

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

QUALIDADE DE GRÃOS DE MILHO SUBMETIDOS À SECAGEM COM
LENHA EM DIFERENTES TEMPERATURAS E PERÍODOS DE
ARMAZENAMENTO

Rafael Friedrich de Lima
Engenheiro Agrônomo/UFRGS

Dissertação apresentada como um dos requisitos
à obtenção do Grau de Mestre em Fitotecnia
Ênfase Horticultura

Porto Alegre (RS), Brasil
Março de 2014

FOLHA EM BRANCO

FOLHA DE HOMOLOGAÇÃO

DEDICO

Aos meus pais, Reni Maurnann de Lima e Ilga Marlene Friedrich de Lima,
a minha namorada Clarisse da Rosa Cardoso.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo excelente ensino que me proporcionou.

Ao professor Rafael Gomes Dionello, que sempre foi mais que um orientador, independentemente das circunstâncias, sempre estava pronto para ajudar.

Aos colegas de mestrado e laboratório, em especial ao Arnaldo Tiecker Júnior que me ajudou na lida bruta na Estação Experimental Agronômica.

Ao amigo Rafael de Marco Elgert pela parceria durante o período de mestrado.

A CAPES por ter proporcionado a bolsa de estudo.

Aos professores, bolsistas e funcionários do Laboratório de Nutrição Animal da UFRGS, pela colaboração nas análises químicas.

Aos colegas do laboratório de Química Analítica pelo coleguismo.

À professora Maria do Carmo por ter aceitado o desafio de trabalhar com HPAs em grãos e ter me prestado suporte técnico e científico para a realização das análises.

QUALIDADE DE GRÃOS DE MILHO SUBMETIDOS À SECAGEM COM LENHA EM DIFERENTES TEMPERATURAS E PERÍODOS DE ARMAZENAMENTO¹

Autor: Rafael Friedrich de Lima
Orientador: Rafael Gomes Dionello

RESUMO

Com a finalidade de avaliar os efeitos imediatos e latentes da secagem com altas temperaturas usando lenha como combustível, na qualidade física, química e tecnológica de grãos de milho foram utilizadas três temperaturas do ar de secagem: 60 °C, 60/80 °C e 80 °C. A secagem foi realizada no polo de pós-colheita da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, os grãos de milho foram oriundos de segunda safra de verão (safrinha) do ano de 2012 com umidade inicial de 28% em base úmida. Para avaliar os efeitos latentes, os grãos após secos, foram armazenados em sacos do tipo ráfia em local protegido das intempéries climáticas, por nove meses, sendo trimestral as análises físicas de peso de mil grãos, massa específica, umidade, análises químicas de proteína bruta, extrato etéreo, acidez titulável, material mineral, e análises tecnológicas. Foram determinados os custos energéticos para a operação de secagem. Também foi determinado o teor de contaminação por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) através da técnica de cromatografia a gás com detector de massas. A análise estatística foi realizada com auxílio do Software SAS Enterprise Guide, versão 5.1. No método foi utilizada ANOVA (Análise de Variância), sendo considerados significativos os p-valores menores que 0,05. Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que: 1. As temperaturas empregadas no processo de secagem não provocaram danos imediatos e latentes nos grãos de milho após nove meses de armazenamento; 2. Na secagem de grãos de milho, nas condições estudadas, a temperatura final da massa de grãos pode chegar a valores médios de 48 °C sem interferir na qualidade e sem ocasionar perdas quantitativas e qualitativas, durante nove meses de estocagem; 3. A secagem com uso de lenha como combustível gerou contaminação de HPAs nos grãos com a presença de Fenantreno, Pireno, Fluoranteno, Antraceno, Fluoreno, Benzo (a) Antraceno e Criseno; 4. Não houve contaminação com os HPAs de massa molecular acima de 252 g/mol, tais como Benzo(b) e Benzo(k) Fluoranteno, Benzo(a)pireno, Benzo(ghi) Perileno, Dibenzo(a,h)Antraceno e Indeno. A secagem de 80 °C teve um custo total de R\$ 2,02/60 kg de grãos secos.

¹Dissertação de Mestrado em Fitotecnia, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil. (70p.). Março, 2014.

QUALITY GRAIN OF CORN APPLIED TO DRY WITH WOOD IN DIFFERENT TEMPERATURES AND PERIODS OF STORAGE¹

Author: Rafael Friedrich de Lima

Adviser: Rafael Gomes Dionello

ABSTRACT

In order to assess the immediate and latent effects of drying at high temperatures using wood as fuel, the physical, chemical and technological corn grain three temperatures of the drying air were used: 60 ° C, 60/80 ° C and 80°C. Drying was carried out in polo postharvest Universidad Federal do Rio Grande do Sul, the corn kernels were derived from second crop of summer (off-season) in the year 2012 with initial moisture content of 28% wet basis. To assess the latent effects, after dried grains were stored in bags of raffia type in a protected location of the bad weather, for nine months, with quarterly physical analysis of grain weight, density, moisture, chemical analysis of crude protein , ether extract, acidity, mineral material, and technological analysis. We determined the energy costs for drying operation. It was also determined the level of contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using the technique of gas chromatography with mass detector. Statistical analysis was performed with the aid of software SAS Enterprise Guide, version 5.1. Method was used in the ANOVA (Analysis of Variance), the smaller p-values than 0.05 were considered significant. Based on these results, it was concluded that: 1. The temperatures in the drying process did not cause immediate and latent damage in the corn grains after nine months of storage; 2. In the drying of corn grains under the conditions studied, the final temperature of the grain mass can reach average values of 48 ° C without interfering with the quality and without causing qualitative and quantitative losses during nine months of storage; 3. Drying with use of wood as fuel generated contamination of PAHs in the presence of grains with phenanthrene, pyrene, fluoranthene, anthracene, fluorene, benzo (a) anthracene and Chrysene; 4. No contamination with PAH molecular weight above 252 g / mol, such as benzo (b) and benzo (k) fluoranthene, benzo (a) pyrene, benzo (ghi) perylene dibenzo (a, h) anthracene and indeno. Drying 80 ° C with had a total cost of R\$ 2.02/60 kg of dried beans.

¹ Master of Science dissertation in Agronomy, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil. (70p.). March, 2014.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Importância da cultura do milho	3
2.2 Importância da secagem de grãos.....	6
2.3 Tipos de secadores.....	8
2.4 Principais fontes de aquecimento do ar de secagem.....	9
2.4.1 Ar Natural não Aquecido.....	9
2.4.2 Gás Liquefeito de Petróleo	10
2.4.3 Lenha.....	11
2.5 Fatores que afetam o processo de secagem	12
2.5.1 Temperatura do ar de secagem e da massa dos grãos	13
2.5.2 Umidade relativa do ar.....	13
2.6 Resíduos liberados na secagem direta com uso da lenha.....	14
2.6.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	14
2.7 Qualidade dos grãos no armazenamento	15
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	17
3.1. Armazenamento.....	20
3.2 Análises físicas, químicas e tecnológicas	21
3.2.1 Umidade	21
3.2.2 Massa Específica.....	22
3.2.3 Peso de 1000 grãos.....	22
3.2.4 Proteína bruta	22
3.2.5 Extrato etéreo ou gordura bruta.....	22
3.2.6 Material mineral ou cinzas	23
3.2.7 Determinação de acidez	23
3.2.8 Análise tecnológica.....	23
3.3 Custos de secagem	24
3.3.1 Custos com lenha	24

	Página
3.3.2 Custos com eletricidade	24
3.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	25
3.4.1 Extração das amostras	26
3.4.2 Método de análise	28
3.4.3 Análise de cromatografia a gás com detector de massa (GC-MS).....	28
3.4.4 Solução mãe da mistura padrão dos 16 HPAs prioritários da USEPA ..	28
3.4.5 Curva padrão para os 16 HPAs da mistura padrão	29
3.5. Delineamento experimental e análise estatística	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5 CONCLUSÕES.....	61
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
1. Destino da produção de milho em grãos no Brasil.....	5
2. Demanda de Milho, em milhões de toneladas.....	6
3. Valores dos parâmetros tempo de secagem, umidade inicial e final dos grãos de milho, temperatura média do ar de secagem, temperatura máxima da massa de grãos e média da temperatura máxima, durante a secagem. Eldorado do Sul, RS. 2012.....	31
4. Temperatura e umidade relativa média do ar ambiente no local onde estava instalado o secador. Eldorado do Sul, RS. 2012.....	32
5. Limite máximo de tolerância expressos em percentual (%).....	37
6. Percentual dos defeitos, em grãos de milho, em função da temperatura de secagem e do tempo de armazenagem, Eldorado do Sul, RS, 2013.....	39
7. Classificação dos grãos de milho em função da temperatura de secagem e do tempo de armazenagem, de acordo com a Instrução Normativa Nº 60, de 2011 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento –MAPA– Eldorado do Sul, RS, 2013.....	40
8. Valores médios das áreas nas amostras fortificadas nas concentrações de 10, 25 e 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ppb) correspondentes as concentrações de 100, 250 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ na curva de calibração, nos compostos identificados nas amostras de milho em estudo, Porto Alegre, RS, 2014.....	51
9. Teores médios dos HPAs, determinados em amostras de milho submetidos a diferentes temperaturas de secagem, com uso de lenha e da amostra em branco, $\mu\text{g kg}^{-1}$, Porto Alegre, RS, 2014.....	53
10. Teores máximos de HPAs permitidos nos alimentos, segundo o regulamento (U.E) no 835/2011, da comissão de 19 de Agosto de 2011.....	55
11. Teores de quatro compostos (fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno e criseno) e somatório destes, presentes após a secagem dos grãos de milho com fogo direto. Porto Alegre, RS, 2014.....	58
12. Resultados médios do tempo de secagem, quantidade de grãos de milho secos, consumo de eletricidade e consumo de lenha, em três temperaturas de secagem (60, 60/80 e 80 °C). Eldorado do Sul, RS, 2012.....	59

13. Custos com eletricidade e lenha na secagem de grãos de milho (custo por tonelada e custo por saco de 60 kg), em três temperaturas de secagem (60, 60/80 e 80 °C). Eldorado do Sul, RS, 2012.....	60
--	----

RELAÇÃO DE FIGURAS

	Página
1. Matriz energética do setor agropecuário brasileiro (Empresa de Pesquisa, 2009).....	10
2. Secador de grãos, tipo cascata efluxo de ar cruzado, com capacidade para 12 sacos, Eldorado do Sul, RS 2012.....	18
3. Grãos de milho armazenados em sacaria e em local protegido. Eldorado do Sul, RS, 2012.....	21
4. Valores médios da umidade dos grãos de milho antes da secagem, após a secagem e durante o armazenamento.....	33
5. Tabela de equilíbrio higroscópico (% b.u) para espécie Zea mays. Fonte: Weber, 2005.....	34
6. Total de grãos de milho avariados (%) em função do tempo de armazenagem. Eldorado do Sul, RS, 2013.....	38
7. Percentual de grãos de milho carunchados em relação à temperatura de secagem e do tempo de armazenamento de grãos de milho. Eldorado do Sul, RS, 2013.....	41
8. Acidez, expressa em % de ácido oleico, durante seis meses de armazenamento de grãos de milho, secos com temperaturas de 60, 60/80 e 80 °C. Eldorado do Sul, RS, 2013.....	47
9. Matéria Mineral, expressa em %, de grãos de milho armazenados durante nove meses e secos à temperatura de 60, 60 / 80 °C e 80°C. Eldorado do Sul, RS, 2013.....	49
10. Curva de calibração para os compostos: (A) fluoreno, (B) fenantreno, (C) antraceno, (D) fluoranteno, (E) pireno, (F) criseno, (G) benzo(a)antraceno. Porto Alegre, RS, 2014.....	52

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a FAO (2006), todos os anos, milhões de toneladas de cereais, raízes, tubérculos, frutas e hortaliças jamais chegarão à mesa do consumidor em países em desenvolvimento, devido à precariedade nas técnicas e instalações de armazenamento, danos causados por insetos, roedores e outras pragas e problemas relacionados à logística, transporte e comercialização. Nesses países, considera-se que perdas na ordem de 10 a 15% ocorram regularmente nas etapas pós-colheita de cereais e leguminosas. Em algumas regiões da África e América Latina, estima-se que as perdas possam chegar a 50% da quantidade colhida. Ainda segundo o mesmo organismo internacional, mesmo que fosse economicamente viável reduzir em 10% o nível atual de perdas, o montante de alimentos que seria reincorporado anualmente ao sistema, considerando-se apenas a Ásia, seria de mais de cinco milhões de toneladas.

No Brasil, as perdas nas etapas de pós-colheita, principalmente no armazenamento de grãos, podem atingir níveis superiores a 10% do total produzido. Em virtude disso, programas de investimento para a secagem e armazenagem de grãos nas regiões de produção e consumo são fundamentais para aumentar a eficiência da comercialização. Perdas quantitativas e qualitativas, de grandeza extremamente variável, ocorrem tanto na colheita como em todas as etapas do sistema pós-colheita, ou seja, no transporte,

manuseio, secagem, armazenamento, processamento, comercialização e nos pontos finais de distribuição aos consumidores.

Há notórias carências de informações técnicas seguras sobre tecnologias que reduzam as enormes e preocupantes perdas de pós-colheita de grãos, assim como são escassas as informações sobre as características tecnológicas e as propriedades para industrialização desses grãos.

O milho é o principal cereal produzido no país. A secagem de milho em coluna inteira, em secadores de alta temperatura, testando diferentes temperaturas do ar de secagem é de indiscutível importância, visto que a qualidade do grão pode ser afetada pela temperatura, o que poderá ser evidenciado durante o período de armazenamento do produto.

Portanto, com o presente estudo objetivou-se avaliar a qualidade de grãos de milho submetidos à secagem com altas temperaturas, em secador do tipo coluna inteira, tendo como combustível lenha, além da influência deste processo na armazenagem, bem como verificar os custos de secagem e a presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos nos grãos logo após a secagem.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Importância da cultura do milho

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de milho, somando na safra de 2012/2013 a produção de 81.505,7 milhões de toneladas (CONAB, 2014).

A produção nacional de milho é dividida em duas safras, a dita primeira safra (safra de verão) e segunda safra (safrinha). A área plantada na primeira safra 2013/14 apresentou decréscimo de 9,1% e da safrinha de 6,8%, em relação à safra 2012/2013 (CONAB, 2014).

Na colheita da segunda safra as precauções com relação à secagem desse grão devem ser intensificadas, uma vez que, grãos oriundos da safrinha são colhidos em períodos que há aumento de umidade do ar e, portanto, torna-se mais difícil usar o ar natural sem aquecimento como forma de secagem, principalmente, na região sul do país.

O Rio Grande do Sul produzirá 4,98 milhões de toneladas de milho na safra 2013/14, redução de 7,5% em relação à safra anterior, já o Paraná e o Mato Grosso produzirão 15,52 e 16,98 milhões de toneladas, respectivamente (CONAB, 2014).

O milho é utilizado principalmente na composição de ração de aves, suínos e bovinos. Na indústria, o grão pode ser empregado na produção de amido, óleo, farinhas, glicose, produtos químicos (Sartori, 2001).

Segundo Prado & Prado (2012), a partir do milho obtêm-se em torno de 90 derivados diferentes, sendo os principais grits, fubá, canjica, óleo, amido, amilose, amilopectina, zeína e fibras, sendo que o amido pode ser convertido em xaropes e modificado em dextrinas e amidos especiais.

O milho é um dos alimentos mais nutritivos que existem. Puro ou como ingredientes de outros produtos, é uma importante fonte energética para o homem. Ao contrário do trigo e do arroz, que são refinados durante seus processos de industrialização, o milho conserva sua casca, que é rica em fibras, fundamental para a eliminação das toxinas do organismo humano. Além das fibras, o grão de milho é constituído de carboidratos, proteínas, vitaminas (complexo B), sais minerais (ferro, fósforo, potássio, cálcio) óleo e grandes quantidades de açúcares, gorduras, celulose e calorias (ABIMILHO, 2012).

Conforme o Censo Agropecuário de 2006 (Tabela 1), realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 17,25% da produção brasileira de milho foi destinado ao consumo humano na propriedade e 23,60% foi destinada ao consumo animal e, do total de estabelecimentos (2.030.122), 86,78% consumiram parte da produção na propriedade. Apenas 1,56% dos estabelecimentos, que produziram grãos de milho, realizavam a prática de estocar a produção na própria propriedade, configurando apenas 3,39% do total da produção nacional daquele ano (IBGE, 2014).

TABELA 1. Destino da produção de milho em grãos no Brasil.

