



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AGROALIMENTAR
UNIDADE ACADÊMICA DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

BRUNA LORRANE ROSENDO MARTINS

**ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO
ARROZ VERMELHO HIDRATADO MEDIANTE MÉTODO NÃO ISOTÉRMICO**

POMBAL-PB

2021

BRUNA LORRANE ROSENDO MARTINS

**ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO
ARROZ VERMELHO HIDRATADO MEDIANTE MÉTODO NÃO ISOTÉRMICO**

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 Maria Vasconcelos
Martins

POMBAL-PB

2021

M386e

Martins, Bruna Lorrane Rosendo.

Estudo cinético e termodinâmico da degradação térmica do arroz vermelho hidratado mediante método não isotérmico. / Bruna Lorrane Rosendo Martins. - Pombal, 2021.

62 fl. : il. color.

Monografia (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, 2021.

"Orientação: Profa. Msc. Georgiana Maria Vasconcelos Martins".

Referências.

1. Arroz. 2. Arroz vermelho em casca. 3. Termogravimetria. 4. Arroz vermelho hidratado. 5. Arroz vermelho - estudo cinético. 6. Arroz vermelho - estudo termodinâmico. I. Martins, Georgiana Maria Vasconcelos. II. Título.

CDU 633.18(043)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

FOLHA DE APROVAÇÃO

BRUNA LORRANE ROSENDO MARTINS

**ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO
ARROZ VERMELHO HIDRATADO MEDIANTE MÉTODO NÃO ISOTÉRMICO**

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.

Aprovada em: 06/05/2021

BANCA EXAMINADORA

georgiana maria v. martins

**Prof.^a MSc. Georgiana Maria Vasconcelos Martins
CCTA/UATA/UFCG/Orientadora**

**Prof. Dr. José Etimógenes Duarte Vieira Segundo
CCTA/UATA/UFCG/Examinador Interno**

**Dra. Josiane Dantas Costa
Engenharia Química/UFCG/ Examinadora Externa**

EPIGRAFE

“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu.” (Eclesiastes 3:1).

Aos meus pais, que mesmo com todas as dificuldades lutaram para que eu chegasse até aqui, vocês que não mediram esforços para que um dos meus maiores sonhos viesse a se concretizar. Obrigada Mainha e Painho, pelo apoio e colo amigo quando tanto precisei, por sempre permanecerem presentes em momentos difíceis e de conquistas.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus, por ter sido minha força todas as vezes que pensei em desistir e ser o meu refúgio sempre que não sei a quem recorrer.

Agradeço aos meus pais Lucivânia e Cláudio, pela vida, pela demonstração constante de amor incondicional, pela cumplicidade e pelos puxões de orelha quando preciso. Por segurarem em minhas mãos, ouvirem meus lamentos, acreditarem em mim e priorizarem os meus sonhos, ainda que para isso seja necessário virarem noites em claro ou sacrificarem seus planos.

À Brenda, minha única irmã, apesar de todas as nossas diferenças, também minha fonte de inspiração e amor, me apoia em meus objetivos e sonhos.

Agradeço ao meu namorado, Klerston, por me apoiar diariamente. Deus me presentou na reta final do meu curso, mas que está me dando total apoio e força. Obrigada por todos os abraços e por ser a pessoa que é.

Agradeço à Kaliane e Matilde. Pessoas que tive o privilégio de conhecer. Ganhei mais uma mãe e uma irmã. Sem elas esse percurso teria se tornando mais difícil, e graças a elas pude trilhar com mais calma. Nunca irei esquecer o que fizeram e fazem por mim. Sou eternamente grata.

Aos meus amigos e colegas de universidade: Dauany, Jonnathan, Bruna Rocha, Jéssica Martildes e Wennia que compartilharam de muitos momentos e seus conhecimentos comigo e me prestaram assistências quando precisei. Agradeço também em especial à: Ádllar, Moisés, Mikaele e Maria Eduarda que tantas vezes me estenderam as mãos quando eu chorava de desespero e me acalmavam dizendo que tudo iria dar certo. A quem recorri e recorro diversas vezes. Amo todos vocês!

Aos meus amigos de anos e mais anos: Brenuely Raiane, Gleiciane Ingrith e Hiêgo Souza, por permitirem que eu acredite em amizades verdadeiras e duradouras.

À minha orientadora, Professora Georgiana Maria pela paciência e ajuda. Por me empurrar para frente e depositar confiança em mim. Surgiu com uma oportunidade no momento em que pensei em desistir. É mais que orientadora. É uma amiga.

Ao professor Dr. José Etimógenes, o qual tenho muita admiração e que fui aluna durante a graduação, muito obrigada por todos os ensinamentos repassados e por ter aceitado o convite para participar da banca.

À professora Dra Josiane, obrigada por aceitar o convite para participar da minha banca, colaborando positivamente com este trabalho.

Ao Professor Dr. Francisco Hevilásio Freire Pereira do Laboratório de Fisiologia Vegetal do Curso de Agronomia da Universidade Federal de Campina Grande pelo espaço cedido para a realização da presente pesquisa. Como também agradecem a técnica do Cetene Adriana Fernandes Campos pelas análises de termogravimetria e sua derivada (TG-DTG). Também agradeço aos produtores do arroz vermelho da cidade de Santana dos Garrotes por cederem gentilmente, os grãos de arroz em casca, para realização dos experimentos.

Aos demais, que estão diretamente e indiretamente ligados à realização do meu sonho. A todos vocês que de alguma forma fizeram com que eu pudesse chegar onde estou meu muito obrigado, que Deus os abençoe!

MARTINS, B.L.R. ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO ARROZ VERMELHO HIDRATADO MEDIANTE MÉTODO NÃO-ISOTÉRMICO. Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos, UATA, CCTA, 2021), Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Campina Grande, Maio, 2021.

RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi de avaliar mediante as análises de termogravimetria e sua derivada (TG-DTG), a cinética de decomposição do amido presente no arroz vermelho em casca submetido ao processo de hidratação nas temperaturas de 45°C, 55°C, 65°C e 75°C. Foi obtida a função $g(\alpha)$ para os mecanismos cinéticos do modelo Coats – Redfern (CR) denominados mecanismos de contração unidimensional (modelo R1), difusão unidimensional (modelo D1), nucleação e crescimento aleatório (modelo A2), nucleação e crescimento aleatório (modelo A3) e nucleação aleatória com dois núcleos na partícula individual mecanismo de primeira ordem (modelo F1). Como também se determinou as propriedades termodinâmicas: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Os resultados obtidos revelam que a cinética de decomposição do amido avaliada para o arroz vermelho em casca hidratado ocorreu perda de massa correspondente a 53,74% até 57,07%, na faixa de temperatura de decomposição térmica do amido no segundo evento térmico. 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. Onde se fez o cálculo da função $g(\alpha)$ evidenciou que o modelo cinético de primeira ordem (modelo F1) ajustou-se bem aos dados experimentais, com coeficiente de determinação superiores a 99%, confirma assim que, o mecanismo que descreveu a decomposição do amido presente no arroz vermelho hidratado é de primeira ordem ($n=1$).

Palavra - Chaves: Amido, Hidratação, TGA.

MARTINS, B.L.R. KINETICS AND THERMODYNAMICS STUDY OF THERMAL DEGRADATION OF RED RICE HYDRATED BY NON-ISOTHERMAL PROCEDURES. Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos, UATA, CCTA. 2021), Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Campina Grande, Maio, 2021.

ABSTRACT

The objective of this research was to investigate the decomposition kinetics of starch present in red rice in husk submitted to the hydration process at temperatures of 45°C, 55°C, 65°C and 75°C by means of thermogravimetric analysis and its derivatives (TG and DTG). The g-function (α) was obtained for the kinetic mechanisms of the Coats - Redfern (CR) model named one-dimensional contraction (R1 model), one-dimensional diffusion (D1 model), random nucleation and growth (A2 model), random nucleation and growth (A3 model) and random nucleation with two nuclei in the individual particle first-order mechanism (F1 model). The thermodynamic properties: enthalpy, entropy and Gibbs free energy were also determined. The results obtained reveal that the starch decomposition kinetics evaluated for hydrated red paddy rice occurred mass loss corresponding to 53.74% up to 57.07%, in the starch thermal decomposition temperature range in the second thermal event. In order to understand the energy associated with heat and mass transfer in the drying process, the thermodynamic properties (enthalpy (ΔH), entropy (ΔS) and Gibbs free energy (ΔG)) were determined. The enthalpy and entropy showed a tendency to decrease with increasing temperature, while the Gibbs free energy increased with increasing temperature, and its values were positive, which characterizes a non-spontaneous process. Where it was made the calculation of the function g (α) showed that the first-order kinetic model (F1 model) fitted well to the experimental data, with a coefficient of determination greater than 99%, thus confirming that the mechanism that described the decomposition of starch present in hydrated red rice is first-order ($n=1$).

Key-word: Starch, hydration, TGA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da amilose e da amilopectina	17
Figura 2 - Cinética de sorção da água da semente durante o processo de hidratação – germinação	19
Figura 3 - Mecanismo de captação de água e comportamento cinético de hidratação de grãos de cereais. As setas representam a direção e a forma como a água pode entrar: por difusão ou por fluxo capilar. (a) comportamento da forma côncava descendente com 1 passo -	20
Figura 4 - Arroz vermelho com casca	26
Figura 5 - Arroz vermelho em casca durante a pré-secagem	27
Figura 6 - Arroz vermelho durante a hidratação	28
Figura 7 - Arroz vermelho durante a secagem	29
Figura 8 - Análise termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG) para o arroz vermelho in-natura	32
Figura 9 - Análise termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG) para o arroz vermelho pré-seco	33
Figura 10 - Análise termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG) para o arroz vermelho hidratado a 45°C	33
Figura 11 - Análise termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG) para o arroz vermelho hidratado a 55°C	35
Figura 12 - Análise termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG) para o arroz vermelho hidratado a 65°C	35
Figura 13 - Análise termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG) para o arroz vermelho hidratado a 75°C	36
Figura 14 - Respostas do $\ln[g(\alpha)/t^2]$ versus $1/t$ para o arroz vermelho in-natura	41
Figura 15 - respostas do $\ln[g(\alpha)/t^2]$ versus $1/t$ para o arroz vermelho pré-seco a 50°C	41
Figura 16 - Respostas do $\ln[g(\alpha)/t^2]$ versus $1/t$ para arroz vermelho hidratado à 45°C	42
Figura 17 - Respostas do $\ln[g(\alpha)/t^2]$ versus $1/t$ para arroz vermelho hidratado à 55°C	42
Figura 18 - Respostas do $\ln[g(\alpha)/t^2]$ versus $1/t$ para arroz vermelho à 65°C	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modelos matemáticos frequentemente usados em reações cinéticas de estado sólido	21
Tabela 2 - Expressões algébricas de $g(\alpha)$ e $f(\alpha)$ para os mecanismos cinéticos do modelo Coats – Redfern (CR)	23
Tabela 3 - Dados calculados da temperatura inicial, onset, temperatura de pico, temperatura final, entalpia e percentual de cristalinidade. Informações das curvas de dsc do arroz vermelho in-natura, pré-seco a 50°C e hidratado a 45, 55, 65 e 75°C	37
Tabela 4 - Análise do modelo cinético na faixa de decomposição térmica do arroz vermelho in-natura, arroz pré-seco a 50°C e o arroz hidratado nas temperaturas 45, 55, 65 e 75°C	40
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos da decomposição do arroz vermelho in-natura, arroz pré-seco a 50°C e arroz hidratado nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75°C para o mecanismo de reação de primeira ordem (modelo F1)	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Fator pré-exponencial

