

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AGROALIMENTAR UNIDADE ACADÊMICA DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS CAMPUS DE POMBAL - PB

MONOGRAFIA

ESTUDO DO PROCESSO DE PARBOILIZAÇÃO DO ARROZ VERMELHO CULTIVADO NO SERTÃO PARAIBANO

VICTOR DE SOUZA PEREIRA

POMBAL-PB 2018

VICTOR DE SOUZA PEREIRA

ESTUDO DO PROCESSO DE PARBOILIZAÇÃO DO ARROZ VERMELHO CULTIVADO NO SERTÃO PARAIBANO

Monografia apresentada à Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Campina Grande, como um dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. MSc. Georgiana M. V. Martins

POMBAL-PB 2018

P436e Pereira, Victor de Souza.

Estudo do processo de parboilização do arroz vermelho cultivado no sertão paraibano / Victor de Souza Pereira. – Pombal, 2018. 82 f.: il. color.

Monografia (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, 2018.

"Orientação: Profa. Dra. Georgina Maria Vasconcelos Martins". Referências.

1. Arroz - Parboilização. 2. Cinética de Secagem. 3. Transferência de Calor e Massa. 4. Gelatinização do Amido. I. Martins, Georgina Maria Vasconcelos . II. Título.

CDU 633.18(043)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO BIBLIOTECÁRIA ITAPUANA SOARES DIAS CRB = 15/93

VICTOR DE SOUZA PEREIRA

ESTUDO DO PROCESSO DE PARBOILIZAÇÃO DO ARROZ VERMELHO CULTIVADO NO SERTÃO PARAIBANO

Monografia apresentada à Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Campina Grande, como um dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. MSc. Georgiana M. V. Martins

Aprovada em: ___/__/___

BANCA EXAMINADORA

MSc. Georgiana Maria Vasconcelos Martins CCTA/UATA/UFCG Orientadora

> DSc. Alfredina dos Santos CCTA/UATA/UFCG Avaliadora interna

MSc. Josiane Dantas Costa CCT/PPGQ/UFCG Avaliadora externa

> Pombal – PB 2018

EPÍGRAFE

"A esses quatro jovens Deus deu sabedoria e inteligência para conhecerem todos os aspectos da cultura e da ciência".

Daniel 1:17a

LISTA DE FIGURAS

Figura 10. Valores experimentais e estimados da razão de teor de água em função do tempo para a secagem do arroz vermelho parboilizado com tempo de permanência de 14 minutos...39

Figura 11. Valores experimentais e estimados da razão de teor de água em função do tempo para a secagem do arroz vermelho parboilizado com tempo de permanência de 22 minutos...39

Figura 12. Valores experimentais e estimados da razão de teor de água em função do tempo para a secagem do arroz vermelho parboilizado com tempo de permanência de 30 minutos. .40

Figura 14.Difratogramas de raio x do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização
com tempo de permanência em autoclave por 14 minutos46
Figura 15.Difratogramas de raio x do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização
com tempo de permanência em autoclave por 22 minutos
Figura 16 . Difratogramas de raio x do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização
com tempo de permanência em autoclave por 30 minutos
Figura 17. Análise da TG-DTG-DSC para o arroz vermelho parboilizado com 14 minutos de
permanência em autoclave e secagem nas temperaturas de 50, 60 e 70°C: (a) TG (b) DTG (c)
DSC
Figura 18. Análise da TG-DTG-DSC para o arroz vermelho parboilizado com 22 minutos de
permanência em autoclave e secagem nas temperaturas de 50, 60 e 70°C: (a) TG (b) DTG (c)
(DSC)
Figura 19. Análise da TG-DTG-DSC para o arroz vermelho parboilizado com 30 minutos de
permanência em autoclave e secagem nas temperaturas de 50, 60 e 70°C: (a) TG (b) DTG (c)
DSC
Figura 20 . Espectros de absorção na região do infravermelho do arroz vermelho submetido ao
processo de parboilização a 14 minutos e ao processo de hidratação
Figura 21 .Espectros de absorção na região do infravermelho do arroz vermelho submetido ao
processo de parboilização a 22 minutos e ao processo de hidratação
Figura 22. Espectros de absorção na região do infravermelho do arroz vermelho submetido ao
processo de parboilização a 30 minutos e ao processo de hidratação
Figura 23. Micrografias da estrutura morfológica do arroz vermelho ao longo do processo de

LISTA DE TABELAS

 Tabela 7.Coeficiente efetivo difusão (Def) para o arroz em casca vermelho parboilizado em função da temperatura de secagem,tempo de autoclave e seus respectivos coeficientes de determinação (R²).

 42

Tabela 8.Parâmetros Termodinâmicos do arroz vermelho parboilizado.45

Tabela 9. Ângulos dos picos de difração 2θ para as amostras do arroz vermelho submetido aoprocesso de parboilização48

 Tabela 10.Índice de cristalinidade para as amostras do arroz vermelho submetido ao processo

 de parboilização
 48

 Tabela 11.Comparação da degradação térmica das amostras do arroz vermelho parboilizado

 extraídas da curva da perda de massa na análise termogravimétrica (TG), calculadas pelo TA

 analyser 2000.
 53

SUMÁRIO

RESUMO	. 11
ABSTRACT	. 12
1. INTRODUÇÃO	. 13
2. Objetivo Geral	. 15
2.1 Objetivos Específicos	. 15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	. 16
3.1 O Arroz (Oryza Sativa L.)	. 16
3.2 Modelos Matemáticos para Estudo da Cinética da Secagem do Processo de Parboilizaçã	10 10
3.3 Coeficiente Efetivo de Difusão e Energia de Ativação da Secagem do arroz vermelho parboilizado.	. 20
3.4 Propriedades Termodinãmicas da Secagem do Arroz Vermelho Parboilizado	. 20
3.5 Caracterização do amido do arroz vermelho parboilizado	. 21
4. MATERIAL E MÉTODOS	. 24
4.1 Arroz parboilizado	. 24
4.1.1 Matéria Prima	. 24
4.1.2 Pré – Secagem	. 25
4.1.3 Absorção de água	. 25
4.1.4 Autoclavagem	. 26
4.1.5 Secagem	. 27
4.2 Modelagem da operação de secagem do processo de parboilização	. 28
4.3 Determinação do Coeficiente Efetivo de Difusão e da Energia de ativação	. 29
4.3.1 Determinação do Coeficiente Efetivo de Difusão	. 29
4.3.2 Determinação da Energia de Ativação	. 30
4.4 Determinação das Propriedades Termodinâmicas	. 31
4.5 Análise Estatística	. 31
4.6 Caracterização do amido do arroz vermelho parboilizado	. 32
4.6.1 Análise de Difração de Raios – X (DRX)	. 32
4.6.2 Estabilidade Térmica	. 33
4.6.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) do arroz vermelho parboilizado.	. 34
4.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	. 34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	. 35
5.1 Modelagem da operação de secagem do processo de parboilização	. 35

5	5.2 Coeficiente Efetivo de Difusão e Energia de Ativação da Secagem do arroz vermelho	
F	parboilizado.	. 41
	5.2.1 Coeficiente Efetivo de Difusão	. 41
	5.2.2 Energia de ativação	. 44
5	3.3 Propriedades Termodinãmicas da Secagem do Arroz Vermelho Parboilizado	. 44
5	.4 Caracterização do amido do arroz vermelho parboilizado	. 46
	5.4.1 Análise de Difração de Raios - X (DRX)	. 46
	5.4.2 Estabilidade Térmica do arroz vermelho parboilizado	. 49
	5.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) do arroz vermelho parboilizado.	. 56
	5.4.4 Análise Morfológica por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do arroz parboilizado.	. 64
6.	CONCLUSÃO	. 66
7. I	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	. 68
8.	APÊNDICE A	. 78
9.	APÊNDICE B	. 83

RESUMO

A aplicação do processo de parboilização resultará em grãos com características diferenciadas quando comparado com o arroz convencional. Portanto, objetiva-se avaliar a modelagem matemática do processo de secagem do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização em diferentes tempos de autoclave e temperaturas de secagem, e caracterizar o arroz vermelho parboilizado confirmando às alterações química, térmicas, estrutural e morfológica do amido dos biopolímeros analisados. Para descrever o comportamento da cinética de secagem foram utilizados o Modelo de Page e o de Midilli, sendo o Modelo de Midilli demonstrado como o melhor modelo. Visando avaliar efeitos da migração da água diante do fenômeno estudado, foi calculado o coeficiente de difusão efeitivo (Def) e a energia de ativação (Ea). Verificou-se que a difusividade efetiva nos grãos aumenta com a elevação da temperatura do ar de secagem e, quanto maior o tempo de autoclave em uma mesma temperatura, menor a velocidade com que a água sai do produto. Já a energia de ativação descreve que quanto menor o seu valor, maior será a velocidade com que a água será removida dos grãos. A fim de compreender a energia associada com a transferência de calor e massa no processo de secagem, foi determinada as propriedades termodinâmicas (entalpia (ΔH) , entropia (ΔS) e a energia livre de Gibbs (ΔG)). A entalpia e a entropia mostraram uma tendência de diminuir com o aumento da temperatura, já a energia livre de Gibbs aumentou com o aumento da temperatura, sendo seus valores positivos, o que caracteriza um processo não espontâneo. E, para caracterização do amido do arroz vermelho parboilizado, foram realizadas as seguintes análises: Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (TG), Curva Derivada do Termograma (DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Microscópia Eletrônica de Varredura (MEV). A DRX confirmou a redução da cristalinidade do amido, a TG permitiu a determinação da temperatura inicial média de degradação e a obtenção da DTG forneceu os valores nos quais ocorrem o fenômeno de desidratação e os eventos de degradação. A análise de DSC confirma os eventos térmicos, a FT-IR e o MEV registraram a modificação na estrutura química do amido.Logo, qualquer tempo de autoclave analisado modifica a estrutura amilácea do arroz, assim como qualquer temperatura de secagem completa o processo de parboilização.

PALAVRAS CHAVE: Cinética de secagem; Transferência de calor e massa; Gelatinização do amido

ABSTRACT

The application of the parboiling process will result in grains with differentiated characteristics when compared to conventional rice. The objective of this study was to evaluate the mathematical modeling of the drying process of the red rice submitted to the parboiling process in different autoclaving times and drying temperatures and to characterize the parboiled red rice, confirming the chemical, thermal, structural and morphological changes of the starch of biopolymers analyzed. To describe the behavior of drying kinetics, the Page and Midilli Model was used, with the Midilli Model being the best model. In order to evaluate the effects of water migration in the face of the studied phenomenon, the effective diffusion coefficient (Def) and the activation energy (Ea) were calculated. It was verified that the effective diffusivity in the grains increases with the elevation of the temperature of the drying air and, the longer the autoclave time in the same temperature, the slower the speed with which the water leaves the product. Activation energy, on the other hand, describes that the lower its value, the faster the water will be removed from the grains. In order to understand the energy associated with heat transfer and mass in the drying process, the thermodynamic properties (enthalpy (Δ H), entropy (Δ S) and Gibbs free energy (Δ G)) were determined. The enthalpy and entropy showed a tendency to decrease with increasing temperature, since the free energy of Gibbs increased with the increase of temperature, being its positive values, which characterizes a non-spontaneous process. In order to characterize the parboiled red rice starch, the following analyzes were performed: X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TG), Thermogram Derived Curve (DTG), Differential Exploratory Calorimetry (DSC), Vibrational Spectroscopy in the Region of Fourier Transform Infrared (FT-IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The XRD confirmed the reduction of the crystallinity of the starch, the TG allowed the determination of the average initial temperature of degradation and the obtaining of the DTG provided the values in which the phenomenon of dehydration occurs and the degradation events. The DSC analysis confirms the thermal events, the FT-IR and the MEV recorded the modification in the chemical structure of the starch. Thus, any analyzed autoclave time modifies the starchy rice structure, as well as any drying temperature complete the parboiling process.

KEYWORDS: Kinetics of drying; Heat and mass transfer; Gelatinization of starch.

1. INTRODUÇÃO

O arroz (Oryza sativa L.) é um dos cereais mais produzidos e consumidos, caracterizando-se como principal alimento para mais da metade da população mundial. É um grão que fornece uma importante fonte calórica, além de contribuir para o suprimento ... alguns minerais da dieta alimentar humana (WALTER et al. 2008).

Assim, o mercado mundial, aponta a existência de vários tipos de arroz, sendo que os principais são: arroz polido (branco), arroz integral, arroz basmati, arroz arbóreo, arroz jasmine, arroz carolino, arroz japonês, arroz selvagem, arroz preto, arroz vermelho tradicional e dentre outros (DENARDIN et al. 2004; NAVES, 2007; BASSINELLO et al, 2008; WEBER, 2012; HUANG et al. 2009; AYAMDOO et al. 2014).

Cada uma dessas etapas do processo de parboilização apresenta um objetivo específico que resultará em um grão com características diferenciadas, quando comparado com o arroz convencional. Após estas três etapas o arroz parbolilizado pode ser comercializado na forma integral ou passar pelo polimento onde será obtido o grão parboilizado polido (DUTTA, MAHANTA, 2014).

Esse processo, tem princípio na etapa de hidratação dos grânulos de amido por imersão em água aquecida, rompendo as ligações de hidrogênio entre a amilose e a amilopectina, proporcionando absorção de água de maneira uniforme e irreversível pelo grão, consequentemente produzindo um arroz em casca com um teor de água em torno de 30-32%. (BUGGENHOUT et al. 2013). O processo de parboilização é um tratamento hidrotérmico onde o arroz com casca é imerso em água aquecida, resultando no rompimento das ligações de hidrogênio entre a amilose e a amilopectina, proporcionando absorção de água de maneira uniforme e irreversível pelo grão, consequentemente o grão passa pelas etapas de gelatinização do amido e secagem do grão (OLI et al. 2014; BUGGENHOUT et al. 2013).

O teor de água inicial é importante na etapa de hidratação do arroz parboilizado, pois interfere na integridade física dos grãos. Se estes estiverem com um teor de água inicial abaixo de 13% haverá má distribuição da água no seu interior, dificultando a hidratação homogênea com consequente aumento de grãos quebrados ao término do processo de parboilização (HELBIG et al. 2008; DUTTA, MAHANTA, 2014).

Após a hidratação o arroz segue a etapa de gelatinização do amido que ocorre em paralelo a etapa de hidratação. Durante a gelatinização do amido, os grãos do arroz com casca é vaporizado em temperatura variando 100-120 °C durante 5-30 min, com teor de água em torno de 35%. (BUGGENHOUT et al. 2013; DUTTA, MAHANTA, 2014; OLI et al. 2014).

Para finalizar o processo de parboilização ocorre a secagem, o grão do arroz torna-se mais resistente as tensões provocadas durante o beneficiamento, aumentando assim, o rendimento em grãos inteiros. Isto resulta num produto naturalmente mais nutritivo e com características físicas melhoradas quando comparado com o polido e integral (DEMONT et al. 2012). Para o armazenamento seguro, o arroz tem que ser seco, a um teor de água abaixo de 14% (BUGGENHOUT et al. 2013).

A secagem de produtos alimentícios é o processo mais utilizado para assegurar a qualidade de alguns materiais agrícolas, considerando que a diminuição da quantidade de água do material reduz a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas que ocorrem durante o armazenamento (SILVA et al. 2014).

Tem-se observados inúmeros trabalhos com o objetivo de identificar as características de diversos grãos e sementes durante a secagem como, por exemplo: sementes de crambe (FARIA et al. 2012); arroz em casca (MENEGETTI et al. 2012); feijão macassar (CAVALCANTI et al. 2012); casca da soja (TOÉ e FIORESE, 2012); café (ALVES et al. 2013); feijão guandu (SILVA et al. 2014); dentre outros produtos alimentícios.O comportamento do fenômeno de transferência de calor e massa entre o material biológico e o elemento de secagem, normalmente o ar atmosférico, aquecido ou não, explicam o processo de secagem, fornecendo assim, informações relativas a esse comportamento, que são fundamentais para a elaboração de projeto, e operação e simulação de sistemas de secagem e secadores. (SILVA et al. 2014)

Pode-se também observar diversas pesquisas com o objetivo de identificar as características de diversos processos físicos e químicos, o qual visem a modificação do amido de diferentes fontes: acetilação do amido de arroz (BARTZ et al. 2012 e COLUSSI et al. 2015); acetilação do amido de aveia (SHAH et al. 2017), parboilização do amido de arroz (SITTIPOD et al. 2016), parboilização do amido de arroz pigmentado (PAIVA et al. 2016).

De acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Arroz Parboilizado (Abiap), nas últimas duas décadas o arroz parboilizado quadruplicou a sua participação no mercado consumidor nacional. Pois 23% do consumo de arroz do Brasil é do cereal que passa pela parboilização, segundo o presidente da Abiap, esse valor é significativo, pois 25 anos atrás o produto representava 4% do mercado (PLANETA ARROZ,2005). O arroz parboilizado, ou vaporizado, tem ganhado mercado e atualmente já tem 20% do mercado global do grão. O volume atingiu o recorde de oito milhões de toneladas em 2017 (GOTTEMS,2018).

