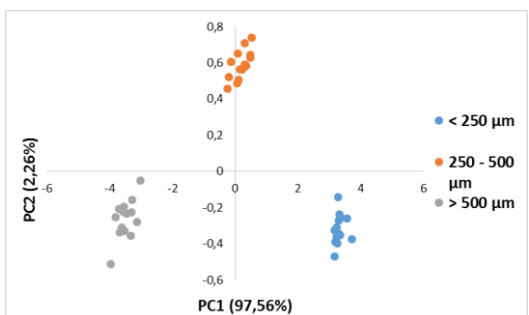


Fig. 63 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Ronaldo.

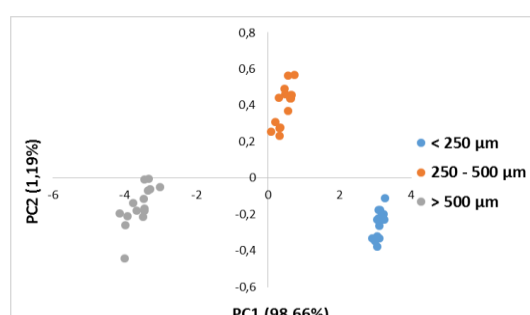


Fig. 67 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Thai Hom-Mali.

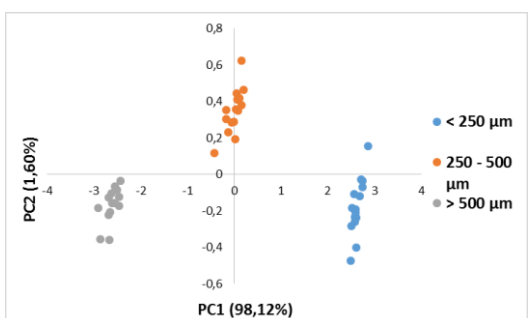


Fig. 64 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Sprint.

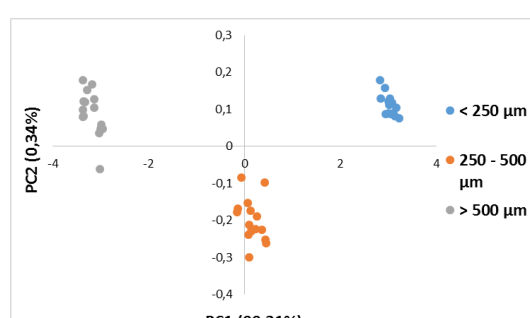


Fig. 68 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Thai Perla.

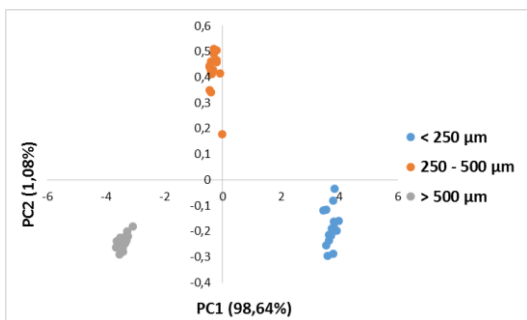


Fig. 69 - Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) tendo em conta a granulometria, para a variedade Ulisses.