A2 - modelo cinético de degradação térmica do amido por nucleação e crescimento

B - constante do modelo de VanKrelen (VK)

DCS - representação da curva da cinética de hidratação de grãos

D1 - modelo cinético de degradação térmica do amido por difusão unidimensional

DTG - derivada da termogravimetria

Ea - energia de ativação, J/molK

h - a constante de Plank, J.S

f (α) - a função que descreve a conversão

F1 - modelo cinético de degradação térmica do amido por nucleação aleatória com um núcleo na partícula (modelo de primeira ordem)

g (α) - a função que descreve os mecanismos cinéticos pelo modelo Coats- Redfern (CR)

mi - massa inicial, massa do cadinho mais a massa dos grãos de arroz vermelho úmidos, g

mf - massa final, massa do cadinho mais a massa da semente seca, g

k - constante cinética de decomposição térmica, min⁻¹

K - constante de equilíbrio, min⁻¹

kb - a constante de Boltzman, J/K

t' - tara, massa do cadinho vazio, g

N2 - gás nitrogênio

R2 - coeficiente de determinação, %

T- temperatura absoluta, °C

To - temperatura inicial na região de decomposição do amido, °C

TG - termogravimetria

Tmáx - temperatura máxima de decomposição do amido, °C

Tonset - temperatura on-set na região de decomposição do amido, °C

Tp - temperatura de pico na região de decomposição do amido, °C

R - constante dos gases, 8,314J/molK

R1- modelo cinético de degradação térmica do amido por contração unidimensional

LISTA DE SÍMBOLOS

α - taxa de conversão para uma reação no estado sólido

β - taxa de aquecimento, °C

ΔH - entalpia, J/mol

ΔS - entropia, J/molK

ΔG - energia livre de Gibbs, J/mol

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 O AMIDO COMO BIOPOLIMERO	16
3.2 CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE CEREAIS	18
3.3 MÉTODOS PARA ESTUDO DA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DE AMIDOS	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 MATÉRIA PRIMA	26
4.2 PRÉ-SECAGEM	27
4.3 PROCESSO DE HIDRATAÇÃO	27
4.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	28
4.5 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG/DTG)	29
4.6 MÉTODO APLICADO PARA OBTER A CINÉTICA TÉRMICA DE DECOMPOSIÇÃO	29
4.7 DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA, ENTROPIA E ENERGIA LIVRE DE GIBBS	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	32
5.2 DETERMINAÇÃO DO MODELO CINÉTICO, FATOR PRÉ- EXPONENCIAL, CÁLCULO DA ENERGIA DA ATIVAÇÃO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	39
6 CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
APÊNDICE	52

1 INTRODUÇÃO

O arroz é uma fonte de energia para a maioria da população humana. A preferência do consumidor por esse cereal está associada a aspectos econômicos, tradicionais e culturais. O Brasil, país maior produtor desse cereal no Ocidente e o arroz é um dos componentes de maior participação na dieta alimentar dos seus habitantes, predominando a produção e o consumo do tipo branco comum, mas também é encontrado o tipo vermelho, preferido pelos consumidores de alguns estados do Nordeste (PEREIRA; DE MORAIS, 2014).

O processo de parboilização é um tratamento hidrotérmico onde o arroz em 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. Em sequência, o grão passa pelas etapas de gelatinização do amido e secagem (BUGGENHOUT et al., 2013; OLI et al., 2014), (BADIALE-FURLONG; DORS; PINTO, 2009; ELEJE; DANBABA; NGADI, 2015).

Buggenhout et al. (2013) e Balbinoti e De Matos Jorge (2018) explicam que a hidratação é a principal etapa do processo de parboilização do arroz, pois promove a gelatinização do amido. Os grânulos são aquecidos em água, eles incham irreversivelmente, num fenômeno denominado gelatinização, em que ocorre perda da organização estrutural. À medida que os grânulos continuam se expandindo, ocorre a lixiviação da amilose da fase intergranular para a fase aquosa, resultando no aumento substancial das propriedades reológicas do sistema. O conjunto de mudanças que envolvem a ruptura da estrutura granular, o inchamento, a hidratação e a solubilização das moléculas de amido são definidas como o fim da gelatinização (DENARDIN; SILVA, 2009).

Do ponto de vista nutricional, a gelatinização é importante, pois permite a fixação dos nutrientes transferidos na hidratação, como vitaminas e sais minerais solúveis em água. Quase todos os glóbulos de lipídios presentes nas células da aleurona e do gérmen são destruídos, ficando dispersos no endosperma amiláceo da cariopse. (DENARDIN; SILVA, 2009; BADIALE-FURLONG; DORS; PINTO, 2009,) e (PAIVA et al., 2016).

Singh et al. (2003), Denardin e Silva (2009) e Condés et al. (2018), explicam que quando as moléculas de amido são aquecidas em excesso de água, a estrutura cristalina é rompida e as moléculas de água formam pontes de hidrogênio entre a

amilose e amilopectina, expondo seus grupos hidroxil, o que causa um aumento no inchamento e na solubilidade do grânulo. Esse poder de inchamento e solubilidade varia de acordo com a fonte do amido, fornecendo evidências da interação entre as cadeias de amido dentro dos domínios amorfos e cristalinos. A extensão destas interações é influenciada pela proporção amilose/amilopectina e pelas características dessas moléculas (distribuição e peso molecular, grau e comprimento de ramificações e conformação).

Vários estudos têm demonstrado que as condições de processos de hidratação e do processo hidrotérmico (tempo e temperatura) podem influenciar de modo significativo nas características tecnológicas dos grãos (propriedades físicas, químicas, compostos fenólicos e antioxidantes, alteração da estrutura amilácea dos grãos), começando com a gelatinização do amido segundo Beta, Corke e Li (2007), Kale et al. (2015), Paiva et al. (2016). As propriedades de textura, cocção, sensoriais e a coloração dos grãos são observadas durante o processo de gelatinização do amido. (HELBIG et al., 2008, OLI et al., 2014, OLIVEIRA et al., 2013).

Corradini et al. (2007) em seus estudos, avaliou que dentre os fenômenos que alteram as propriedades do amido, um deles é a gelatinização, o processo de transformação do amido granular em pasta viscoelástica. Para obtenção de um termoplástico à base de amido, sua estrutura granular precisa ser destruída para dar origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa.

Surgiu, em 1990, o interesse no desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos essencialmente de amido na pesquisa de Souza e Andrade (2000). O conhecimento de algumas propriedades características do amido e de seu comportamento durante o processamento têm-se mostrado de muita importância para o desenvolvimento de amidos termoplásticos para Corradini et al. (2007). Porque, têm-se mostrado uma alternativa viável para a obtenção de plásticos mais facilmente biodegradáveis nos estudos de (GROSSMANN; MALI; YAMASHITA 2010).

Azevedo et al. (2018) relatam as principais características e o avanço no uso de amido como polímero em filmes biodegradáveis e o interesse da comunidade científica e industrial por essa tecnologia. Também evidenciam, a ascensão desde 1990 da tecnologia, para obtenção de biopolímeros sendo intensivamente aprimorada por países como a China e EUA.

Até o presente momento, foi possível avaliar o mecanismo de degradação térmica de várias fontes de amidos mediante métodos não - isotérmicos segundo

Guinesi et al. (2006); Pineda – Gómez et al. (2014); De Carvalho, Mali e Mercı (2019); Pigłowska et al. (2020). Diante destes estudos, observou-se que não houve nenhum estudo, no qual avaliou-se a cinética de degradação térmica do amido, na região da ocorrência decomposição e despolimerização das cadeias poliméricas do amido presente no arroz vermelho em casca. Segundo Pigłowska et al. (2020) entre 210°C a 220°C, a região amorfa é formada e a birrefringência das moléculas do amido são destruídas nesta região de temperatura. Conforme foi relatado por Miano e Augusto (2018) a hidratação dos grãos dos cereais é uma etapa importante durante o seu processamento, porque é uma etapa que antecede outros processos comumente utilizados como a germinação, cozimento, extração, fermentação etc. Muito embora haja inúmeras publicações sobre o estudo dos mecanismos que envolvem a hidratação, há vários aspectos que são pouco compreendidos para o complexo processo de hidratação de grãos de cereais ou de grãos de leguminosas. (MARTINS et al., 2020) e (MIANO; AUGUSTO, 2018).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a cinética de degradação térmica do arroz vermelho hidratado determinar os parâmetros cinéticos: em relação à degradação térmica do arroz vermelho hidratado, mediante as análises das curvas de termogravimétrica e a sua derivada (TG-DTG).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obter os termogramas e sua derivada (TG-DTG) do arroz vermelho *in-natura*, arroz vermelho pré-seco a 50°C e arroz vermelho hidratado nas temperaturas de 45°C, 55°C, 65°C e 75°C;
2. Calcular a taxa de conversão α para uma reação no estado sólido, a partir dos dados das análises de termogravimetria;
3. Obter a função $g(\alpha)$ para os mecanismos cinéticos do modelo Coats – Redfern (CR) denominados mecanismos de contração unidimensional (modelo R1), difusão unidimensional (modelo D1), nucleação e crescimento aleatório (modelo A2), nucleação e crescimento aleatório (modelo A3) e nucleação aleatória com dois núcleos na partícula individual mecanismo de primeira ordem (modelo F1);
4. Determinar as propriedades termodinâmicas de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O AMIDO COMO BIOPOLIMERO

O amido pode ser obtido de diversas fontes vegetais, como cereais, raízes e tubérculos, e também de frutas e legumes. No entanto, a extração em nível comercial de amido se restringe aos cereais, raízes e tubérculos. Em seu estado nativo, o amido é insolúvel em água fria, seus grãos são parcialmente cristalinos, cuja morfologia, composição química e estrutura molecular são características de cada espécie em particular, sendo abundante em grãos de cereais (40% a 90% da massa seca), leguminosas (30% a 50% da massa seca), tubérculos (65% a 85% da massa seca) e frutas imaturas ou verdes (40% a 70% da massa seca) (LAJOLO; MENEZES, 2006).