A inclusão do arroz parboilizado na dieta dos brasileiros, proporcionou um consequente aumento de sua produção, havendo a necessidade de avaliar o comportamento

hidrotérmico em diferentes cultivares produzidos pelos agricultores e utilizados pelas agroindústrias.

Neste contexto, objetiva-se avaliar a modelagem matemática do processo de secagem do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização em diferentes tempos de autoclave e temperaturas de secagem e caracterizar o arroz vermelho parboilizado confirmando às alterações química, térmicas, estrutural e morfológica do amido dos biopolímeros analisados.

2. Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho foi avaliar a cinética de secagem por meio de modelos empíricos e semi-empíricos, como também, avaliar as etapas de hidratação, vaporização e secagem, mediante a caracterização física, cristalinidade, estabilidade térmica, identificação de grupos funcionais e morfologia do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização.

2.1 Objetivos Específicos

- Analisar a cinética de secagem segundo os Modelos de Page e Midilli;
- Obter os parâmetros termodinâmicos:Entalpia (ΔH), Entropia(ΔS) e a Energia Livre de Gibbs(ΔG), para as condições avalidas;
- Determinar o coeficiente efetivo de difusão (D_{ef}) e a energia de ativação (E_a) da secagem do arroz vermelho parboilizado.
- Caracterizar o arroz vermelho parboilizado submetido as etapas de autoclavagem e secagem de acordo com as seguintes análises: cristalinidade técnica de difração de raios -x (DRX), estabilidade térmica técnica de termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), identificação dos grupos funcionais técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e morfologia técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Arroz (Oryza Sativa L.)

Diversos historiadores e cientistas destacam o sudeste da Ásia como o local de origem do arroz. A literatura aponta duas formas silvestres como precursoras do arroz cultivado: a espécie *Oryza rufipogon*, proveniente da Ásia, originando a *O. sativa*; e a *Oryza barthii* (*Oryza breviligulata*), originária da África Ocidental, dando origem à *Oryza glaberrima*. (EMBRAPA, 2010).

O arroz (*Oryza sativa L*.) é um dos cereais mais produzidos e consumidos, caracterizando-se como principal alimento para mais da metade da população mundial. É um grão que fornece uma importante fonte calórica, além de contribuir para o suprimento de alguns minerais da dieta alimentar humana. (WALTER et al. 2008).

O Brasil é o maior produtor e consumidor de arroz fora da Ásia. Seu suprimento anual alcança, em média, 15 milhões de toneladas de arroz em casca para atender ao consumo de 12,14 milhões de tonelada. (BRAZILIAN RACE,2018)

O consumo humano do arroz pode ser utilizado sob diversas formas: arroz polido, parboilizado e integral; óleo e farinha comercial de arroz, entre outros. (NAVES, 2007; VIEIRA et al. 2008).

O arroz-vermelho também conhecido como arroz da terra, arroz de veneza, arroz maranhão. No Brasil, o arroz vermelho, é cultivado nas regiões do centro-oeste e norte, mas é no sertão do estado da Paraíba que se concentra a maior produção, sendo plantado, principalmente pelos pequenos agricultores (EMBRAPA, 2010). Os genótipos do arroz vermelho são do tipo: arroz vermelho pequeno, arroz vermelho Virginia, arroz vermelho MN PB0405, MNA RN 0803; MNA 1105; MNA 1109, MNA CE0501, MNA CH0501 e arroz vermelho tradicional (MENEZES et al. 2011; BOÊNO et al. 2011; SOUZA et al. 2012).

O arroz vermelho é tradicional no nordeste brasileiro, Argentina, Venezuela, Madagascar, Moçambique, Sri Lanka, Índia, Nepal, Butão, Japão e Coréia do Sul. As espécies cultivadas são: Oryza glaberrima Steud e Oryza sativa L. Relacionado ao hábito alimentar da população de PB, RN, PE, CE e BA, o arroz vermelho é um alimento especial nas casas das famílias e nos restaurantes do interior, sendo os pratos mais famosos o arroz-de-leite, o arrubação e o arroz-de-garimpeiro; seu caldo é empregado no controle de diarréias,

componente da dieta alimentar de mulheres parturientes. Busca-se a preservação deste patrimônio alimentar.(PEREIRA, J. A.; RAMOS, S. R. R, 2004).

No Brasil, o arroz-vermelho é cultivado principalmente no Nordeste, destacando-se pela ordem decrescente de importância os Estados da Paraíba, Rio Grande do Norte, Pernambuco, Ceará e Bahia, sendo também encontrado em alguns municípios do norte de Minas Gerais. Em todas essas áreas, a sua produção está relacionada com o hábito alimentar das populações locais, mas, apesar de sua grande importância, esse arroz se encontra em franco processo de extinção, devido à forte concorrência da indústria do arroz branco e ao despovoamento do meio rural. Estima-se que a sua área atualmente plantada esteja reduzida a um terço do que já foi no passado. (PEREIRA, J. A.; RAMOS, S. R. R, 2004).

O cultivo do arroz vermelho ocorre para autoconsumo, com práticas rudimentares, onde o nível tecnológico adotado por quase todos os produtores é artesanal, sendo considerado como um dos fatores para a baixa produtividade dos grãos (BORGES et al. 2012). Adeptos da alimentação natural também têm usado cultivares de arroz vermelho na composição do arroz integral. Essas cultivares locais de arroz vermelho caracteriza-se por apresentar viabilidade, potencial útil aos programas de melhoramento genético, no entanto, esse arroz se encontra em processo de extinção, em razão da concorrência da indústria do arroz branco e do despovoamento do meio rural (SOUSA et al. 2016).

Na tentativa de resgatar esse valioso patrimônio alimentar e genético, a Embrapa vem desenvolvendo uma pesquisa visando a coleta, a conservação, a difusão da produção e do consumo do arroz-vermelho no Nordeste do Brasil. Com isso, procura efetivamente contribuir para reduzir o processo de erosão genética desse cereal e aumentar a segurança alimentar das populações locais, além de estar preservando uma tradição fortemente arraigada em considerável parcela do povo da Região (PEREIRA, J. A.; RAMOS, S. R. R, 2004).

O arroz vermelho é praticamente desconhecido para a maioria da população brasileira, portanto, pouco cultivado. O cultivo ocorre, predominantemente, por pequenos agricultores, como lavoura de subsistência, com baixo uso de tecnologia. A região do vale do Piancó no alto sertão da Paraíba é considerada a maior produtora de arroz vermelho do país. A região reuni 21 cidades e cerca de 2 mil produtores que sobrevivem do plantio do arroz vermelho, que se caracteriza em ser uma produção de pequena escala, que abrange uma área de cinco mil hectares com uma produção de aproximadamente 2.500 kg/ hectare (SOUSA et al. 2016).

3.2 Modelos Matemáticos para Estudo da Cinética da Secagem do Processo de Parboilização

Vários pesquisadores a cada ano exploram o processo de produtos alimentícios (RESENDE e CORRÊA, 2007; OMOTTO et al. 2009; FRACASSO et al. 2014), com a finalidade de avaliar o efeito do tempo e da temperatura sobre as inúmeras características do alimento (expansão, nutrição e absorção), tomando por alicerce uma abordagem matemática.

Comumente, os modelos se baseiam em variáveis externas em relação ao produto, como temperatura e umidade relativa do ar de secagem não fornecendo, entretanto, indicações sobre os fenômenos de transporte de energia e de água do interior dos grãos considerando-se, ainda, que todo o processo de secagem ocorre somente no período de taxa decrescente (BROOKER et al., 1992).

O processo de secagem envolve a redução do teor de água da semente até atingir um nível seguro que garanta a preservação da qualidade fisiológica do produto a ser armazenado durante um longo período de tempo. De acordo com Cavalcanti Mata et al. (2012), a retirada parcial de água da semente ocorre através da transferência contínua e simultânea de calor e massa entre o produto e o ar de secagem, podendo ocorrer por convecção ou por condução (SOUZA et al., 2012).

A transferência de calor ocorre devido à diferença de temperatura entre o ar de secagem e o produto, enquanto a transferência de massa, em forma de vapor de água, surge devido à diferença de pressão parcial de vapor de água entre o ar e a superfície do produto a ser secado (SOUSA et al. 2016).

Com as etapas de hidratação/gelatinização/ autoclavagem, o arroz apresenta elevado teor de água, variando de 30 a 35%. Desta forma, antes do armazenamento e/ou beneficiamento o arroz deve ser seco até teor de água máxima de 13%. Após seco, o arroz será descascado, polido opcionalmente e selecionado (BUGGENHOUT et al. 2013; DUTTA, MAHANTA, 2014; OLI et al. 2014).

Diversos modelos matemáticos têm sido utilizados para descrever o processo de secagem de produtos agrícolas. Embora várias teorias tenham sido propostas para predizer o comportamento da hidratação/secagem de grãos e de sementes; na maioria das vezes, as relações semiempíricas e empíricas têm sido as melhores opções para descrever o processo de hidratação/secagem apesar de sua validade estar restrita às condições sob as quais os dados experimentais foram obtidos (BROOKER et al., 1992; CHEEVITSOPON &NOOMHORM, 2011).

Os modelos de cálculo da cinética de secagem são aplicados de modo diferente, dependendo do período considerado (MORAIS, 2010). Na literatura, vários modelos foram propostos para analisar a secagem de produtos higroscópicos, quais sejam: teóricos, semiempíricos e empíricos (MARTINAZZO et al., 2007).

Entre os modelos semiteóricos, o modelo de Dois Termos, o de Henderson e Pabis, o de Page e o de Page Modificado e Midilli têm sido amplamente utilizados (SIQUEIRA et al., 2013). Os modelos teóricos que descrevem a taxa decrescente de secagem de um sólido consideram geralmente como mecanismo principal a difusão baseada na segunda Lei de Fick, a qual expressa o fluxo de massa por unidade de área que é proporcional ao gradiente de concentração de água (PARK et al., 2002; ROMERA-PEÑA; KIECKBUSCH, 2003).

A Tabela 1 representa os modelos matemáticos mais utilizados para representação secagem de produtos agrícolas cujas expressões estão apresentadas nesta Tabela.

MODELOS	DESIGNAÇÃO DO MODELO
Difusional	Teórica
Cilindro Reto	$RX = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_n^2} \exp\left(-\frac{\lambda_n^2}{R_e^2} D_{ef} t\right)$
	Semiempírica
Cavalcanti Mata et al. (2006)	$RX = a_1 \cdot \exp(-(k \cdot t)^{n_1} + a_2 \cdot \exp(-(k \cdot t)^{n_2} + a_3)$
Henderson & Pabis (1961)	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t)$
Page (1949)	$RX = \exp(-k \cdot t^n)$
	Empírica
Exponencial de dois termos (HENDERSON, 1974)	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$
Midilli et al. (2002)	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$

Tabela 1. Modelos matemáticos que predizem o fenômeno de secagem de produtos agrícolas

Em que:

RX é a razão de teor de água (adimensional);

t é o tempo (s); Re é o raio equivalente (m);

n é o número de termos;

 λ_n é a raízes da equação de Bessel;

Def é o coeficiente efetivo (m^2/s) ;

k e k₁ são as constantes de secagem a mesma não apresenta unidade (adimensional); a, a₁, a₂, a₃, b, n, n₁, n₂ são os coeficientes dos modelos.

3.3 Coeficiente Efetivo de Difusão e Energia de Ativação da Secagem do arroz vermelho parboilizado.

O coeficiente de difusão é uma difusividade efetiva que engloba os efeitos de todos os fenômenos, podendo intervir sobre a migração da água e o seu valor é sempre obtido pelo ajuste das curvas experimentais (BROOKER et al., 1992). A difusividade efetiva (D) é uma grandeza física intrínseca do material que deve ser determinada de forma a caracterizar o comportamento da secagem do produto agrícola (Milczarek et al., 2011; Abbaszadeh et al., 2012).

Segundo Ferreira et al. (2012), a difusividade efetiva determina a velocidade com que a água sai do produto.O coeficiente de difusão (Def) é uma difusividade efetiva que engloba os efeitos de todos os fenômenos que podem intervir sobre a migração da água e seu valor é obtido pelo ajuste de valores experimentais. Todavia, pode-se entender a difusividade como a facilidade com que a água é removida do material (REIS et al., 2015).

Termodinamicamente, a energia de ativação é definida como a facilidade com que as moléculas de água superam a barreira de energia durante a migração no interior do produto (Corrêa et al., 2007; Corrêa et al., 2010). Segundo Ojediran & Raji (2010), a energia de ativação é uma medida da sensibilidade à temperatura, sendo a energia necessária para iniciar a difusão do líquido no interior do produto agrícola.

De acordo com Costa et al. (2011), a energia de ativação é uma barreira que deve ser ultrapassada para que o processo de difusão possa ser desencadeado no produto, sendo diminuída com a elevação do teor de água inicial do material submetido a secagem. Afirma o autor que a energia de ativação também é influenciada pela taxa de transferência de calor durante o processo de desidratação (SANTOS et al.,2014).

3.4 Propriedades Termodinâmicas da Secagem do Arroz Vermelho Parboilizado.

As propriedades termodinâmicas podem ser usadas para compreender a energia associada com a transferência de calor e massa em um processo de secagem de produtos biológicos. A entalpia consiste no calor liberado ou absorvido pelo alimento à pressão constante. Mudanças na entalpia fornecem uma medida da variação de energia quando ocorre uma interação entre as moléculas de água com os constituintes do grão durante o processo de sorção (Rodovalho et al., 2015).

A entropia é uma função de estado, associada ao grau de ordem ou desordem das moléculas de água do sistema (água-grão). Para um sistema de baixa densidade, como é o caso dos produtos desidratados, quanto maior a desordem maior a entropia associada a este sistema (Benedetti, 2010).

Energia livre de Gibbs pode indicar o quanto à água está ligada ao produto, fornecendo um critério de avaliação da dessorção da água. Para o processo de secagem, a espontaneidade do sistema está relacionada com os valores da energia livre de Gibbs, quando os valores forem negativos o processo é considerado espontâneo, caso os valores forem positivos o processo é caracterizado como não espontâneo (TELIS et al., 2000).

3.5 Caracterização do amido do arroz vermelho parboilizado

Atualmente, várias técnicas têm sido utilizadas para avaliar o comportamento dos grânulos frente à gelatinização, tais como: difração de raios X, dispersão de nêutrons de pequeno ângulo, microscopia com luz polarizada e, principalmente, calorimetria diferencial de varredura (DSC – Differential Scanning Calorimetry). Além disso, alguns equipamentos também avaliam a viscosidade de pastas de amido, como o viscoamilógrafo Brabender, o visco-analisador rápido (RVA – rapid visco-analyser) e os viscômetros de rotação, os quais dão uma idéia do comportamento do amido na gelatinização (SINGH et al., 2003; ELIASSON, 2004).

Por meio destes parâmetros pode-se estabelecer a dinâmica molecular das amostras de amido e de acordo com valores determinados pode-se inferir a forma da cristalinidade do amido, esses dados juntamente com os dados de raios X permitem entender melhor sua solubilidade, cozimento e etc. Vários autores identificaram a redução da cristalinidade em grãos de arroz submetidos ao processo de parboilização (PAIVA et al. 2016;OLI et al. 2014; KALE et al. 2015).

Portanto a técnica de caracterização por **difração de raios-X** permite observar os diferentes tipos e graus de cristalinidade para os amidos das amostras estudadas (LIMA et al.,2012). A (DRX), permite distinguir os três tipos de cristalinidade para os grânulos que, dependendo de sua forma e estrutura cristalina, denominando-se A, B e C (CEREDA,2001;ZOBEL,1964).

Estes padrões de cristalinidade dependem, em parte, do comprimento das cadeias de amilopectina, da densidade de empacotamento dentro dos grânulos, bem como da presença de água. Amidos com cristalinidade do tipo A apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração 20 em aproximadamente 15,3°; 17,1°; 18,2° e 23,5°; tipo B em aproximadamente 5,6°, 14,4°; 17,2°; 22,2° e 24°; tipo C em aproximadamente 5,6°, 15,3°; 17,3° e 23,5°(SAJILATA,2006). Um quarto tipo de cristalinidade, é o tipo V, formado pela cristalização da amilose com lipídios, que apresenta picos de intensidade nos ângulos de difração 20 em aproximadamente 12,6°, 13,2°,19,4° e 20,6° (CORRADINI et al.,2005).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é o mais comum método térmico para avaliar a gelatinização do amido (HIMMELSBACH et al, 2008).Quando aplicada ao amido, fornece medidas quantitativas do fluxo de calor associado à gelatinização, em que os picos endotérmicos são indicativos de fusão. Para detecção das fases de transição nos amidos, os métodos de DSC têm a vantagem de serem independentes da birrefringência dos grânulos. Esta é uma diferença importante quando a birrefringência se deve a orientação molecular nas regiões amorfas, ou está ausente devido aos cristais serem pequenos ou casualmente orientados. As mudanças de entalpia observadas em DSC geralmente são relacionadas à transição do tipo ordem e desordem dos cristais presentes em extensos arranjos ordenados internos e em regiões de menor ordem cristalina do grânulo (ZAVAREZE et al 2009).