Destino da Produção	Estabelecimentos	Produção (t)	Venda (t)
Consumo humano no estabelecimento	825.889	7.149.307	2.274.672
Consumo animal no estabelecimento	935.901	9.780.367	3.172.020
Estocada no estabelecimento	31.824	1.046.762	439.731
Venda da produção	225.608	23.350.453	23.350.453
Transformação ou beneficiamento	3.662	27.316	5.887
Utilizada como semente	7.062	72.357	50.886
Colhida e perdida	176	1.048	288
Total	2.030.122	41.427.610	29.293.934

Fonte: Censo Agropecuário do IBGE de 2006 (IBGE 2014).

Embora o Censo Agropecuário de 2006 mostre que ainda são poucos os produtores que armazenam grãos de milho na propriedade, o mesmo instituto de pesquisa fez um levantamento de estoque no mês de junho de 2013 e observou que grãos de milho ocupavam o segundo lugar em estoque no país (8.607.169 t), superado apenas para a soja. Do total de milho em grão estocado no país, em 30 de junho de 2013, 50,4% estavam na região Centro-Oeste, 29,3% na região Sul, 14,9% na região Sudeste, 4,1% na região Nordeste e 1,3% na região Norte (IBGE, 2014).

Conforme Brum & Luft (2008), no Brasil, 70% a 80% de todo o milho produzido é destinado à ração animal, enquanto que apenas 1,6% são processados industrialmente para alimentação humana. Segundo os mesmos autores, a avicultura consome 54,8%, a suinocultura 36,1%, a pecuária bovina 7,2% e o setor de pets, que vem crescendo rapidamente, 1,9% do milho produzido no país.

O mercado do milho tem expandido suas fronteiras com relação à comercialização. Até o final do século XX, o Brasil não tinha produção suficiente para exportar. A partir do ano de 2000, a produção brasileira teve um

acrécimo, gerando volume suficiente para atender a demanda nacional e vender o restante para outros países. Conforme a Tabela 2 pode-se observar o montante exportado desde a safra de 2004/2005. As variações nas exportações ocorrem devido variações no total produzido no país, que por sua vez oscilam, principalmente, devido às condições climáticas adversas que incidem sobre as lavouras.

TABELA 2. Demanda de Milho, em milhões de toneladas.

Demanda	Safra							
	04/05	05/06	06/07	07/08	08/09	09/10	10/11	11/12
Consumo animal	30,61	30,81	32,94	35,23	35,23	36,86	38,60	40,76
Consumo industrial	4,20	4,20	4,25	4,35	4,35	4,41	4,55	4,60
Consumo humano	1,62	1,69	1,70	1,80	1,82	1,85	1,87	1,90
Outros usos	3,18	3,13	3,19	3,02	3,00	2,98	2,89	2,75
Perdas	698	868	1,00	1,12	1,01	1,05	1,07	1,20
Sementes	301	236	258	360	350	325	365	400
Exportação	1,05	3,92	10,92	6,38	7,78	10,81	9,48	10,00
Demanda Total	41,68	44,86	54,27	52,27	53,55	58,32	58,84	61,61
Estoque Final	3,14	4,72	4,72	13,73	14,32	11,54	9,25	11,03
Estoque/Consumo	7%	11%	9%	26%	27%	20%	16%	18%

Fonte: Adaptado de ABIMILHO (2014).

2.2 Importância da secagem de grãos

O ponto de maturação fisiológica é o momento em que os grãos acumulam o máximo de reserva, no caso de sementes, apresenta a máxima germinação, máximo vigor e máximo acúmulo de matéria seca. Entretanto, apresentam teores de umidade acima de 30%, ou próximo, o que impede a colheita mecanizada (Miranda *et al.*, 1999), permanecendo no campo até que a mesma seja possível, ficando expostos as condições climáticas e consequentemente a perdas quanti e qualitativas.

Grãos de milho podem ser colhidos com umidade próximos a 30%, evitando perdas na lavoura devido à exposição dos grãos as intempéries.

Entretanto, há necessidade de secá-los rapidamente, pois grãos com alta umidade e expostos a temperaturas mais elevadas são muito suscetíveis a germinarem ou ao aparecimento de fungos.

Segundo Lorini (2008), o Brasil perde 10% da produção de grãos no processo de pós-colheita, as quais são tanto quantitativas como qualitativas. A secagem de grãos é um processo crítico dentro da etapa de pós-colheita (Villela & Silva, 1992; Peske & Barros, 1997; Baudet *et al.*, 1999), pois pode afetar diretamente sua qualidade. Além da secagem, o armazenamento de grãos de forma equivocada contribui para aumentar as perdas.

Conforme Van Arsdel & Copley (1964), citados por Vergara *et al.* (1997), a secagem pode ser considerada como uma das mais importantes e frequentes operações unitárias aplicadas em todos os setores de produção de produtos sólidos, objetivando, por meio da retirada de água, o controle de micro-organismos, das alterações físico-químicas e redução de custos relacionados à embalagem, manipulação, transporte e armazenamento da produção, pela redução de seu peso e volume.

Segundo diversos autores (Henderson *et al.* (1997), Athié *et al.* (1998), Puzzi (2000), Silva (2000), Elias (2007), Elias & Oliveira (2010)) as principais vantagens da secagem são:

- Possibilita antecipar a colheita reduzindo as perdas no campo ocasionadas por condições climáticas indesejadas e/ou pelo ataque de roedores, insetos, pássaros e micro-organismos;
- Possibilita aos produtores obterem maiores preços pelos produtos, principalmente se comercializados na entressafra, no caso da secagem estar associada ao armazenamento;
- Permite a formação de estoques reguladores de mercado;

- Permite a oferta de produtos de alta qualidade, no caso de grãos, pelas características organolépticas e nutricionais e, no caso de sementes, pela alta percentagem de germinação e vigor.

2.3 Tipos de secadores

Segundo Mhimid & Bennasrallah (1997), os secadores podem ser classificados de três formas distintas: a) quanto ao modo de operação: contínuo ou descontínuo; b) quanto ao mecanismo de aquecimento do material: direto (contato direto com o ar quente) e indireto (pela parede, por radiação e troca de calor); c) quanto aos sentidos dos fluxos dos grãos e do ar de secagem: leito fixo; fluxos cruzados; fluxos contracorrentes; fluxos concorrentes e fluxos mistos.

Secadores contínuos são aqueles em que a massa de grãos permanece durante um tempo na câmara de secagem, em contato direto com o ar quente, e, após atingir a umidade desejada, os grãos vão para câmara de resfriamento, também chamada de equalizadora. O contato ar-grão e os fluxos de movimentação dos grãos ocorrem de forma ininterrupta. A entrada de grãos úmidos e a saída de grãos secos e resfriados são constantes e simultâneas (Elias, 2002; Elias, 2008; Elias & Oliveira, 2013). Podem-se utilizar temperaturas do ar variando de 70 a 130 °C, na entrada do secador, desde que os grãos não possuam grande quantidade de impurezas e/ou matérias estranhas, e que seja feita inspeção diária e remoção de poeiras, para evitar incêndios (Elias & Oliveira, 2013). Nesse processo os grãos atingem temperaturas elevadas rapidamente. Os danos gerados nos grãos podem não ser percebidos imediatamente, pois somente após algum tempo de armazenamento tornam-se mensuráveis (Júnior & Corrêa, 2000). A maior ou

menor intensidade de dano está relacionada com a espécie e a cultivar, e depende da interação entre a temperatura do ar de secagem e da umidade inicial do produto (Fleurat-Lessard, 2002).

Secadores descontínuos ou intermitentes diferem do contínuo pelo tempo de exposição dos grãos à fonte de calor. Nesse sistema os grãos ficam em contato com o ar aquecido por pequenos períodos, sendo intercalados com períodos sem aquecimento. O grão passa diversas vezes na câmara de secagem até atingir a umidade desejada. O período em que o grão fica resfriando permite a redistribuição da umidade no interior dos grãos, reduzindo os gradientes hídricos e térmicos (Villela & Peske, 1997).

A busca por métodos alternativos de secagem, através da combinação dos diferentes tipos, a substituição de combustíveis de menor preço, baixa degradação ambiental e melhorias nos sistemas atuais, referente à eficiência energética e preservação dos recursos do meio ambiente (Garcia *et al.*, 2004) são desafios a serem alcançados.

2.4 Principais fontes de aquecimento do ar de secagem

2.4.1 Ar Natural não Aquecido

A secagem com utilização de ar sem aquecimento é dependente das condições psicrométricas do ar ambiente e, geralmente, é muito lenta, tendo como agravante o risco de desenvolvimento microbiano durante o processo, além da morosidade e do baixo fluxo operacional (Rupollo, 2003). Conforme Schuh *et al.* (2011), a secagem com ar natural pode ser uma excelente alternativa para secagem de grãos por pequenos produtores.

Conforme Ferrari *et al.* (2012), num estudo comparativo do custo de secagem de grãos de milho com ar natural e com uso de GLP, concluíram que

o custo de secagem por saco de milho com ar natural foi de R\$ 0,31, enquanto que com o uso de GLP foi de R\$ 0,81.

2.4.2 Gás Liquefeito de Petróleo

Atualmente a matriz energética do setor agropecuário é abastecida principalmente com óleo diesel, eletricidade e lenha. Na Figura 1 pode-se observar os percentuais de participação de cada combustível na geração de energia. A utilização de lenha, como forma de gerar energia, é notavelmente maior que a utilização de eletricidade. Se tratando de secagem de grãos esse percentual é provavelmente ainda maior. A utilização de GLP no setor é ainda incipiente pois, nota-se que a participação desse combustível é de apenas 0,25%. As principais formas de uso do GLP na agricultura e pecuária são para aquecimento de aviários, de estufas e secagem de grãos.

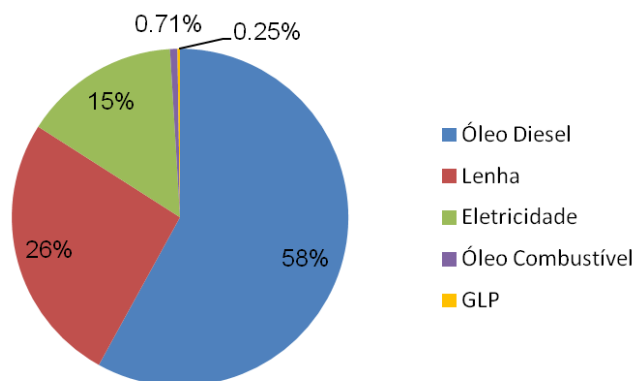


FIGURA 1. Matriz energética do setor agropecuário brasileiro (Empresa de Pesquisa, 2009).

A substituição gradativa de combustíveis altamente poluentes (diesel e lenha) por outros de menor impacto ambiental, tende a aumentar devido às pressões estabelecidas por instituições internacionais ligadas ao meio ambiente. Tanto o mercado nacional como o internacional está cada vez mais

exigente em qualidade de produtos. Sabe-se que o uso de lenha, na secagem de grãos, gera fumaça com partículas de alcatrão, conferindo cheiro e gosto aos produtos. A indústria de suínos e aves consome grandes quantidades de milho e soja e a conversão alimentar desses animais está diretamente relacionada à qualidade do produto que é fornecido. Em alguns casos, o cheiro muito forte de fumaça nos grãos pode provocar uma diminuição ou até mesmo rejeição no consumo por parte dos animais. Diante desse fato, talvez, as indústrias de frango e suíno comecem a exigir que produtores utilizem GLP na secagem de grãos.

Segundo Reinato *et al.* (2002), a principal vantagem do GLP é a praticidade no manuseio e a constância no fornecimento de calor, além de possuir boa eficiência térmica (60%) e poder calorífico alto ($33.440 \text{ kJ kg}^{-1}$).

Conforme Schuh *et al.* (2011), a secagem com GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) é viável, pela pouca perda de qualidade dos grãos de milho durante o armazenamento por seis meses, quando comparada com a secagem com uso de ar natural não aquecido.

2.4.3 Lenha

Conforme o balanço energético anual, no ano de 2010 o Brasil produziu 79,385 milhões de toneladas de lenha e o setor agropecuário utilizou 7,777 milhões de toneladas, representando pouco menos de 10% do total.

O poder calorífico da lenha depende do percentual de umidade e da sua massa específica. Por exemplo, *Eucalyptus benthamii* de sete anos de idade apresenta poder calorífico de $19.264 \text{ kJ kg}^{-1}$ quando totalmente secos (0% de umidade), enquanto que, com 50 % de umidade, o poder calorífico reduz para $10.078 \text{ kJ kg}^{-1}$. Entretanto, a lenha dessa espécie entra em equilíbrio no ponto

de saturação das fibras (22% a 30%) e, nesta faixa, o poder calorífico varia de 15.549 a 14.063 kJ kg⁻¹ (EMBRAPA, 2008).

Gatto (2002), avaliando a qualidade de lenha de eucalipto ssp. e de nativas, da região Sul do Brasil, quantificou o aproveitamento de energia por metro cúbico, em aproximadamente, 1654 e 1729 Kwh (13.532 e 13.531 kJ kg⁻¹), respectivamente, para eucalipto e para nativas, ambas com aproximadamente 32% de umidade. Também, concluiu que eucalipto e nativas com essa umidade pesam cerca de 440 e 460 kg m⁻³, respectivamente.

A lenha é o combustível mais utilizado na secagem de grãos no Brasil, devido, principalmente, ao seu baixo custo (Weber, 2005). As principais vantagens do uso da lenha na secagem de grãos são: 1. Menor custo por tonelada, na produção de energia, isto no Brasil; 2. Utiliza mão de obra não qualificada, o que fixa o homem no campo; 3. Fácil armazenagem, podendo ser a céu aberto; 4. É um combustível renovável e gera pouca quantidade de enxofre e cinzas. As principais desvantagens são: 1. Exigências dos órgãos ambientais, necessitando de um planejamento de cultivo e exploração; 2. Baixo poder calorífico; 3. Dificil automação das fornalhas. Somado as desvantagens citadas, um dos principais problemas da secagem com lenha é a geração de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (Martins *et al.*, 1999).

2.5 Fatores que afetam o processo de secagem

Os parâmetros como temperatura e umidade relativa do ar ambiente, a temperatura e fluxo do ar de secagem, a umidade inicial e final do grão, o fluxo do produto no secador, entre outros, estão diretamente relacionados com a velocidade de secagem e, conseqüentemente, com a qualidade final dos grãos secos (Silva *et al.*, 2000).

2.5.1 Temperatura do ar de secagem e da massa dos grãos

A temperatura da massa de grãos é consequência da eficiência do secador, e está diretamente associado à temperatura do ar de secagem e tempo de contato com o ar. Porém, muitos autores equivocam-se ao utilizar a temperatura do ar como fator para predeterminar a máxima temperatura que os grãos podem atingir. Segundo Silva *et al.* (2000), grãos de milho que tenham como finalidade a obtenção de amido podem ser aquecidos até 55 °C e se forem destinados á indústria de ração podem chegar até 82 °C, sem comprometer a qualidade para a qual se destinam. Já para sementes de milho, a máxima não deve ultrapassar os 44 °C. Os mesmos autores afirmam que grãos de milho que são aquecidos acima de 60 °C tem seu endosperma modificado, o que poderia afetar a taxa de extração de amido. Borsato *et al.* (1999) observaram redução na germinação e vigor de sementes de milho secas pelo método intermitente quando a temperatura da massa alcançou 55 °C. Sartori (2001), ao estudar o efeito de temperaturas do ar de 40, 60, 80 e 100 °C, em quatro cultivares de milho, nos parâmetros proteína e extrato etéreo, observou que estes não foram afetados durante o processo de secagem.

2.5.2 Umidade relativa do ar

A umidade relativa do ar tem maior importância naqueles processos de secagem em que não se utiliza ar aquecido a altas temperaturas. Porém, mesmo em secadores de altas temperaturas, a umidade relativa do ar interfere no que diz respeito à eficiência energética, uma vez que, é necessário maior uso de combustível para aquecer o ar e reduzir sua umidade relativa.

2.6 Resíduos liberados na secagem direta com uso da lenha

2.6.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os HPAs constituem uma ampla classe de compostos orgânicos, que possuem em sua estrutura dois ou mais anéis aromáticos condensados, gerados pela combustão incompleta de matéria orgânica. Há mais de 100 HPAs, porém dezesseis são considerados poluentes prioritários pela Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA – United States Environmental Protection Agency). O Comitê conjunto FAO/OMS (Food and Agriculture Organization of the United Nations / Organização Mundial da Saúde) e de Peritos em Aditivos Alimentares (Joint Expert Committee on Food Additives - JECFA), no ano de 2005, após revisar e avaliar todas as informações toxicológicas relevantes, concluíram que dentro dos grupos de HPAs, 13 compostos são claramente carcinogênicos e genotóxicos, a seguir citados: benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, criseno, dibenzo(ah)antraceno, dibenzo(ae)pireno, dibenzo(ah)pireno, dibenzo(ai)pireno, dibenzo(al)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e 5–methylchrysene (WHO, 2005).