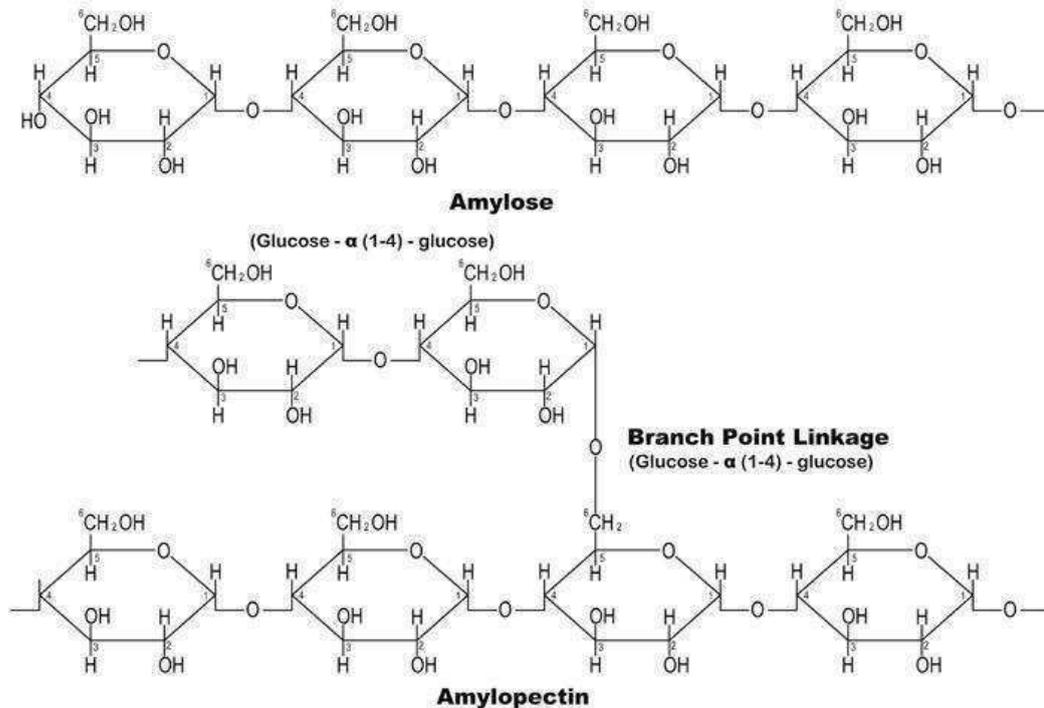
Os componentes majoritários do amido são formados por dois tipos de polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, com estruturas e funcionalidade diferentes. A amilose é um polímero linear composto por unidades de D-glicose ligadas por ligações α -(1 \rightarrow 4), com grau de polimerização de 200 a 3000, dependendo da fonte do amido. A amilopectina é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações α -(1 \rightarrow 4) e ramificações em α -(1 \rightarrow 6) (CEREDA, 2002; KULKARNI; SAJILATA; SINGHAL, 2006) e (ELLIS et al., 1998).

A proporção entre a amilose e amilopectina é dependente da origem botânica do amido, embora a amilose e a amilopectina estejam associadas entre si por ligações de hidrogênio. A maioria dos amidos contém cerca de 20-30% de amilose e 70- 80% de amilopectina (GROSSMANN; MALI; YAMASHITA, 2010; LUCHESE; SPADA; TESSARO, 2017).

A Figura 1 apresenta as representações das estruturas químicas da amilose e amilopectina. Além da amilose e amilopectina, outros componentes como proteínas e lipídeos podem ser encontrados na superfície granular. A presença de lipídeos faz com que haja uma redução na capacidade do amido ligar-se com água, portanto diminui a solubilidade do grânulo.

Outros componentes como cálcio, fósforo, magnésio, potássio e sódio também podem ser encontrados em pequenas quantidades (menos que 4%) (CEREDA, 2002) e (BARTZ et al., 2012).

Figura 1 - Estrutura química da amilose e da amilopectina
(Glucose - α (1-4) - glucose)



Fonte: Kabuco, Mwero e Oni (2020)

A cristalinidade dos grânulos de amido é basicamente atribuída às moléculas de amilopectina. Embora a amilose seja linear, não é responsável pela cristalinidade do amido, o que pode ser devido à existência da forma helicoidal da amilose, que a impede de se combinar com outras cadeias. A presença de hidroxila torna o amido altamente hidrofílico. A insolubilidade das partículas na água fria se deve às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas. No entanto, na presença de água e aquecimento, a água é incorporada na estrutura das partículas e componentes mais solúveis, como a amilose, se dissociam e se difundem para fora das partículas. Esse processo é chamado de gelatinização, e a temperatura na qual esse processo ocorre é chamada de temperatura de gelatinização. A temperatura de gelatinização também depende da fonte de amido da planta (entre 60 °C e 75 °C) (CORRADINI et al., 2007).

Biopolímeros são materiais poliméricos classificados em polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas na estrutura. A principal matéria-prima para a sua fabricação é uma fonte renovável de carbono, geralmente carboidratos obtidos em grandes plantações comerciais, como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba. Ou óleo

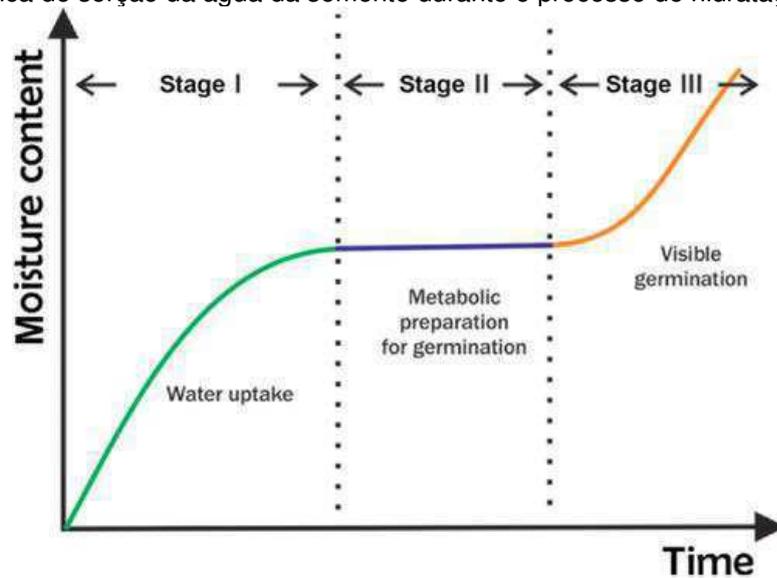
vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outras plantas oleaginosas. O amido é o biopolímero mais abundante no mundo, perdendo apenas para a celulose, portanto, muitos estudos sobre a caracterização das propriedades funcionais de filmes de amido já foram publicados, principalmente porque o amido é uma matéria-prima abundante e possui muitas possibilidades de modificação química ou genética. (GROSSMANN; MALI; YAMASHITA, 2010) e (ROCHA et al., 2014).

Para a obtenção de biopolímeros, a literatura enfatiza a importância do uso de amidos com alto teor de amilose, pois esses amidos não só melhoram as propriedades de barreira ao oxigênio, reduzem a solubilidade em água e baixam a temperatura de pega, mas também ajudam a melhorar as propriedades do filme. Comparado com o amido natural, ele tem propriedades mecânicas mais estáveis sob maior umidade relativa segundo Woggum, Sirivongpaisal, Wittya (2014). Por causa de sua linearidade, as moléculas de amilose em solução tendem a se orientar paralelamente, perto o suficiente para formar ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero à água é reduzida, o que facilita a formação de pastas opacas e filmes resistentes mostrado no trabalho de Mali et al. (2010). A estrutura ramificada da amilopectina, por sua vez, leva a baixas propriedades mecânicas do filme.

3.2 CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE CEREAIS

As sementes precisam absorver água para ativar seu metabolismo para a germinação. Na verdade, eles têm naturalmente uma cinética de hidratação com 3 estágios (Figura 2). No estágio I, as sementes absorvem água principalmente por mecanismos físicos para atingir um teor de umidade adequado para ativar seu metabolismo.

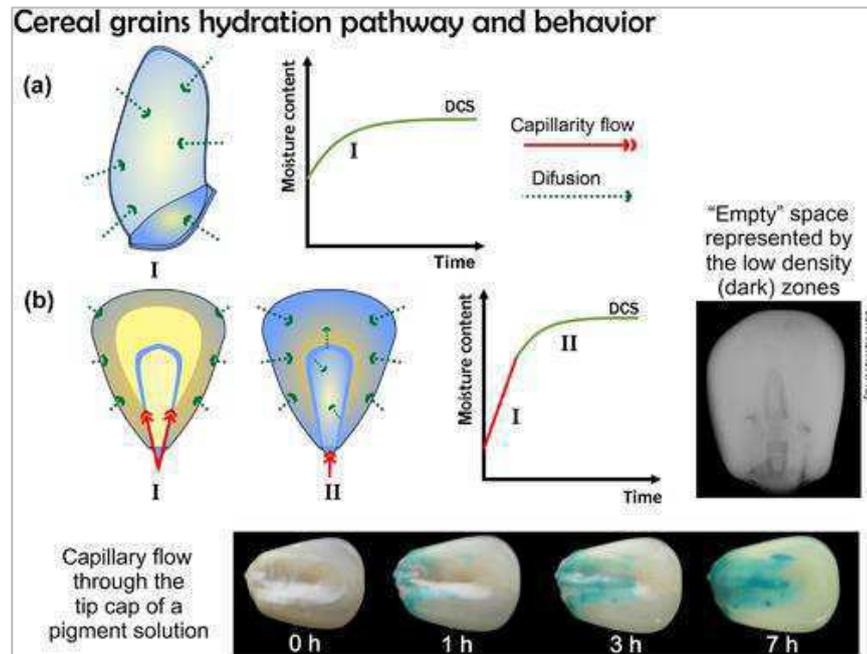
Figura 2 - Cinética de sorção da água da semente durante o processo de hidratação – germinação



Fonte Miano e Augusto (2018)

Nos grãos de cereais, como o farelo é permeável à água, a água atravessa toda a superfície dos grãos. Por este motivo, a água é transferida por difusão para o grão, fazendo com que a atividade da água seja a diferença como força motriz. Como o amido é o principal componente da reserva e a estrutura do endosperma geralmente é compacta, o processo de hidratação total pode ser excessivamente longo. Neste caso, o comportamento da cinética de hidratação tem uma forma côncava para baixo (DCS) curva I Figura 3(a). Esse comportamento é caracterizado pela redução da taxa de hidratação de um valor máximo a zero quando o grão absorve o máximo de água que pode reter (umidade de equilíbrio). Em outros trabalhos, a força motriz da transferência de massa é reduzida até que o equilíbrio seja alcançado.

Figura 3 - Mecanismo de captação de água e comportamento cinético de hidratação de grãos de cereais. As setas representam a direção e a forma como a água pode entrar: por difusão ou por fluxo capilar. (a) Comportamento da forma côncava descendente com 1 passo -



Fonte Miano e Augusto (2018)

Alguns cereais podem apresentar espaços “vazios” no interior dos grãos e estruturas porosas fazendo com que a água seja transferida por capilaridade. Por exemplo, os grãos de milho têm uma estrutura porosa e um espaço entre o germe e o endosperma (MIANO; AUGUSTO, 2018).

Pelo comportamento da curva da Curva II Figura 3(b), observa-se que ao mergulhar os grãos de milho em uma solução de pigmento, o pigmento segue um caminho preferido: o pigmento entra pela estrutura porosa e preenche o espaço entre o germe e o endosperma. Em outras palavras, a solução de pigmento entra por capilaridade pelas estruturas porosas do milho. Por outro lado, o endosperma é hidratado desde o início do processo, sugerindo que a água, além de entrar pela estrutura porosa, pode atravessar o farelo por difusão sem as moléculas de pigmento (provavelmente por serem moléculas maiores). Essa é uma forma de demonstrar que o processo de hidratação dos grãos pode ocorrer por difusão e fluxo capilar.