A gelatinização pode ser caracterizada por um pico endotérmico obtido através da calorimetria diferencial de varredura (DSC), pela perda da birrefringência, observada usando se microscopia de luz polarizada (perda da cruz de malta) e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciada pela difração de raio X (BELLO-PÉREZ et al. 2006).

A análise termogravimétrica (TG), é um método que determina a mudança de peso das amostras em função da mudança de temperatura. Parâmetros como tempo, peso e temperatura são essenciais. No entanto a TG sozinha não é suficiente para interpretar a perda de peso da amostra (PARTHASARATHY et al., 2013). Assim a DTG é utilizada, pois ao aplicarmos as operações de derivação aos termogramas brutos, as informações contidas são geralmente acentuadas (bandas mais estreitas) e se tem uma aparente melhora na resolução do termograma (RAMBO, 2015).

A partir da obtenção da **curva derivada do termograma (DTG)** é possível determinar as temperaturas nas quais a velocidade de degradação é máxima para cada uma das amostras. A caracterização por análise termogravimétrica permite a determinação da temperatura inicial média de degradação e a obtenção da DTG que fornece os valores nos quais ocorrem o fenômeno de desidratação e os eventos de degradação dos polissacarídeos (LIMA et al.,2012).

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), é empregada para a identificação, determinação de grupos funcionais e em

estudos de conformação e estrutura de macromoléculas. A radiação infravermelha corresponde à região situada entre as regiões do visível e das microondas. Várias fontes de amidos foram caracterizados mediante ao uso da FTIR. Lima et al. (2012) caracterizou as farinhas de amido de milho, fécula de batata, banana verde e trigo. Bartz et al. (2012) confirmaram a acetilação do amido de arroz por espectrocopia de infravermelho com transformada de Fourier. Colussi et al. (2015) também identificou a acetilação do amido de arroz utilizando a FTIR.

Com a finalidade de avaliar a morfologia da semente do arroz, é possível ainda aplicar a técnica **MEV** (**Microscópio Eletrônico de Varredura**). O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida (KALE et al. 2015; PAIVA et al. 2016).

A aplicação do MEV também se destaca em estudos com arroz. Paiva et al. (2016), avaliaram o efeito dos processos de parboilização e polimento nas propriedades nutricional e tecnológicas dos arroz vermelho e preto. Os resultados de MEV detectou que nos cultivares analisados a parboilização favoreceu a maior migração da proteína no cultivar de arroz vermelho em relação ao cultivar de arroz preto. Angel et al.(2009) analisaram a casca de arroz. Volpe (2014) avaliaram a morfologia dos grãos de arroz das cultivares IRGA 417 e BR-IRGA 409 antes e após o processo de parboilização.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado nos Laboratórios de Fisiologia Vegetal e o de Fitopatologia, da Universidade Federal de Campina Grande, Campus de Pombal, Paraíba, Brasil. Para a obtenção do arroz vermelho parboilizado, seguiremos as etapas:

1.Matéria prima (arroz vermelho em casca)

2. Pré secagem: o arroz (teor de água 20-25°C) em estufa com circulação de ar a 50°C, até atingir 13%bu.

3. Hidratação do arroz nas temperaturas de 55°C

4. Vaporização (120°C) em autoclave 1×10^5 Pa por 14, 22 e 30 mim

5. Secagem (50, 60 e 70°C) até atingir 13% de teor de água

4.1 Arroz parboilizado

4.1.1 Matéria Prima

Para os ensaios foram utilizados arroz vermelho em casca da variedade vermelho tradicional, safra 2017/2018, produzidos no sertão do Estado da Paraíba. O campo amostral foi um lote de 10 kg para o arroz /vermelho, cultivados pelos produtores localizados na cidade Santana dos Garrotes, no Estado da Paraíba, Brasil.

Inicialmente foi feito um pré-beneficiamento manual do material a fim de eliminar grãos defeituosos, cascas e materiais estranhos. Em seguida as amostras foram armazenadas na ausência de luz, em temperatura ambiente e acondicionadas nas quantidades necessárias para cada experimento.O teor de água inicial foi determinado pelo método padrão da estufa a $105 \pm 1^{\circ}$ C, por um período de 24 h, utilizando cinco subamostras de 10 g de grãos de arroz vermelho, conforme descrito pelas Regras para Análise de Sementes (BRASIL, 2009).

Figura 1. Arroz vermelho em casca.



Fonte: Autor, 2018.

4.1.2 Pré – Secagem

Uma massa de 1000 g de grãos do arroz vermelho foi submetida a lavagem para eliminar sujidades de forma que atinja o teor de água de 25% em bu. Para o armazenamento, os grãos com teor de água em torno de 25% bu, foram submetidos a secagem em estufa com circulação a 50°C até que os grãos do arroz vermelho atingissem o teor de água de 13% bu.

As pesagens das amostras foram realizadas por meio de uma balança analítica (Bel Enginneering[®]) com precisão de 0,0001 g. A porcentagem do teor de água foi calculada em base úmida aplicando-se a equação 1, sendo o resultado final expresso pela média aritmética das subamostras.

% Teor de água =
$$\frac{(P-p) \cdot 100}{(P-t)}$$
(1)

Em que:

P - peso inicial (peso do recipiente e o peso do grão úmido), g
p - peso final,(peso do recipiente e o peso do grão seco), g
t - tara,(peso do recipiente), g
Teor de água em base úmida, %

Figura 2. Arroz vermelho em casca durante a pré secagem.



Fonte: Autor, 2018.

4.1.3 Absorção de água

A metodologia seguida nessa etapa foi desenvolvida tomando-se os estudos do processo de hidratação de vários autores (SINGH et al.,2003; DORS et al., 2011 e 2009; FONSECA, 2009; BOTELHO et al., 2010; PASCUAL, 2010; MENEZES et al., 2011; CHEEVITSOPON

e NOOMHORM, 2011; AYAMDOO et al., 2014; SHAFAEI, MASOUMI, ROSHAN (2016)).

No processo de hidratação foram utilizadas 600 g de arroz vermelho, que foram hidratadas com água destilada em um Becker numa proporção 2:1, dois volumes de água para um de grãos, ou seja, para as 200 gramas de arroz vermelho, hidratava-se em 400 g de água, a temperatura de 55°C, em banho-maria, (banho termostático Marca Quimis[®]), por um período de sete horas, com três repetições.

Figura 3. Arroz Vermelho durante a hidratação.



Fonte: Autor, 2018.

4.1.4 Autoclavagem

Após a etapa de hidratação, a água de imersão será removida, escorrendo-se em peneiras de nylon, e o material retido, ou seja, o arroz hidratado será submetido a vaporização em béckeres de 600 ml. Foi autoclavado à pressão de 1kgf/cm² e 120 °C, em autoclave vertical,(marca Prismatec®),por períodos definidos segundo a literatura de 14, 22 e 30 minutos, respectivamente. Sendo realizadas 3 repetições em cada tempo, com 50g em cada bécker. As amostras, após a autoclavagem,foram espalhadas em bandejas de alumínio para a ambientalização por 2 horas, antes da etapa de secagem.

Figura 4. Arroz vermelho durante a autoclavagem.



Fonte: Autor, 2018.

4.1.5 Secagem

Para determinação das curvas da cinética de secagem foi utilizada uma estufa com circulação de ar, (Marca Marqlabor®),nas temperaturas de 50, 60 e 70°C. As amostras de 50 g de grãos do arroz vermelho parboilizado em casca, submetidos a autoclavagem,com teor de água inicial igual ao de saída da autoclavagem, foram levadas a estufa com circulação de ar, em triplicata, e foram pesadas em tempos regulares. O acompanhamento da redução da massa durante a secagem é realizado com auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,001g.

A redução do teor de água foi acompanhada pelo método gravimétrico (perda de água), descrita pela equação 1, conhecendo-se o teor de água inicial do produto até atingir o teor de água de equilíbrio dinâmico, massa constante.

Para determinação do teor de água em base seca, foi utilizada a seguinte equação 2:

$$X_{BS} = \frac{X_{BU}}{1 - X_{BU}} \tag{2}$$

Em que:

Xbs: teor de água em base seca Xbu: teor de água em base úmida

As curvas de secagem são obtidas pela conversão dos dados referentes à perda de água no parâmetro adimensional razão de teor de água (RX). Para determinação da razão de teor de água dos grãos de arroz para as diferentes condições de secagem, é utilizada a seguinte relação.

$$RX = \frac{X_{bs} - X_e}{X_{bsi} - X_e} \tag{3}$$

Em que:

RX - a razão de teor de água (adimensional); Xe - a teor de água de equilíbrio (base seca); Xbs - a teor de água (base seca); Xbsi - inicial é a teor de água inicial (base seca).

Figura 5. Arroz vermelho durante a secagem.



Fonte: Autor, 2018.

A análise e a representação dos dados experimentais do processo de secagem foram realizadas e foram ajustadas para duas equações, semiempíricas e empíricas descritas na Tabela 2, frequentemente utilizadas para representação da secagem de produtos agrícolas e que estão apresentadas.

Como critério de seleção, para o modelo que melhor representará o processo de secagem serão utilizados o coeficiente de determinação (R^2) e o desvio quadrático médio (DQM), sendo calculado por meio das equações 13 e 14 respectivamente.

Figura 6. Arroz vermelho parboilizado.



Fonte: Autor, 2018.

4.2 Modelagem da operação de secagem do processo de parboilização

As curvas de secagem de água foram obtidas pela conversão dos dados referentes à absorção de água no parâmetro adimensional razão de teor de água (RX). Para determinação da razão de teor de água dos grãos de arroz vermelho em casca para as diferentes condições de hidratação, foi utilizada a seguinte relação,(equação 3).Os dados experimentais da secagem de grãos de arroz em casca serão ajustados para duas equações, (equações 4 e 5) que estão apresentadas na Tabela 2.

Modelos	Designação do Modelo	
Semiempírica	Teórica	
Page (1949)	$RX = \exp(-k \cdot t^n)$	(4)
Empírica		· · ·
Midilli et al. (2002)	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	(5)

Tabela 2. Modelos matemáticos utilizados para predizer o fenômeno da secagem do arroz

vermelho parboilizado.

Para o ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais, foi realizada a análise de regressão não linear, pelo método Gauss-Newton, empregando-se o programa computacional Estatística $7.0^{\text{®}}$, com 1000 interação e critério de convergência 1×10^{-6} .

Para verificar o grau de ajuste do modelo, considera-se a significância dos coeficientes do modelo, as magnitudes do coeficiente de determinação (R²), do desvio quadrático médio (DQM).

4.3 Determinação do Coeficiente Efetivo de Difusão e da Energia de ativação

4.3.1 Determinação do Coeficiente Efetivo de Difusão

O coeficiente efetivo de difusão foi obtido por meio do ajuste do modelo matemático da difusão líquida, descrito pela equação 6, aos dados experimentais de secagem do arroz. Essa equação é a solução analítica para a segunda Lei de Fick, considerando a forma geométrica teórica de um cilindro infinito, desconsiderando a expansão volumétrica dos grãos e considerando a condição de contorno de equilíbrio de umidade conhecida na superfície do grão (BROOKER et al. 1992).

$$RX = \frac{X_t - X_e}{X_o - X_e} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_n^2} \exp\left[\frac{-\lambda_n^2 \cdot D_{ef} \cdot t}{r^2}\right]$$
(6)

Em que:

RX - razão de teor de água, adimensional; λn - raízes método Gauss Newton da função de Bessel de ordem zero; Def - coeficiente efetivo de difusão, m²/s; re - raio equivalente, m. A solução analítica dessa equação apresenta-se na forma de uma série infinita de rápida convergência. O coeficiente efetivo de difusão foi obtido por meio de regressão não linear da equação 6, com aproximação de dez termos, utilizando o software Statistica 7.0[®], com os dados da razão do teor de água que representa a cinética de secagem de água do arroz vermelho tradicional.

A Tabela 3 apresenta as dez primeiras raízes da função de Bessel.

Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ_n	2,4048	5,5201	8,6537	11,7915	14,9309	18,0711	21,2116	24,3525	27,4935	30,6346

Tabela 3. Primeiras dez raízes da função de Bessel de primeiro tipo e de ordem zero.

Desta forma, um número finito de termos (n) pode ser utilizado para uma precisão especificada. O raio equivalente de um grão pode ser definido como o raio da esfera com mesmo volume. Para se determinar o volume médio dos grãos de arroz, considerou-se o arroz como sendo um cilindro reto. Para cálculo do seu volume, tomou-se uma amostra de cem grãos, na qual foram realizadas medidas no comprimento, largura e espessura, com a ajuda de um paquímetro digital com precisão de 0,01 mm, sendo que o diâmetro do cilindro foi considerado a média das medidas do comprimento, largura e espessura.

Considerando um volume cilíndro como mencionado, temos;

$$V = L \cdot \pi \cdot r^2 \tag{7}$$

Em que:

 \cdot L é o raio comprimento do cilíndro.

 \cdot r é o raio referente do cilíndro.

O raio equivalente r_e foi calculado segundo a equação do volume do cilindro circular reto.

$$r_e = \sqrt{\frac{V}{\pi \cdot r_1}} \tag{8}$$

4.3.2 Determinação da Energia de Ativação

A dependência do coeficiente efetivo de difusão com a temperatura irá ser verificada utilizando-se a relação Arrhenius, equação 9, para realizar o cálculo da energia de ativação.

$$D_{ef} = D_o \cdot exp\left(\frac{-E_a}{RT_a}\right) \tag{9}$$

Em que:

 E_a é a energia de ativação (kJ.mol⁻¹); R é a constante universal dos gases (kJ mol⁻¹.K⁻¹); T_a é a temperatura absoluta (K); e D_0 é o fator pré-exponencial equivalente ao coeficiente de difusão para temperaturas tendendo ao infinito (m²/s),

4.4 Determinação das Propriedades Termodinâmicas

A obtenção do valor da energia de ativação possibilitou determinar diferentes parâmetros termodinâmicos para a hidratação dos grãos de arroz, como a entalpia, entropia e a energia livre de Gibbs de ativação, de acordo com as equações 10, 11 e 12 (JIDEANI & MPOTOKWANA, 2009).

$$\Delta H = E_a - R \cdot T \tag{10}$$

$$\Delta S = R \cdot \left(\ln A_o - \ln \frac{k_B}{h_p} - \ln T \right)$$
(11)

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \tag{12}$$

Em que:

 Δ H é a entalpia de ativação, J mol⁻¹; Δ S é a entropia de ativação, J mol⁻¹; Δ G é a energia livre de Gibbs de ativação, J mol⁻¹; kB é a constante de Boltzmann, 1,38 × 10⁻²³ J K⁻¹; hp é a constante de Planck, 6,626 × 10⁻³⁴ J/ s.

4.5 Análise Estatística

Como critério de parâmetros estatísticos para análise da modelagem matemática da etapa de secagem, foram calculados através da análise de regressão não linear, pelo método Gauss-Newton 1000 interação e critério de convergência 1×10^{-6} , empregando-se o programa computacional Estatística 7.0®, o coeficiente de determinação (R²), o desvio quadrático médio (DQM), sendo calculados pelas equações 13 e 14, respectivamente:

$$R^{2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} (RX_{i,pre} - RX_{i,exp})^{2}}{\sum_{i=1}^{n} (RX_{i,exp} - RX_{i,premean})^{2}}$$
(13)

$$DQM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (RX_{i,pre} - RX_{i,exp})^2}{N}}$$
(14)

Em que:

 R^2 - coeficiente de determinação N - Número de dados observados DQM - Desvio quadrático médio RX_{exp} - Razão de teor de água experimental RX_{pred} - Razão de teor de água predito pelo modelo.

4.6 Caracterização do amido do arroz vermelho parboilizado

4.6.1 Análise de Difração de Raios – X (DRX)

A técnica de Difração de Raios -X através do espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), possibilitou realizar estudos morfologicos em materais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina.

Os difratogramas de raios x das amostras do arroz vermelho foram obtidos em um Difratômetro de raios-X – Modelo D8 Advance, marca Bruker; operado com radiação de Tubo de Cu K(alfa); com Voltagem de 40 KV e Corrente: 40 mA com Filtro de Níquel, a taxa de varredura de 1°/min na temperatura ambiente. A faixa de varredura da difração foi ajustada para ângulos de 5° a 40° (20). O equipamento utilizado foi o pertencente ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste - Cetene, laboratório de Nanotecnologia.

Os cálculos do índice ou grau de cristalinidade do arroz *in-natura* foram determinadas empregando-se o método utilizado por Hulleman e Colaboradores (1999), através da equação 15:

$$I_{cr} = \frac{H_C}{H_C + H_a}$$
(15)

Em que:

Icr - índice de cristalinidade,

Ha - altura correspondente à fase amorfa em relação à linha de base

Hc - altura correspondente ao pico cristalino.

A Figura 1, representa uma curva analisada pelo método estabelecido por Ruland (1974), o qual propõe a deconvolução dos picos de difração para determinação do grau de cristalinidade. Com o auxílio do Origin 6.0 foi calculado as áreas indicadas na curva descrita no apêndice B. Em seguida, foi aplicada a fórmula da equação 18, estabelecida por Dutta (2015).