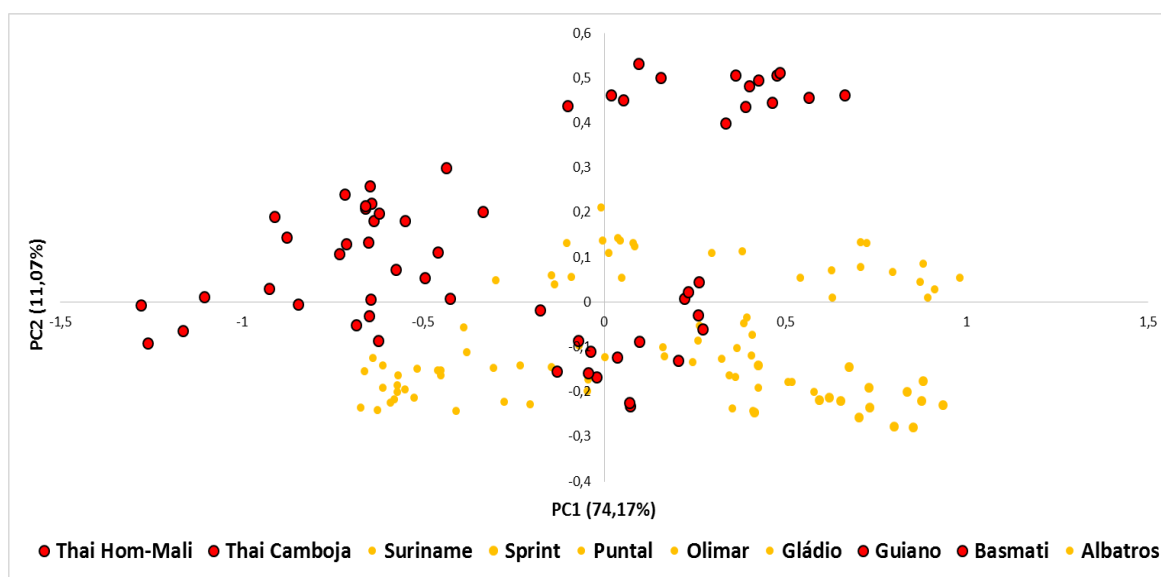


Fig. 70 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) obtidas na PCA de amostras do tipo agulha (>500 μm).

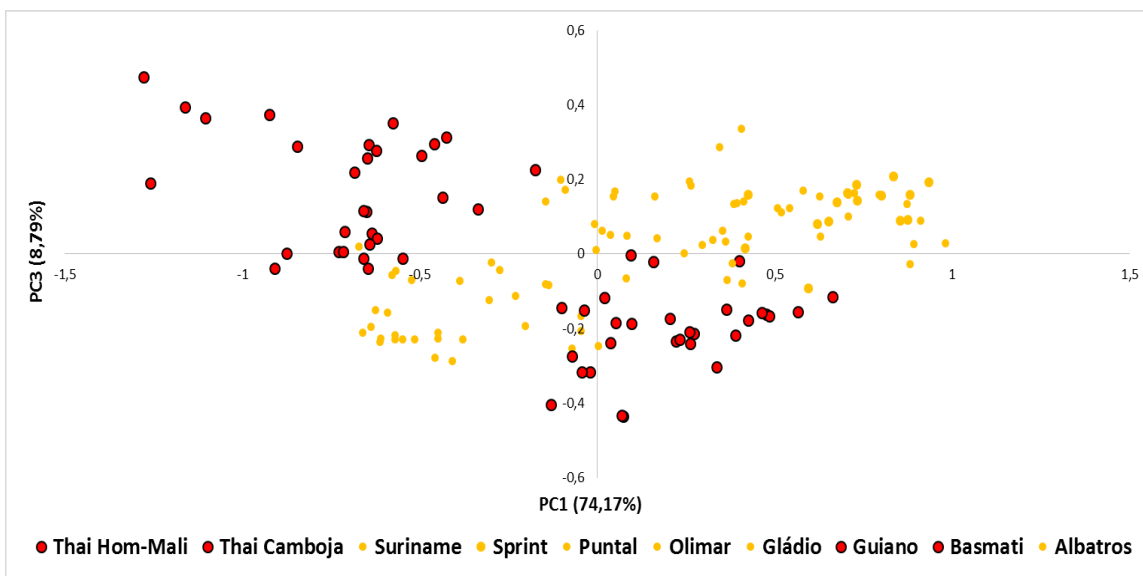


Fig. 71 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC3) obtidas na PCA de amostras do tipo agulha (>500 μm).