Portanto, dependendo da estrutura, a DCS pode ter uma taxa de hidratação muito alta na parte inicial do processo devido à contribuição do fluxo de capilaridade. Uma vez que os espaços “vazios” do grão são preenchidos com água, a água hidrata as outras estruturas do grão por difusão. Conseqüentemente, a cinética de hidratação

tem um comportamento DCS com 2 etapas Curva II Figura 3 (b): a primeira etapa com alta taxa de hidratação devido à capilaridade é predominante; e a segunda, com baixa taxa de hidratação devido à difusão predominante.

3.3 MÉTODOS PARA ESTUDO DA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DE AMIDOS

Os estudos De Carvalho, Mali e Merci (2019) com amidos ceroso, milho e mandioca avaliaram a cinética de degradação térmica de decomposição térmica mediante as análises de termogravimétricas e sua derivada (TG-DTG) destes amidos. Os parâmetros cinéticos (energia de ativação (Ea), a ordem da reação (n) e fator pré-exponencial (A) foram determinados através de três modelos: Coats-Redfern, Broido e van Klevellen mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Modelos matemáticos frequentemente usados em reações cinéticas de estado sólido

Modelo	Equação	Gráfico
Coats-Redfern (CR)	$\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{\beta Ea} \left(1 - \frac{2RT}{Ea} \right) \right) - \frac{Ea}{RT} \quad (1)$	$g(\alpha) x \frac{1}{T}$
Broido (BR)	$\log (g(\alpha)) - \frac{Ea}{2.303RT} + \log \left(\frac{RAT^2max}{Ea\beta} \right) \quad (2)$	$g(\alpha) x \frac{1}{T}$
Van Krevelen (VK)	$\ln (g(\alpha)) = \ln (B) + \left(\frac{Ea}{RTmax+1} \right) \ln (T) \quad (3)$	$\ln (g(\alpha)) x \ln(T)$

Fonte: Huntjens, Van Krevelen e Van Heerden (1951), Horowitz e Metzger (1963), Coats e Redfern (1964) e Broido (1969)

Os resultados revelaram que os três modelos avaliados foram bem ajustados mediante a análise do coeficiente de determinação superiores a 99% referentes as fontes de amidos citadas. A cinética de reação de decomposição das fontes de amidos é de primeira ordem, com coeficientes de determinação superiores a 99,096% para o amido de mandioca.

No estudo de Pięłowska et al. (2020) a cinética da decomposição do amido de arroz, amido de batata, amido de trigo e amido de milho mediante à pirolise destas fontes de amidos em meio com glicerol à 190°C. As análises termogravimétricas dos

dados e sua derivada (TG-DTG), revelaram que o método de Coats-Redfern foi satisfatório para descrever a cinética de decomposição de primeira ordem das fontes de amidos estudadas. Segundo os resultados dos coeficientes de determinação encontrados superiores a 92,28% para o amido de milho.

Nestes dois estudos Merci et al. (2019) e Pigłowska et al. (2020) utilizaram a equação fundamental a seguir:

$$\frac{d\alpha}{dt} kf(\alpha) \quad (4)$$

A taxa de conversão α é dada pela equação (6), para uma reação no estado sólido, o grau de conversão (α) pode ser adquirido a partir de um experimento não isotérmico. (HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

$$\alpha = k \cdot \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (6)$$

em que m_i é a massa inicial; m_t é a massa no tempo t , m_f é a massa final; T é a temperatura dada em Kelvin K.

A equação de Arrhenius é definida pela constante de taxa k :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

A taxa de aquecimento é dada pela seguinte Equação, onde β é taxa de aquecimento:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

Para se obter a constante de taxa de reação, a equação de Arrhenius foi combinada as Equações (5), (6), (7) e (8).

$$k(t) = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (9)$$

Onde $k(t)$ é a constante de taxa de reação — min^{-1} , $f(\alpha)$ é uma função que descreve a conversão, E_a é a energia de ativação — $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, A é o fator pré-exponencial — min^{-1} , T é a temperatura de aquecimento — K e R é a constante dos gases de valor igual a $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Considerando as condições não - isotérmicas, para a análise dos dados, onde se foi utilizada a função com limites infinitos $g(\alpha)$, dada pela Equação (10) (LIU et al., 2013).

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g \frac{A}{\beta} \int \exp\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (10)$$

A equação (10) não pode ser demonstrada por uma forma analítica simples, visto que seu lado direito se refere a uma série de funções infinitas $g(\alpha)$. Os métodos diferenciais, integrais foram elaborados para estimar parâmetros cinéticos de métodos não – isotérmicos no estudo De Carvalho, Mali e Mercí (2019). Onde as funções $g(\alpha)$ e $f(\alpha)$ para mecanismos adequados são expressos na Tabela 2.

Tabela 2 - Expressões algébricas de $g(\alpha)$ e $f(\alpha)$ para os mecanismos cinéticos do modelo Coats – Redfern (CR)

Mecanismo	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
A2, Nucleação e crescimento aleatórios, Equação de Avrami Erofeev	$\sqrt{(-\ln(1-\alpha))}$	$2(1-\alpha)\sqrt{(-\ln(1-\alpha))}$
A3, Nucleação e crescimento aleatórios. Equação de Avrami Erofeev	$\sqrt[3]{(-\ln(1-\alpha))}$	$3(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$
A4, Nucleação e crescimento aleatórios. Equação de Avrami Erofeev	$\sqrt[4]{(-\ln(1-\alpha))}$	$4(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$
R1, contração unidimensional	α	1
R2, limite de fase cilíndrica	$\sqrt{(1-(1-\alpha))}$	$2\sqrt{(1-\alpha)}$
R3, limite de fase esférica	$\sqrt[3]{(1-\ln(1-\alpha))}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$
D1, difusão unidimensional	α^2	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$
D2, difusão bidimensional. (Equação de Valensi)	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	$-\ln(1-\alpha))^{-1}$
D3, difusão tridimensional (Equação de Jander)	$(1-\sqrt[3]{(1-\alpha)})^2$	$\frac{3}{2}(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$
D4, difusão tridimensional (Equação de Ginstling-Brounshtein)	$(1-\frac{2}{3}\alpha) - (1-\alpha)^{2/3}$	$\frac{3}{2}(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}$
F1, primeira ordem (nucleação aleatória com um núcleo na partícula individual)	$-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)$

F2, segunda ordem (nucleação aleatória com dois núcleos na partícula individual)	$(1 - \alpha)^{-1}$	$(1 - \alpha)^2$
F3, terceira ordem (nucleação aleatória com três núcleos na partícula individual)	$(1 - \alpha)^{-2}$	$\frac{1}{2}(1 - \alpha)^3$ (14)

Fonte: De Carvalho, Mali e Merci (2019)

A Energia livre de Gibbs de decomposição pode ser determinada pela equação geral de Eyring-Polanyi.

$$k = \frac{k_b \cdot T}{h} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (11)$$

Onde k_b é a constante de Boltzmann, igual a aproximadamente $1,3806 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$; em que h conhecido como a constante de Planck, igual a $6,6261 \times 10^{-34} \text{ J.s}$.

A entalpia é determinada pela combinação das Equações (9) e (11) dada pela Equação (12).

$$E = \Delta H + RT \quad (12)$$

Por fim, para determinar a entropia de degradação térmica, a definição da Energia Livre de Gibbs foi utilizada:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13)$$

Também é possível calcular a constante de equilíbrio K , utilizando a isoterma de van't Hoff, descrita a seguir:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (14)$$

De Carvalho, Mali e Merci (2019) afirmam em sua pesquisa que, o modelo Coats-Redfern, equação (1) que pode ser observado na Tabela 2, é um dos métodos mais usados para a determinação do mecanismo de reação. Para avaliação do mecanismo de reação de degradação não- isotérmica de amidos, as equações propostas na Tabela 1 foram testadas e o modelo que forneceu o melhor ajuste (R^2)

do modelo Coats-Redfern, onde foi selecionado como mecanismo de degradação de Coats e Redfern (1964). Com a ajuda deste modelo, valores de E_a e fator pré-exponencial A da equação de Arrhenius foram determinados usando as equações de Coats-Redfern (equações (1), Broido (2) e Van Krevelen (3), na Tabela 1), determinando assim o modelo cinético.

Com os dados do coeficiente angular e linear da reta determina-se a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial pelo método de Coats – Redfern (CR) (Equação 1):

$$\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right) - \frac{E_a}{RT}$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa foi realizada nos Laboratórios de Fisiologia Vegetal, pertencente à Unidade Acadêmica de Agronomia da Universidade Federal de Campina Grande, Campus de Pombal, Paraíba, Brasil.

As análises termogravimétricas e a sua derivada (TG-DTG) foram realizadas no Laboratório de Nanotecnologia, do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – Cetene.

4.1 MATÉRIA PRIMA

Para os ensaios foram utilizados o arroz vermelho em casca (Figura 4) da variedade vermelho tradicional, safra 2016, produzidos no Sertão da Estado da Paraíba. O campo amostral foi um lote de 1 kg, oriundos do município Santana dos Garrotes, do Estado da Paraíba, Brasil.

Figura 4 - Arroz vermelho com casca



Fonte: Autora (2021)

Inicialmente foi feito 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, nas quantidades necessárias para cada experimento.

O teor de água inicial foi determinado pelo método padrão de 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).

As pesagens das amostras foram realizadas por meio de uma balança analítica (Bel Engineering®) com precisão de 0,0001 g. A porcentagem de teor de água foi

calculada em base úmida aplicando-se a Equação (15), sendo o resultado final expresso pela média aritmética das subamostras.

$$\text{Teor de água} = \frac{(m_i - m_f)}{(m_f - t')} \times 10 \quad (15)$$

em que:

m_i - massa inicial, massa do cadinho mais a massa dos grãos úmidos, g;

m_f - massa final, massa do cadinho mais a massa da semente seca, g;

t' - tara, massa do cadinho vazio, g.

4.2 PRÉ-SECAGEM

Uma massa de 1kg de arroz vermelho foi submetido a lavagem para eliminar das sujidades. Em seguida, o arroz foi submetido à secagem em estufa, marca Marqlabor, com circulação de ar à temperatura de 50°C até atingir o teor de água abaixo de 10% em base úmida. Posteriormente, a massa de 1kg foi embalada à vácuo, na seladora de marca Selovac® e armazenada em B.O.D à temperatura de 8°C.

Figura 5 - Arroz vermelho em casca durante a pré-secagem



Fonte: Autora (2021)

4.3 PROCESSO DE HIDRATAÇÃO

A metodologia seguida nesta etapa foi desenvolvida tomando-se como base os estudos do processo de hidratação de vários autores (Dors et al. 2009, Miano et al. 2015, Martins et al. (2020). No processo de hidratação foram utilizadas amostras de 200 g de arroz vermelho em casca, que foram hidratadas com água destilada em um Becker. Para os 200 gramas de arroz vermelho, foram utilizados 400 g de água, às

temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, em banho-maria, (banho termostático Marca Quimis®), por um período de sete horas, com três repetições.