De acordo com a equação 16, temos

% Cristalinidade =
$$\frac{\sum \hat{a}reas abaixo das curvas submetidas às deconvoluções}{\hat{a}rea total}$$
 (16)

4.6.2 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica de decomposição do arroz parboilizado, bem como os eventos térmicos foram avaliados através da técnica Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

As análises termogravimétricas por TG/DSC foram realizadas em analisador termogravimétrico simultâneo TG/DSC, modelo Netzsch STA 449F3 - Jupiter, equipamento pertencente ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste - Cetene, laboratório de Nanotecnologia. Aproximadamente 20 mg de amostra de arroz ematmosfera de N₂, fluxo de 20 mL/min e em porta amostra de Al₂O₃, com intervalo de 40 °C até 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

As cristalinidades foram determinadas por DSC das amostras do arroz hidratado por 7 horas nas temperaturas de 45°C, 55°C, 65°C e 75°C, como também das amostras do arroz vermelho parboilizado autoclavados com tempo de permanência de 14, 22 e 30 minutos de autoclave e submetidas as secagem nas temperaturas de 50, 60 e 70°C.

As cristalinidades foram calculadas a partir da equação a seguir:

Em que:
$$\%C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^o_f} \times 100$$
 (17)

% de C - cristalinidade da amostra de arroz vermelho em porcentagem; ΔH_f - entalpia de fusão por DSC ΔH°_f - entalpia de fusão para o arroz 100% cristalino.

Segundo Gérard et al. (2001) para o arroz a entalpia de fusão é igual 25 J/g.

(17)

4.6.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) do arroz vermelho parboilizado.

A técnica FTIR é utilizada na caracterização da estrutura química dos materiais, para comparação das amostras do arroz vermelho *in -natura* e as amostras submetidas ao processo de hidratação e finalmente a comparação com as amostras submetidas a etapa de autoclave. Tendo em vista que as ligações químicas possuem específicas freqüências de vibração, o método de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier é usado para investigar a composição química da amostra.

As amostras de arroz vermelho foram submetidas à análise em espectrofotômetro Bruker na região do infravermelho, modelo FT-IR VERTEX 70 no modo de transmitância, com acúmulo de 16 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, na faixa de 400- 4000 cm⁻¹. O equipamento pertencente ao Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica -ECT UFRN.

4.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens dos grãos de arroz vermelho *in-natura* e macerado com casca nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75°C foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com aumentos de 200x, realizadas em microscópio eletrônico de varredura, Modelo: Hitachi Tabletop Microscope TM-3000, Accelerating voltage: 5kV, 15kV Hitachi, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN - Brasil. Um grão de cada amostra foi colocado sobre fita adesiva de carbono. As amostras assim foram observadas em microscópio.

As imagens dos grãos de arroz vermelho sem casca submetido ao processo de parboilização com tempo de permanência em autoclave 14, 22 e 30 minutos e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C. Também foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com aumentos de 1kx, realizadas em microscópio eletrônico de varredura modelo Tescan Vega 3, operado a 10kV, com aumentos de 1000 x, pertencente à Unidade acadêmica de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Campina Grande, campus de Campina Grande, UFCG- Brasil.

De maneira semelhante, um grão de cada amostra sem casca, foi colocado sobre fita adesiva de carbono. Assim, as amostras foram observadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Modelagem da operação de secagem do processo de parboilização

Na Tabela 4, são apresentados os valores dos coeficientes de determinação (\mathbb{R}^2) e desvio quadrático médio (DQM) para o modelo analisado durante a secagem dos grãos de arroz vermelho parboilizado nas condições de 14, 22 e 30 minutos de autoclave e temperaturas de secagem de 50, 60, e 70°C do modelo de Page.

Tabela 4.Coeficientes do modelo de Page, coeficientes de determinação (R^2) e desvio quadrático médio (DQM), da secagem do arroz vermelho parboilizado para diferentes de tempo de permanência em autoclave e para as diferentes temperaturas.

	Page: y=exp(-k*t^n)									
	Autocl	ave 14 m	in	Autoclave 22 min			Autoclave 30 min			
Temperatura (°C)	Parâmetros	R ² (%)	DQM	Parâmetros	R ² (%)	DQM	Parâmetros	R ² (%)	DQM	
50	k=0,01494 n=0,920922	99,47	0,0207	k=0,014218 n=0,920418	99,44	0,02167	k=0,008147 n=0,975991	99,45	0,0102	
60	k=0,038828 n=0,751102	98,71	0,0306	k=0,023973 n=0,848407	98,44	0,0357	k=0,010772 n=0,991833	98,61	0,0292	
70	k=0,037015 n=0,841436	99,10	0,0174	k=0,029702 n=0,849777	99,39	0,0217	k=0,014576 n=0,973581	98,64	0,0250	

Os resultados apresentados nessa tabela evidenciam que, fixando-se o tempo de autoclave em 14, 22 e 30 minutos, e aumentando-se a temperatura de secagem para 50, 60 e 70°C, observa-se o aumento do valor da constante cinética estimada pelo modelo. Isso devese ao fato que a temperatura tem influência na velocidade da reação, pois ela apresentam uma relação de proporção, ou seja, quanto maior a temperatura, maior é o valor da constante cinética (k). Com exceção para o tempo de autoclave de 14 minutos e temperatura de secagem de 70°C, que o valor da constante cinética o foi reduzido, porém com mínima variação. No entanto, fixando a temperatura de secagem em 50, 60 e 70°C e variando o tempo de autoclave para 14, 22 e 30 minutos, observa-se a redução do valor da constante cinética.

Pode-se observar através do coeficiente de determinação (R²) e desvio quadrático médio (DQM), que modelo apresentou bons ajustes, com coeficiente de determinação variando de
98,61 a 99,45% e valores baixos dos desvios quadráticos médios, indicando que há uma boa correspondência por menores magnitudes.

O coeficiente, (n) do modelo de Pege, não apresentou uma tendência definida com relação ao tempo de autoclave de 14, 22 e 30 minutos e temperatura de secagem de 50, 60 e 70°C.

Nas Figuras 7 a 9 estão apresentadas as curvas de secagem em camada fina dos grãos de arroz vermelho parboilizado com casca para os tempos de autoclave de 14, 22 e 30 minutos, contendo os valores observados e estimados pelos modelos de Page. Essas curvas de secagem estão representadas em função do tempo para as temperaturas de 50, 60 e 70°C.

Figura 7.Valores experimentais e estimados da razão de teor de água em função do tempo para a secagem do arroz vermelho parboilizado com tempo de permanêcia de 14 minutos em autoclave.



Figura 8.Valores experimentais e estimados da razão de teor de água em função do tempo para a secagem do arroz vermelho parboilizado com tempo de permanêcia de 22 minutos em autoclave.



Figura 9.Valores experimentais e estimados da razão de teor de água em função do tempo para a secagem do arroz vermelho parboilizado com tempo de permanência de 30 minutos em autoclave.



Pode-se observar diante das curvas de secagem, representadas pelos seus eixos, razão do teor de água (RX) admensional, sendo o eixo y e pelo eixo x, o tempo em minutos, a partir das Figuras 8,9 e 10 que quanto maior a temperatura, mais rápida é a perda de água no arroz, independentemente do tempo de autoclave, as curvas tendem a atingir o equilíbrio para matéria seca, valor constante nas três temperaturas analisadas. Segundo Menezes et.al. (2013), o qual analisaram a cinética e ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem do bagaço do maracujá-amarelo, isto mostra que a difusão é o mecanismo físico dominante que

rege o movimento da umidade nas amostras. Já que a massa se difunde a cada unidade de tempo por agitação das moléculas por calor, provocando um fluxo de difusão.

Diante do modelo apresentado, satisfatoriamente ele representa o processo de secagem dos grãos de arroz vermelho parboilizado com tempos de autoclave de 14, 22 e 30 minutos pois satisfazem os critérios estatísticos (R^2 e DQM), de análise.

Em relação ao modelo de Midilli, seus resultados estãos expressos na Tabela 5.

Tabela 5. Coeficientes do modelo de Midilli, coeficientes de determinação (R²) e desvio quadrático médio (DQM), da secagem do arroz vermelho parboilizado para diferentes tempos

Midilli: y=exp(-k*t^n)+b*t									
	Autoclave 14 min Autoclave 22 min Autoclave 30 min								
Temperatura	Parâmetros	R ²	DQM	Parâmetros	R ² (%)	DQM	Parâmetros	R ²	DQM
(°C)		(%)						(%)	
50	a=1,0268	99,55	0,0172	a=1,0312	99,57	0,0190	a=1,0256	99,71	0,0089
	k=0,0172			k=0,0164			k=0,037322		
	n=0,8972			n=0,8986			n=0,7285		
	b=0,921x1 ⁻⁵			b=0,154x10 ⁻⁴			b=0,147x1 ⁻⁴		
60	a=1,029	99,16	0,0247	a=1,0355	99,91	0,0299	a=1,0369	99,21	0,0089
	k=0,0388			k=0,0260			k=0,0263		
	n=0,7623			n=0,8425			n=0,8206		
	$b=0,301x1^{-4}$			b=0,345x1 ⁻⁴			b=0,259x1 ⁻⁴		
70	a=1,0278	99,38	0,0200	a=1,0236	99,47	0,0203	a=1,0312	99,72	0,0226
	k=0,0373			k=0,0330			k=0,0331		
	n=0,8508			n=0,8313			n=0,8227		
	b=0,554x1 ⁻⁴			b=0,120x1 ⁻⁴			b=0,183x1 ⁻⁴		

de permanência em autoclave e para as diferentes temperaturas.

Para os valores da constante cinética (k) estimada pelo modelo de Midilli et al.,(2002), fixando-se o tempo de autoclave em 14, 22 e 30 minutos e aumentando -se a temperatura de secagem para 50, 60 e 70°C, observa-se que a magnitude da constante cinética cresce a medida que a temperatura aumenta.Embora no tempo de autoclave 30 minutos com o aumento da temperatura, os valores da constante cinética praticamente não variaram. Diante disso, percebemos a velocidade de sacagem em função de cada temperatura.

A magnitude do valor da constante cinética (k), fixando a temperatura de secagem em 50, 60 e 70°C e variando o tempo de autoclave para 14, 22 e 30 minutos.Percebe-se que não há uma tendência clara com relação a esse parâmetro cinético, mas que tende a valores constantes. E dessa forma, a velocidade de sacegem em função do tempo de autoclave para cada temperatura não aparenta ter influência.

Em relação aos parâmetros estatísticos, o coeficiente de determinação (R²) e desvio quadrático médio (DQM), o modelo apresentou bons ajustes, com coeficiente de

determinação variando de 99,16 a 99,72% e estimações desprezíveis dos desvios quadráticos médios, indicando que há uma boa correspondência dos dados.

Os coeficientes de Midilli et al. (2002), (a, n e b), também não apresentaram uma tendência definida com relação ao tempo de autoclave de 14, 22 e 30 minutos e temperatura de secagem de 50, 60 e 70°C.

Nas Figuras 10 a 12,estão apresentados as curvas de secagem em camada fina dos grãos de arroz vermelho parboilizado com casca para os tempos de autoclave de 14, 22 e 30 minutos, contendo os valores observados e estimados pelo modelo de Midilli. As curvas de secagem estão representadas em função do tempo para as temperaturas de 50, 60 e 70°C.





secagem do arroz parboilizado com permanência de 14



11.Valores e estimados da de água em função a secagem do arroz parboilizado com permanência de 22



12.Valores experimentais e razão de teor de função do tempo secagem do arroz

vermelho parboilizado com tempo de permanência de 30 minutos.

Ao analisarmos as curvas de secagem a partir das Figuras 10,11 e 12, apresentadas na forma adimensional do conteúdo de umidade (RX), em função do tempo (min),da mesma forma que o modelo de page, constatamos que quanto maior é a temperatura, mais rápida é a perda de água no arroz, independente do tempo de autroclave, e as curvas tendem atingir o equilíbrio da matéria seca. As curvas apresentadas indicam o efeito causado pelo aumento da temperatura do ar sobre a cinética de secagem, favorecendo o processo de transferência de energia na forma de calor para as amostras e, consequentemente, promovendo uma maior taxa de remoção da água dos grãos (REIS et.al, 2015).

Observa-se que após a taxa da razão do teor de água diminuir consideravalmente com o efeito da secagem, a curva posteriormente tende a um comportamento linear, que representa o período no qual a transferência de massa entre os grãos e o ar de secagem é constante ao longo do tempo. Tal comportamento deve-se principalmente ao aumento da diferença de temperatura, que é proporcional à taxa de transferência de calor (REIS et.al, 2015).

Portanto esse modelo, também adequa ao comportamento das curvas do processo de secagem dos grãos de arroz vermelho parboilizado com tempos de autoclave de 14, 22 e 30 minutos.

5.2 Coeficiente Efetivo de Difusão e Energia de Ativação da Secagem do arroz vermelho parboilizado.

5.2.1 Coeficiente Efetivo de Difusão

Para a determinação da difusividade efetiva fez-se o ajuste dos dados experimentais da secagem do arroz parboilizado em casca, nas condições de 14, 22 e 30 minutos de autoclave e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C, ao modelo matemático da difusão líquida para a forma geométrica cilíndrica, por meio de regressão não linear, pelo método de Gauss Newton, utilizando o software 7.0, através da Equação 6 com dois termos da série e considerando, para uma massa de 100 grãos de arroz vermelho parboilizado, o arroz como um cilíndrico de raio equivalente, expressos na Tabela 6, conforme a equação 8.

Tabela 6. Raio equivalente (Re em mm) para uma massa de 100 grãos de arroz vermelho

T(°C)	Re (mm) - 14 minutos de autoclave	Re (mm)- 22 minutos de autoclave	Re (mm) - 30 minutos de autoclave
50	4,31±0,43	4,27±0,48	3,99±0,58
60	4,24±0,43	4,24±0,53	4,19±0,76
70	5,02±0,89	4,18±0,41	4,19±0,41

parboilizado com casca.

Com os dados da Tabela 7, verifica-se que durante a secagem do arroz vermelho parboilizado, a difusividade efetiva apresentou valores entre $2,18 \times 10^{-8}$ a $2,95 \times 10^{-8}$ m².s¹, correspondentes a 14 minutos de autoclave, como também apresentou valores entre $1,77 \times 10^{-8}$

a $2,95 \times 10^{-8}$ m².s⁻¹, correspondentes a 22 minutos de autoclave e, finalmente, apresentou valores entre $1,55 \times 10^{-8}$ a $2,81 \times 10^{-8}$ m².s⁻¹, correspondentes a 30 minutos de autoclave.

Tabela 7.Coeficiente efetivo difusão (Def) para o arroz em casca vermelho parboilizado em função da temperatura de secagem, tempo de autoclave e seus respectivos coeficientes de determinação (R²).

Т	Def	R ² (%)	Def (m^2/s)	R ² (%)	Def (m^2/s)	R ² (%)
(°C)	(m^2/s)		22 min		30 min	
	14 min					
50	$2,18_{8} \times 10^{-1}$	98,10	1,77x10 ⁻⁸	97,47	$1,55 \times 10^{-8}$	97,80
60	2,55x10 ⁻⁸	97,88	2,10x10 ⁻⁸	97,23	2,27x10 ⁻⁸	97,20
70	$2,95 \times 10^{-8}$	98,25	2,95x10 ⁻⁸	97,58,	2,81x10 ⁻⁸	98,58

Para todos os tempos de autoclave de 14, 22 e 30 minutos observa-se que a difusividade aumenta-se com a elevação da temperatura do ar de secagem de 50, 60 e 70°C. Como já descrito por vários pesquisadores (Cavalcanti et al. 2012; Silva et al. 2014). O que pode está relacionado a barreira que as maiores temperaturas vão rompendo as estruturas da amostra, uma vez que a difusão líquida é o principal mecanismo de transporte de água e ocorre nos sólidos de estrutura fina, nos capilares, nos poros e nos pequenos orifícios ocupados pelo vapor (SANTOS et al., 2014).

Assim, baixas temperaturas provocam menores agitações moleculares dificultando a remoção de água na superfície do arroz.Influenciam no nível vibratório das moléculas de água, pois também aumentam em altas temperaturas contribuindo para uma maior difusão do fluido no material (SANTOS et al., 2014). Sousa et al. (2011) também mencionam menores resistências internas ao transporte de água nos produtos agrícolas em maiores temperaturas do ar de secagem. Segundo Goneli et al. (2009), discorrendo também sobre o aumento da temperatura, afirma que a viscosidade da água diminui e, sendo a viscosidade uma medida de resistência do fluido ao escoamento, variações dessa propriedade implicam alterações na difusão da água nos interstícios das amostras, favorecendo a movimentação da água no produto.