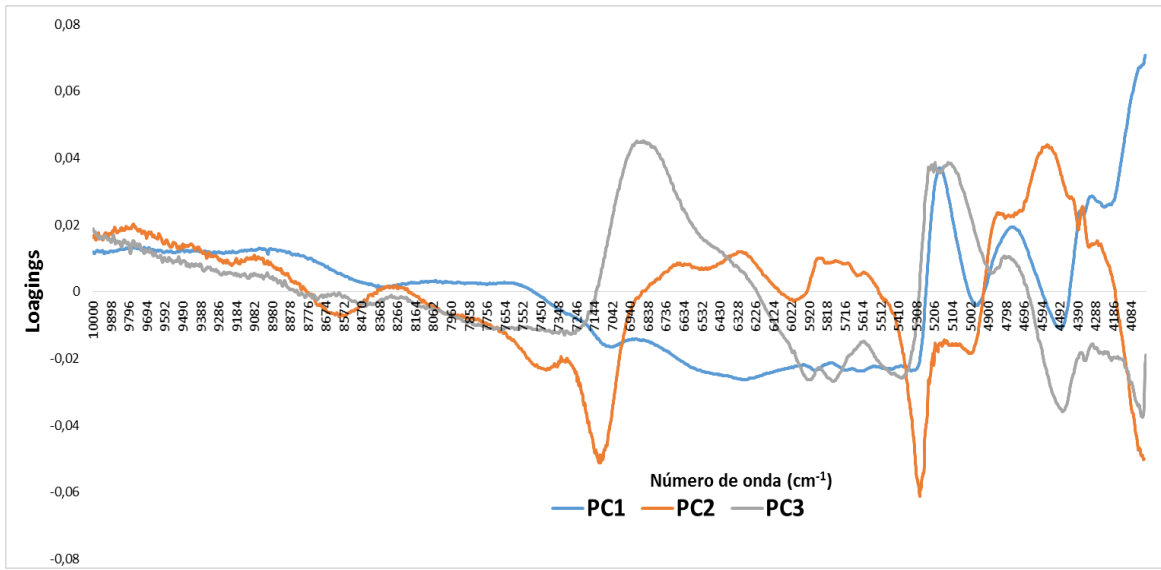


Fig. 72 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais obtidos na PCA das amostras do tipo agulha (> 500 μm).

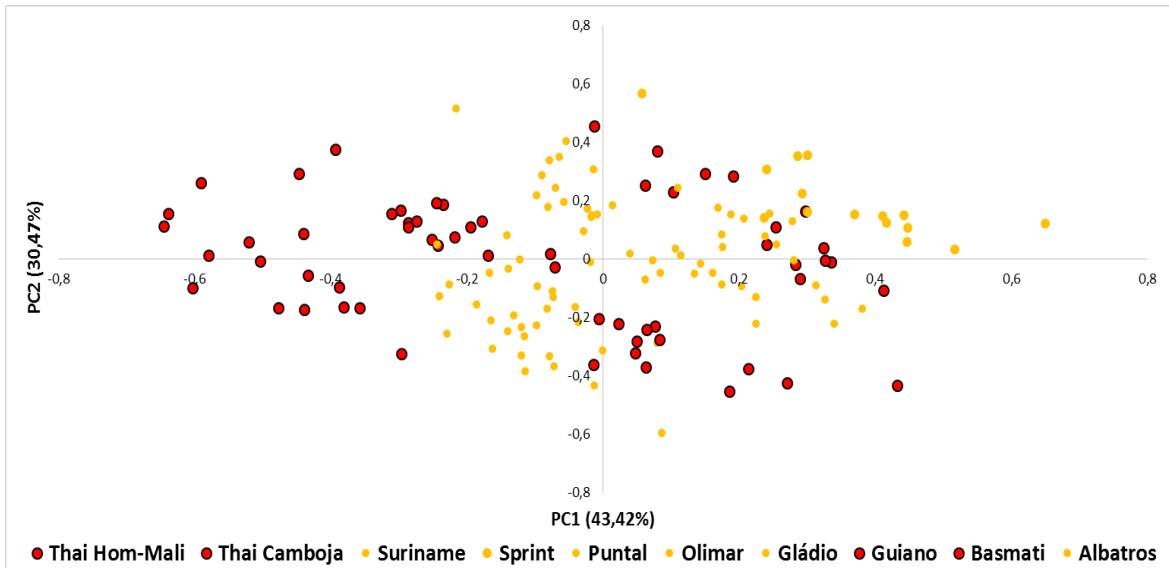


Fig. 73 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC2) obtidas na PCA de amostras do tipo agulha (250-500 μm).