Dentre todos os HPAs o Benzo(a)Pireno (BaP) se destaca por ser altamente carcinogênico e tem sido objeto de estudo em alimentos por diversos pesquisadores (Camargo & Toledo, 2002; Bettin & Franco, 2005; Azeredo *et al.* 2006, Vieira 2009). No Brasil, já foram realizadas várias pesquisas direcionadas à determinação desta substância tóxica em produtos cárneos, óleos, gorduras e derivados, relacionando-a com seus efeitos tóxicos no organismo humano (Camargo & Toledo, 2002).

Alguns países como Alemanha, Áustria, República Tcheca, Suíça, Eslováquia, Itália e Polônia adotam como limite máximo tolerável para o

benzo(a)pireno, o valor de $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ em alimentos defumados (Moret & Conte, 2000; Simko, 2002).

Segundo Bettin & Franco (2005), a contaminação de alimentos e bebidas por BaP ocorre por meio de duas fontes principais: as naturais (processos geoquímicos, atividades vulcânicas e biossíntese por algas) e as antropogênicas, que são decorrentes da ação humana (queimadas em florestas, atividades industriais como defumação, secagem direta com madeira, torrefação, poluição ambiental como tráfego, sistemas de aquecimento e vazamentos de óleo).

Apesar dos HPAs serem potencialmente prejudiciais à saúde, no Brasil não existe legislação específica sobre o assunto (Schwarzenbach *et al.*, 1991; Bettin & Franco, 2005).

2.7 Qualidade dos grãos no armazenamento

Segundo Bakker-Arkema (1994), para avaliar a qualidade dos grãos, consideram-se diversas propriedades qualitativas, como teor de água, massa específica, percentual de grãos quebrados, teor de impurezas e matérias estranhas, danos causados pela secagem, susceptibilidade à quebra, qualidade de moagem, conteúdo de proteínas, valor como ração, viabilidade como semente, presença de insetos e fungos, e tipo de grão e ano de produção. Entretanto, nem todas estas características qualitativas são consideradas, apesar de serem de grande importância para compradores internacionais, mas, segundo Roskens (1995) existe uma tendência mundial para se aprimorarem os padrões de classificação, sendo acrescentados mais fatores de qualidade.

Segundo Silva *et al.* (2000), para armazenar grãos de milho de forma segura, por período de até 12 meses, a umidade dos grãos deve ser inferior a 13% b.u.. Além da umidade, outros fatores são decisivos na manutenção da qualidade dos grãos ao longo do armazenamento.

Faroni *et al.* (2005), ao estudar temperaturas de armazenamento entre 20 e 40 °C, verificaram reduções de até 20% na massa específica aparente dos grãos de milho armazenados durante 180 dias. A concentração de oxigênio também afeta diretamente a atividade respiratória dos grãos.

Costa *et al.* (2010), ao utilizarem silos bolsas hermeticamente fechados para armazenar grãos de milho, concluíram que é possível armazenar milho nesses silos durante 180 dias, desde que os grãos apresentem teor de água de 14,5% (base úmida – b.u.) e seja mantido nas temperaturas de 25; 30 e 35 °C. Paraginski (2013) ao avaliar a qualidade química de grãos de milho armazenados ao longo de 12 meses, em diferentes temperaturas (5, 15, 25 e 35 °C), não encontrou diferença significativa para os teores de proteína bruta, fibra bruta, lipídios e carboidratos, apenas o teor de minerais foi significativamente maior para a temperatura de armazenamento de 35 °C ao final do período.

Os grãos, por serem organismos vivos, respiram durante todo o período de armazenamento e, conseqüentemente, há consumo da fração orgânica. Dessa forma, a maior ou menor incidência de insetos e micro-organismos, como fungos e ácaros, que podem acelerar o processo de deterioração.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado na Estação Experimental Agronômica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (EEA/UFRGS), no município de Eldorado do Sul – RS (30°05'52" S, 51°39'08" W e altitude média de 46 m), localizada no km 146 da rodovia BR 290.

Foram utilizados grãos de milho (*Zea mays*) do Híbrido Pioneer yieldgard 30K75Y, produzido na segunda safra de verão (safrinha), tendo como local de cultivo o mesmo da realização do estudo.

Os grãos foram colhidos com colhedora automatizada, com umidade de 30%, no dia 01 de junho de 2012. Foram previamente limpos em máquina de pré-limpeza, equipada com dois conjuntos de peneiras até atingirem 1% de impurezas e/ou materiais estranhos. Posteriormente, os grãos foram secos em secador tipo cascata, com capacidade para 12 sacos de 60 kg, com operação intermitente, em lote e fluxo de ar cruzado (Figura 2).



FIGURA 2. Secador de grãos, tipo cascata efluxo de ar cruzado, com capacidade para 12 sacos, Eldorado do Sul, RS 2012.

O fluxo de ar no secador era do tipo cruzado, com a massa de grãos sempre em constante movimento. A cada 40 segundos, 35 kg de grãos, que estavam na câmara de secagem, eram descarregados no pé de um elevador do tipo caneca, sendo então transportados até o topo do secador para serem reintroduzidos na câmara de secagem. Dessa forma foi possível determinar que a cada 8,2 minutos todos os grãos haviam sido movimentados dentro do secador. Esse fluxo de grãos permaneceu durante todo o processo de secagem, até que os grãos atingissem a umidade final desejada.

Foram utilizadas três temperaturas para secagem, sendo: $T1 = 60 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$; constante, $T2 = 60/80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, ou seja, nas primeiras 4 horas de secagem a temperatura foi mantida em $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e no restante do tempo em $80 \text{ }^\circ\text{C}$; e $T3 = 80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Para cada temperatura de secagem foram utilizados dois secadores com plena carga, ou seja, duas secagens, caracterizando duas repetições por tratamento. A etapa de secagem foi conduzida de maneira aleatória. Cada dia de secagem era empregado uma das três temperaturas (60 , $60/80$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$).

O ar foi aquecido através da queima de lenha da espécie eucalipto, com diâmetro de até 20 cm e umidade média de 32%. A determinação da umidade da lenha foi realizada através do método de estufa. Oito amostras com no máximo 20 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento foram pesadas inicialmente e posteriormente colocadas em estufa a 103 °C. Após 24 horas foi realizada a pesagem em balança com precisão de 0,1g, até atingirem peso constante.

O teor de umidade da lenha foi determinado, em base seca, pelo uso da equação abaixo (Gatto, 2002):

$$Tu = \frac{Pu - Ps}{Ps} \times 100$$

em que:

Tu = Umidade (base seca)

Pu = Peso Úmido

Ps = Peso Seco

Para a quantificação de lenha utilizada durante o processo de secagem, foi inicialmente pesada determinada quantidade, e ao final de cada secagem a sobra foi novamente pesada, e por diferença obteve-se a quantidade de lenha (kg) consumida na operação de secagem.

Durante as operações de secagem, foi realizado o acompanhamento da umidade da massa de grãos com auxílio do determinador dielétrico (GEOLE), previamente calibrado pelo método de estufa. As amostras eram retiradas em intervalos de tempo de 30 minutos até o final da operação, está previamente determinada em 13% de umidade. Ao final das operações de secagem e posterior armazenamento, todas as determinações de umidade foram realizadas em estufa a 105±3 °C, com circulação natural de ar (Brasil, 2009).

Dados referentes à temperatura do ar de entrada, temperatura da massa de grãos, temperatura de saída do ar, umidade relativa do ambiente e temperatura do ambiente foram coletadas a cada 30 minutos. A temperatura do ar de entrada e saída do secador foi monitorada com termômetro de mercúrio localizado no próprio secador. Já a umidade e temperatura do ambiente foram monitoradas com aparelho termo-higrômetro. A temperatura da massa de grãos foi medida com termômetro de mercúrio, em amostras coletadas na descarga do secador.

3.1. Armazenamento

Após terminado todas as secagem, os grãos referentes a cada temperatura de secagem foram homogeneizados e armazenados configurando uma única repetição para cada temperatura de secagem.

Os grãos foram armazenados no dia 10 de junho de 2012, em sacaria, com 22 sacos para cada tratamento. Para realização das análises quanti e qualitativas as amostras fora coletadas com auxílio de calador, coletando-se de cada saco aproximadamente 30 g de grãos. Essas coletas fora realizada na data da instalação do experimento e, posteriormente, em intervalos trimestrais, até o período final da pesquisa, que ocorreu após 9 meses (10 de março de 2013). Nos mesmos períodos das coletas, os sacos onde os grãos estavam eram mudados de posição, em virtude da obtenção das amostras.

As sacarias foram estocadas em local fechado, construído em alvenaria, com piso impermeável, sobre estruturas de madeira do tipo palete (Figura 3).



FIGURA 3. Grãos de milho armazenados em sacaria e em local protegido. Eldorado do Sul, RS, 2012.

3.2 Análises físicas, químicas e tecnológicas

As análises físicas, químicas e tecnológicas foram realizadas nos Departamentos de Fitossanidade e de Zootecnia da UFRGS. As mesmas foram realizadas antes da secagem e logo após o término da secagem e, posteriormente, a cada três meses, até a finalização do experimento, que ocorreu após nove meses de instalação. As análises realizadas foram as seguintes:

3.2.1 Umidade

A determinação da umidade foi realizada pelo método de estufa a 105 ± 3 °C, com circulação natural de ar, por 24 horas, conforme as Regras para Análise de Sementes (Brasil, 2009). Os resultados foram expressos em percentagem (%) de umidade, em base úmida.

3.2.2 Massa Específica

Determinou-se através da pesagem dos grãos em balança eletrônica com precisão de 0,001 g, a partir de uma quantidade de grãos colocados em recipiente de volume conhecido. Os resultados da massa específica foram convertidos, para serem expressos em kg m^{-3} , em base seca.

3.2.3 Peso de 1000 grãos

O peso de 1000 grãos foi determinado através da pesagem de oito repetições de 100 grãos em balança analítica, posteriormente calculado o valor médio e então multiplicado por 10. Os resultados foram expressos em g, em base seca (Brasil, 2009).

3.2.4 Proteína bruta

O teor de proteína bruta foi obtido pelo método *Kjeldahl*, descrito pela A.A.C.C. (2000). Os resultados foram expressos em %, em base seca.

3.2.5 Extrato etéreo ou gordura bruta

A extração e a determinação do teor de extrato etéreo foram realizadas conforme o método A.O.C.S. (1996), com a utilização do aparelho *Soxhlet*. Os resultados foram expressos em %, em base seca.

3.2.6 Material mineral ou cinzas

O teor de cinzas ou material mineral foi determinado conforme descrito na A.O.A.C. (1990), com incineração prévia e calcinação em mufla a 560-580 °C, até peso constante. Os resultados foram expressos em %, em base seca.

3.2.7 Determinação de acidez

A quantificação de acidez dos grãos foi realizada através da titulação de solução de hidróxido de sódio 0,01N, sobre o extrato etéreo em solução de éter/alcool na proporção de 2:1, previamente aquecido para dissolver a gordura contida nos frascos.

A determinação da acidez foi expressa em % de ácido oleico, a partir da seguinte equação: (Instituto Adolfo Lutz, 1985)

$$\frac{V \cdot f \cdot 100 \cdot 0,0282}{P} = \text{acidez em \% ácido oleico}$$

Onde:

v = Quantidade de solução de hidróxido de sódio 0,01N gasto na titulação (ml)

f = fator de Normalidade da solução de hidróxido de sódio 0,1N

P = massa da amostra (g)

3.2.8 Análise tecnológica

Os grãos avariados (ardidos, chochos ou imaturos, fermentados, germinados, gessados e mofados), carunchados, matérias estranhas e impurezas e quebrados, foram determinados pela metodologia contida na instrução normativa nº 60, de 22 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011).

3.3 Custos de secagem

Os custos de secagem calculados neste trabalho são os relativos à operação de secagem em si, ou seja, os custos relativos à energia elétrica, para movimentação dos grãos no secador e o custo com o combustível de secagem, no caso deste experimento, a lenha.

3.3.1 Custos com lenha

Para determinação dos custos com a lenha foi utilizado a seguinte dedução:

- 1 m³ de eucalipto com aproximadamente 32% de umidade pesa 440 kg, (Gatto, 2002).
- 1m³ de lenha de eucalipto custa em média R\$ 55,00.

De posse desses valores os custos foram determinados da seguinte maneira:

- Custo unitário (R\$/saco 60 kg) = quantidade de lenha gasta (kg) para secar 60 kg de grãos multiplicado pelo preço do kg da lenha (R\$0,125/kg)
- Custo por tonelada de grãos secos (R\$/t grãos) = (custo unitário X 1000 kg) / 60 kg

3.3.2 Custos com eletricidade

Em relação ao consumo e custos com eletricidade, para as secagens, foram realizados os seguintes cálculos:

Consumo total (kWh) = calculado a partir do consumo horário de eletricidade do ventilador e do motor que faz os grãos circularem no elevador, multiplicado pelo tempo total de secagem.

- Custo unitário (R\$/saco 60 kg) = quantidade de eletricidade gasta (kg) para secar 60 kg de grãos multiplicado pelo preço do kWh, considerando-se o preço de R\$ 0,49 por kWh, em janeiro de 2014.

- Custo por tonelada de grãos secos (R\$/t grãos) = (custo unitário X 1000 kg) / 60 kg
- Para cálculo do consumo horário (kWh) de eletricidade foi usado a seguinte equação para motor trifásico (NEVES, 1999).
 - $kW = (\sqrt{3} \times V \times A \times \cos\phi)/1000$, onde:
 - V - Voltagem do local, 380 V;
 - A – intensidade da corrente elétrica, em ampere, medida com amperímetro;
 - $\cos\phi$ - Cosseno de ϕ , que indica o fator de potência, característico de cada motor;

Os custos com energia elétrica foram decorrentes do consumo de dois motores elétricos, sendo um do elevador e outro do exaustor do secador. As especificações de cada motor são:

- Motor do Elevador: $\cos\phi$ 0,71, intensidade da corrente de 4 A, e voltagem de 380 V.
- Motor do Exaustor: $\cos\phi$ 0,60, intensidade da corrente de 0,6 A e voltagem de 380V.

Para cálculo do custo total de secagem foi utilizado o seguinte cálculo:

- Custo total (R\$/saco de 60 kg) = obtido pela soma dos custos totais de lenha e eletricidade.

3.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

A metodologia para quantificação dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), prioritários da Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA – United States Environmental Protection Agency), em grãos de milho,

foi baseada na metodologia disponibilizada pela EMBRAPA Meio Ambiente (Paraíba, 2010), com algumas modificações, conforme descrita a seguir:

A avaliação de HPAs foi realizada no laboratório de Química Analítica Ambiental, localizado no Câmpus do Vale, prédio 43121, sala 110, sob orientação da professora Maria do Carmo Ruaro Peralba.

3.4.1 Extração das amostras

Pesou-se 5 g de amostra (granulometria de 1 mm) diretamente em frascos de centrífuga de 250 mL de vidro ou teflon. Adicionou-se 20 ml de diclorometano (DCM) e extraiu-se em ultrassom (Ultrasonic clear Unique[®], modelo USC 1450, potência 150 watts) por 30min, seguido de centrifugação a 3000 rpm a 16 °C (CENTRA MP4R[®]).

Separou-se a fase DCM e adicionou-se a fase restante 20 mL de *n*-hexano, repetindo-se o procedimento anterior. Uniram-se as fases DCM e *n*-hexano e submeteu-se a evaporação do solvente em rotaevaporador até obter volume de aproximadamente de 3 mL.

O extrato obtido foi então submetido à cromatografia líquida preparativa em coluna de sílica [coluna de vidro de diâmetro (1,5 cm), contendo 5g de sílica gel (ativada a 300 °C por 4 horas e desativada com 15% de água deionizada) e 1,5 g Na₂SO₄ seco a 400 °C por 12 horas] e condicionada com 40 mL de ciclohexano.

O extrato adicionado no topo da coluna foi eluído com 85 mL de ciclohexano, para remoção dos HPAs. Essa fração foi então evaporada a aproximadamente 2mL em rotaevaporador, inicialmente a temperatura ambiente e quando necessário foi aquecido até temperatura máxima de 40 °C.

O extrato foi transferido com pipeta Pasteur para um *vial* do injetor automático e concentrado sob leve fluxo de N₂, sendo o volume ajustado para 0,5 mL com auxílio do solvente *ciclohexano*, para análise no GCMS, nas condições de análise conforme descrito em 3.4.2.