No entanto, o efeito do aumento do tempo de autoclave de 14, 22 e 30 minutos, fixandose a mesma temperatura de secagem observa-se que, a difusividade foi reduzida. Ou seja, o valor da difusividade foi reduzido de 2,18 x 10^{-8-6} até 1,55x 10^{-8} m².s⁻¹, para temperatura em 50°C, de 2,55x 10^{-8} até 2,27x 10^{-8} m².s⁻¹, temperatura em 60°C e,a difusividade foi reduzida de 2,95x 10^{-8} até 2,81x 10^{-8} m².s⁻¹, para temperatura em 70°C. Implicando que quanto maior o



tempo de autoclave em uma mesma temperatura, menor a velocidade com que a água sai do produto (Ferreira et al., 2012). O que pode ser possível pelo processo de vaporização da água,

Ea/R.Observando o gráfico, percebemos que para as todas as condições de tempo de autoclave sobre determinada temperatua de secagem, o coeficiente efetivo de difusão tende a aumentar com o aumento da temperatura. Sendo seu maior valor em 14 minutos de autolcave e 70°C de temperatura e, seu menor valor em 30 minutos de autoclave para 50°C de temperatura.

Figura 13.Representação de Arrhenius para o coeficiente efetivo de difusão para o arroz vermelho parboilizado com casca.

Essa variação nos valores da difusividade efetiva são justificadas por Martinazzo et al.,(2007), que afirmam que esta propriedade físico-química não é intrínseca do material, variando conforme mudam as condições de secagem e as características da amostra/material.

5.2.2 Energia de ativação

As equações 18, 19 e 20 apresentam os coeficientes da equação ajustada para o coeficiente de difusão do arroz vermelho parbolizado, calculados de acordo com a equação 9 na metodologia.

$$Def = 1,74x10^{-4}x \exp\left(\frac{-31467}{RT}\right)$$
(18)

$$Def = 1,88x10^{-4}x \exp\left(\frac{-30129}{RT}\right)$$
(19)

$$Def = 2,74x10^{-4}x \exp\left(\frac{-28903}{RT}\right)$$
(20)

A partir das equações, a energia de ativação para a difusão líquida do arroz vermelho parboilizado foi de aproximadamente 31,47; 30,13 e 28,90 kJ.mol⁻¹, para os tempos de autoclave de 14, 22 e 30 minutos, com a faixa de temperatura de 50 a 70°C, respectivamente, com coeficientes de determinação de 99,82, 93,98 e 98,45%. Termodinamicamente, a energia de ativação é definida como a facilidade com que as moléculas de água superam a barreira de energia durante a migração no interior do produto (SILVA et al., 2014).

Sendo assim, quanto menor a energia de ativação maior será a velocidade com que a água será removida dos grãos. Os valores da energia de ativação encontrado no presente estudo, de 28,90 até 31,47 kJ.mol⁻¹, estão bem próximo do valor de Taechapairoj et al. (2006) que, trabalhando com grãos de arroz parboilizado, encontraram valores da ordem de 29,100 kJ.mol⁻¹.

5.3 Propriedades Termodinámicas da Secagem do Arroz Vermelho Parboilizado

Na Tabela 8, seguem os parâmetros termodinâmicos (variação de entalpia,variação da entropia e a variação da da energia livre de Gibbs), do arroz vermelho parboilizado nas condições de 14, 22 e 30 minutos de autoclave e temperaturas de secagem de 50, 60, e 70°C.

Tabela 8. Parâmetros Termodinâmicos do arroz vermelho parboilizado.

Analisando a Tabela 8,observa-se que os valores da variação da entalpia (Δ H), são inversamente proporcionais a temperatura. De modo que a entalpia diminui com o aumenta da temperatura do ar de sacagem. Esse comportamento está relacionado com o aumento da pressão parcial de vapor de água nos grãos a medida que ocorre o aumento da temperatura do ar de secagem. Desta forma, há um aumento da velocidade de difusão da água do interior para a superfície do grão, ocorrendo perda da água do produto por dessorção (SOUSA et.al, 2016). Segundo Oliveira et.al, (2010), o menor valor de entalpia para temperaturas maiores de secagem indica que menor será a quantidade de energia necessária para remover a água ligada ao produto durante a secagem.

A entropia (Δ S) também reduziu com o aumenta da temperatura de secagem. Segundo

Autoclavagem (min)	T(°C)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol. K)	$\Delta G(J/mol)$
14	50	31467,00	-245,574	105573,7
22	60	27359,19	-245,828	109256,7
30	70	26216,33	-246,073	115906,9

Jideani et.al., 2009, a entropia tende a diminuir com o aumento de temperatura, uma vez que a diminuição da temperatura acarreta em menor excitação das moléculas de água e aumenta o grau de ordem entre o sistema água e grão.

Verifica-se ainda na Tabela 8, que a energia livre de Gibbs (Δ G) aumentou com o aumento da temperatura, sendo seus valores positivos (Δ G >0) para todas as condições avaliadas, o que caracteriza um processo não espontãneo, ou seja, ocorrem na direção oposta a que leva a um aumento na entropia total do Universo. De acordo com Corrêa et.al, (2010), o valor positivo da energia livre de Gibbs é característico de uma reação endergônica, em que requer um fornecimento de uma energia proveniente do meio em que o produto está envolvido para que ocorra a reação,assim, observa-se a absorção dessa energia pelo sistema. Portanto, este resultado está coerente, tendo em vista que o processo de secagem não é espontâneo.



5.4 Caracterização do amido do arroz vermelho parboilizado

As diferentes condições de parboilização do arroz vermelho foram analisadas utilizando-se a técnica de difração de Raio X para observar as mudanças de forma e estrutura cristalina ocorridas após o processo submetido as diferentes condições de parboilização.

Nas Figuras 14 a 16, estão apresentados os difratogramas do amido do arroz parboilizado submetidos a diferentes condições de autoclave (tempos de permanência em autoclave de 14, 22 e 30 minutos) e temperatura de secagem (50, 60 e 70°C), como também, o difratograma do arroz vermelho antes do processo de parboilização submetido a secagem a 50°C e hidratação a 55°C por 7 horas.

Figura 14.Difratogramas de raio x do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização com tempo de permanência em autoclave por 14 minutos.



15.Difratogramas de raio
vermelho submetido ao
parboilização com
permanência em
22 minutos.

Figura 16.Difratogramas de raio x do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização com tempo de permanência em autoclave por 30 minutos.



acordo com os dados da picos observados para a secagem a 50°C foram em 16,77°; 19,20°; 21,82 minutos de autoclave),

enquanto que para 22 minutos de autoclave foram em 2θ iguais a 16,41°;19,29°;21,91; já para 30 minutos de autoclave foram em 2θ iguais a 18°; 19°; 22°.

Os dados da intensidade dos picos para temperatura de secagem a 60°C foram em 20 iguais a 16,96°; 19,47°; 22,17° (para 14 minutos de autoclave), as intensidades dos picos em 20 iguais a 17,14°;19,29°;21,64° (para 22 minutos de autoclave) e as intensidades dos picos em 20 iguais a 16,6°; 17,4°;19,1°;21,6° (para 30 minutos de autoclave).

Finalmente, os dados da intensidade dos picos dos difratogramas de raios –x observados para a temperatura de secagem a 70°C foram em 20 iguais a 16,77°; 19,29°; 21,19° (para 14 minutos de autoclave); as intensidade de picos 19,84°;21,55°;22,28° foram observadas para 22 minutos de autoclave e as intensidades de picos em 17,01°;17,9°;19,1°;21,7°.

Tabela 9. Ângulos dos picos de difração 2θ para as amostras do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização.

Diante desses resultados, observa-se que para todas as condições de tempo de

Temperatura	Tempo de Autoclave 14	Tempo de Autoclave 22	Tempo de Autoclave		
(°C)	minutos	minutos	30 minutos		
50	16,77°; 19,20°; 21,82°	16,41°;19,29°;21,91°	18°; 19°; 22°		
60	16,96°; 19,47°; 22,17°	17,14°;19,29°;21,64°	16,6°; 17,4°;19,1°;21,6°		
70	16,77°; 19,29°; 21,19°	19,84°;21,55°;22,28°	17,01°;17,9°;19,1°;21,7°		
	Hidratado a 55°C por 7hrs				

15,32°;17,03°;18,02°;22,93°

permanência em autoclave, 14, 22 e 30 minutos e temperatura de secagem de 50, 60 e 70°C, a intensidade dos picos distanciam dos ângulos de difração 20 dos amidos do tipo A. Porém, esses picos foram característicos da amostra de arroz vermelho submetido a secagem a 50°C e hidratação a 55°C por 7 horas, que foram em 15,32°; 17,03°; 18,02°; 22,93°. Assim, a estrutura do amido de arroz parboilizado não representa picos de intensidade característicos do amido do tipo A, B, C ou D.

Diferentemente dos resultados obtidos no presente estudo, Sittipod et al. (2016), que conseguiu obter difratogramas característicos de estruturas amorfas, sem picos de intensidades no difratograma de raios X, o arroz submetido a hidratação a 70°C durante 4 horas, foi vaporizado em autoclave à 110°C durante 10 minutos. Nos difratogramas de Sittipod et al. (2016), também mostraram que para o arroz parboilizado comercial apresentaram nos difratogramas de raios X dois picos intensos, em 17° e 18°, isso pode ser atribuído ao teor de amilose no arroz, o qual influencia na cristalinidade durante o processo de parboilização (LAMBERTS et al. 2009).

Tabela 10.Îndice de cristalinidade para as amostras do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização.

Temperatura (°C)	Tempo de Autoclave 14 minutos	Tempo de Autoclave 22 minutos	Tempo de Autoclave 30 minutos
50	39%	32%	16%
60	34%	32%	14%
70	33%	29%	11%

Observa-se com os dados da Tabela 10 que, com o aumento da temperatura de secagem e fixando-se o tempo de autoclave, reduz -se a cristalinidade de 39, 34 e 33% (para 14 minutos de autoclave), de 32, 32 e 29% (para 22 minutos de autoclave) e de 16, 14 e 11% (para 30 minutos), respectivamente. Estes resultados evidenciam que as reduções da cristalinidade levam a morfologia do amido de arroz parboilizado a ser uma estrutura mais próxima das características de baixa cristalinidade, que é de simi cristalina, entretanto aproximando-se de uma estrutura amorfa.

De maneira semelhante, o efeito da redução da cristalinidade também é observado quando aumenta-se o tempo de autoclave e fixa-se as temperaturas de secagem. A cristalinidade reduz de 39%, 32% e 16% (para 14 minutos de autoclave), 34%, 32% e 14% (para 22 minutos de autoclave) e 33%, 29% e 11% (para 30 minutos de autoclave), para as temperaturas de secagem 50, 60 ou 70° C, respectivamente.

Os difratogramas observados pelas Figuras 9 a 11 e a cristalinidade observados pela Tabela 9, evidenciaram que o processo de parboilização nas condições avaliadas: tempo de autoclave 14, 22 e 30 minutos e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C, confirmam a gelatinização do amido do arroz parboilizado.e o amido do tipo A, hidratado a 55° por 7horas, sofreu desestruturação dos cristalitos da amilopectina. Corrobora com esses resultados, Dutta et al. (2015), observaram que para as três variedades de arroz submetido ao processo de parbolização as cristalinidades foram reduzidas, para os valores de 25,1%, 23,5% e 22,4%.

5.4.2 Estabilidade Térmica do arroz vermelho parboilizado

De acordo com as Figuras 17 a 19, observa-se as análises simultâneas de TG- DTG-DSC para o arroz vermelho submetido ao processo de parboilização. As seguintes condições analisadas foram : 14 minutos de autoclave e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C (Figura 8); 22 minutos de autoclave e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C (Figuras 9) e 30 minutos de autoclave e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70 °C (Figura 10), respectivamente.

Nas Figuras 12 a-b, 13 a-b e 14 a-b são observadas as análises de TG-DTG do arroz parboilizado com tempo de permanência em autoclave 14, 22 e 30 minutos e temperatura de secagem a 50°C, 60°C e 70°C, respectivamente.

Observa-se entre essas figuras que as curvas de TG e DTG são muito similares entre si e termicamente estáveis nas seguintes faixas de temperatura: $T < 241^{\circ}C$ e T > 328°C; T < 227°C e T > 330°C;T < 245°C e T > 332°C (14 minutos de autoclave e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70 °C, respectivamente); T < 241°C e T > 334°C; T < 234°C e T > 331°C; T< 234°C e T > 339°C (22 minutos de autoclave e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70 °C, respectivamente); T < 242°C e T > 334°C; T < 229°C e T > 340°C ;T< 289°C e T > 332°C para o arroz parboilizado com 30 minutos de autoclave e temperatura de secagem a 50, 60 e 70°C, respectivamente. Essas informações mencionadas foram extraídas das figuras referentes ao Apêndice A, pois elas apresentam melhor visualização da cararacterização das curvas da DTG.

Figura 17.Análise da TG-DTG-DSC para o arroz vermelho parboilizado com 14 minutos de permanência em autoclave e secagem nas temperaturas de 50, 60 e 70°C: (a) TG (b) DTG (c) DSC.





Figura 18.Análise da TG-DTG-DSC para o arroz vermelho parboilizado com 22 minutos de permanência em autoclave e secagem nas temperaturas de 50, 60 e 70°C: (a) TG (b) DTG (c) (DSC).





Figura 19.Análise da TG-DTG-DSC para o arroz vermelho parboilizado com 30 minutos de permanência em autoclave e secagem nas temperaturas de 50, 60 e 70°C: (a) TG (b) DTG (c) DSC.





Na Tabela 11, estão expressos os resultados onde há ocorrência dos três eventos térmicos nas amostras.

Tabela 11.Comparação da degradação térmica das amostras do arroz vermelho parboilizado extraídas da curva da perda de massa na análise termogravimétrica (TG), calculadas pelo TA - analyser 2000.

1° Evento Tér	mico	2° Evento Térmico		3° Evento Térmico	
Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
82,8-248,1	9,7	248,1-324,4	45,7	324,4-540,2	16,9
76,5-242,1	11,5	242,9-346,2	52,1	346,2-541,3	12,5
83,4-252,1	9,6	252,1-327,3	46,8	327,3-512,7	14,7
63,3-242,9	9,7	242,9-350,8	49,7	350,8-546,5	12,9
54,1-253,8	12,9	253,8-331,3	45,5	331,9-526,9	16,5
71,3-230,3	9,7	230,3-341,0	53,2	341,0-533,9	12,72
61,9-254,2	11,2	254,2-336,7	52,0	336,7-549,4	13,1
61,5-252,1	10,1	252,1-346,8	46,4	346,8-534,4	13,5
68,2-246,2	8,91	246,2-344,1	45,0	344,1-567,6	10,2
	1° Evento Tér Faixa de Temperatura (°C) 82,8-248,1 76,5-242,1 83,4-252,1 63,3-242,9 54,1-253,8 71,3-230,3 61,9-254,2 61,5-252,1 68,2-246,2	1° Evento Térmico Faixa de Temperatura (°C) Perda de Massa (%) 82,8-248,1 9,7 76,5-242,1 11,5 83,4-252,1 9,6 63,3-242,9 9,7 54,1-253,8 12,9 71,3-230,3 9,7 61,9-254,2 11,2 61,5-252,1 10,1 68,2-246,2 8,91	1° Evento Térmico 2° Evento Té Faixa de Temperatura (°C) Perda Massa (°C) Faixa de Temperatura (°C) 82,8-248,1 9,7 248,1-324,4 76,5-242,1 11,5 242,9-346,2 83,4-252,1 9,6 252,1-327,3 63,3-242,9 9,7 242,9-350,8 54,1-253,8 12,9 253,8-331,3 71,3-230,3 9,7 230,3-341,0 61,9-254,2 11,2 254,2-336,7 61,5-252,1 10,1 252,1-346,8 68,2-246,2 8,91 246,2-344,1	1° Evento Térmico2° Evento TérmicoFaixa de Temperatura (°C)Perda de Massa (%)Faixa de Temperatura (°C)Perda de Massa (%) $82,8-248,1$ 9,7248,1-324,445,776,5-242,111,5242,9-346,252,1 $83,4-252,1$ 9,6252,1-327,346,8 $63,3-242,9$ 9,7242,9-350,849,7 $54,1-253,8$ 12,9253,8-331,345,5 $71,3-230,3$ 9,7230,3-341,053,2 $61,9-254,2$ 11,2254,2-336,752,0 $61,5-252,1$ 10,1252,1-346,846,4 $68,2-246,2$ 8,91246,2-344,145,0	1° Evento Térmico2° Evento Térmico3° Evento TéFaixa de Temperatura (°C)Perda de (%)Faixa de Temperatura (°C)Perda de Massa (°C)Faixa de Temperatura (°C) $82,8-248,1$ 9,7248,1-324,445,7324,4-540,276,5-242,111,5242,9-346,252,1346,2-541,383,4-252,19,6252,1-327,346,8327,3-512,7 $63,3-242,9$ 9,7242,9-350,849,7350,8-546,5 $54,1-253,8$ 12,9253,8-331,345,5331,9-526,9 $71,3-230,3$ 9,7230,3-341,053,2341,0-533,9 $61,9-254,2$ 11,2254,2-336,752,0336,7-549,4 $61,5-252,1$ 10,1252,1-346,846,4346,8-534,4 $68,2-246,2$ 8,91246,2-344,145,0344,1-567,6

Observa-se com a Tabela 11 que, no primeiro evento térmico, correspondentente a parboilização do arroz vermelho a 14 minutos de autoclave, a perda de massa de 9,7% ocorre de 82,8 até 248,1°C; a de 11,5% ocorre de 76,5 até 242,1°C e 9,6%, ocorre a 83,4 até 252,1°C, para as temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C, respectivamente. Em relação a 22 minutos de autoclave, o primeiro estágio de decomposição ocorre a 63,3°C até 242,9°C com perda de massa de 9,7%, de 54,1°C até 253,8°C com perda de 12,9% de massa e 9,7% de perda de massa de 71,3°C até 230°C, para as temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C. Para o arroz vermelho submetido a autoclave por 30 minutos, o primeiro evento térmico ocorre entre 61,9 - 254,2°C com perda de massa de 11,2%, de 61,5°C até 252,1°C com perda de 10,1% e de 68,2°C até 246,2°C com perda de 8,91% correspondentes ao arroz vermelho submetido as temperaturas de secagem de 50, 60 e70°C, respectivamente. Essas perdas de massas são correspondentes a liberação da água livre presente nos grãos de arroz vermelho parboilizado. Assim como observou Machado e seus colaboradores (2014), ao concluirem que também nesse evento, houve a perda de água ao analisarem filmes biodegradáveis de amido.