Durante o período de hidratação, as amostras foram periodicamente pesadas em uma balança digital com precisão 0,001 g (Marca Bel Engineering®). Para tal, as amostras foram retiradas da imersão e deixadas por três minutos em exposição do ar ambiente, para que a água superficial fosse evaporada, pesadas e posteriormente retornavam à imersão. O teor de água para um dado instante depois do início do experimento foi calculado com base no aumento de massa das amostras em relação à massa inicial.

Figura 6 - Arroz vermelho durante a hidratação



Fonte: Autora (2021)

4.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Serão utilizadas 3 amostras diferentes de arroz, o in natura, pré-seco a 50°C e hidratado em diferentes temperaturas (45, 55, 65, 75) foram submetidas à secagem, em estufa com circulação, marca Marqlabor, à temperatura de 50°C por 24 horas, até atingir o teor de água abaixo de 10% em base úmida (Figura 7). Em seguida os grãos foram colocados em tubos Eppendorf e submetidos às análises. As análises foram realizadas com as amostras do arroz vermelho sem a casca.

Figura 7 - Arroz vermelho durante a secagem



Fonte: Autora (2021)

4.5 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG/DTG)

A estabilidade térmica de decomposição e os eventos térmicos foram avaliados através da técnica termogravimétrica e a sua derivada (TG-DTG).

As análises termogravimétricas por TG/DTG foram realizadas em analisador termogravimétrico simultâneo TG/DTG, modelo Netzsch STA 449F3 - Jupiter. Aproximadamente 15 mg da amostra de arroz em atmosfera 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 (beta).

4.6 MÉTODO APLICADO PARA OBTER A CINÉTICA TÉRMICA DE DECOMPOSIÇÃO

A partir das curvas de termogravimetria e sua derivada (TG- DTG) foram avaliados, os perfis termográficos do arroz vermelho *in natura*, arroz vermelho pré-seco a 50°C e o arroz vermelho hidratado.

Os mecanismos de decomposição foram avaliados pelos modelos R1, D1, A2, A3 e F1 representados na Tabela 1, com o objetivo para determinar qual é o melhor modelo para descrever a cinética de decomposição do amido presente nas amostras do arroz *in natura*, pré-seco a 50°C e hidratado em diferentes temperaturas (45, 55, 65, 75).

A determinação de qual modelo que melhor se adequa aos dados experimentais da etapa de decomposição foi realizada mediante o parâmetro

estatístico coeficiente de determinação (R^2), tendo como base a metodologia aplicada por (DE CARVALHO; MALI; MERCI, 2019) e (PIGLOWSKA et al., 2020).

A partir do Software TA Universal - Analyser obtive-se as informações correspondentes ao percentual de perda de massa de cada evento. Cada evento térmico ocorre perda de massa, numa faixa de temperatura que caracteriza cada evento térmico.

A partir das curvas de termogravimetria e sua derivada (TG- DTG) avaliou, o perfil termográfico, das amostras do arroz vermelho *in natura*, arroz vermelho pré-seco a 50°C e o arroz vermelho hidratado entre 45°C até 75°C.

Aplicando-se, o plote do modelo cinético de $\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right)$ versus $\left(\frac{1}{T} \right)$, analisou-se o modelo cinético mediante o método de Coats-Redfern (CR). A análise feita mediante os valores dos coeficientes angular e linear da reta do modelo de Coats-Redfern (CR) determinou-se a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial parâmetro A descritas na Equação (1).

4.7 DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA, ENTROPIA E ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Com os valores dos coeficientes angular e linear da reta, foram utilizados para determinar E_a e o fator pré-exponencial do modelo de Equação de Coats – Redfern (CR) na Equação (1).

Assim, com estes dados de energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A) determinou-se a entalpia pela Equação (12):

$$E = \Delta H + RT$$

A entropia de degradação térmica foi utilizada pela Equação (13):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

A determinação da constante de equilíbrio K, utilizando a isoterma de van't Hoff, descrita a seguir pela (14).

$$\Delta G = -RT \ln K$$

Os gráficos e os cálculos das regressões não-lineares e lineares foram realizados mediante os programas Origin 8.1® , Office Excel e o Statistica 5.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Nas Figuras 8 até 13 observam-se as análises simultâneas de termogravimetria e sua derivada (TG-DTG).

Figura 8 - Análise termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG) para o arroz vermelho in-natura

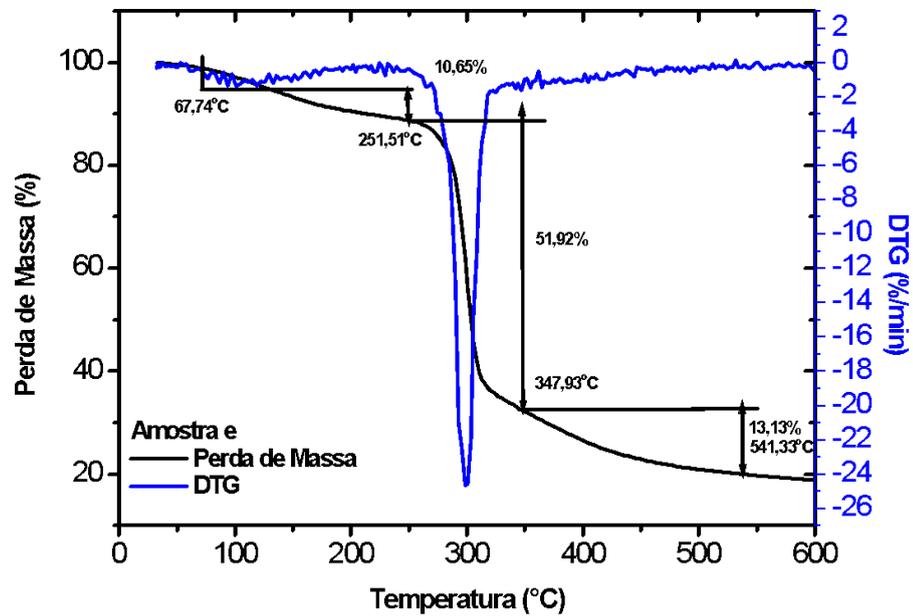


Figura 9 - Análise termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG) para o arroz pré-seco a 50°C

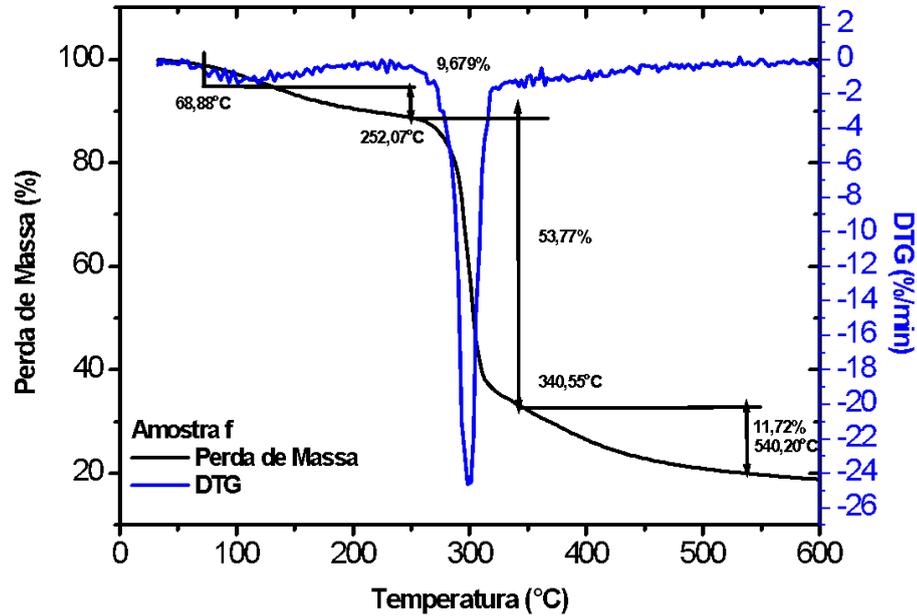
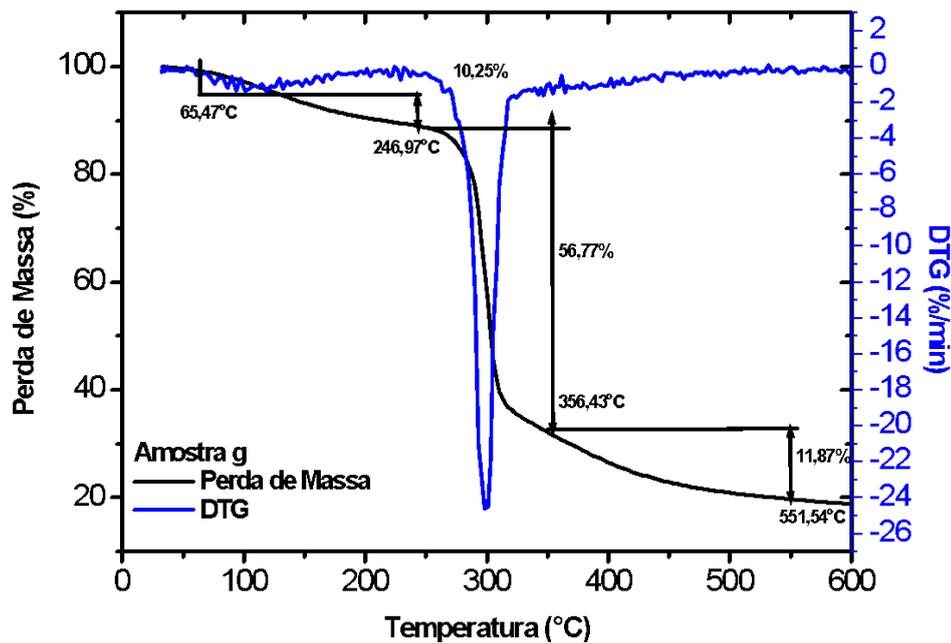


Figura 10 - Análise termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG) para o arroz vermelho hidratado a 45°C



A partir dos resultados de TG e DTG das Figuras 8 a 10, pode-se observar que o arroz vermelho *in-natura* (Figura 8), arroz vermelho pré-seco a 50°C (Figura 9) e o arroz vermelho hidratado a 45°C, 55°C, 65°C e 75°C, (Figura 10,11,12 e 13) apresentam três estágios de decomposição. O primeiro evento térmico corresponde à

desidratação da amostra de 67,74°C até aproximadamente 251,51°C, de 68,88 até 252,07°C e de 65,47 até 246,97°C, ocorrendo também um pouco de perda de massa de 10,65%, 9,68% e 10,25%, como visto nas Figuras 8, 9 e 10, respectivamente.

O segundo evento térmico ocorre a partir da temperatura de 251,51°C até o final da análise em 347,93 °C (Figura 8), 252,07°C até 340,55°C (Figura 9) e 246,97°C até 356,43°C (Figura 10). Neste estágio, observa-se uma acentuada degradação da amostra com perda de massa de 51,92%, 53,77% e 56,77% para as amostras representadas pelas Figuras 8, 9 e 10, respectivamente. Os picos nas curvas de DTG indicam que as máximas taxas de degradação ocorreram na temperatura de pico de 292,86 °C, 293,14°C e 294,05°C, para as amostras, representadas pelas Figuras 8, 9 e 10, respectivamente.