Para as amostras fortificadas foram usados três níveis de concentrações (0,010 µg g⁻¹ (10 µg kg⁻¹), 0,025 µg g⁻¹ (25 µg kg⁻¹) e 0,050 µg g⁻¹ (50 µg kg⁻¹)). Para tal foram preparadas três amostras de 5g de milho, denominadas de amostras testemunha - isentas de HPAs, previamente trituradas (1 mm). Após foram secas com ar natural, nas quais foram adicionadas, individualmente, as quantidades de 50, 125 e 250 µL do padrão de 1,0 µg mL⁻¹ de HPAs. Após a fortificação, as amostras foram submetidas ao mesmo procedimento descrito anteriormente. O mesmo foi realizado para as amostra branco, porém sem a adição dos HPAs. As análise foram feitas em triplicata, para cada temperatura de secagem e em duplicata para as amostras fortificadas.

A quantificação dos HPAs, nas amostras, foi realizada através da confecção da curva padrão a partir das amostras fortificadas, visto que foi verificado interferência da matriz, impedindo que a quantificação fosse realizada a partir da curva de calibração dos HPAs em solvente. O limite de detecção foi determinado como sendo de 1,00 µg kg⁻¹ e o de quantificação de 2,00 µg kg⁻¹

Para cada substância foi determinada a curva de calibração e a respectiva equação da reta, através do programa Excel.

3.4.2 Método de análise

Para quantificar os 16 HPAs em amostras de grãos de milho foi utilizado método de cromatografia a gás (GC) com detector de massas (MS) e isolamento dos HPAs, da matriz, por extração com ultrassom (Ultrasonic clear Unique[®], modelo USC 1450, potência 150 watts) e uso de solventes orgânicos DCM (diclorometano) e *n*-hexano, seguido de purificação do extrato em coluna de sílica gel.

3.4.3 Análise de cromatografia a gás com detector de massa (GCMS)

Foi utilizado um GC (Agilente-modelo 6890) com detector de massas (Agilente modelo 5973N), equipado com fonte de ionização por impacto eletrônica (70 eV), analisador de íons quadrupolar, injetor automático e coluna capilar (HP5 - 30m x 0,25mm x 0,25 micrometro). A análise foi realizada pelo modo de monitoramento de íons (SIM), com os íons característicos de identificação de cada um dos 16 HPAs analisados, nas seguintes condições de análise: temperatura do injetor e da interface de 290 °C, com forno iniciando a 40 °C por 1min, seguido de taxa de aquecimento de 4 °C min⁻¹, até atingir 290 °C, com posterior isoterma de 20 min.

3.4.4 Solução mãe da mistura padrão dos 16 HPAs prioritários da USEPA

Avolumar 870 µL do padrão da mistura dos 16 HPAs em diclorometano:benzeno padrão (2000 µg mL⁻¹) para concentração de 87 µg mL⁻¹ da mistura de 16 HPAs, em 20 mL de acetonitrila PR.

3.4.5 Curva padrão para os 16 HPAs da mistura padrão

A curva padrão foi obtida com as seguintes concentrações em $\mu\text{g mL}^{-1}$ 0,0045, 0,0080, 0,0250, 0,1000, 0,2000, 0,4000 e 0,6000. As soluções foram preparadas conforme a seguir descrito: Adicionar 287 μL da solução mãe ($87 \mu\text{g mL}^{-1}$) da mistura dos 16 HPAs em balão volumétrico de 25 mL e avolumar com DCM para obter a concentração de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ da mistura de 16 HPAs. Adicionar 45 μL do padrão de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ da mistura dos 16 HPAs em balão volumétrico de 10 mL e avolumar com *n*-hexano para obter a concentração de $0,0045 \mu\text{g mL}^{-1}$ da mistura de 16 HPAs. Adicionar 80 μL do padrão de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ da mistura dos 16 HPAs em balão volumétrico de 10 mL e avolumar com *n*-hexano para obter a concentração $0,0080 \mu\text{g mL}^{-1}$ da mistura de 16 HPAs. Adicionar 250 μL do padrão de $1,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ da mistura dos 16 HPAs em balão volumétrico de 10,00 mL e avolumar com *n*-hexano para obter a concentração de $0,0250 \mu\text{g mL}^{-1}$ da mistura de 16 HPAs. Adicionar 1,00 μL do padrão de $1,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ da mistura dos 16 HPAs em balão volumétrico de 10,00 mL e avolumar com *n*-hexano para obter a concentração de $0,1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ da mistura de 16 HPAs. Adicionar 2,00 mL do padrão de $1,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ da mistura dos 16 HPAs em balão volumétrico de 10,00 mL e avolumar com *n*-hexano para obter a concentração de $0,2000 \mu\text{g mL}^{-1}$ da mistura de 16 HPAs. Adicionar 4,00 mL do padrão de $1,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ da mistura dos 16 HPAs em 10,00 mL de *n*-hexano para obter a concentração de $0,4000 \mu\text{g mL}^{-1}$ da mistura de 16 HPAs. Adicionar 3,00 mL do padrão de $1,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ da mistura dos 16 HPAs em balão volumétrico de 5,00 mL e avolumar com *n*-hexano para obter a concentração de $0,6000 \mu\text{g mL}^{-1}$ da mistura de 16 HPAs.

3.5. Delineamento experimental e análise estatística

Foi utilizado um delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 3x4 (temperaturas de secagem x tempo de armazenamento), com duas repetições para cada tratamento.

Para as análises estatísticas foi utilizado o software SAS Enterprise Guide, versão 5.1. E o método utilizado foi ANOVA (Análise de Variância), sendo considerados significativos os p-valores menores que 0,05. Quando os valores foram significativos, realizou-se a análise de regressão (lineares, quadráticas e cúbicas), considerando para escolha do modelo aquele que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, através do r^2 e do p-valor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados referentes ao tempo de secagem, umidade inicial e final, temperatura média do ar de secagem, temperatura máxima que a massa de grãos atingiu e a média da temperatura máxima, durante o processo de secagem, estão descritos na Tabela 3.

TABELA 3. Valores dos parâmetros tempo de secagem, umidade inicial e final dos grãos de milho, temperatura média do ar de secagem, temperatura máxima da massa de grãos e média da temperatura máxima, durante a secagem. Eldorado do Sul, RS, 2012.

Parâmetro	Temperatura (°C)					
	60		60 / 80		80	
	R 1 *	R 2 *	R1	R2	R1	R2
Tempo de secagem (h)	9,5	13	9,5	10,5	8,5	7,5
Umidade Inicial (%b.u)	26	29	27	30	28	27
Umidade Final (%b.u)	13,8	13,5	13,8	13,2	13	10,5
Temp. média (°C) do ar de secagem	58,4	59,3	69,4	75,3	77,0	74,8
Temp. máxima (°C) da massa de grãos	40	37	45	43	50	46
Média da temperatura máxima (°C)	38,5		44		48	

*R1e R2 é a repetição um e dois de cada temperatura de secagem que consistiu em secar 12 sacos de 60 kg.

Pode-se observar que o tempo de secagem, para a repetição 1, foi igual tanto ao se utilizar a temperatura de 60 °C, quanto na temperatura combinada de 60/80 °C. Embora, esperava-se que na temperatura combinada 60/80 °C ocorresse menor tempo de secagem, isto não aconteceu porque, quando esta foi realizada, a temperatura do ar estava mais baixa (14 °C) e a UR do ar mais alta (66,75%), conforme Tabela 4. Dessa forma, o sistema como um todo

(fornalha, secador, dutos de passagem do ar), demorou mais para aquecer, diminuindo a eficiência energética e aumentando o tempo de secagem.

TABELA 4. Temperatura e umidade relativa média do ar ambiente no local onde estava instalado o secador. Eldorado do Sul, RS, 2012.

Temperatura (°C)	Repetição	Data da Secagem	Temperatura do ar ambiente* (°C)	Umidade relativa do ar ambiente* (%)
60	R1	01/06/2012	16,25	60,40
60 / 80	R1	04/06/2012	14,00	66,75
80	R1	02/06/2012	16,00	76,11
60	R2	07/06/2012	10,56	45,00
60 / 80	R2	05/06/2012	13,73	54,73
80	R2	08/06/2012	9,92	58,25

*valores médios obtidos a partir de medições coletadas a cada 30 minutos durante o processo de secagem

Entretanto, a temperatura final da massa de grãos foi diferente, sendo que na secagem a 60 °C, para a repetição 1, a massa de grãos foi aquecida até 40 °C e na secagem combinada 60/80 °C a massa de grãos aqueceu até 45 °C. Já a média da temperatura das duas repetições foram 38,5 e 44 °C para o tratamento 60 e 60/80 °C, respectivamente. Quando se secou em temperatura de 80 °C, o tempo de secagem foi menor e os grãos aqueceram mais, atingindo 50 °C na repetição 1 e valor médio de 48 °C.

Na repetição 2, para cada temperatura de secagem, os tempos foram ainda maiores quando empregou-se as temperaturas de 60 e 60/80 °C, exceto na secagem a 80 °C, onde o tempo foi menor. Essa diferença está relacionada com diversos fatores que afetam a eficiência energética do sistema, como a umidade inicial dos grãos, que era maior na repetição 2 e as menores temperaturas do ar ambiente quando se realizou a segunda repetição (Tabela 4).

A umidade final dos grãos, de forma geral, foi mantida próximo dos 13,5%. Apenas o tratamento que utilizou a temperatura de secagem de 80 °C,

na segunda repetição, é que atingiu menor umidade. Essa diferença se deve ao fato de que os grãos, naquela repetição, tiveram menor taxa de resfriamento, permanecendo por mais tempo aquecido e, conseqüentemente, foram perdendo mais água.

A umidade dos grãos ao longo do armazenamento não sofreu variações significativas em nenhum dos tratamentos, exceto quando comparado antes e depois da secagem.

A Figura 4 mostra os resultados médios de umidade dos grãos de milho quando secos nas três temperaturas e armazenados por nove meses.

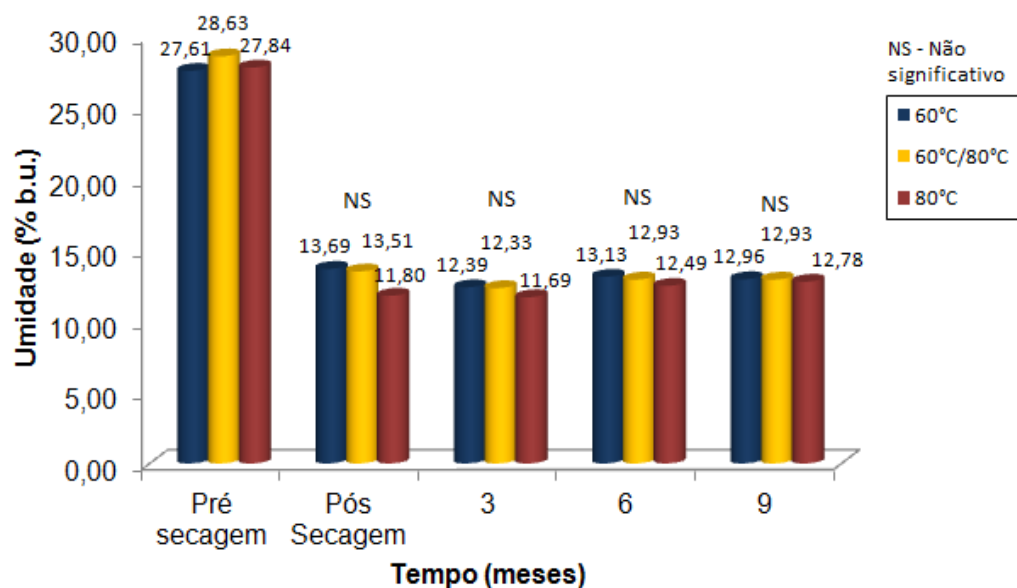


FIGURA 4. Valores médios da umidade dos grãos de milho antes da secagem, após a secagem e durante o armazenamento. Eldorado do Sul, RS, 2013.

As condições do ambiente, temperatura e umidade do ar em que os grãos foram armazenados permitiram que os mesmos entrassem em equilíbrio higroscópico numa faixa de umidade de 12 a 13% durante o armazenamento. A variação da umidade dos grãos durante o armazenamento é dependente da composição química dos grãos, fatores ambientais (temperatura e umidade

relativa do ar), fatores genéticos, temperatura de secagem e histerese (CHEN, 2000). Diversos autores encontraram variações significativas durante o armazenamento de grãos em função das trocas de umidade relativa e temperatura do ar ambiente (Alencar *et al.*, 2009; Elias *et al.*, 2009; Schuh *et al.*, 2011; Paraginski, 2013).

Conforme pode se observar na Figura 5 (Tabela de equilíbrio higroscópico para milho), a faixa de temperatura e umidade relativa do ar, que possibilita o percentual de umidade de equilíbrio dos grãos supracitado, está entre 18 e 22 °C e 55 e 65%, indicando que as condições médias do local mantiveram-se nesta faixa.

		UMIDADE RELATIVA [% U.R.]										
		30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
ESPÉCIE	TEMPERATURA DO AR [°C]	EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO [% b.u.]										
MILHO	12	10,2	11,2	11,8	12,4	12,9	13,4	13,9	14,5	15,4	16,7	18,6
	14	9,9	10,9	11,6	12,1	12,6	13,1	13,6	14,3	15,0	16,2	18,1
	16	9,6	10,6	11,3	11,8	12,3	12,8	13,3	14,0	14,6	15,8	17,5
	18	9,4	10,3	11,0	11,5	12,0	12,5	13,1	13,7	14,3	15,4	16,9
	20	9,2	10,1	10,8	11,3	11,8	12,2	12,9	13,4	14,1	15,0	16,3
	22	9,0	9,8	10,5	11,1	11,6	12,0	12,6	13,1	13,8	14,6	15,8
	24	8,8	9,6	10,2	10,9	11,4	11,8	12,4	12,9	13,6	14,3	15,4
	28	8,4	9,2	9,8	10,4	11,0	11,4	11,9	12,5	13,2	13,9	14,9
	32	8,1	8,8	9,4	9,9	10,5	10,9	11,4	12,0	12,7	13,4	14,4
	36	7,7	8,4	9,0	9,4	10,0	10,4	11,0	11,6	12,2	12,9	13,8

Muito seco. (Perda no peso físico)
 Teor de umidade ideal.
 Úmido. (Risco de deterioração rápida)
 Livre de fungos e insetos.

FIGURA 5. Tabela de equilíbrio higroscópico (% b.u) para espécie *Zea mays*.
Fonte: Weber, 2005.

A massa específica dos grãos de milho só apresentou diferença significativa para o período anterior a secagem e posterior a secagem ($p < 0,0001$), ou seja, durante o armazenamento e entre temperaturas de

secagem a variável massa específica não apresentou variação significativa ($P=0,8700$).

O valor médio da massa específica, antes da secagem, foi de $504,3 \text{ kg m}^{-3}$ e após a secagem de $677,19 \text{ kg m}^{-3}$.

Os grãos antes das secagens se encontravam com alta umidade, próximo a 30%, conferindo aos grãos um tamanho maior e, conseqüentemente, menor massa específica.

Segundo diversos autores (Ruffato *et al.* (1999), Couto *et al.* (1999), Faroni *et al.* (2005) e Paraginski (2013)), a massa específica está inversamente relacionada com a umidade dos grãos. Dessa forma, quanto maior a umidade dos grãos, menor é a sua massa específica. Como ao longo do armazenamento os grãos não tiveram grandes variações na umidade (Figura 4), a variação na massa específica não foi significativa. Ruffato *et al.* (1999), também observaram variação na massa específica após a secagem dos grãos de milho, ou seja, aumento no valor da massa específica.

Ferrari Filho (2011), ao estudar o efeito da secagem de milho com três combustíveis diferentes (GLP, Solar e Ar natural), em que as temperaturas da massa de grãos foram de 29, 28 e 25 °C, respectivamente, observou variações na massa específica a partir do sexto mês de armazenamento. O mesmo autor encontrou valores de $764,23 \text{ kg m}^{-3}$ para grãos com umidade de 11,39% no início do armazenamento e ao final de nove meses $664,17 \text{ kg.m}^{-3}$, quando os grãos apresentavam umidade de 15,93%. Mais uma vez mostra claramente que a variação de massa específica pode ocorrer em função da variação de umidade dos grãos, o que foi verificado no presente trabalho.

Costa *et al.* (2010) estudando armazenamento de grãos de milho de forma hermética não encontraram variação significativa na massa específica ao longo de 180 dias.