Esse evento também que é caracterizado pelo comportamento endotérmico da amostra, pois consta-se no gráfico, observando a inclinação da curva presente nas figuras da DSC, que nesse momento ocorre uma absorção de calor, e assim, consequentemente, gera uma desidratação no amido.

Portanto, com análise DSC (Figuras 12-c até 14-c), evidencia-se um pico endotérmico relacionado a desidratação do amido das amostras do arroz vermelho parboilizado, que segundo a Tabela 10, ocorre nas temperaturas de 82,8°C até 252,1°C, 63,3°C até 230,3°C e 61,9°C até 246,2°C para as amostras do arroz parboilizado vermelho com 14, 22 e 30 minutos de autoclave e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C, respectivamente.

O segundo estágio de decomposição térmica é o correspondente a máxima decomposição do amido de arroz vermelho parboiliiizado. A perda de massa e a faixa de temperatura correspondente a degradação máxima do amido correspondem a 45,7%, de 248 até 324,4°C, 52,1% de 242,9 até 346,2°C e 46,8% de 252,1 até 327,3°C (para a condição de 14 minutos de autoclave e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C), de 49,7%, a partir 242, 9 até 350,8°C, 45,46% de 253,8 até 331,3°C e 53,2% de 230, 2 até 341,0°C são as perdas de massa e a faixa de temperatura correspondentes ao arroz vermelho parboilizado com 22 minutos de autoclave e temperaturas de secagem a 50, 60 e 70°C. Para a condição de autoclave de 30 minutos, o segundo evento térmico ocorre, entre 254,2°C até 336,7°C com

perda de massa de 52,0%; já entre 252,1°C até 346,8°C com perda de massa de 46,4%; e entre 246,2°C até 344,1°C ocorre a perda de massa de 45,0%, respectivamente para as temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C.

De acordo com as curvas de DTG das Figuras (12-b até 14-b),observa-se que o pico de máxima degradação do amido para as amostras de arroz vermelho parboilizado é em torno de 300°C. Nessa faixa de temperatura, o amido do arroz vermelho sofre mudanças irreversíveis em sua estrutura amilácea, assim, evidencia a eliminação do grupo polihidroxil do amido acompanhada pela despolimerização e decomposição do amido. Nesse estágio, a análise simultânea da curva de DSC (Figura 12-c até 14-c), mostra por sua inclinação um comportamento exotérmico na faixa de temperatura de 320 até 322°C, a qual está relacionando uma liberação da energia ou do calor envolvido na reação, proporcionando assim toda essa característida no amido.

Corroborando com esses resultados, Lima et al. (2012), evidenciou a partir da curva de DTG que a farinha de amido de milho apresentou a máxima degradação do polissacarídeo em aproximadamente 308 °C e para a fécula de batata em aproximadamente a 302 °C. Assim, o processo de parboilização do arroz vermelho e os valores de temperatura de pico para a degradação do amido estão próximo aos valores exigidos para atingir o evento de degradação do polissacarídeo e ocorrência da despolimerização do amido. No entanto, Machado et al. (2014) avaliaram a decomposição do amido de mandioca, plastificada com glicerol e com baixos teores de nanocelulose proveniente da fibra de coco verde, a faixa de temperatura de decomposição é bem superior aos valores encontrados no presente trabalho de 330°C até 380°C.

Com relação ao terceiro estágio de decomposição térmica, a massa continua a ser reduzida com percentuais de 16,9% para a faixa de temperatura 324,4°C até 540,2°C, 12,5% para a faixa de temperatura de 346,2°C até 541,3°C e 14,7% para a faixa de temperatura 327,3°C até 512,7°C, para o arroz vermelho parboilizado com 14 minutos de autoclave e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C. Já para o arroz vermelho parboilizado com 22 minutos de autoclave a perda de massa ocorre com a elevação da temperatura acima de 331°C e a perda de massa segue os valores correspondentes a 12,9%, 16,5% e 12,72%, para as temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C, respectivamente.E, para o arroz vermelho parboilizado com 30 minutos de autoclave ocorre com perda de massa de 13, 1%, 13,5% e 10,2% entre 336,7°C até 549,4°C, 346,8 até 534,4°C e 344,1 até 567,6°C, para as temperaturas de secagem de 50, 60 e 70 °C, respectivamente.

Nesse intervalos, de acordo com as curvas de DSC das Figuras 12-c até 14-c, apresentam-se picos exotérmicos em temperatura acima de 500°C, correspondente a degradação mais complexa de resíduos carbonáceos (carvão e alcatrão) (AGGARWAL, DOLLIMORE, 1999).

Corroborando com esses resultados, Sharlita et al. (2017), observaram que para o amido da *Dioscorea pyrifolia* indicou que o processo de decomposição da amilopectina e amilose ocorreu entre 250°C até 350°C. A temperatura de pico da máxima decomposição ocorreu em aproximadamente 320°C. Acima de 400°C os resultados mostraram que houveram a eliminação dos resíduos carbonáceos.

De maneira semelhante os resultados de Beninca et al. (2013) para o amido de mandioca *in -natura* a decomposição do amido foi observada em três estágios com perda de massa de 13,6%, 59,56% e 25,53%, respectivamente. O primeiro estágio em aproximadamente a 93,67°C ocorreu a desidratação da matéria orgânica do amido de mandioca, evidenciando um evento endotérmico. O segundo estágio foi o correspondente a decomposição máxima do amido de mandioca, evidenciado pelo pico enxotérmico, a temperatura de pico para esse evento térmico foi em aproximadamente em 304°C, dentro da faixa de temperatura de aproximadamente entre 278°C até 353°C. Para o amido de mandioca *in-natura* avaliado por Beninca et al. (2013), o terceiro estágio de decomposição, com dois eventos exotérmicos,ocorreram aproximadamente em 378,67°C e 522,67°C, respectivamente.

5.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) do arroz vermelho parboilizado.

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada na identificação, determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura do arroz vermelho parboilizado submetido a 14, 22 e 30 minutos de autoclave e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C.

A Figura 20, observa-se as características do espectro na região do infravermelho para as principais bandas referentes ao arroz vermelho parboilizado, visualizando as diferenças entre os espectros do arroz vermelho parboilizado e hidratado a 55°C por 7 horas.

Figura 20.Espectros de absorção na região do infravermelho do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização a 14 minutos e ao processo de hidratação.



Nessas condições, são demonstradas na Tabela 12, as principais bandas nos seus respectivos números de onda.

Tabela 12.Principais atribuições para as bandas de absorção na região de infravermelho para o arroz vermelho submetido a 14 minutos de autoclave e secagem nas temperaturas de 50,60 e 70°C.

Bandas	Número de ondas (cm ⁻¹)	Atribuição
1	3284	Deformação axial O-H
2	2918	Deformação axial assimétrica C-H
3	2850	Deformação axial simétrica C-H
4	1742	Deformação axial da carbonila C=O
5	1638	Deformação angular de O-H (H ₂ O)
6	1085	Deformação axial do sistema O-C-O
7	988	Deformação axial de C-O em álcoois

As bandas sm 3284 cm⁻¹ e 1638 cm⁻¹,são específicas para a deformação axial do grupo-OH. As deformações axiais dos grupos C-H assimétrico e simétrico: 2918 e 2850 cm⁻¹, respectivamente. No comprimento 1742 cm⁻¹, se encontra a banda de deformação do grupo carbonila. E em 988-1085 cm⁻¹, são números correspondentes às deformações axiais de C-O em álcoois e a do grupo O-C-O, respectivamente.

As principais diferenças nas bandas verificadas entre as amostras do arroz submetido a hidratação e as amostras do arroz parboilizado com 14 minutos de autoclave com temperaturas de secagem 50, 60 e 70°C estão no deslocamento e intensidade da banda OH,

sendo que para o arroz parbolizado, foi observada em 3284 cm⁻¹ e para o arroz vermelho hidratado 3300 cm⁻¹, indicando modificações no padrão dessas ligações intermoleculares (ligações de hidrogênio) para a amostra do arroz submetido ao processo.

Observa-se outra diferença entre as amostras no deslocamento e na intensidade da banda em 1638 cm⁻¹ do arroz parboilizado com 14 minutos de autoclave e para a banda em 1641 cm⁻¹ do arroz hidratado a 55°C durante 7 horas, relacionado a deformação do grupo O-H da H₂O, sendo que para o arroz parboilizado com 14 minutos de autoclave nas temperaturas de secagem de 50 até 70°C esta deformação do grupo OH apresentou-se menos intensa em relação a amostra do arroz vermelho hidratado à 55°C durante 7 horas.

Foi observada ainda para a amostra do arroz vermelho hidratado a 55°C durante 7 horas, uma melhor resolução do sinal devido à deformação axial C-H (2918 e 2850 cm⁻¹). Não existem diferenças da banda da deformação axial C-H (2918 e 2850 cm⁻¹) para o arroz vermelho parboilizado a 14 minutos de autoclave nas temperaturas de secagem e 50 até 70°C. Observa-se que a parboilização apenas reduziu a intensidade da banda da ligação C-H em relação as amostras do arroz vermelho hidratado.

A banda em aproximadamente 1742 cm⁻¹, ilustrada na Figura 15, que é a banda correspondente a deformação axial da ligação C=O da carbonila, em relação as amostras do arroz vermelho hidratado e para as amostras do arroz parboilizado por 14 minutos de autoclave, observa-se que o pico menor intensidade foi para o arroz vermelho parboilizado a 14 minutos de autoclave nas temperaturas de 50, 60 e 70°C.

Foi observado também, o deslocamento da banda na região 998-1148 cm⁻¹,arroz vermelho hidratado e 988-1085, para o arroz vermelho parboilizado com 14 minutos de autoclave nas temperaturas de 50 até 70°C, com ambas atribuições as vibrações de C-O em alcoóis e a vibração de deformação axial do sistema O-C-O,respectivamente. Também observa-se que o processo de parboilização com 14 minutos de autoclave reduz consideravelmente a intensidade da banda das ligações éter e álcoois.

Entre as amostras do arroz vermelho hidratado e o arroz vermelho parboilizado com 14 minutos de autoclave, foi observado que o processo de parboilização eliminou a banda característica da ligação C-OH da H_2O em 1450 cm⁻¹. Como também, observa-se a redução da intensidade dos espectros da FTIR do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização com 14 minutos de autoclave nas temperaturas de 50, 60, e 70°C em relação aos espectros da FTIR do arroz vermelho hidratado à 55 °C durante 7 horas.

Diferentemente do exposto acima, Kim et al. 2017, avaliaram a modificação do amido de milho pelo processo hidroxipropilação, os espectros de FTIR revelaram que o aumento do percentual do óxido de propileno para 6% e o aumento de 20% de glicerol(plastificante) ao amido de milho, proporcionaram um aumento da intensidade das bandas dos espectros de FTIR nos comprimentos de ondas de 400cm⁻¹ até 4.000 cm⁻¹. Os espectros de FTIR confirmaram a presença das principais bandas observadas para o amido de milho modificado atribuídas à presença de grupos hidroxilas em 3332 cm⁻¹, deformação axial da ligação em 2919 cm⁻¹ até 2850cm⁻¹, as deformações axiais da ligação éter entre 1151 cm⁻¹ até 991 cm⁻¹.

Outra principal diferença em relação ao presente trabalho está na presença do grupo carbonila, os espectros de FTIR do amido de milho modificado por hidroxipropilação avaliados por Kim et al. (2017), não confirmaram a presença da carbonila C=O em 1742cm⁻¹. Uma vez que o amido hidroxipropilado, de acordo com Kim (2017), a medida que a reação do amido de milho ocorre com óxido de propileno é produzido o grupo hidroxipropil. Dessa forma, esse processo de hidroxipropilação difere em relação ao amido de arroz vermelho submetido ao processo de parboilizado com 14 minutos de autoclave e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C.

Figura 21.Espectros de absorção na região do infravermelho do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização a 22 minutos e ao processo de hidratação.



Na Figura 21, estão expostos os espectros de infravermelho do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização com tempo de permanência em autoclave por 22 minutos e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C. São as mudanças ocorridas na estrutura química das moléculas do arroz vermelho após o processo de parboilização durante 22

minutos, bem como as amostras do arroz vermelho hidratados a 55°C durante 7 horas por espectroscopia de infravermelho.

A principal mudança está no fato de que para todas as bandas destacadas na Figura 16, apresentam-se bandas características de menor intensidades em relação as bandas das amostras do arroz vermelho hidratados a 55°C durante 7 horas. Já modificação do amido do arroz por hidroproxilação, promove o aumento da intensidade no espectro das principais bandas avaliadas.Como encontrados por Woggum et al,. (2014), bem como do amido de milho modificado por hidroxipropilação avaliados por Kim et al,. (2017).

São demonstradas na Tabela 13, as principais bandas nos seus respectivos números de onda.

Tabela 13.Principais atribuições para as bandas de absorção na região de infravermelho para o arroz vermelho submetido a 22 minutos de autoclave e secagem nas temperaturas de secagem de 50,60 e 70°C.

Bandas	Número de ondas (cm ⁻¹)	Atribuição
1	3247	Deformação axial O-H
2	2920	Deformação axial assimétrica C-H
3	2857	Deformação axial simétrica C-H
4	1735	Deformação axial da carbonila C=O
5	1633	Deformação angular de O-H (H ₂ O)
6	1442	Deformação axial de C-OH e CH ₂
7	1001	Deformação axial de C-O em álcoois

De acordo com a Tabela 13,os espectros correspondentes a amostra do arroz vermelho parboilizado durante 22 minutos de autoclave nas temperaturas de 50 até 70°C, ilustram vibrações das bandas nas regiões de 2857-2920 cm⁻¹ (correspondente ao estiramento C-H), em 3247 cm⁻¹ e 1633 cm⁻¹, correspondem ao estiramento da hidroxila e da deformação angular da água, respectivamente. A banda em 1001 cm⁻¹ é atribuída a deformação C-O em álcool.

Comparando com modificação do amido pelo processo de hidroxipropilação, notamos que revelam-se tendências diferentes em relação a modificação do amido pelo processo de parboilização com 22 minutos de autoclave e secagem nas temperaturas de 50,60 e 70°C.

Woggum et al. (2015) revelaram que conforme aumenta a concentração de 6 a 12% de óxido de propileno no amido de arroz submetido a hidroxipropilação, aumenta a intensidade do pico na região de absorção dos grupos hidrofílicos (OH) em $3.265,30 \text{ cm}^{-1}$ e $1.637,13 \text{ cm}^{-1}$, resultante da vibração dos grupos hidrofílicos, hidroxilas (O-H).

O espectro do amido de arroz modificado por hidroxipropilação mostra picos intensos em números de onda em torno de 1450 cm⁻¹, 1077cm⁻¹ e 990-1015 cm⁻¹, atribuídos as vibrações dos estiramentos CH₂, C-O e C-C com alguma contribuição do estiramento C-OH, respectivamente. Também, foram registrados picos em 1.637,13 cm⁻¹, relativos a água fortemente ligada, em 2.918,15 cm⁻¹, derivados da vibração do estiramento C-H da molécula de anidroglicose. O grupo C-O-C (éter) absorve em 1150 cm⁻¹.

Os picos em 1742 cm⁻¹, é a banda característica de poliésteres devido a presença da deformação axial da carbonila C=O. Shah et al. (2017) e Colussi et al. (2015) confirmam as principais bandas para o amido de aveia e amido de arroz, sendo destacada por eles o conjunto de bandas relacionadas a deformação do grupo acetil na molécula do amido de aveia e amido de arroz, as quais vibram em 1737 cm⁻¹ e 1741,7 cm⁻¹, respectivamente.

A Figura 22, apresenta as características dos espectros da FTIR para as amostras do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização com tempo de permanência em autoclave de 30 minutos e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C em relação ao espectro da FTIR do arroz vermelho hidratado a 55°C durante 7 horas.