Nas Figuras 11, 12 e 13 são observadas as análises termogravimétricas e sua derivada (TG-DTG) do arroz vermelho submetido ao processo de hidratação as demais temperaturas.

A partir das curvas de termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG), Figuras 11 a 13, verificamos a ocorrência de três estágios de decomposição.

Figura 11 - Análise termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG) para o arroz vermelho hidratado a 55°C

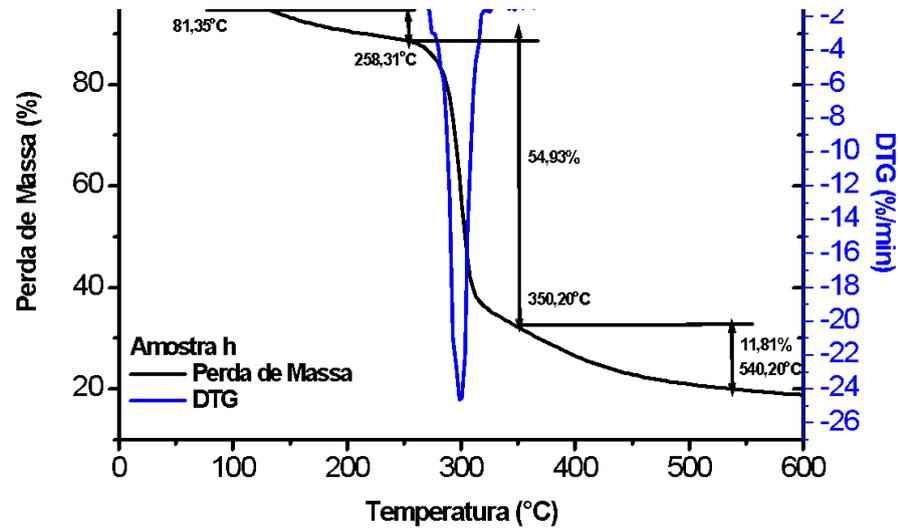


Figura 12 - Análise termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG) para o arroz vermelho hidratado a 65°C

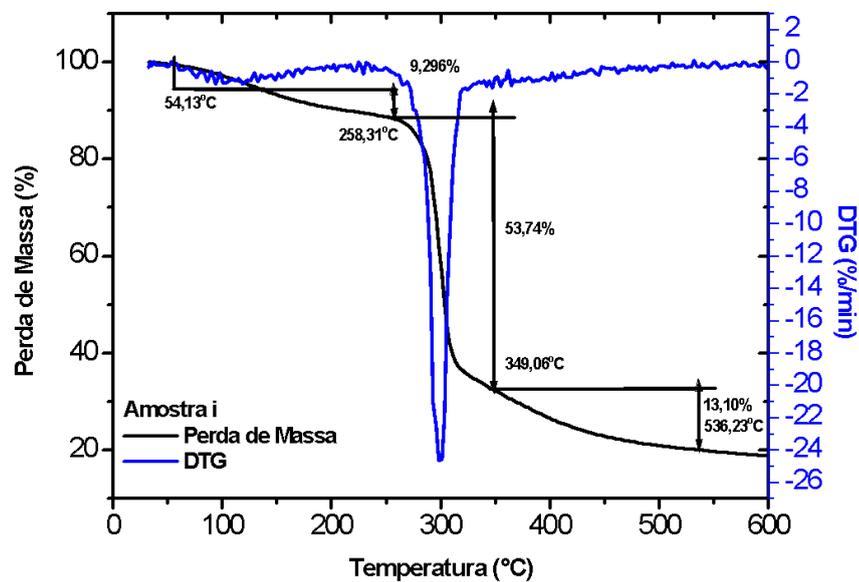
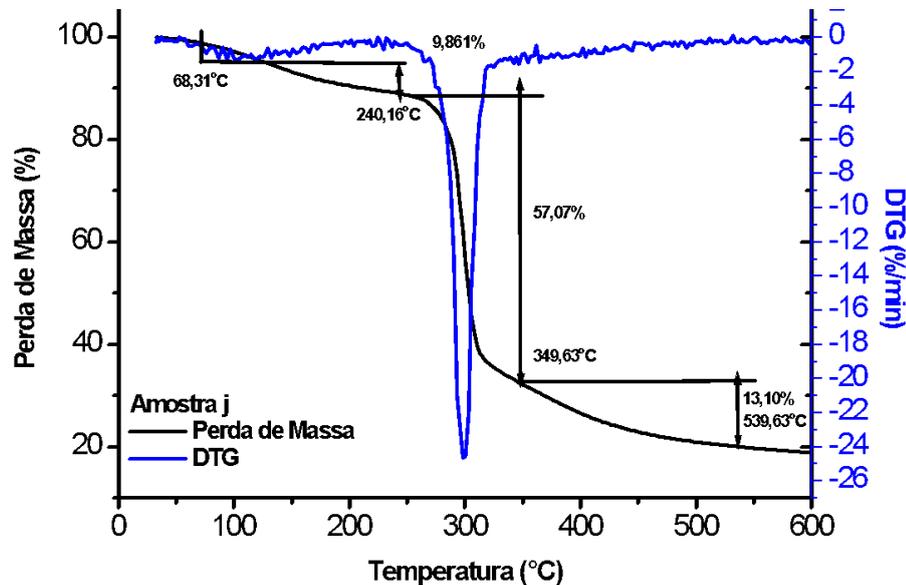


Figura 13 - Análise termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG) para o arroz vermelho hidratado a 75°C



No primeiro evento térmico ocorre perda de massa de 8,87% do arroz na faixa de 81,35 °C até aproximadamente 258,31 °C, para a Figura 11, a perda de massa de 9,3% ocorre na faixa de temperatura de 54,13 até 251,51°C, para a Figura 12. Finalmente, a perda de massa de 9,86% para a faixa de 68,31 até 240,16°C, representada pela Figura 13. Este evento térmico é o correspondente a desidratação das amostras.

A temperatura de início do segundo evento térmico relacionada com a etapa de decomposição e despolimerização das cadeias poliméricas do amido presente nas amostras de arroz, conforme observa-se nas Figuras 11, 12 e 13 ocorreu a 258,31 °C até ; 251,51°C e 240,16°C, respectivamente; nessas temperaturas ocorre a máxima taxa de degradação com perda de massa de 54,93 %, 53,74% e 57,07% relacionada à completa degradação do amido mediante a decomposição e despolimerização das cadeias poliméricas do amido presente no arroz vermelho hidratado em casca.

Posteriormente, a massa continua diminuindo, com perda de 11,81%; 13,10% e 12,11%, para as amostras de arroz, Figuras 11, 12 e 13, respectivamente.

Nas Figuras das análises simultâneas de termogravimétrica e a sua derivada (TG-DTG) in natura, pré-seco a 50°C e hidratado em diferentes temperaturas (45, 55, 65, 75), apresentam três estágios de degradação térmica. O primeiro evento térmico corresponde à desidratação da amostra, o segundo é o correspondente a decomposição térmica do amido, ocorre a eliminação de grupos polihidroxílicos, decomposição e despolimerização das cadeias poliméricas do amido. Finalmente, o

terceiro evento térmico, ocorre a eliminação dos produtos carbonáceos. Os produtos voláteis liberados nesta etapa de decomposição podem ser principalmente água ligada, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). (AGGARWAL; DOLLIMORE, 1998; AZAHARI; HANAFI; OTHMAN, 2011) e (DE CARVALHO; MALI; MERCI, 2019).

Cada evento térmico ocorre perda de massa, numa faixa de temperatura que caracteriza cada fase térmica. O evento térmico principal foi a degradação térmica por decomposição. A partir do software TA Universal- Analyser obteve as informações correspondentes ao percentual de perda de massa de cada evento térmico com a sua temperatura correspondente.

Na Tabela 3 estão as informações da temperatura inicial, temperatura onset, temperatura de pico e temperatura final retiradas das curvas de DTG.

Tabela 3 - Dados calculados da temperatura inicial, onset, temperatura de pico, temperatura final, entalpia e percentual de cristalinidade. Informações das curvas de DSC do arroz vermelho in-natura, pré-seco a 50°C e hidratado a 45, 55, 65 e 75°C.

Arroz vermelho	To (°C)	Tonset (°C)	Tp (°C)	Tf (°C)
In-natura	250,3	269,48	289,93	298,22
Pré -seco a 50°C	257,11	269,42	290,22	298,07
Hidratado a 45°C	258,78	271,78	290,45	300,6
Hidratado a 55°C	254,36	269,45	292	300,64
Hidratado a 65°C	260,88	272,02	293,14	293,14
Hidratado a 75°C	263,9	272	294,05	300

Fonte: Autora (2021)

Nestas faixas de temperaturas onset e temperaturas de pico foi observado o segundo evento térmico, correspondente a degradação do polissacarídeo que ocorreu por despolimerização.

Os valores das temperaturas onset de degradação e as temperaturas de degradação máxima (temperatura de pico) do arroz in-natura e do arroz acetilado de médio e alto teor de amilose avaliados por Colussi et al. (2017) variaram de 151°C a 209°C. Nessas faixas de temperatura ocorreu a perda de massa de 80,6% a 91,8%, correspondente a máxima decomposição do amido nativo de arroz e do biofilme do amido de arroz acetilado.

De uma maneira geral, os valores de Colussi et al. (2017) evidenciam a ocorrência do principal evento de degradação do polissacarídeo que ocorre por despolimerização, quando a temperatura onset varia de 151°C até 209°C. Estes

valores foram valores inferiores aos do presente trabalho que variaram de 269,48°C até 272,02°C para a temperatura onset. A perda de massa correspondente a esse evento térmico para os valores de Colussi et al. (2017) foi de 80,6% a 91,8% valores inferiores a perda de massa do presente trabalho que foram de 51,92% até 57,07% para a degradação do polissacarídeo. Esse efeito é explicado porque o processo de transferência de calor durante a reação de acetilação promoveu maiores espaços entre as cadeias dos grupos acetil, reduzindo, assim, a temperatura onset de degradação do polissacarídeo (MEDINA et al. 2012).

No entanto, quando o arroz vermelho foi hidratado entre 45°C a 75°C, possivelmente ocorreu o início da gelatinização do amido para as amostras do arroz vermelho hidratado acima de 65°C. A estrutura cristmedialina foi rompida, as moléculas de água formaram pontes de hidrogênio entre a amilose e amilopectina, expondo seus grupos hidroxil, o que causa um aumento, um inchamento e solubilidade dos grânulos. Possivelmente, os grãos de arroz vermelho em casca hidratado acima de 65°C durante a 7 horas rompem completamente a estrutura do amido. Assim como explicado por Bhat que quando os grãos de arroz são aquecidos em água, a estrutura cristalina é rompida, e as moléculas de água formam pontes de hidrogênio entre a amilose e amilopectina, expondo seus grupos hidroxil, o que causa modificação da estrutura do amido. Dessa forma, o grão atinge a fase de gelatinização que envolve a ruptura da estrutura granular, o inchamento, a hidratação e a solubilização das moléculas de amido.