O peso de mil grãos não teve diferença significativa entre tratamentos, sendo seu valor médio de 263 g em base seca. Conforme Schuh *et al.* (2011), ao avaliarem o peso de mil grãos de milho submetidos a dois tipos de combustíveis (ar natural e gás liquefeito de petróleo) e armazenados por seis meses, não encontraram diferenças significativas entre a secagem com ar natural e com GLP. Porém, observaram redução no peso de mil grãos dos três para os seis meses de armazenamento.

A variação no peso de mil grãos está mais relacionada com o tempo e as condições de armazenamento do que com a temperatura de secagem. Grãos mal armazenados sofrerão ataques de pragas primeiro, terão suas reservas consumidas mais rapidamente e, por consequência, diminuição do peso do grão. Nesse estudo foi observado que a temperatura de secagem não afetou a variável peso de mil grãos e que o local onde os grãos foram armazenados permitiu armazená-los até nove meses sem variações dessa variável.

No estudo da análise tecnológica foram observados os grãos ardidos, mofados, fermentados, germinados, carunchados, chochos ou imaturos e gessados. Na Tabela 5 observam-se os valores máximos permitidos pela atual legislação (Instrução Normativa (IN) nº 60, de 2011) para enquadramento de tipo dos grãos de milho (Brasil, 2011).

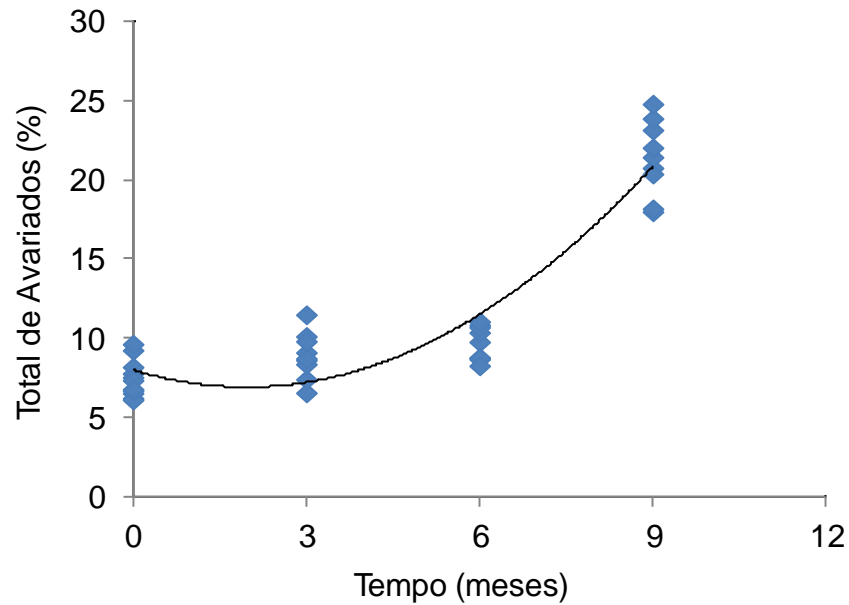
TABELA 5. Limite máximo de tolerância expressos em percentual (%)

Enquadramento	Grãos Avariados		Grãos Quebrados	Matéria Estranha e Impurezas	Carunchados
	Ardidos	Total			
Tipo 1	1,00	6,00	3,00	1,00	2,00
Tipo 2	2,00	10,00	4,00	1,50	3,00
Tipo 3	3,00	15,00	5,00	2,00	4,00
Fora de Tipo	5,00	20,00	Maior que 5,00	Maior que 2,00	8,00

Adaptada da Instrução Normativa Nº 60, de 2011 (BRASIL, 2011).

Conforme prevê a I.N nº 60, de 2011, dentro do total de avariados é contabilizado todos os defeitos, com exceção dos carunchados, que tem seus limites pré-definidos separadamente.

Como o defeito grãos ardidos teve pouca incidência foi analisado estatisticamente o total de defeitos, os grãos quebrados e os carunchados. Na ANOVA foi verificada diferença significativa no número médio de avariados ao longo do tempo. Portanto, para verificar o comportamento ao longo do tempo foi realizada a análise de regressão. A regressão quadrática foi a que apresentou melhor ajuste. Conforme os resultados obtidos na ANOVA, não ocorreu variação significativa entre as temperaturas de secagem ($P=0,3685$) e nem para a interação tempo x temperatura ($P=0,5062$). Somente ocorreu variação significativa ao longo do tempo de estocagem ($P=0,0013$). Abaixo, é apresentada a Figura 6, com o total de grãos de milho avariados ao longo do armazenamento.



◆ Total de Avariados (%) $y = 0.2823x^2 - 1.1081x + 7.9863$ $R^2 = 0.8818$

FIGURA 6. Total de grãos de milho avariados (%) em função do tempo de armazenagem. Eldorado do Sul, RS, 2013.

Conforme a Figura 6 e em comparação com os valores da Tabela 6, pode-se observar que os grãos no início do experimento (tempo 0), pós secagem, estavam entre tipo 1 e tipo 2. O aumento significativo ocorreu a partir do sexto mês de armazenagem (10 de dezembro), período em que o ar ambiente está mais quente e proporciona maior atividade dos microorganismos e insetos. Ainda que a umidade dos grãos não tenha aumentando significativamente, as condições do ambiente propiciaram o desenvolvimento de fungos, a tal ponto que era possível ver mofo ou bolor em alguns grãos. O aumento de grãos avariados foi em função do número de grãos mofados, como se pode observar na Tabela 6.

TABELA 6. Percentual dos defeitos, em grãos de milho, em função da temperatura de secagem e do tempo de armazenagem. Eldorado do Sul, RS, 2013.

Temp. (°C) ¹	Tempo (meses)	Defeitos (%)						
		Mof ²	Ardido	Ferm ³	Germ ⁴	Carun ⁵	chocho/imaturo	Gessado
60	0	0,76	0,13	5,15	0,08	0,30	0,76	0,01
	3	0,00	0,06	8,91	0,03	0,10	0,95	0,01
	6	0,00	0,00	8,71	0,17	1,18	0,95	0,02
	9	9,60	0,00	9,28	0,00	3,32	0,95	0,00
60/80	0	0,26	0,12	6,16	0,02	0,00	0,42	0,07
	3	0,05	0,10	6,49	0,09	0,17	0,85	0,00
	6	0,00	0,06	7,83	0,12	0,00	1,30	0,00
	9	14,08	0,00	6,24	0,00	1,72	1,15	0,00
80	0	0,75	0,10	6,29	0,40	0,00	1,03	0,03
	3	0,00	0,43	7,26	0,13	0,03	1,14	0,05
	6	0,00	0,13	8,61	0,05	0,38	1,21	0,00
	9	14,00	0,05	8,04	0,03	0,09	0,95	0,00

Os valores representam a média aritmética de três repetições e estão expressos em percentual relativo a amostras de 250 gramas. ¹tratamento, ²mofado, ³fermentado, ⁴germinado, ⁵carunchado.

Aos nove meses os grãos foram classificados como fora de tipo (Tabela7), devido ao aumento dos grãos avariados, dentre estes, os grãos mofados e fermentados. Este aumento, no período final de armazenamento, pode ter ocorrido devido ao aumento da temperatura do ar ambiente, condições favoráveis para o desenvolvimento de fungos de armazenamento. De acordo com Mukanga *et al.* (2010), os gêneros de fungos mais importantes, associados com milho, são *Fusarium* e *Aspergillus*. Já as contaminações por micotoxinas no milho podem ocorrer em diferentes etapas de produção, dentre elas, no campo durante o cultivo, no processamento, armazenamento ou transporte (Coulibaly *et al.*, 2008), sendo que condições de umidade e temperaturas elevadas fatores que favorecem o desenvolvimento destas

durante o armazenamento. Paraginski (2013), trabalhando com diferentes condições de armazenamento de grãos de milho, observou aumento na incidência de grãos mofados quando armazenados a 25 °C, comparado com armazenagem a 5 e 15 °C. O que pode ser evidenciado neste experimento, quando a temperatura se manteve baixa, ou seja, até seis meses de armazenamento, a quantidade de grãos mofados foi baixa, porém quando a temperatura aumentou (dezembro), por consequência aumentou os grãos mofados.

TABELA 7. Classificação dos grãos de milho em função da temperatura de secagem e do tempo de armazenagem, de acordo com a Instrução Normativa Nº 60, de 2011 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento –MAPA– Eldorado do Sul, RS, 2013.

Temperatura (°C)	Armazenamento (meses)	Total (%)		Tipo
		Avariados	Carunchados	
60	0	6,89	0,3	2
	3	9,96	0,1	2
	6	9,85	1,18	2
	9	19,83	3,32	FT*
60/80	0	7,05	0	2
	3	7,58	0,17	2
	6	9,31	0	2
	9	21,47	1,72	FT
80	0	8,6	0	2
	3	9,01	0,03	2
	6	10,0	0,38	2
	9	23,07	0,09	FT

* FT = Fora de Tipo (acima de 15% de total avariado)

Para o parâmetro grãos quebrados não foi encontrada diferença significativa, tanto para os efeitos simples de temperatura de secagem (P=0,1418) e tempo de armazenagem (P=0,2581), bem como para a interação tempo x temperatura (P=0,9810). É importante mencionar que segundo a Instrução Normativa Nº 60 de 2011, grãos quebrados são os

pedaços de grãos que vazarem pela peneira de crivos circulares de 5,00 mm (cinco milímetros) de diâmetro e ficarem retidos na peneira de crivos circulares de 3,0 mm (três milímetros) de diâmetro. Ainda que, grãos de tamanho maior tenham sofrido quebra e mantiveram-se com tamanho maior que 5 mm, eles foram classificados como grãos inteiros.

A interação entre temperatura de secagem e tempo de armazenamento para a variável grãos carunchados foi significativa ($P=0,0365$), indicando que a quantidade média de grãos carunchados depende da relação entre esses dois fatores. Foi encontrada significância para comportamento quadrático nos tratamentos 60 e 60/80 °C, enquanto o tratamento 80 °C não apresentou diferença significativa na quantidade média de carunchados ao longo do tempo, tanto para o modelo de regressão linear e como o quadrático ($p>0,05$).

Na Figura 7 pode-se observar o comportamento quadrático da variável grão carunchado nos três tratamentos.

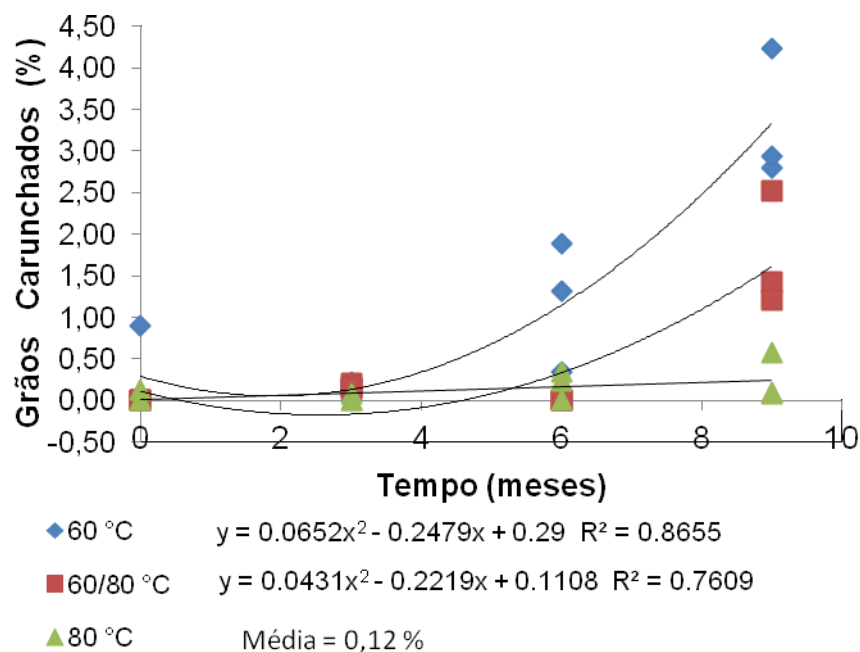


FIGURA 7. Percentual de grãos de milho carunchados em relação à temperatura de secagem e do tempo de armazenamento de grãos de milho. Eldorado do Sul, RS, 2013.

Os grãos ao longo do armazenamento foram atacados por insetos da espécie *Sithophilus zeamais*, conhecido popularmente como caruncho, gorgulho do milho. A maior severidade ocorreu do sexto mês para o nono mês, coincidindo o período de armazenamento com temperaturas mais elevadas. Antunes *et al.* (2011), ao estudar grãos de milho infestado com *S. zeamais* observaram valores de grãos carunchados de 9,77% aos 60 dias de armazenamento e aos 120 dias o percentual foi de 34,01%. Até o sexto mês os grãos ainda estavam em condição menos propensa ao ataque dos insetos, visto que o período era de frio, ou seja, temperaturas mais baixas. Embora, possa existir relação estatística envolvendo a maior temperatura de secagem dos grãos, nesse caso a secagem a 80 °C, com a menor incidência de insetos do gênero *sithophilus*, é pouco provável que a temperatura média (48 °C), a qual a massa de grãos atingiu, tenha inibido ou até mesmo esterilizado os ovos de *Sithophilus*.

Conforme a Instrução Normativa nº 60/2011, para a cultura do milho, existe uma ordem de prevalência de defeitos nos grãos, ou seja, quando um grão apresentar dois defeitos ou mais, aquele de maior gravidade é o que prevalece. Por exemplo, um grão estando mofado e carunchado ao mesmo tempo, o mesmo será contabilizado como mofado e não como carunchado. Dessa forma, é possível explicar que no tratamento 80 °C o percentual de carunchados tenha sido, provavelmente igual aos demais tratamentos, porém aqueles grãos não eram apenas carunchados e foram dessa forma quantificados em outro defeito. Essa diferença é observada na Tabela 7, que no nono mês, entre o tratamento 60/80 °C e 80 °C existe diferença de 1,8% no defeito fermentado. Outra possibilidade, que não deve ser descartada, é que os

insetos tenham vindo da área externa a qual os grãos estavam armazenados e de uma forma aleatória tenham infectado primeiramente os tratamentos mais próximos à porta de acesso, que nesse caso eram os tratamentos 60 °C e 60/80 °C.

Não foi encontrada diferença significativa no teor de proteína bruta para o efeito simples da temperatura de secagem ($P=0,4686$) e do tempo de armazenamento ($P=0,4998$), bem como para a interação tempo x temperatura ($P=0,9803$). Dados semelhantes foram encontrados por Carvalho *et al.* (2004), que também não encontraram diferenças na composição química de grãos de milho seco a temperatura do ar de 80,100 e 120 °C e armazenados durante seis meses.

Os valores médios de proteína antes da secagem foram de 9,97, 9,76 e 9,93% e ao final do armazenamento foram de 10,55, 10,04 e 10,46%, para as temperaturas de secagem de 60, 60/80 e 80 °C, respectivamente. Esses percentuais foram mantidos após as secagens e ao longo de nove meses de armazenamento. Em virtude de não ter havido aumento significativo de umidade dos grãos (Figura 4), a taxa respiratória dos grãos não foi aumentada e, conseqüentemente, não houve consumo de reservas. Em pesquisa com grãos de milho, secos com ar natural, GLP e sol e, posteriormente, armazenados de forma a granel, tiveram valores de proteína reduzidos em torno de 12% quando armazenados por nove meses (Ferrari Filho, 2011). Algumas proteínas são mais resistentes ao calor. Em grãos de milho, a mais estudada é a proteína LEA (late embryogenesis abundant) (Vieira *et al.*, 2012). Segundo Rosa *et al.* (2005), foi verificado maior quantidade destas em sementes de milho tolerantes a altas temperaturas. Estes autores afirmam que este sistema proteico tem relação com o mecanismo de proteção celular contra

danos causados pela dessecação. Os autores acima observaram que sementes de milho submetidas ao processo de pré-condicionamento, ou seja, seca a temperaturas de 35 °C como forma de indução a tolerância à temperatura de 50 °C, não tiveram decréscimo no desempenho fisiológico quando armazenadas por oito meses. Em contrapartida, aquelas sementes que não foram pré-condicionadas tiveram decréscimo no desempenho fisiológico. Dessa forma, é possível que o aquecimento lento e gradual da massa de grãos dos três tratamentos tenha pré-condicionado, os grãos de tal forma que houve mudança na composição molecular dos fosfolipídeos e mudança na composição de ácidos graxos (Chen & Burris, 1991). Oliveira *et al.* (2010), ao estudarem o efeito de temperaturas do ar de 25, 50, 75 e 100 °C na secagem de aveia branca, observaram que houve diminuição do teor de proteína nas temperaturas acima de 25 °C e diminuição no desempenho fisiológico (germinação e vigor).