Figura 22.Espectros de absorção na região do infravermelho do arroz vermelho submetido ao processo de parboilização a 30 minutos e ao processo de hidratação.



Observa-se com a figura e juntamento com os dados da Tabela 13, que há redução da intensidade nas bandas dos estiramentos C-H, C-O e C-OH e nas bandas correspondentes as

deformações C=O, C-OH e CH₂, bem como as vibrações dos grupos C-O-C e C-O em álcoois. Além disso, o processo de parboilização com 30 minutos de autoclave e secagem a 70°C eliminou a presença das bandas correspondentes as deformação axial assimétrica C-H, deformação axial da carbonila C=O e deformação angular de O-H (H₂O). E também,com relação a presença das bandas correspondentes as deformação axial assimétrica C-H, o processo de parboilização com 30 minutos de autoclave e secagem a 60°C, também as eliminou.

São demonstradas na Tabela 14, as principais bandas nos seus respectivos números de onda.

Tabela 14. Principais atribuições para as bandas de absorção na região de infravermelho para o arroz vermelho submetido a 30 minutos de autoclave e secagem nas temperaturas de secagem de 50,60 e 70°C.

Bandas	Número de ondas (cm ⁻¹)	Atribuição
1	3255	Deformação axial O-H
2*	2931	Deformação axial assimétrica C-H
3	2861	Deformação axial simétrica C-H
4**	1744	Deformação axial da carbonila C=O
5*	1637	Deformação angular de O-H (H ₂ O)
6	1450	Deformação axial de C-OH e CH ₂
7	991	Deformação axial de C-O em álcoois

*exceto para a temperatura de 70°C

**exceto para a temperatura de 60 e 70°C

Os espectros do arroz vermelho parbolizado com 30 minutos de autoclave e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C apresentados pela Figura 22, de acordo com a Tabela 14,apresentaram uma banda larga em torno de 3255 cm⁻¹, para a região de base larga e pico arredondado, com característica de estiramento dos grupos hidroxil (-OH), formadores de pontes de hidrogênio evidenciados em várias fontes de amidos, tais como: amido extraído da *marantha reuiziana korn* (Hoyos-Leyva et al.,2017), amido de mandioca (López-Córdola et al. 2017), amido de aveia (Shah et al. 2017), amido de arroz (Woggum et al 2015).

Foram observados também, nos espectros do arroz vermelho com 30 minutos de autoclave e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70 °C, um pico em 2931 cm⁻¹ e 2861 cm⁻¹, indicando alongamento das ligações CH (assimétrico e simétrico, respectivamente). Os picos em comprimento de onda em 1744 cm⁻¹ e 991 cm⁻¹ são os picos característicos das deformações axiais da carbonila e de C-O em álcoois, respectivamente.

De acordo com as Figuras 20, 21 e 22, as bandas dos estiramentos C-H, C-O e C-OH e as bandas correspondentes as deformações C=O, C-OH e CH₂, bem como as vibrações dos grupos C-O-C e C-O em álcoois foram observadas paras as amostras de arroz vermelho submetido a hidratação a 55°C por 7 horas, bem como para as amostras do arroz vermelho parboilizado com tempo de autoclave de 14, 22 e 30 minutos e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C, envidenciaram, através do espectros da FTIR, que o aumento do tempo de autoclave de 14, 22 e 30 minutos promove a redução da intensidade de todos os grupos funcionais em todas as bandas observadas da faixa em análise, de 400 a 4. 000cm⁻¹, como também, o aumento da temperatura de secagem, também promove a redução desses grupos, a qual são observados nos picos dos espectros.

Corroborando com esse comportamento do processo de parboilização, embora a acetilação do amido seja um processo de modificação baseado na esterificação dos polímeros de amido com grupos acetila para formar acetatos de amidos, os resultados revelam de maneira análoga ao processo de parboilização que, o comportamento da substituição dos grupos hidroxilas por grupos acetila promoveu a redução nas interações entre as cadeias exteriores da amilopectina e entre as cadeias de amilose, conferindo novas características ao biopolímero, Shah et al. (2017) e Colussi et al (2015).

Sendo assim os espectros da FTIR confirmaram a acetilação do amido de arroz vermelho parboilizado,uma vez que, conforme a Tabela 14,os resultados revelaram o aparecimento de um pico na região de absorção de 1744 cm⁻¹, referente ao grupo da carbonila (C=O) pela subistituição dos grupos acetila esterificados. Pode-se observar ainda que, conforme aumentou o grau de substituição dos acetatos, a intensidade do pico na região de 1744 cm⁻¹ também aumentou, assim ocorreu a redução da intensidade do pico na região de absorção dos grupos hidrofílicos (OH) em 3255 cm⁻¹ e 1637 cm⁻¹. Esses resultados também encontrados de forma semelhante por Bartz et al. (2012), ao avaliarem as propriedades de pasta de amidos de arroz nativo e acetilados.

5.4.4 Análise Morfológica por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do arroz parboilizado.

Na Figura 23,apresentam-se as micrografias do arroz vermelho parboilizado submetido a autoclave (14, 22 e 30 minutos e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C). Observa-se que há diferenças entre essas amostras.

Nota-se que a vaporização do arroz vermelho com tempo de permanência em autoclave de 14, 22 e 30 minutos proporciona a ruptura dos complexos de amido, as moléculas consequentemente, adotam orientação aleatória, permitindo que fissuras e espaços intermoleculares no grão sejam preenchidos, possibilitando uma estrutura sólida e de alto grau de compactação (SITTIPOD et al. (2016), BALBINOTI et al. (2018),).

Porntanto, diante dessas micrografias, analisa-se que as amostras do arroz vermelho parboilizado submetido a vaporização em autoclave durante 14, 22 e 30 minutos e submetido a secagem nas temperaturas de 50, 60 e 70°C, atingiram a gelatinização do amido e, percebese também, uma tendencia observando as fissuras expostas na figura,pois há um alto grau de compactação a medida que aumenta-se o tempo de autoclave e eleva-se a temperatura de secagem.

Figura 23.Micrografias da estrutura morfológica do arroz vermelho ao longo do processo de parboilização com tempo de permanência em autoclave por 14, 22 e 30 minutos e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C ampliação de 1kx.

Autoclave por 14 minutos

50°C

60°C

70°C



Autoclave por 22 minutos



Autoclave por 30 minutos



60°C

70°C



6. CONCLUSÃO

Mediante avaliação dos parâmetros estatísticos DQM e R², comprova-se que, dos modelos avaliados (Page e Midilli), delinearam satisfatoriamente o comportamento do processo de secagem nas condições avaliadas. E também, com esses parâmetros, concluimos que o melhor para descrever esse comportamento é o Midilli.

Em relação a difusividade efitiva nos grãos, analisando apenas a temperatura, percebemos que ela aumenta com a elevação da temperatura do ar de secagem. E que isso é possível por maiores agitações nas moléculas no interior do grão. E analisando o tempo de autoclave, implica-se que quanto maior o tempo de autoclave em uma mesma temperatura, menor a velocidade com que a água sai do produto, o que pode ser possível pela vaporização da água em maiores tempo.

Com o fluxo difusivo, percebemos que quanto menor a energia de ativação maior será a velocidade com que a água será removida dos grãos,ocorrendo a facilidade com que as moléculas de água superam a barreira de energia durante a migração no interior do produto.

Para as propriedades termodinâmicas (entalpia, entropia e energia Livre de Gibbs). A entalpia, como depende da energia de ativação, mostrou uma tendencia de diminuir com o aumento da temperatura, sendo uma energia necessária para remover a água ligada ao produto durante a secagem. A entropia, também reduziu com o aumenta da temperatura de secagem, uma vez que a diminuição da temperatura acarreta em menor excitação das moléculas de água e aumenta o grau de ordem entre o sistema água e grão. E, de acordo com os valores da energia livre de Gibbs, ela aumentou com o aumento da temperatura e sendo seus valores positivos, caracteriza-se um processo não espontâneo.

A caracterização do arroz vermelho parboilizado com tempo de permanência em autoclave de 14, 22 e 30 minutos e temperaturas de secagem de 50, 60 e 70°C apresentaram as seguintes observações quanto às análises de DRX, TG/DSC e FT-IR. Bem como a modelagem matemática do arroz vermelho parboilizado pode-se concluir que:

 A técnica de caracterização por difração de raios-X permitiu observar que o arroz vermelho parboilizado evidenciou a alteração dos difratogramas de raio X, confirmando a redução da cristalinidade do arroz vermelho parboilizado, tornando a estrutura amilácea do arroz vermelho bem distinta da estrutura do amido do tipo A, característico do arroz vermelho *in-natura*, uma vez que as posições do picos e as suas intensidades confirma a alteração dos difratogramas de raio X do amido do tipo A.

- A análise termogravimétrica permitiu a determinação da temperatura inicial média de degradação e a obtenção da DTG forneceu os valores nos quais ocorrem o fenômeno de desidratação e os eventos de degradação dos polissacarídeos presente nas diferentes amostras de arroz vermelho parboilizado. A análise de DSC confirma os eventos térmicos para a decomposição do amido.
- A análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho confirmou a modificação na estrutura química do amido do arroz parboilizado, uma vez que as bandas características para o amido correspondente aos estiramentos C-H, C-O e C-OH e as bandas correspondentes às deformações C=O,C-OH e CH₂, bem como às vibrações dos grupos C-O-C e C-O em álcoois, foram reduzidas as suas intensidades em relação às bandas características do arroz vermelho *in natura*.
- A análise morfológica por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentou que para todas as condições de tempo de autoclave 14, 22 e 30 minutos e temperaturas de secagem 50, 60 e 70°C de arroz vermelho sem casca confirmam a gelatinização do amido.

Concluímos que qualquer tempo de autoclave analisado modifica a estrutua amilácea do arroz, assim como qualquer temperatura de secagem estudada completa o processo de parboilização. Com isso, indicamos que para a otimização do processo, o uso do menor tempo de autoclave e a menor temperatura de secagem, para o menor gasto de energia.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbaszadeh, A., Motevali, A., Ghobadian, B., Khoshtaghaza, M.H., Minaei, S. 2012. Effect of air velocity and temperature on energy and effective moisture diffusivity for russian olive (Elaeagnusan gastifolial L.) in thin-layer drying. Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering 31: 75-79.

AGGARWAL, P.; DOLLIMIRE, D. A method of comparison between corn starch and its products using thermal analysis. Instrumentation Science & Technology, V. 27, p.191-197, 1999.

ALVES, G. E. et al. Cinética de secagem de café natural para diferentes temperaturas e baixa umidade relativa. Coffee Science, Lavras, v. 8, n. 2, p. 238-247, 2013.

ANGEL, J. D. M.; VÁSQUEZ, T. G. P.; JUNKES, J. A.; HOTZA, D. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. Quimíca Nova, v. 32, n. 5, p. 1110-1114, 2009.

AYAMDOO, A.J.; DEMUYAKOR, B.; SAALIA, F.K.; FRANCIS, A. Effects of Varying Parloiling Conditions on the Cooking and Eating/Sensory Characteristics of Jasmine 85 and Nerica 14 Rice Varieties. American of Food Technology. V9, n1, p 1-14, 2014.

BALBINOTI, C.V.; JORGE, L.M.M.; JORGE, R.M.M. Modeling the hydration step of the rice (Oryza sativa) parboiling Process. **Journal of Food Engineering**. V.216; p.81-89, 2018.

BARTZ, J.; MADRUGA, K.M.; KLEIN, B.; PINTO, V.Z.; DIAS, A.R.G.. Propriedades de pasta de amidos de arroz nativo e acetilados. Brazilian Journal. Food Technology, p. 78-83, 2012.

BASSINELLO, P. Z.; GARCIA, J. S.; SOARES, L. A.; KOAKUZU, S. N.; NETO, F. P. N.; FERREIRA, R. A.; MENDONÇA, J. A.; SANTIAGO, C. M.; RANGEL, P. H. N. Arroz Preto: Nova Opção Culinária para o Brasil. Santo Antônio de Goiás: ISSN 1678-961X, Ago. 2008.

BELLO-PÉREZ, L. A.; MONTEALVO, M. G. M.; ACEVEDO, E. G. Almidón: definición, estructura y propriedades. In: LAJOLO, F. M. e MENEZES, E. W., **Carbohidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos**. Editora da USP, São Paulo, p.646, 2006.

Benedetti, P. C. D. Caqui em pó: Influência de aditivos e do método de secagem. São José do Rio Preto, Universidade Estadual Paulista, 2010. 129.p (Tese).

BENINCA, C.; COLMAN, T.A.D.; LACERDA, L.G.; CARVALHO FILHO, M.A.S.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures. Thermochimica Acta. V. 552. p.65-69, 2013.

BOÊNO, J.A.; ASCHERI, D. P.R.; BASSINELLO, P.Z.; Qualidade tecnológica de grãos de quatro genótipos de arroz-vermelho. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental v.15, n.7, p.718–723, 2011.

Borges, S. R. S.; Oliveira, M. R. T. Araújo, W. P.; Silva, E. M.; Soares, C. D. F. **Proposição de um modelo para a cadeia produtiva do arroz vermelho na Paraíba**. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.14, n.4, p.353-362, 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, p.398, 2009.

BRAZILIANRACE.PerfildaProdução,2018.Disponívelem:http://brazilianrice.com.br/br/sobre-o-brasil/. Acesso em: Abril de 2018.

BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. Drying and storage of grains and oilseeds. New York: The AVI Van Nostrand Reinhold, p. 450, 1992.

BROOKER, D.B. et al. **Drying and storage of grains and oilseeds. Westport:** The AVI Publishing Company, 1992. ENGELS.

BUGGENHOUT, J.; BRIJS, K; DELCOUR, J.A. The breakage susceptibility of raw and parboiled rice: A review. Journal of Food Engineering, v. 117, p.304-315, 2013.

CAVALCANTI, M.E.R.R.M; MATA, M.E.R.M.; DUARTE, M.E.M.; ALMEIDA, R.D.; PAULO, F.F. **Secagem de Sementes de Feijão Macassar Destinadas a Crioconservação**. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.13, n.Especial, p.511-524, 2012.

CEREDA, M. P - "Propriedades gerais do amido". Fundação Cargill, São Paulo (2001).

CHEEVITSOPON, E.; NOOMHORM, A. Kinetics of Hydration and Dimensional Changes of Brown Rice. Journal of Food Processing and Preservation. v.35, p. 840–849, 2011.

CHEEVITSOPON, E.; NOOMHORM, A. KINETICS OF HYDRATION AND DIMENSIONAL CHANGES OF BROWN RICE. Journal of Food Processing and Preservation. v.35, p. 840–849, 2011.

COLUSSI, R.; EL HALAL, S.L.M.; PINTO, V.Z., BARTZ,J.; GUTKOSKI, L.C.; ZAVAREZE, E.R.; DIAS, A. R.G. Acetylation of rice starch in an aqueous medium for use in food. Food Science and Technology. V.62, p.1076-1082, 2015.

COLUSSI, R.; EL HALAL, S.L.M.; PINTO, V.Z., BARTZ,J.; GUTKOSKI, L.C.; ZAVAREZE, E.R.; DIAS, A. R.G. Acetylation of rice starch in an aqueous medium for use in food. Food Science and Technology. V.62, p.1076-1082, 2015.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A.A. S. & MATTOSO, L. H. C. - **Polímeros**, 15, p.268, 2005.

CORRÊA, P.C., OLIVEIRA, G.H.H., BOTELHO, F.M., GONELI, A.L.D., CARVALHO,F.M. 2010. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica L.*) durante o processo de secagem. Revista Ceres 57: 595-601.

CORRÊA, P.C., RESENDE, O., MARTINAZZO, A.P., GONELI, A.L.D., BOTELHO, F.M.
2007. Modelagem Matemática para a Descrição do Processo de Secagem do Feijão
(*Phaseolus vulgaris L.*) em camadas delgadas. Engenharia Agrícola 27: 501-510.

COSTA, L.M., RESENDE, O., SOUSA, K.A., GONÇALVES, D.N. 2011. Coeficiente De Difusão Efetivo E Modelagem Matemática Da Secagem De Sementes De Crambe. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental 15: 1089-1096.

DEMONT, M.; ZOSSOU, E.; RUTSAERT, P.; NDOUR, M.; MELE, P. V.; VERBEKE, W.**Consumer valuation of improved rice parboiling technologies in Benin**. Food Quality and Preference, v. 23, p. 63–70, 2012.

DENARDIN, C.C.; SILVA, L.P.; STORK, C.R.; NORNBERG, J.L. **Composição Mineral de Cultivares de Arroz integral, Parboilizado e Branco.** Alimentos e Nutrição Araraquara, v.15, p.125-130, 2004.

DUTTA, H.; MAHANTA, C. L. Traditional Parboiled Rice-Based Products Revisited: Current Status and Future Research Challenges. Rice Science, V. 21, no 4, p 187-200, 2014.

DUTTA, H.; MAHANTA, C.L.; SINGH, V.; Changes in the properties of rice varieties with different amylose content on dry heat parboiling. Journal of Cereal Science. V.65, p.227-235, 2015.