Estas informações poderiam ser confirmadas mediante análises de Transformada de Fourier (FTIR, ou análises de DSC que poderiam indicar a ocorrência da gelatinização do amido presente no arroz vermelho. Oli et al. (2014) relataram que para grãos de arroz com baixo teor de amilose a temperatura de gelatinização está entre 63 e 68°C, grãos com teor de amilose intermediário entre 69°C- 73°C e grãos com teor de amilose alto, a de temperatura de gelatinização encontra-se entre 74 e 80°C. No estudo de Ascheri, Bassinello e Boêno. (2011) os grãos de cultivares do arroz vermelho apresentam teor de amilose entre intermediário e alto, conseqüentemente a temperatura de gelatinização varia de 69°C até 80°C.

Diferentemente do amido acetilado de Colussi et al. (2017), a transferência de calor que ocorreu durante a decomposição dos amidos foi devido a interação entre as cadeias de amido dentro dos domínios amorfos e cristalinos, promovendo menores

espaços entre as cadeias de amido, assim as temperaturas onset de degradação do polissacarídeo foram superiores em relação aos valores de (COLUSSI et al., 2017).

A partir das curvas obtidas por análise da derivada da termogravimétrica das farinhas comerciais de amido de milho, fécula de batata, banana verde e trigo avaliadas por Lima et al. (2012), o evento de degradação do polissacarídeo ocorreu por despolimerização quando a temperatura de pico aplicada excedeu o valor de 300 °C.

5.2 DETERMINAÇÃO DO MODELO CINÉTICO, FATOR PRÉ- EXPONENCIAL, CÁLCULO DA ENERGIA DA ATIVAÇÃO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

A partir dos dados dos termogramas na região de decomposição térmica a faixa de temperatura avaliada para decomposição térmica do arroz foi de 240,16°C até 356,43°C. A Tabela 4 contém esses dados da faixa de temperatura do principal evento térmico ocorrido durante a análise de termogravimetria das amostras citadas avaliadas.

O modelo cinético foi avaliado pelo coeficiente de determinação (R^2), obtido do plote de $g(\alpha)$ versus α dos modelos cinéticos de R1, D1, A2, A3 e F1 dispostos na Tabela 1. No apêndice estão contidos os valores brutos das análises de termogravimetria e sua derivada (TG-DTG) para esta região de decomposição.

Observa-se dos dados da Tabela 4 que o modelo cinético com reação de primeira ordem (F1) foi o mais adequado para descrever a cinética de decomposição térmica com coeficientes de determinação superiores a 99,58% numa faixa de temperatura de composição térmica superior a 240,16°C e inferior a 356,43°C. Com perda de massa nesta região que variaram de 51,92 % a 57,07 %, evidenciando que o maior percentual de perda de massa ocorre na região do principal evento térmico. No presente estudo o principal evento térmico ocorre na região de decomposição térmica do amido presente nas amostras.

Tabela 4 - Análise do modelo cinético na faixa de decomposição térmica do arroz vermelho in-natura, arroz pré-seco a 50°C e o arroz hidratado nas temperaturas 45, 55, 65 e 75°C

Arroz vermelho	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	R1 R2(%)	D1 R2(%)	A2 R2(%)	A3 R2(%)	F1 R2(%)
In- natura	251,51-347,93	51,92	96,94	98,57	99,85	99,94	99,97
Pré-seco a 50°C	252,07-340,55	53,77	89,71	98,28	99,51	98,86	99,58
Hidratado a 45°C	246,97-356,43	56,77	93,94	98,37	99,78	99,37	99,83
Hidratado a 55°C	258,31-350,20	54,93	91,46	98,3	99,83	99,45	99,86
Hidratado a 65°C	258,31-349,06	53,74	92,26	98,46	98,79	99,39	99,85
Hidratado a 75°C	240,16-349,63	57,07	91,91	98,52	99,83	99,49	99,86

Fonte: Autora (2021)

As Figura 14 até 19 contém o plote do $\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right)$ versus $\left(\frac{1}{T} \right)$ com os dados da perda de massa na região de decomposição das amostras do arroz vermelho *in-natura*, arroz vermelho pré-seco a 50°C e do arroz submetido a hidratação nas temperaturas de 45°C até 75°C. Nestas amostras foram avaliadas a cinética de decomposição do amido presente nas amostras mediante os modelos F1, R1, D1, A2 e A3. Observa-se pelo comportamento das curvas que o modelo cinético de decomposição avaliado pela cinética de primeira ordem apresentou coeficientes de determinação superiores a 99%, evidenciando um bom ajuste, conseqüentemente pode-se afirmar a reação de decomposição é de primeira ordem para todas amostras avaliadas. Estes coeficientes de determinação avaliados estão contidos na Tabela 5 com também a sua equação da reta correspondente.

A observação dos dados obtidos do plote de $\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right)$ versus $\frac{1}{T}$ como também os dados da Tabela 4 confirmam que a reação que descreve a decomposição térmica do amido presente nas amostras do arroz vermelho analisadas é de primeira ordem. Os dados da Tabela 5 confirmam o comportamento linear para os dados ajustados ao modelo de primeira ordem (modelo F1), confirmado pelo coeficiente de determinação que foram superiores a 99%.

Figura 14 - Respostas do $\ln[g(\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ para o arroz vermelho in-natura

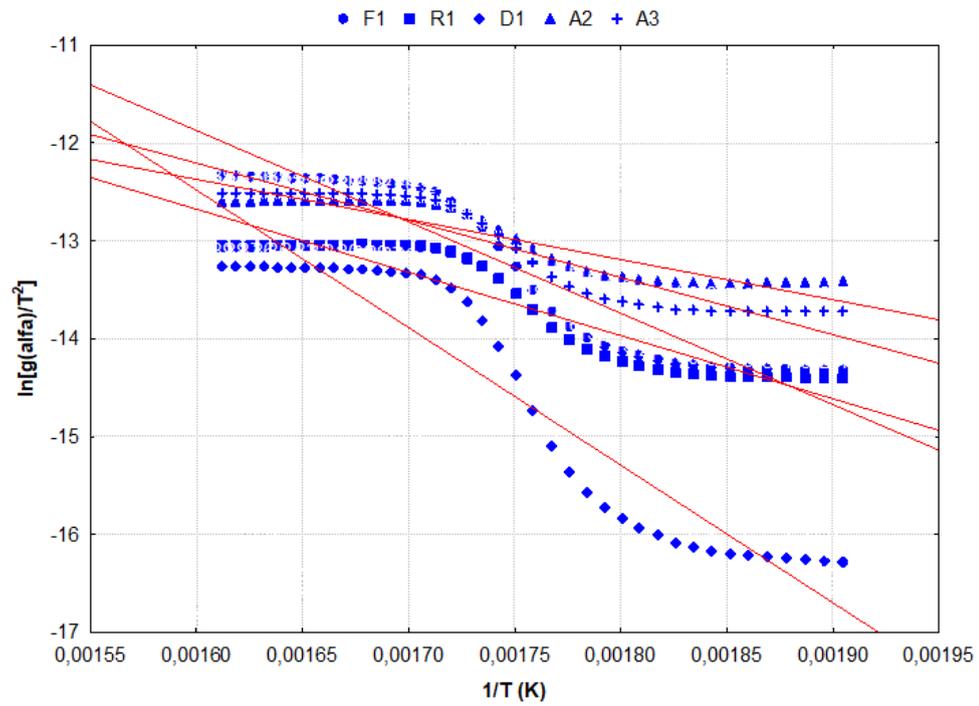


Figura 15 - Respostas do $\ln[g(\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ para o arroz vermelho pré-seco a 50°C

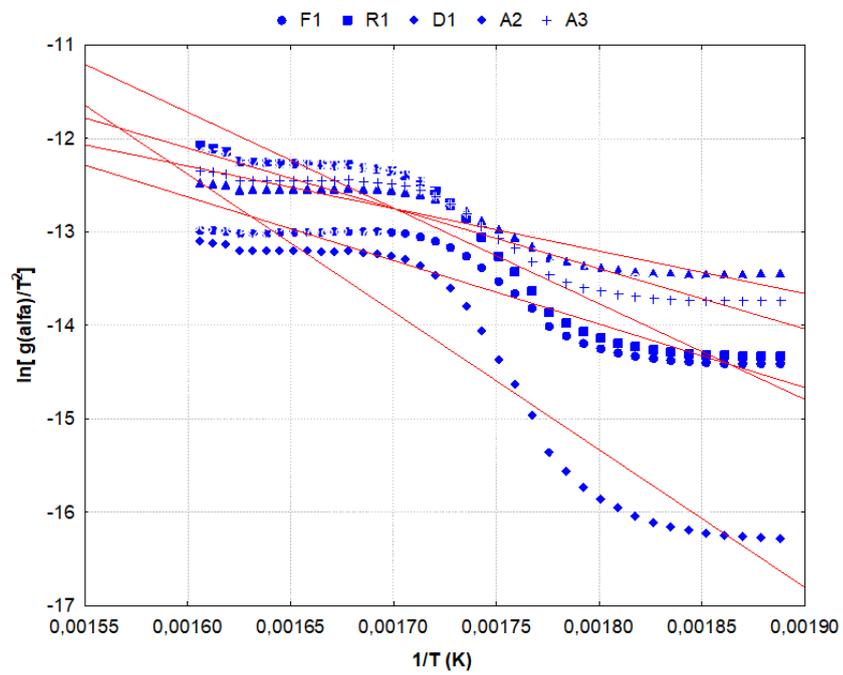


Figura 16 - Respostas do $\ln[g(\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ para arroz vermelho hidratado à 45°C

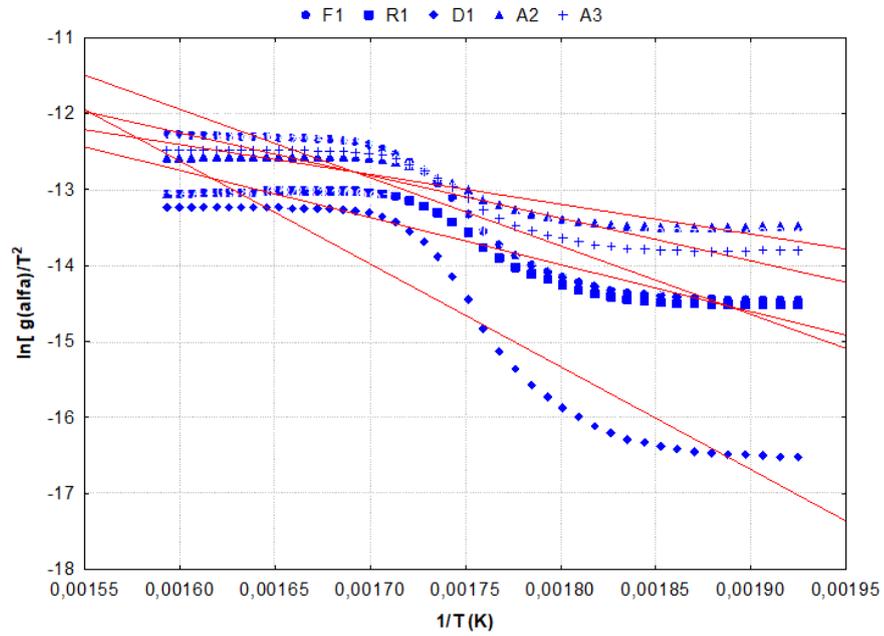


Figura 17 - Respostas do $\ln[g(\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ para arroz vermelho hidratado à 55°C