Os valores médios de extrato etéreo, antes da secagem, foram de 4,25, 4,41 e 4,36% e ao final do armazenamento foram de 4,00, 4,09 e 4,46%, para as temperaturas de secagem de 60, 60/80 e 80 °C, respectivamente.

O teor de extrato etéreo não diferiu em função da temperatura de secagem ($P=0,5022$) e nem para a interação temperatura x tempo ($P=0,4100$). Este resultado está de acordo com Sartori (2001) que também não observou alterações nos teores de extrato etéreo quando aumentou a temperatura do ar de secagem, de 40 para 100 °C, em grãos de milho. Simioni *et al.* (2007), observaram que as temperaturas 60, 85 e 110 °C na secagem intermitente de aveia não provocaram diferença nos teores de lipídios. As maiores diferenças encontradas pelos autores foram em função do tempo de armazenamento.

Quando se comparou a interação entre a pré-secagem e o tempo de armazenamento, ocorreu diferença estatística ($P=0,0345$). Porém, essa diferença foi pontual para o terceiro mês de armazenamento, sendo que ao sexto mês essa diferença já não havia ($P=0,4794$).

A diferença estatística que ocorreu na comparação da pré-secagem com os três meses ($P=0.0240$), do ponto de vista agrônomo e científico não tem grande importância, visto que no tempo seis meses essa média foi igual para todas as temperaturas. A velocidade das alterações dos lipídios depende da umidade, da temperatura e do tempo de armazenamento do milho (BIAGGIONI *et al.*, 2005). Conforme já foram demonstrados, os dados de umidade dos grãos não sofreram alterações significativas ao longo do armazenamento, o que contribuiu para a manutenção dos teores de lipídios. A presença de insetos da espécie *Sitophilus zeamais* leva a redução do teor de lipídios, pois o inseto ataca diretamente o embrião dos grãos e consome os nutrientes (Guimarães *et al.*, 2011; Ferrari Filho, 2011).

Conforme já foi mostrado pela análise tecnológica (Tabela 7), o aumento de insetos só ocorreu a partir do sexto mês, o que permitiu a manutenção dos valores de extrato etéreo. Além disso, a degradação dos lipídios em grãos está bastante relacionada com a atividade das duas principais enzimas: Lipase e a Peroxidase. Uma das formas de inativar essas enzimas é através da secagem dos grãos (Oliveira *et al.*, 2010). Dessa forma é possível que a secagem a altas temperaturas tenha inativado estas enzimas nos grãos de milho.

Foi encontrado decréscimo na atividade de lipase e peroxidase com secagem estacionária a partir de 80 °C (Oliveira *et al.*, 2010). Marini *et al.* (2007) também observaram redução na atividade residual de lipase para secagem com temperaturas elevadas. Alencar *et al.* (2009) observaram uma

redução do teor de lipídios em grãos de soja a medida que aumentou a temperatura de armazenamento e umidade dos grãos ao longo de seis meses. Deliberali *et al.* (2010) verificaram que grãos de trigo submetidos à secagem artificial pelo método estacionário com temperatura de 45 °C e armazenados durante doze meses, tiveram diminuição mais acentuada do teor de lipídios, quando comparadas com a secagem intermitente com temperatura de 65 °C. Isto pode ocorrer em função do maior tempo de contato dos grãos com o ar, que ocorre na secagem estacionária, o que pode provocar maior dano térmico do que no processo de secagem intermitente, predispondo os grãos a ação das enzimas lípases e, conseqüentemente, aumento da acidez graxa (Marini *et al.*, 2007).

Nos resultados de acidez, expressos em % de ácido oleico, foi observada tendência de aumento significativo linear em todos os tratamentos ao longo do tempo. Ocorreu variação significativa para a interação tempo x temperatura ($P=0,0084$). Na Figura 8, pode-se observar as retas ajustadas com as equações de regressão linear para cada uma das temperaturas de secagem ao longo dos seis meses de estocagem.

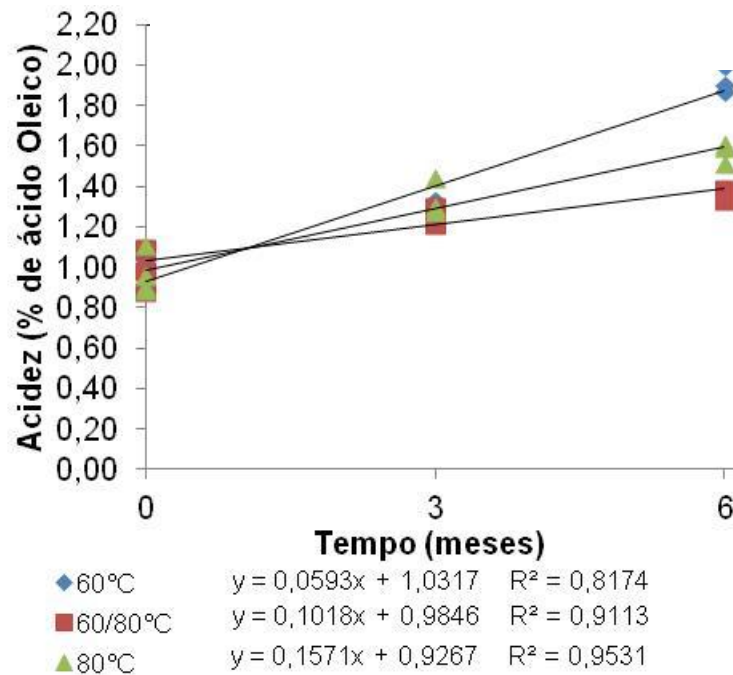


FIGURA 8. Acidez, expressa em % de ácido oleico, durante seis meses de armazenamento de grãos de milho, secos com temperaturas de 60, 60/80 e 80 °C. Eldorado do Sul, RS, 2013.

Deliberali *et al.* (2010), verificaram aumento de acidez em grãos de aveia quando submetidos ao processo de secagem estacionário em relação a secagem intermitente. Os autores atribuíram o maior tempo de exposição ao calor como causa principal para este aumento. O que pode ser observado neste experimento, quando comparamos os resultados finais de acidez entre as temperaturas, ou seja, na secagem em temperatura de 60 °C a acidez foi maior que nos demais tratamentos, em função de um maior tempo de exposição (Figura 8).

Ferrari Filho (2011) estudou o efeito da secagem de milho utilizando três combustíveis (GLP, sol e Ar natural) na qualidade de grãos de milho armazenados durante nove meses e não encontrou aumento de acidez em nestes grãos até o sexto mês de armazenamento e nem entre as temperaturas durante esse período. O mesmo autor observou diferenças significativas ao final de nove meses, sendo que aqueles tratamentos que tiveram maior tempo

de secagem apresentaram maiores valores de acidez, o que foi observado neste trabalho. Segundo Elias & Oliveira (2009), quanto maior for o tempo de secagem, maiores serão os efeitos negativos latentes no metabolismo dos grãos.

Dionello *et al.* (2000) observaram o efeito combinado de temperatura, método de secagem e tempo de armazenamento em grãos de milho. Ao final de seis meses, os autores observaram que o método estacionário teve maiores valores de acidez em comparação ao intermitente, independentemente da temperatura. Também foi verificado que grãos secos a 40 °C, quando comparados aos grãos secos em temperatura de 80 °C, no sistema estacionário, ao final de seis meses, apresentaram menor acidez.

A maior ou menor taxa de acidificação dos grãos é dependente da velocidade em que estes grãos são submetidos ao processo de deterioração, sendo que este processo é dependente da umidade dos grãos, da temperatura do ambiente, da incidência de insetos e, como foi exposto acima, em alguns casos pelo tempo de exposição ao calor da secagem e em outros pela temperatura empregada na secagem de grãos. Estes últimos dois fatores estão mais relacionados com os danos latentes, os quais se manifestam durante o armazenamento.

A análise de matéria mineral ou cinzas apresentou aumento significativo ao longo do tempo ($P=0,0476$), enquanto que para a interação ($P=0,1368$) e para o efeito simples da temperatura ($P=0,1051$) não ocorreram diferenças significativas. A variação significativa ocorreu entre os períodos antes da secagem e ao final do armazenamento ($P=0,0241$). Encontrou-se significância para um comportamento quadrático de cinzas no tempo para todas as temperaturas de secagem. Na Figura 9 pode-se observar esse comportamento.

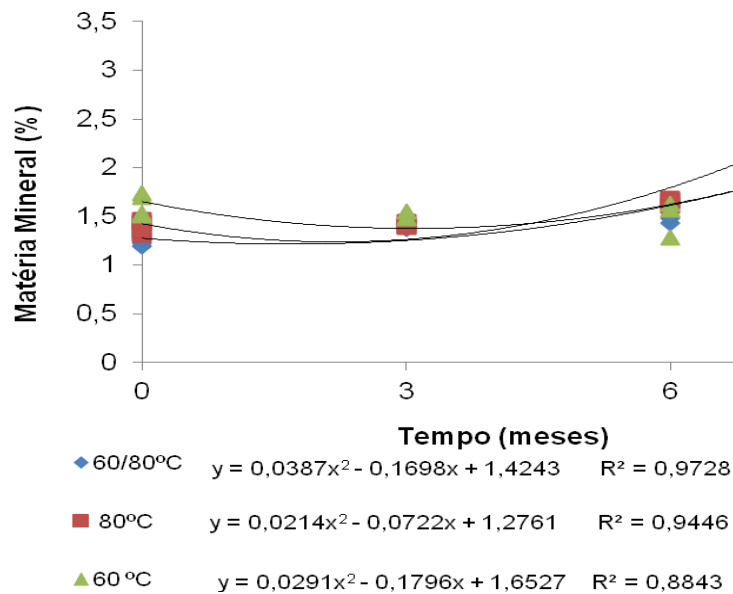


FIGURA 9. Matéria Mineral, expressa em %, de grãos de milho armazenados durante nove meses e secos à temperatura de 60, 60 / 80 °C e 80°C. Eldorado do Sul, RS, 2013.

O material mineral é um dos constituintes químicos dos grãos de milho que apresenta as menores variações no seu conteúdo total durante o armazenamento (Salunkhe *et al.*, 1985). Nesse estudo observou-se aumento considerável, sendo o tratamento que empregou maior temperatura (80 °C), o que apresentou os maiores valores ao final dos nove meses de armazenamento.

Os valores observados nesse estudo estão de acordo com os encontrados por Dionello *et al.* (2000), que obtiveram, com grãos de milho armazenados durante seis meses e secos com ar aquecido a temperatura de 80 ± 5 °C, valores médios de 1,61% ao final de seis meses de armazenamento. No presente estudo, observa-se que, até o sexto mês de armazenamento os valores de cinzas não tiveram variações acentuadas e mantiveram a média de 1,56 %. O aumento do teor de material mineral foi a partir do sexto mês, período que coincidiu com aumento da temperatura do ambiente (meses de dezembro, janeiro e fevereiro) e com o aumento de grãos mofados,

fermentados e carunchados (conforme já foi demonstrado na Tabela 6). O aumento de cinzas se deve ao consumo do material orgânico constituinte dos grãos, seja pelo metabolismo dos grãos e ou ação dos organismos associados (Forlin, 1991).

Conforme Bhattacharya & Raha (2002), a determinação do teor de cinzas assume valores proporcionalmente maiores, na medida em que a matéria orgânica é consumida. Deliberali *et al.* (2010) não encontraram diferença nos valores de cinzas em grãos de trigo em função do método de secagem (estacionário a 45 °C e intermitente a 65 °C), porém observaram aumento durante o tempo de armazenamento. Esses autores afirmam que o aumento foi decorrente do consumo de componentes orgânicos pelo metabolismo dos grãos.

A análise dos HPAs revelou a presença de 7 HPAs (fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno e benzo(a)antraceno), os quais foram quantificados através das curvas de calibração a partir das amostras fortificadas.

Na Tabela 8, são apresentados os valores médios das áreas das amostras fortificadas nas concentrações de 10, 25 e 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$, as quais correspondem às concentrações de 100, 250 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ na curva de calibração.

TABELA 8. Valores médios das áreas nas amostras fortificadas nas concentrações de 10, 25 e 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ppb) correspondentes as concentrações de 100, 250 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ na curva de calibração, nos compostos identificados nas amostras de milho em estudo. Porto Alegre, RS, 2014.

HPA	Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb)		
	100	250	500
Fenantreno	108912,50	164302,5	396872,0
Pireno	63781,50	143615,5	352187,0
Fluoranteno	69986,50	159653,5	377816,0
Antraceno	54107,0	125317,0	321788,0
Fluoreno	53367,0	96842,0	247362,5
Benzo (a) Antraceno	47353,0	126312,0	366188,5
Criseno	62821,0	149679,5	408660,5

* Média de duas repetições.

A partir da Tabela 8, foram construídas as curvas de calibração e suas respectivas equações para os sete HPAs observados e quantificados nesse estudo.

Na Figura 10 (A, B, C, D, E, F e G) estão representadas as curvas de calibração para os HPAs fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno e criseno.

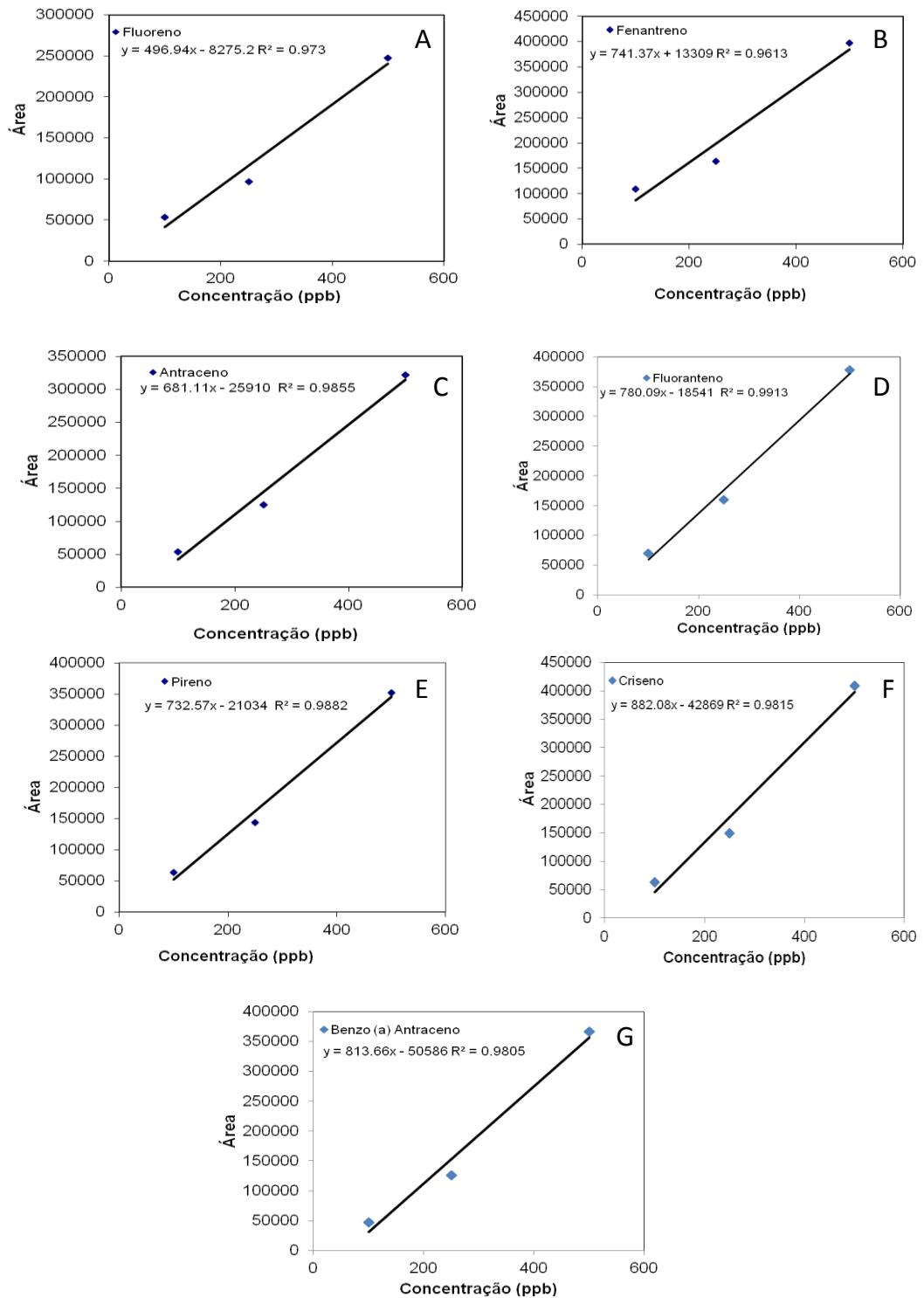


FIGURA 10. Curva de calibração para os compostos: (A) fluoreno, (B) fenantreno, (C) antraceno, (D) fluoranteno, (E) pireno, (F) criseno, (G) benzo(a)antraceno, Porto Alegre, RS, 2014.