ELIASSON, A.C. Starch in food – Structure, function and applications. New York: Boca Raton, CRC, 2004. 605p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISAS AGROPECUÁRIAS (EMBRAPA). **Origem e História do Arroz**. 2010. Disponível em: <u>http://www.cnpaf.embrapa.br/arroz/historia.htm</u> . Acesso em: Abril de 2018.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISAS AGROPECUÁRIAS (EMBRAPA). Origem e História do Arroz, 2010. Disponível em: http://www.cnpaf.embrapa.br/arroz/historia.htm. Acesso em: Abril de 2018.

FARIA, R. Q.; TEIXEIRA, I.R.; DEVILLA, I.A.; ASCHERI, D.P.R.; RESENDE, O.
Cinética de Secagem de Sementes de Crambe. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e
Ambiental. v.16, n.5, p.573–583, 2012.

Ferreira, L.F.D., Pirozi, M.R., Ramos, A.M., Pereira, J.A.M.. Modelagem matemática da secagem em camada delgada de bagaço de uva fermentado. Pesquisa Agropecuária Brasileira 2012.

FRACASSO, A.F.;PERUSSELLO, C.A.; HAMINIUK, C.W.I; JORGE, L.M.M.; JORGE, R.M.M. Hydration kinetics of soybeans: Transgenic and conventional cultivars. Journal of Cereal Science.V. 60,no 3, p.584–588, 2014.

GHAFOOR, M; MISRA, NN; MAHADEVAN, K;TIWARI, BK. Ultrasound assisted hydration of navy beans (*Phaseolus vulgaris*), **Ultrasonics Sonochemistry**, v.21, n 1, p.409-414, 2014.
GONELI, A.L.D., CORRÊA, P.C., AFONSO JÚNIOR, P.C., OLIVEIRA, G.H.H. 2009. Cinética de secagem dos grãos de café descascados em camada 82 Fitotecnia e Defesa Fitossanitária Com. Sci., Bom Jesus, v.5, n.1, p.75-82, Jan./Mar. 2014 delgada. Revista Brasileira de Armazenamento11: 64-7.

GOTTEMS, L. **Demanda mundial de arroz sobe**, 2018. Disponível em: <u>https://www.agrolink.com.br/noticias/demanda-mundial-de-arroz-sobe_405751.html</u>. Acesso em: Abril de 2018.

HELBIG, E.; ROMANO, C. M.; RADÜNZ, A. L.; RUTZ, D.; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Efeitos da Amilose e do Processamento na Formação e Estabilidade do Amido Resistente em Arroz. Campinas: **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 10, n. 4, p. 296-301, 2008.

HIMMELSBACH D S, MANFUL J T, COKER R D. 2008. Changes in rice with variable temperature parboiling: Thermal and spectroscopic assessment. Cereal Chem, 85(3): 384–390.

HOYOS-LEYVA, J.D.; ALONSO-GOMEZ, L.; RUEDA-ENCISO, J.; YEE-MADEIRA, H. ; BELLO-PEREZ, L.A.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. Morphological, physicochemical and functional characteristics of starch from Marantha ruiziana Koern. Food Science and Technology. V.83; p.150-156, 2017.

HUANG, S.L.; JAO, C. L.; HSU, K.C. Effects of Hydrostatic Pressure/Heat Combinations on Water Uptake and Gelatinization Characteristics of Japonica Rice Grains: A Kinetic Study. Journal of Food Science. V.74, n.8, 2009.

HULLEMAN, S. H.D.; KALISVAART, M.G.; JANSSEN, F. H.P.; F. VLIEGENTHART, J.F.G. **Origins of B- type crystallinity in glycerol compression - moulded potato starches**. Carbohydrade plymers, v. 360, 1999.

Jideani, V. A.; Mpotokwana, S. M. Modeling of water absorption of Botswana Bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 92, n.2, p. 182-188, 2009.

JIDEANI, V.A.; MPOTOKWANA,S.M. Modelingofwaterabsorptionof Botswana bambara varietiesusing Peleg'sequation. JournalofFoodEngineering, V.92, n 2, p 182-188, 2009.

73

JIDEANI, V.A.; MPOTOKWANA,S.M. Modelingofwaterabsorption of Botswana bambara varietiesusingPeleg'sequation. JournalofFoodEngineering, V.92, n 2, p 182-188, 2009.

KALE, S. J.; JHA, S. K.; JHA, G. K.; SINHA, J. P.; LAL, S. B. Soaking Induced Changes in Chemical Composition, Glycemic Index and Starch Characteristics of Basmati Rice. Rice Science, V 22, no 5, p.227–236, 2015.

KIM, H.Y.; JANE, J.L.; LAMSAL, B. Hydroxypropylation improves film properties of high amylose corn starch. Industrial Crops and Products .v.95. p.175–183, 2017.

LAMBERTS, L.; GOMAND, S.V.; DERYCKE,V.; DELCOUR, J.A. Presence of Amylose Crystallites in Parboiled Rice. Journal of Agricultural and Food Chemistry. v.57, p.3210–3216, 2009.

LIMA, B. N. B.; CABRAL, T.B.;NETO, R.P.C.;TAVARES, M.I.B.; PIERUCCI, A.P.T. **Estudo do Amido de Farinhas Comerciais**. Polímeros, vol. 22, n. 5, p. 486-490, 2012.

LÓPEZ-CÓRDOLA, A; MEDINA-JARAMILLO, C.; PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; GOYANES, s.. Cassava starch films containing rosemary nanoparticles produced by solvent displacement method. Food hydrocolloids. V. 71, p. 26-34, 2017.

MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; SILVA, J. B.; CRUZA, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. **Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol.** Química Nova, V.37, No. 8, p.1275-1282, 2014.

MARTINAZZO, A. P. et al. **Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão**. Revista Brasileira de Engenharia Agrí- cola e Ambiental, Campina Grande, v. 11, n. 3, p. 301-306, 2007.

MARTINAZZO, A.P., CORRÊA, P.C., Melo, E.C., BARBOSA, F.F. 2007. Difusividade efetiva em folhas de Cymbopogon citratus (DC.) Stapf submetidas à secagem com diferentes comprimentos de corte e temperaturas do ar. Revista Brasileira Plantas Medicinais 9: 68-72

MENEGHETTI, V.L.; AOSANI, E.; ROCHA, J.C.; OLIVEIRA, M.; ELIAS, M.C.; POHNDORF, R.S. Modelos matemáticos para a Secagem Intermitente de Arroz em

Casca. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. v.16, n.10, p.1115–1120, 2012.

MENEZES, B.R.S; MOREIRA, L.B.; LOPES, H.M.; PEREIRA, M.B. Caracterização Morfoagronômica em Arroz Vermelho e Arroz de Sequeiro. Pesquisa Agropecuária Tropical, Goiânia, v. 41, n. 4, p. 490-499, 2011.

Midilli, A.; Kucuk, H.; Yapar, Z. A. New model for single-layer drying. Drying Technology, v.20, p.1503-1513, 2002.

Milczarek, R.R., Dai, A.A., Otoni, C.G., McHugh, T.H. 2011. Effect of shrinkage on isothermal drying behavior of 2-phase olive mill waste. Journal of Food Engineering 103: 434-441.

MORAIS, S. J. S. **Cinética de secagem de grãos de feijão-caupi** (*Vigna unguiculata (L.) Walp.*). 2010. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2010.

NAVES, M.M.V. **Características Químicas e Nutricionais do Arroz.** Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos. v. 25, n. 1, p. 51-60, 2007.

Ojediran, J.O., Raji, A.O. 2010. Thin layer drying of millet and effect of temperature on drying characteristics. International Food Research Journal 17: 1095-1106.

OLI, P.; WARD, R.; ADHIKARI, B.; TORLEY, P. **Parboiled rice: Understanding from a materials** Science approch. Journal of Food Engineering, v.124, p 173-183, 2014.

Oliveira, G. H. H.; Corrêa, P. C.; Araújo, E. F.; Valente, D. S. M.; Botelho, F. M. Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). International Journal of Food Science & Technology, v. 45, n.3, p. 546-554, 2010.

OMOTO, E.S.; ANDRADE, C.M.G.; JORGE, R.M.M; COUTINHO, M.R.;PARAÍSO,P.R.; JORGE, L.M.M. **Modelagem matemática e análise da hidratação de grãos de ervilha.** Ciência e Tecnologia de Alimentos.V. 29, no1, p. 12-18, 2009.

PAIVA et al. Polishing and parboiling effect on the nutritional and technological properties of pigmented rice. Food Chemistry, v. 191, p. 105–112, 2016.

PARK, K. J.; VOHNIKOZA, Z.; BROD, F. P. R. Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves (Mentha crispa L.). Journal of Food Engineering,London, v. 51, n. 3, p. 193-199, 2002.

PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K.S.; AROCKIAM, L. Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermo-gravimetric analysis. Biomass Bioenerg. 2013;58:58-66.

PEREIRA, J. A.; RAMOS, S. R. R. Cultura do arroz-vermelho (Oryza sativa L.) no Brasil. Embrapa Meio-Norte, 2004.

PLANETA ARROZ. **Parboilizado e Popular**, 2005. Disponível em:. <u>https://www.planetaarroz.com.br/noticias/8747/Parboilizado_e_popular</u>. Acesso em: Abril de 2018.

Rambo, M.K.D.; Rambo, M.C.D.; Almeida, K.J.C.R; Alexandre, G.P. Estudo de Análise Termogravimétrica de Diferentes Biomassas Lignocelulósicas Utilizando a Análise por Componentes Principais. Ciência e Natura, Santa Maria, v. 37 n. 3 set-dez. 2015, p. 862-868 Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas – UFSM.

REIS, D.R.; SANTOS, P.; SILVA, F, S.; PORTO, A,G. Influência Das Características Do Ar Na Cinética De Secagem De Pimenta Variedade Bico. Campinas, v. 18, n. 2, p. 146-154, abr./jun. 2015.

RESENDE, O.; CORRÊA, P.C. Modelagem matemática do processo de hidratação de semente de feijão. Acta Scientiarum. Agronomy, v. 29, n. 3, p. 373-378, 2007.

Rodovalho, R. S; Silva, H. W.; Silva, I. L.; Rossetto, C. A. V. Cinética de secagem dos grãos de pimenta bode. Global Science and Technology, Rio verde, v.8, n.2, p.128-142, 2015.

ROMERO-PEÑA, L. M.; KIECKBUSCH, T. G. Influência de condições de secagem na qualidade de fatias de tomate. Brazilian Journal of Food Technology, Campinas, v. 6, n. 1, p. 69-76, 2003.

RULLAND, W. International tables of x ray crystallography. Birmingham: kinoch Press, 1974. 85p.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S. & KULKARNI, P. R. - Compr. Rev. Food Sci. Food Safety., 5, p.1, (2006).

SANTOS, D.C; Queiroz, A.J.M.; Figueirêdo, R.M.F.; Oliveira, E.N.A. **Difusividade efetiva e energia de ativação em farinhas de grãos residuais de urucum.** Comunicata Scientiae. Com. Sci., Bom Jesus, v.5, n.1, p.75-82, Jan./Mar. 2014.

SHAH, A.; MASOODI, F.A.; GANI, A.; ASHWAR, B.A. Physicochemical, rheological and structural characterization of acetylated oat starches. Food Science and Technology. V. 80. p.19-26, 2017.

SHARLINA, M.S.E.; YAACOB, W.A; LAZIM, A.M.; FAZRY, S.; LIM, S.J.; ABDULLAH, S.;NOORDIN, A.; KUMARAN, M. Physicochemical Properties of Starch from Dioscorea pyrifolia tubers. Food Chemistry. V. 220, p.225-232, 2017.

SILVA, L.M.M; SOUSA, F.C.; SOUSA, E.P.; MATA, M.E.R.M.C.; DUARTE, M.E.M. **Modelos de Predição da Cinética de Secagem dos Grãos de Guandu.** Brazilian Journal Food Technology. Campinas, v. 17, n. 4, p. 310-318, 2014.

SINGH, N; SINGH, J;KAUR, L; SOGHI, N.S;GILL, B.S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. Food Chemistry, v.81, n.219-231, 2003.

SIQUEIRA, V. C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H. Mathematical modelling of the drying of jatropha fruit: na empirical comparison. Revista Ciência Agronômica, Fortaleza, v. 44, n. 2, p. 278-285, 2013.

SITTIPOD, S.; SHI, Y.C. Changes of starch during parboiling of rice kernels. Journal of Cereal Science. V. 69. p.238-244, 2016

SOUSA, K.A., RESENDE, O., CHAVES, T.H., COSTA, L.M. 2011. Cinética de secagem do nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). Revista Ciência Agronômica.

SOUSA, R. V.; Mata, M. E.C.; Duarte, M.E.M.; Almeida, R.D.; Rosa, M.E.C. Análise Da Cinética De Secagem Em Camada Fina Do Arroz Vermelho Em Casca. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.18, n. Especial, p. 517-529, 2016.

SOUZA, M.S.M; SILVA, L.A.; LIRA, J.F.B.; MENDONÇA, J. D. J.; Miranda, N. O.; PEREIRA, J. A.. **Desempenhode Cultivares de Arroz Vermelhoem Apodi-RN**. In: Inovagri International Meeting e IV Winotec Workshop International de Inovações Tecnológicas na Irrigação. Anais do Inovagri International Meeting & IV Winotec Workshop International de Inovações Tecnológicas na Irrigação. Fortaleza, CE, 28 a 31 de maio de 2012.

Taechapairoj, C.; Prachayawarakorn, S.; Soponronnarit, S. **Characteristics of Rice Dried in Superheated-Steam Fluidized-Bed.** School of Energy and Materiais and. Faculty of Engineering, King Mongkut's Univertisty of Technology,2006.

Tan Seok Tyug; K. Nagendra Prasad; AminIsmail. Antioxidant capacity, phenolics and isoflavones in soybean by-products. Food Chemistry Volume 123, Issue 3, 1 December 2010, Pages 583-589.

Telis, V. R. N. et al. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. Thermochimica Acta, Higashi-Hiroshima, v. 343, n. 1-2, p. 49- 56, 2000.

TOÉ, A.T.O.D.; FIORESE, M.L. Estudo da Secagem da Casca de Soja para Utilização com Fins Alimentícios. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.14, n.4, p.363-372, 2012.

VIEIRA, C.R; LOPES, C.O; RAMOS, C.S; CAPOBIANGO. M.; SILVESTRE, M.P.C.
Extração enzimática das proteínas da farinha de arroz. Ciênc. Tecnol. Alimentos, jul.-set.
2008.

VOLPE, T. C. **Cinética da hidratação do grão de arroz no processo de parboilização.** 2014. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2014.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L.A. Arroz: Composição e Caracterização Nutricionais. Revista Ciência Rural, Santa Maria, v. 38, n.4, p. 1184-1192, 2008.

WEBER, J. M. ARROZ: Características Químicas, Culinárias e Nutricionais das Diferentes Variedades Consumidas no Brasil. Universidade de Brasília Faculdade de Ciências da Saúde. Curso de Nutrição Trabalho de Conclusão de Curso, Brasília – DF, 2012. WOGGUM, T.; SIRIVONGPAISAL, P.; WITTAY, T. Properties and characteristics of dualmodified rice starch basedbiodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules.** V. 67 p.490–502, 2014.

WOGGUM,T.; SIRIVONGPAISA, P. ; WITTAYA, T. Characteristics and properties of hydroxypropylated rice starch based biodegradable films. **Food Hydrocolloids**. V. 50, P.54-64, 2015.

ZAVAREZE, E.R.; DIAS, A. R.G. Impact of heat-moisture treatment on rice starch, applied directly in grain paddy rice or in isolated starch. **Food Science and Technology**. V. 60, p.708 - 713, 2015.

ZOBEL, H. F. - "X-ray analysis of starch granules". in: Methods in carbohydrates chemistry, p.109-143, Academic Press, New York (1964).

8. APÊNDICE A

Figura A1 - Termograma do arroz vermelho parboilizado com 14 minutos de autoclave e

secagem a 50°C





Termograma do arroz vermelho parboilizado com 14 minutos de autoclave e secagem a 60°C.

DTG

Figura A3 - Termograma do arroz vermelho parboilizado com 14 minutos de autoclave e secagem a 70°C.



Figura A4 - Termograma do arroz vermelho parboilizado com22minutos de autoclave e secagem a50°C.



Figura A5 - Termograma do arroz vermelho parboilizado com 22minutos de autoclave e secagem a 60°C.



Figura A6 - Termogramas do arroz vermelho parboilizadocom 22minutos de autoclave e secagem a70°C.



Figura A7 - Termogramas do arroz vermelho parboilizado com 30 minutosde autoclave e secagem a50°C.



Figura A8-Termograma do arroz vermelho parboilizado com 30 minutos de autoclave e secagem a 60°C.



Figura A9 - Termogramas do arroz vermelho parboilizado com 30 minutos de autoclave e secagem a70°C.



9. APÊNDICE B

Figura 1B - Perfil de difração de raios - x exibindo os picos característicos e o halo amorfo para a determinação do índice de cristalinidade.