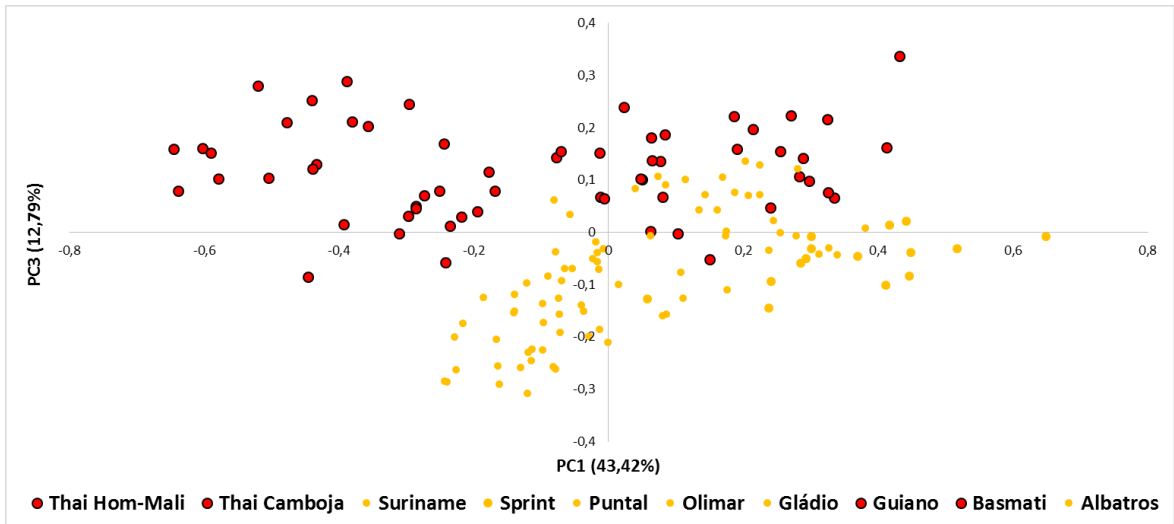


Fig. 74 – Representação gráfica das coordenadas fatoriais (PC1 vs. PC3) obtidas na PCA de amostras do tipo agulha (250-500 μm).

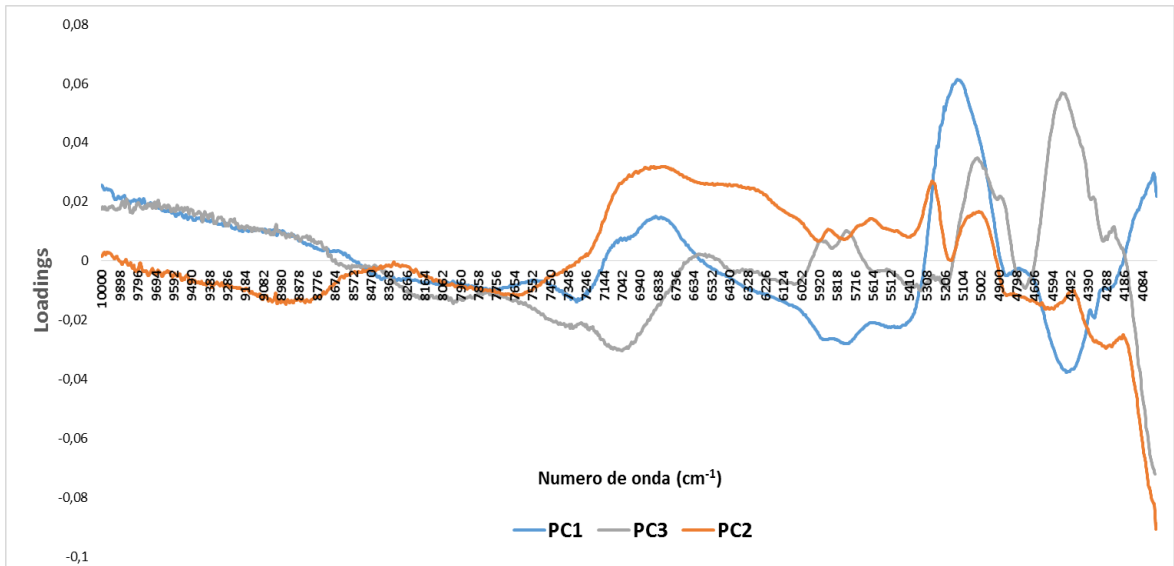


Fig. 75 - Representação gráfica dos contribuintes fatoriais obtidos na PCA das amostras do tipo agulha (250 - 500 μm).