De posse das equações foram determinadas as concentrações de cada composto. Na Tabela 9 encontram-se os valores de concentrações determinados e expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ppb).

TABELA 9. Teores médios dos HPAs, determinados em amostras de milho submetidos a diferentes temperaturas de secagem, com uso de lenha e da amostra em branco, $\mu\text{g kg}^{-1}$, Porto Alegre, RS, 2014.

Composto	Temperatura (°C)			Amostra em branco
	60	60/80°C	80°C	
Teores de HPAs ($\mu\text{g kg}^{-1}$)*				
Fluoreno	10,93 a	7,61 b	7,44 b	0 c
Fenantreno	51,28 a	35,52 b	37,12 b	0 c
Antraceno	16,09 a	10,90 b	12,24 b	0 c
Fluoranteno	17,99 a	16,86 a	17,08 a	2,65 b
Pireno	17,96 a	17,42 a	17,59 a	3,28 b
Benzo(a)Antraceno	6,89 a	7,13 a	7,25 a	0 b
Criseno	6,18 c	6,79 ab	7,02 a	0 c
Somatório	127,32 a	102,23 b	105,74 b	5,93 c

Os valores representam a média aritmética simples de 3 repetições, expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$. Médias acompanhadas de letras minúsculas distintas na linha diferem significativamente entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Apesar de se usar grãos de milho secos com ar natural (amostra em branco), como possíveis grãos isentos de HPAs, observaram-se a presença de dois compostos nas amostras. A contaminação de alimentos por HPAs pode ocorrer através de duas formas: pela deposição destes compostos do ar ou da água, devido à precipitação, ou através da secagem e cozimento (Zebek, 1980; Lawrence & Weber, 1984; Yang *et al.*, 1998, citado por Vieira, 2009). Dessa forma nem mesmo os grãos que não são submetidos à secagem estão livres da presença de HPAs. Camargo & Toledo (2003), observaram que amostras de alface cultivadas perto de rodovias, ou seja, sujeitas a poluição, apresentaram valores totais de HPAs (Σ dos 16 HPAs) de 1,67 - 2,40 $\mu\text{g kg}^{-1}$, valores estes superiores aos encontrados em amostras cultivadas em regiões interioranas

(0,84 a $1 \mu\text{g kg}^{-1}$), indicando contaminação pelo ar, o que pode ter ocorrido na lavoura, com estes grãos que não foram secos com uso de lenha.

No tratamento que utilizou temperatura de secagem de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ foram observados os maiores valores para os sete compostos, possivelmente em função do tempo de exposição dos grãos ao ar aquecido por calor direto. Embora, não exista um consenso sobre o mecanismo de formação dos HPAs, sabe-se que durante o processo de pirólise e/ou pirossíntese, tanto a quantidade quanto a composição dos HPAs produzidos variam em função do material a ser pirolisado, da temperatura de combustão, do tempo de permanência das moléculas no estado gasoso e da concentração de oxigênio (Mcgrath *et al.*, 2003; Vieira, 2009).

No Brasil ainda não existem limites de HPAs em alimentos. Apenas o composto Benzo(a)Pireno tem limite definido para água potável ($0,7\mu\text{g kg}^{-1}$) (BRASIL, 2004) e os aromas de fumaça não devem transferir mais que $0,03 \mu\text{g kg}^{-1}$ de 3,4-Benzopireno ao alimento final (Brasil, 2007).

Na Comunidade Europeia o Comitê Científico de Alimentação Humana estabeleceu limites para Benzo(a)Pireno na ordem de $2 \mu\text{g kg}^{-1}$ para óleos e gorduras, $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ para alimentos defumados à base de carne e $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ para alimentos usados por lactantes e crianças e alimentos transformados a base de cereais (CEC, 2011). Na Tabela 10 estão apresentados os teores máximos de HPAs permitidos nos alimentos, segundo o regulamento (UE) nº 835/2011, da comissão de 19 de Agosto de 2011.

TABELA 10. Teores máximos de HPAs permitidos nos alimentos, segundo o regulamento (U.E) no 835/2011, da comissão de 19 de Agosto de 2011.

Alimentos	Teores Máximos ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
	Benzo(a)pireno	Soma de Benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e Criseno
Óleos e gorduras (com exceção da manteiga de cacau e do óleo de coco) destinados ao consumo humano, direto ou indireto	2,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	10,0
Grãos de cacau e derivados	5,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	35,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ e 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a partir de 1/01/2015
Óleo de coco	2,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	20,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Óleo de coco destinado ao consumo humano direto ou como ingrediente alimentar	2,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	20,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Carne defumada e produto à base de carne defumada	5,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ até 31/08/2014 e 2,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a partir de 1/09/2014	30,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a partir de 1/09/2012 e 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a partir de 1/09/2014
Peixes defumados e crustáceos	5,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ até 31/08/2014 e 2,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a partir de 1/09/2014	30,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a partir de 1/09/2012 e 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a partir de 1/09/2014
Espadilhas fumadas e espadilhas fumadas em lata (<i>sprattus sprattus</i>); moluscos bivalves (frescos refrigerados ou congelados); carne tratada termicamente e produtos à base de carne tratada termicamente vendidos ao consumidor final	5,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	30 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Moluscos bivalves (defumados)	6,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	35,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Alimentos transformados a base de cereais e alimentos para bebês e destinados a lactantes.	1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Fórmulas para lactentes e fórmulas de transição, incluindo leite para bebês.	1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Alimentos dietéticos destinados a fins medicinais específicos, especificamente destinados a lactentes.	1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$

Adaptado: Jornal Oficial da União Europeia datado de 20/08/2011 (CEC, 2011)

Conforme os dados da Tabela 10, podemos observar que para alguns alimentos, como grãos de cacau, peixes defumados e carne defumada, já está previsto maior rigor nos teores permitidos para os próximos anos. Isso demonstra que a União Europeia está monitorando, quantificando, estudando esses contaminantes e aprimorando cada vez mais a legislação sobre o assunto.

No referido regulamento não há quantificação máxima de HPAs permitido em grãos. O gênero de alimento, mais próximo, diz respeito aos alimentos transformados a base de cereais.

Em todo o planeta há uma necessidade de pesquisar HPAs em grãos, sendo que aqueles países que utilizam secagem com uso da lenha deveriam reunir mais esforços para essa linha de pesquisa. Conforme já foi descrito na revisão bibliográfica, o milho apresenta em torno de noventa derivados diferentes (Prado & Prado, 2012), representando grande potencial de novas fontes contaminadas com HPAs, caso seja usado grãos contaminados com esses compostos.

O limite máximo de resíduos (LMR) permitidos para diferentes HPAs tem sido definido pela Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças dos Estados Unidos (Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR) e, segundo ela, a duração da exposição oral humana para Antraceno, Fluoranteno e Fluoreno, são de 10, 0,4 e 0,4 $\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ (ppm), respectivamente (ATSDR, 2013).

Camargo & Toledo (2002), estudando HPAs em diferentes alimentos, observaram maiores quantidades totais ($15,44 \mu\text{g kg}^{-1}$) em açúcar, seguido pelas carnes defumadas ($5,68 \mu\text{g kg}^{-1}$). Galinaro & Franco (2009), ao estudarem HPAs em bebidas destiladas, observaram que a soma dos teores

médios de HPAs decresce na seguinte ordem: cachaça ($9,43 \mu\text{g L}^{-1}$), uísque ($7,30 \mu\text{g L}^{-1}$), álcool combustível ($5,70 \mu\text{g L}^{-1}$) e rum ($1,98 \mu\text{g L}^{-1}$). Estudo avaliando a concentração de HPAs em óleos de soja comerciais apontou alta contaminação em determinadas marcas com concentrações totais de até $35,89 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Camargo *et al.*, 2011).

Recentemente, um estudo abordando a quantificação de compostos orgânicos em grãos de milho e em solos adubado com lodo de esgoto propôs um modelo que permitisse determinar um fator de bioconcentração de HPAs em grãos de milho nas plantas que crescessem naquele solo (Paraíba *et al.*, 2010). Os autores observaram três compostos nos grãos de milho em concentrações relativamente baixas: Fluoranteno ($1,1 \mu\text{g kg}^{-1}$), Fenantreno ($3,0 \mu\text{g kg}^{-1}$) e Pireno ($1,4 \mu\text{g kg}^{-1}$), sendo os demais compostos orgânicos com valores menores que o limite de quantificação. Os autores não relatam de que forma os grãos foram secos. A partir das concentrações é possível que os grãos não tenham sofrido nenhum tipo de secagem que levasse a contaminação.

A partir dos dados obtidos e das referências bibliográficas, pode-se observar que a contaminação nos grãos de milho foi muito superior a outros alimentos já estudados.

Para demonstrar a gravidade do problema, na Tabela 11, estão representados os teores de quatro compostos encontrados nesse estudo, bem como a soma desses, visto que estes compostos têm teores máximos definidos pelo regulamento da União Europeia.

TABELA 11. Teores de quatro compostos (fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno e criseno) e somatório destes, presentes após a secagem dos grãos de milho com fogo direto, Porto Alegre, RS, 2014.

Composto	Tratamento		
	60°C	60/80°C	80°C
Teores de HPAs ($\mu\text{g kg}^{-1}$)			
Fluoranteno	17.99	16.86	17.08
Pireno	17.96	17.42	17.59
Benzo(a)Antraceno	6.97	3.98	4.13
Criseno	6.35	5.42	5.70
Σ	49,27	43,68	44,5

Segundo o regulamento europeu, de número 835/2011, o teor máximo permitido para a soma dos quatro compostos, sejam eles, fluoranteno, pireno, benzo (a) antraceno e criseno é de no máximo $1,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ para alimentos transformados a base de cereais. Apesar de não existir limites para grãos de milho, nesse estudo, os valores foram superiores a 40 vezes o permitido pela legislação europeia. Portanto, é imprescindível que pesquisas avancem nesse assunto, que o Brasil adote uma legislação a fim de estabelecer valores máximos permitidos para alimentos. Sendo contaminantes prioritários, com comprovada atividade carcinogênica, os níveis indicados nesse estudo poderão ser tratados como uma questão de saúde pública.

Os hidrocarbonetos de maior peso molecular, tais como: Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)Pireno, Benzo(ghi)Perileno, Dibenzo(a,h)Antraceno e Indeno não foram detectados nas amostras de milho avaliadas neste estudo.

Na Tabela 12 são apresentados os valores do tempo médio de secagem, quantidade de grãos que foram secos e os respectivos consumos de lenha e energia elétrica.

TABELA 12. Resultados médios do tempo de secagem, quantidade de grãos de milho secos, consumo de eletricidade e consumo de lenha, em três temperaturas de secagem (60, 60/80 e 80 °C). Eldorado do Sul, RS, 2012.

Temp. do ar (°C)	Tempo médio de secagem (horas)*	Quantidade média de grãos secos (kg)	Consumo médio		Consumo Unitário	
			Eletricidade (kWh)	lenha (kg)	Eletricidade (kWh/60 kg)	Lenha (kg/60 kg)
60	11,25	558.5	23,74	86,65	2,55	9,31
60/80	10	584	21,10	79,05	2,17	8,12
80	8	592	16,88	93,50	1,71	9,48

* Médias de duas repetições de secagem

Observa-se que quanto maior a temperatura de secagem menor foi o tempo médio de secagem, bem como o consumo de energia elétrica, porém o consumo de lenha foi maior devido à necessidade de gerar mais calor. A quantidade média de grãos secos teve diferença de até 33,5 kg entre as temperaturas de secagem, isso é explicado pelo fato de que o enchimento do secador não é automático, sendo necessário um operador para controlar o processo de transporte de grãos da moega para o secador através dos elevadores de carga.

Na Tabela 13 estão representados os valores dos custos com a secagem. O custo de energia elétrica foi calculado com base no consumo de energia do motor utilizado para movimentar os grãos pelo elevador e do motor que compõe o sistema de exaustão do secador.

TABELA 13. Custos com eletricidade e lenha na secagem de grãos de milho (custo por tonelada e custo por saco de 60 kg), em três temperaturas de secagem (60, 60/80 e 80 °C). Eldorado do Sul, RS, 2012.

Temperatura do ar (°C)	Custos com Eletricidade*		Custo com lenha*		Custo Total unitário (R\$/60kg)
	Custo tonelada (R\$/t seca)	Custo unitário (R\$/60 kg)	Custo (R\$/t seca)	Custo unitário (R\$/60 kg)	
60	20,83	1,25	19.39	1.16	2,41
60/80	17,72	1,06	16.92	1.02	2,08
80	13,97	0,84	19.74	1.18	2,02

* 1 m³ de eucalipto = 440 kg com custo de R\$ 55,00.

* kWh R\$ 0,49 Janeiro de 2014 empresa RGE- Eldorado do Sul.

O maior custo total foi observado no tratamento que teve a menor temperatura do ar de secagem, sendo gasto R\$ 2,41 para se secar 60 kg. A melhor relação entre custo e temperatura de secagem foi quando se utilizou 80 °C, visto que o tempo de secagem foi reduzido e, conseqüentemente, o consumo de energia elétrica foi menor. Segundo a cotação da EMATER/RS, no mês de fevereiro de 2014, o milho estava sendo vendido com preço médio de R\$ 23,27 a saca de 60 kg. Conforme o custo total obtido nesse trabalho e tomando como base o preço de R\$ 23,27, a etapa de secagem de grãos de milho, com umidade inicial de 30% (b.u) e final entorno de 13%, representa 10,35%, 8,94% e 8,68% ao se utilizar a temperatura de secagem de 60, a combinada de 60/80 e 80 °C, respectivamente. Conforme Silva *et al.* (2000), a etapa de secagem pode consumir 60% ou mais do total de energia usada na produção dos produtos agrícolas. Os valores do presente trabalho reforçam a necessidade de aprimoramentos na eficiência energética na etapa de secagem de grãos e cuidados ainda maiores para não comprometer a qualidade do produto numa etapa tão onerosa ao produtor.

5 CONCLUSÕES

É possível secar grãos de milho com temperaturas de 60, 60/80 e 80 °C para o ar de secagem, desde que a máxima temperatura dos grãos não ultrapasse a média de 48 °C, sem afetar a qualidade dos mesmos.

As variações na qualidade dos grãos de milho foram em função do tempo de armazenamento.

O armazenamento de produtos ensacados, após seis meses, proporcionaram aumento dos grãos de milho fermentados e mofados.

Grãos de milho submetidos ao processo de secagem com uso da lenha como combustível são contaminados com HPAs.

As maiores contaminações com HPAs ocorreram quando empregadas menores temperaturas de secagem (60°C).

O custo com combustíveis (lenha + eletricidade), na etapa de secagem de grãos de milho, pode representar até 10,35% do valor de venda do produto.

Grãos de milho submetidos à secagem, com temperatura do ar de 80 °C apresentam menor custo energético na etapa de secagem.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Minimal Risk Levels (MRLs)**. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/mrls/pdfs/atsdr_mrls_july_2013.pdf>. Acesso em: 29 jan. 2014.

ALENCAR, E. R. de. et al. Qualidade dos grãos de soja armazenados em diferentes condições. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 5, p. 606-613, 2009.

ALMEIDA JÚNIOR, P. C. A.; CORRÊA, C. P. Efeitos Imediato e Latente da Secagem de Sementes de Feijão Colhidas com Diferentes Níveis de Umidade. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, v. 24, p. 33-40, dez. 2000. Edição especial.

AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. **Approved methods AACC**. 10th ed. St. Paul, MN:[s.n.], 2000.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official and Tentative Methods**. 3. ed. Chicago: [s.n.], 1985. vol. 1.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official and Tentatives Methods of American Oil Chemistry Society**. New York, D.C: [s.n.], 1996.

ANTUNES, L. E. G. et al. Controle de gorgulho-do-milho submetido ao tratamento térmico. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, Sete Lagoas, v. 10, n. 3, p. 196-204, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DO MILHO. **Contêm informações institucionais, técnicas, notícias, projetos, publicações e serviços**. Disponível em: <<http://www.abimilho.com.br/milho/cereal>>. Acesso em: 12 ago. 2012.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry**. 16 ed. Arlington: AOAC, 1990. v. 1 e v. 2.

ATHIÉ, I. et al. **Conservação de Grãos**. Campinas: Fundação Cargill, 1998. p. 15-191.

AZEREDO, A., TOLEDO, M. C. F., CAMARGO, M. C. R., Determinação de benzo(a)pireno em pescados. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 89-93, jan.-mar. 2006

BAKKER-ARKEMA, F. W. Grain quality and management of grain quality standards. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF GRAIN CONSERVATION. 1993, Canela. **Anais...** Porto Alegre: Plus Comunicações, 1994. p. 3-11.

BARBOSA, F. F. **et al.** Glp para o aquecimento do ar na secagem estacionária do arroz irrigado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO ARROZ IRRIGADO, 2., REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 24., 2001, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: [s.n.], 2001. p. 664-666.

BAUDET, L. M. L.; VILLELA, F. A.; CAVARIANI, C. Princípios de secagem. **Seed News**, Pelotas-RS, n. 10, p. 20-27, 1999.

BETTIN, S. M.; FRANCO, D. W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardente. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p. 234-238, 2005.

BHATTACHARYA, K.; RAHA, S. Deteriorative changes of maize, groundnut and soybean seeds by fungi in storage. **Mycopathologia**, Dordrecht, v. 155, n. 3, p.135-141, 2002.

BIAGGIONI, M. A. M.; SOARES, T. A.; FERREIRA, W. A. Variação do índice de acidez graxa, em grãos de milho, segundo diferentes fontes de danificação. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 30, n. 2, p. 152-156, 2005

BORSATO, A. V. et al. Efeito da secagem intermitente lenta na qualidade de sementes de milho. **Revista Brasileira de Sementes**, Brasília, v. 21, n. 1, p. 240-247, 1999.

BRASIL, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Regras para análise de sementes**. Brasília: Mapa, 2009. 399 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 60, de 22 de dezembro de 2011**. Comissão Técnica de Normas e Padrões. Normas de identidade, qualidade, embalagem e apresentação do milho. Brasília, 2011. 9 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 11, de 15 de maio de 2007**. Comissão Técnica de Normas e Padrões. Normas de identidade, qualidade, embalagem e apresentação da soja. Brasília, 2007. 9 p.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 02, de 15 de janeiro de 2007**. Aprova o Regulamento Técnico sobre Aditivos Aromatizantes. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 29 jan. 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518, de 25 de março de 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 29 jan. 2014.

BRUM, A. L.; LUFT, A. Aspectos da cadeia produtiva do milho e as relações comerciais nos estados do Rio Grande do Sul e Mato Grosso (1994/95-2005/06). **Revista Extensão Rural, DEAER/PPGExR-CCR-UFSM**, Santa Maria, ano XV, n. 16, p. 117-143. 2008. Disponível em: <<http://w3.ufsm.br/extensaorural/art5ed16.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2013.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Avaliação da Contaminação de Diferentes Grupos de Alimentos por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. **Braz. J. Food Technol.**, Campinas, v. 5, p. 19-26, 2002

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Chá-mate e café como fontes de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) na dieta da população de campinas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 1, p. 49-53, 2002.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits. **Food Control**, Cidade, v. 14, n. 1, p. 49–53, 2003.

CAMARGO, M. C. R.; ANTONIOLLI, P. R.; VICENTE, E.; HPLC-FLD Simultaneous Determination of 13 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Validation of an Analytical Procedure for Soybean Oils. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 22, n. 7, p. 1354-1361, 2011.

CARVALHO, D. C. O. et al. Composição Química e Energética de Amostras de Milho Submetidas a Diferentes Temperaturas de Secagem e Períodos de Armazenamento. **R. Bras. Zootec.**, Viçosa, v. 33, n. 2, p. 358-364, 2004.

CHEN, C. Factors that affect equilibrium relative humidity of agricultural products. **Transactions of the American Society of Agricultural and Engineers**, Saint Joseph, v. 43, n. 3, p. 673-683, 2000.

CHEN, Y.; BURRIS, J. S. Desiccation tolerance in maturing maize seed: membrane phospholipid composition and thermal properties. **Crop Science**, Madison, v. 31, n. 3, p. 766-770, 1991.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. **Commission Regulation (EC) nº 835/2011, 19 August 2011**. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of European Union, 20.08.2011. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:215:0004:0008:PT:PDF>>. Acesso em: 3 mar. 2014.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. Brasília: Conab, 2013. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_03_12_08_41_24_boletim_graos_marco_2014.pdf>. Acesso em: 24 mar. 2014.

COSTA, A. R. et al. Qualidade de grãos de milho armazenados em silos bolsa. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 41, n. 2, p. 200-207, 2010.

COULIBALY, O. et al. Economic impact of aflatoxin contamination in sub-Saharan Africa. In: LESLIE, J. F.; BANDYOPADYAY, R.; VISCONTI, A. (Ed.). **Mycotoxins: Detection Methods, Management, Public Health and Agricultural Trade**. [S.l.]: CAB International, 2008. p. 67-76.

COUTO, S. M. et al.

Massa específica aparente e real e porosidade de grãos de café em função do teor de umidade. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 3, n. 1, p. 61-68, 1999.

DELIBERALI, J. et al. Efeito de processo de secagem e tempo de armazenamento na qualidade tecnológica de trigo. **Ciência e agrotecnologia**, Lavras, v. 34, n. 5, p. 1285-1292, set/out., 2010.

DIONELLO, R. G. et al. Temperatura do ar na secagem estacionária e tempo de armazenamento na qualidade de grãos de milho. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 6, n. 2, p. 137-143, 2000.

EICHOL, E. D.; PERES, W. B. Monitoramento da qualidade física de secagem de sementes de milho em secadores estacionários. **Revista Brasileira de Sementes**, Londrina, v. 30, n.2, p. 57-64, 2008.

ELIAS, M. C. **Armazenamento e conservação de grãos, em médias e pequenas escalas**. 3. ed. Pólo de Modernização Tecnológica em Alimentos da Região Sul. Pelotas: Ed. UFPEL, 2002. 218 p.

ELIAS, M. C. **Pós-Colheita de Arroz: Secagem, Armazenamento e Qualidade**. Pelotas: Ed. UFPEL, 2007. 422 p.

ELIAS, M. C. **Manejo tecnológico da secagem e do armazenamento de grãos**. Pelotas: Ed. Santa Cruz, 2008. 457 p.

ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M. de. **Aspectos Tecnológicos e Legais na Formação de Auditores Técnicos do Sistema Nacional de Certificação de Unidades Armazenadoras**. Pelotas: Ed. Santa Cruz, 2009. 430 p.

ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M de. **Sistema nacional de certificação de unidades armazenadoras – Tecnologia e Legislação**. Pelotas: Ed. Santa Cruz, 2010. 477 p.

ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M. de.; PARAGINSKI, R. T. **Certificação de unidades armazenadoras de grãos e fibras no Brasil**. Pelotas: Ed. Santa Cruz Ltda, 2013. 491 p.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balço Energético Anual, 2009: ano base 2008**. Rio de Janeiro: EPE, 2009. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2009.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2012.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations Better information sharing could reduce post-harvest food losses. **New database launched 2006**. Rome: FAO. Disponível em: <www.fao.org/es>. Acesso em: 11 jun. 2012.

FARONI, L. R. A. et al. Avaliação qualitativa e quantitativa do milho em diferentes condições de armazenamento. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, MG, v. 13, n. 3, p. 193-201, 2005.

FERRARI FILHO, E. **Métodos e temperaturas de secagem sobre a qualidade físico-química e microbiológica de grãos de milho no armazenamento**. 2011, 109 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia)-Faculdade, de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

FERRARI FILHO, E.; ANTUNES, L. E. G.; DIONELLO, R. G. Custos da secagem estacionária de milho submetido a diferentes fontes de aquecimento do ar. **Revista de Ciências Agrárias**, Belém, v. 55, n. 1, p. 1-4, jan./mar. 2012.

FLEURAT-LESSARD, F. Qualitative reasoning and integrated management of the quality of stored grain: a promising new approach. **Journal of Stored Products Research**, v. 38, n. 3, p. 191-218, 2002.

FORLIN, F. J. **Efeito da hermeticidade e da aplicação de ácidos orgânicos no armazenamento de grãos de sorgo (*Sorghum bicolor*, L.)**. 1991. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 1991.

GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (hpas) em cachaça, rum, uísque e álcool combustível. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1447-1451, 2009.

GARCIA, C. D. et al. A secagem de sementes. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 34, n. 2, p. 603-608, 2004.

GATTO, D. A. **Avaliação quantitativa e qualitativa da utilização madeireira na região da Quarta Colônia de imigração italiana no Rio Grande do Sul**. 2002. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2002.

HENDERSON, S. M.; PERRY, R. L.; YOUNG, J. H. **Principles of process engineering**. 4. ed. St. Joseph, Mic.: ASAE, 1997. 353 p.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ.: **Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**. 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 245-246. v. 1.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Agropecuário 2006**. Rio de Janeiro: IBGE, 2006. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/brasil_2006/Brasil_censoagro2006.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2012.

LIMA, E. A. de.; ABDALA, E. M.; WENZEL, A. A. **Influência da Umidade no**

Poder Calorífico Superior da Madeira. Colombo, PR: EMBRAPA, 2008. 3 p. (Comunicado Técnico, 220). Disponível em: <http://www.cnpf.embrapa.br/publica/comuntec/edicoes/com_tec220.pdf>. Acesso em: 13 ago. 2012.

LOPES, R. P. et al. **Fontes de energia para secagem de café.** Engenharia na Agricultura. Viçosa: Associação dos Engenheiros Agrícolas de Minas Gerais, 2001, 26 p. (Boletim técnico, 3).

MARINI, L. J. et al. Qualidade de grãos de aveia sob secagem intermitente em altas temperaturas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 5, p. 1268-1273, 2007.

MARTINS, R. R.; FRANCO, J. B. R.; OLIVEIRA, P. A. V. **Tecnologia de secagem de grãos.** Passo Fundo: Embrapa Trigo/ EMATER/RS, 1999. 90 p. (Embrapa Trigo. Documentos, 8).

MCGRATH, T. E.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, R. Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbon from the pyrolysis of cellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 66, n. 1-2, p. 51-70, 2003.

MHIMID, A.; BENNASRALLAH, S. Theoretical study of heat and mass transfers during drying of granular products. In: TUNER, L. (Ed.) **Mathematical modeling and numerical techniques in drying technology.** New York: Marcel Dekker, 1997. cap. 3, p. 381-413.

MENEZES, N. L. et al. Using X-Rays to evaluate fissures in rice seeds dried artificially. **Revista Brasileira de Sementes**, Londrina, v. 34, n. 1, p. 70-77, 2012.

MORET, S.; CONTE, L. S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. **Journal of Chromatographya A.**, Amsterdam, v. 882, n. 1-2, p. 245-253, 2000.

MORI, C. de.; LORINI, I. **Manejo integrado de pragas de grãos de cereais armazenados.** Passo Fundo: EMBRAPA TRIGO, 2008. p. 71. (Documentos, 90).

MUKANGA, M. et al. A survey of preharvest ear rot diseases of maize and associated mycotoxins in south and central Zambia. **Int. Journal of Food Microbiology**, Amsterdam, v. 141, n. 3, p.213-221, 2010.

NEVES, E. G. C. **Eletrotécnica Geral.** Pelotas: UFPel, 1999. 208 p

OLIVEIRA, L. C. et al. Efeito da temperatura de secagem na qualidade de grãos de aveia branca. **Ciência agrotec.**, Lavras, v. 34, n. 2, p. 313-319, mar./abr., 2010.

PARAGINSKI, R. T. **Efeitos da temperatura de armazenamento de grãos de milho (Zea mays L.) nos parâmetros de qualidade tecnológica,**

metabólitos e propriedades do amido. 2013. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2013.

PARAÍBA, L. C. et al. Bioconcentration factor estimates of polycyclic aromatic hydrocarbons in grains of corn plants cultivated in soils treated with sewage sludge. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, n. 16, p. 3270–3276, 2010.

PESKE, S. T.; BARROS, A. C. S. A. Produção de sementes de arroz. In: PESKE, S. T.; NEDEL, J. L.; BARROS, A. C. S. A. **Produção de arroz irrigado**. Pelotas: UFPel. 1997. p. 351- 412.

PRADO, E. V.; PRADO, F. T. M. Viabilidade econômica da secagem do farelo de milho degerminado usando GLP. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, Garça, v. 21, n. 1, p. 38-45, jul, 2012.

PUZZI, D. **Abastecimento e armazenamento de grãos**. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 2000. 666 p.

REINATO, C. H. R. et al. Consumo de energia e custo da secagem de café cereja em propriedades agrícolas no sul de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 6, n. 1, p. 112-116, 2002.

ROSA, S. D. V. F. et al. Enzimas removedoras de radicais livres e proteínas Lea associadas à tolerância de sementes milho à alta temperatura de secagem. **Rev. bras. Sementes**, Pelotas, v. 27, n. 2, 2005.

ROSKENS, B. Annual meeting - industry comments. **Grain Quality Newsletter**, Wisconsin, v. 16, n. 2, p. 3-4, 1995.

RUFFATO, S. et al. Influência do processo de secagem sobre a massa específica aparente, massa específica unitária e porosidade de milho pipoca. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 3, n. 1, p. 45-48, 1999.

RUPOLLO, G. **Efeitos da umidade e do sistema de armazenamento na qualidade industrial de grãos de aveia**. 2003. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Agrotecnologia Industrial) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2003.

SALUNKHE, D. K.; CHAVAN, J. K.; KADAN, S. S. Maize. Postharvest biotechnology of cereals. Boca Raton: CRC, 1985. p. 127-146.

SARTORI, J. A. **Qualidade dos Grãos de Milho após o Processo de Secagem**. 2001. 54 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, 2001.

SCHUH, G. et al. Efeitos de dois métodos de secagem sobre a qualidade físico-química de grãos de milho safrinha-RS, armazenados por 6 meses. **Semina**, Londrina, v. 32, n. 1, p. 235-244, 2011

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1991. p. 681.

SILVA, J. S., AFONSO, A. D. L., DONZELLES, S. M. L. **Secagem e Secadores**. Viçosa: Aprenda Fácil, 2000, p.121.

SILVA, J. S. **Secagem e Armazenagem de Produtos Agrícolas**. Viçosa: Aprenda Fácil, 2000, p. 107-138.

SILVA, J. E.; SCHERMACK, P. V.; AFONSO, A. D. L. Uma metodologia de custeio eficiente para o processo de secagem de grãos: um estudo de caso em uma cooperativa agrícola. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO - ENGEPP, 25., 2005, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: [s.n.], 2005. p. 2118-2125.

SIMKO, P. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. **Journal of Chromatography B**, v. 770, p. 3-18, 2002.

SIMIONI, D. et al. Secagem intermitente e armazenamento de aveia cultivar UPFA 20 Teixeira. **R. Bras. Agrobiologia**, Pelotas, v. 13, n. 2, p. 211-217, abr-jun, 2007.

VERGARA, F. et al. Analysis of the drying processes of osmotically dehydrated apple using the characteristic curve model. **Drying Technology**, London, v. 15, n. 3, p. 949-963, 1997.

VIEIRA, R. O. S. et al. Proteínas Resistentes ao Calor em Grãos de Linhagens de Milho Tolerantes aos Grãos Ardidos. In: CONGRESSO NACIONAL DE MILHO E SORGO, 29., 2012, Águas de Lindóia, SP. **Anais...** Águas de Lindóia, SP: [s.n.], 2012. p. 2899-2902.

VIEIRA, M. A. **Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (hpas) nas etapas do processamento da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) e caracterização química dos resíduos da trituração para o desenvolvimento de produto**. 2009. 246 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Agrária, Programa de pós-graduação em ciência dos alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

VILELA, F. A.; SILVA, W. R. Curvas de secagem de sementes de milho utilizando o método intermitente. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 49, n. 1, p. 45-153, 1992.

VILLELA, F. A ; PESKE, S. T. Tecnologia pós-colheita para arroz. In: PESKE, S. T.; NEDEL, J. L.; BARROS, A. C. S. A. **Produção de arroz irrigado**. Pelotas: UFPel, 1997. p. 351- 412.

WEBER, E. A. Secadores. In: Weber, E. A., **Excelência em beneficiamento e Armazenagem de Grãos**, Livraria e editora Salles. Canoas - RS, 2005, p. 155-310.

WEBER, E. A. Termometria e Aeração. In: Weber, E. A., **Excelência em beneficiamento e Armazenagem de Grãos**, Livraria e editora Salles. Canoas - RS, 2005, p. 399-586.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Summary and conclusions of the sixty-fourth meeting of the joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**. Rome: WHO, 2005. 47 p. Disponível em: <<http://www.who.int/foodsafety/chem/jecfa/summaries/en/index.html>>. Acesso em: 12 jul. 2012.