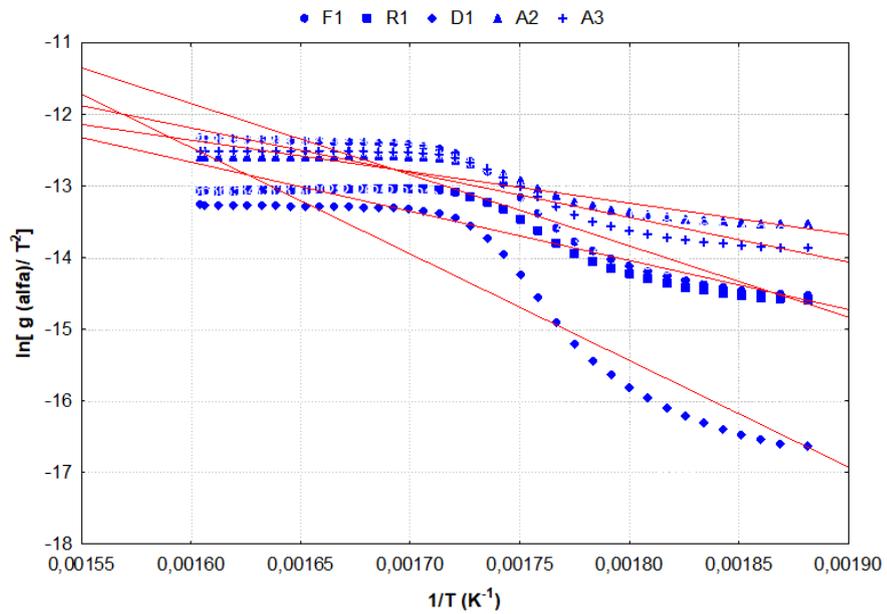


Figura 18 - Respostas do $\ln[g(\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ para arroz vermelho à 65°C

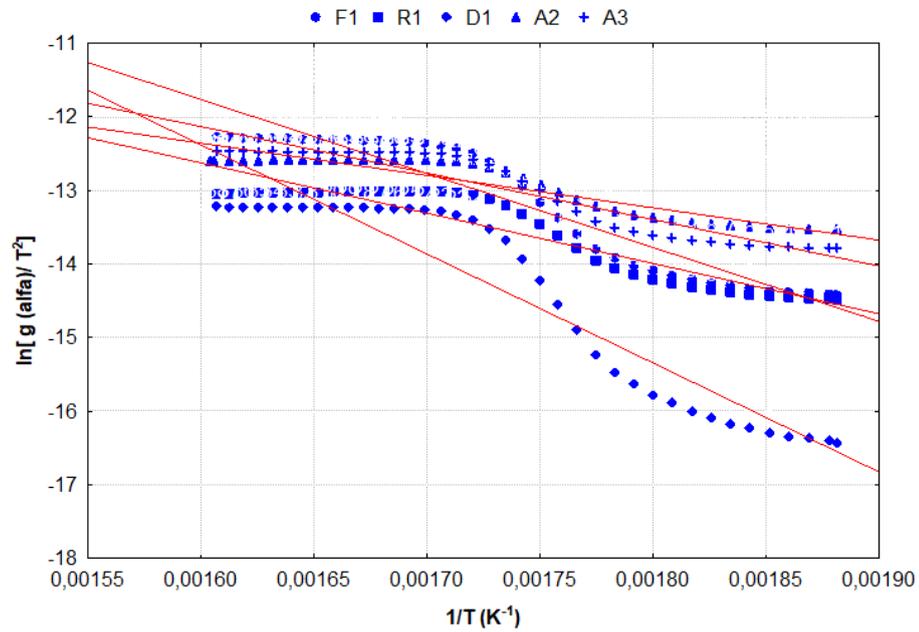
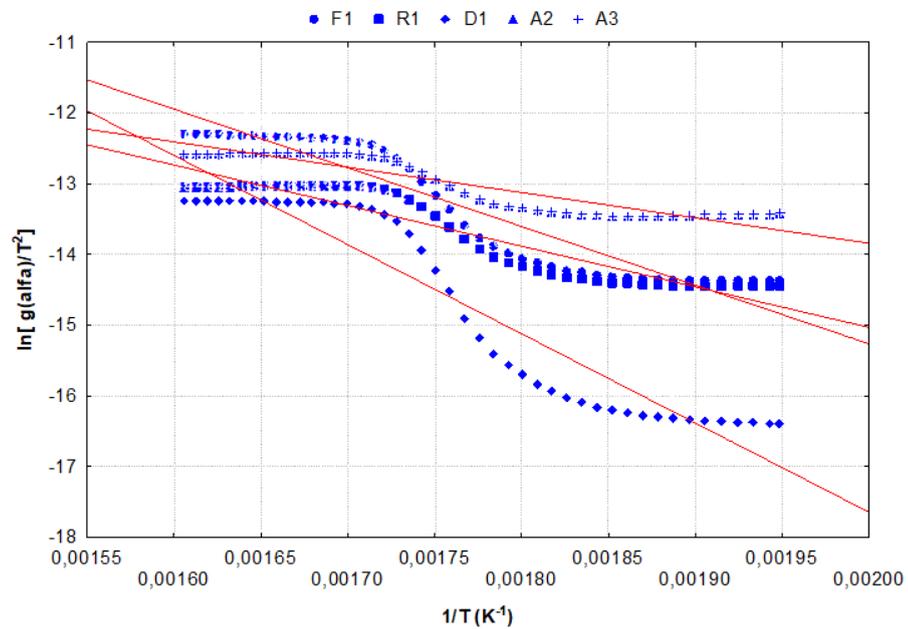


Figura 19– Respostas do $\ln[g(\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ para arroz vermelho à 75°C



A Tabela 5 estão contidos os dados calculados dos parâmetros cinéticos da reação de primeira ordem e das propriedades termodinâmicas da decomposição térmica do arroz.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos da decomposição do arroz vermelho in-natura, arroz pré-seco a 50°C e arroz hidratado nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75°C para o mecanismo de reação de primeira ordem (Modelo F1)

Arroz vermelho	Regressão linear	R ² (%)	Ea (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	lnA	K min ⁻¹	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/molK)
In- natura	y=-19340x+20,572	99,04	160,79	1,78x10 ¹⁴	32,82	1,24E-03	156,45	159,34	-2,89
Pré-seco a 50°C	y=-17353x+17,082	99,02	144,27	5,08x10 ¹²	29,26	1,76E-02	139,52	162,15	-22,62
Hidratado a 45°C	y=-15072x+13,202	99,28	125,31	8,96x10 ¹⁰	25,20	6,46E-03	120,80	158,34	-37,54
Hidratado a 55°C	y=-14642x+12,579	99,26	121,73	4,69x10 ¹⁰	24,57	4,25E-03	117,31	156,84	-39,53
Hidratado a 65°C	y=-141658x+1,478	99,27	117,77	1,54x10 ¹⁰	23,46	1,44E-02	113,02	163,12	-50,11
Hidratado a 75°C	y=-6183x-2,7573	99,12	51,41	5159	8,55	5,19E-03	46,70	166,37	-119,67

Fonte: Autora (2021)

Pela análise dos dados contido na Tabela 5 observa-se que o processo de hidratação promoveu modificação na estrutura química do arroz vermelho em casca, uma vez que acima de 280°C a região amorfa é produzida e os grânulos do amido perdem a birrefringência. Assim, neste momento os grânulos do arroz possuem característica de uma estrutura amorfa, deixando de ser uma estrutura semi-cristalina. Então, observou-se pelos termogramas na região de decomposição do amido que para todas as amostras analisadas possuem o mesmo comportamento de perda de massa, no entanto observa-se que para a temperatura de pico mais baixa (Tp=289,93°C) apresentou o valor mais elevado para energia de ativação (Ea=166KJ/mol), enquanto em que o valor de temperatura de pico mais elevado (Tp=294,05°C) apresentou a menor energia de ativação (Ea= 51,41KJ/mol). Isto possível ocorreu porque durante o processo de hidratação do arroz vermelho em casca, na região de decomposição do amido, promoveu modificações na sua estrutura das cadeias de amilose e nas ramificações da amilopectina presentes na região amorfa produzida. Possivelmente, a cristalinidade das amostras foi reduzida mediante a hidratação do arroz vermelho, deixando as amostras do arroz vermelho hidratado com características de estruturas amorfas.

O fato do arroz vermelho in-natura necessita de maior energia de ativação de Ea=160,79KJ/mol em relação às amostras do arroz hidratado cujos valores de entalpia

variaram de 117,77 KJ/mol até 51,41KJ/mol. Pode-se afirmar que, a velocidade para a decomposição do amido ocorre mais rapidamente para o arroz vermelho hidratado, com destaque para o arroz vermelho hidratado a 75°C com entalpia de 51,41KJ/mol. Em geral, comparando os valores da energia de ativação avaliado por Piglowska et al. (2020) que estudou a decomposição térmica do amido presente no arroz submetido ao processo de pirólise, o valor encontrado de 123, 733KJ/mol para arroz é bem próximo dos valores da entalpia do arroz vermelho hidratado à 45°C e 55°C com valores iguais a 125,31KJ/mol e 121,73K/mo, respectivamente.

Analisando a Tabela 5, observa que os valores de entalpia (ΔH) reduziram os valores da entalpia do arroz vermelho in-natura de (156,45kJ/mol) para (46, 70kJ/mol) para amostra do arroz vermelho hidratado a 75°C. Observa-se claramente que a estrutura do arroz vermelho in-natura é bem diferente que as estrutura do arroz vermelho hidratado nas temperaturas de 45°C até 75°C, porque também refletiram nos valores de entalpia calculados na região de decomposição do amido destas amostras, cujos valores de entalpia variaram de 120,80KJ/mol até 46,70kJ/mol. As amostras do arroz vermelho hidratado de 45°C e 55°C obtiverem energia de ativação de 120kJ/mol e 117,31kJ/mol, respectivamente. Estes valores estão próximos ao resultado da energia de ativação do arroz (118 kJ/mol) de submetido ao processo de pirólise, no qual analisou-se na região de decomposição esta propriedade termodinâmica (PIGLOWISKA et al. 2020).

Diante deste resultado pode-se afirmar que reação de decomposição térmica é endotérmica, pois quanto maior o número de moléculas de água se aderindo ao arroz, menor é a absorção de energia.

A entropia (ΔS), por sua vez, define o grau de organização do sistema água-grão e está relacionada ao grau de liberdade, medida pela desordem do sistema. Neste trabalho os valores para o arroz vermelho in-natura (-2,89 kJ. molK⁻¹) e para o arroz vermelho hidratado variaram (-37, 54kJ.molK⁻¹) a (-119,67 kJ. molK⁻¹) os valores obtidos foram negativos e aumentaram o processo de hidratação (Tabela 5), indicando que os processos aconteceram com aumento da desordem do sistema.

Observando-se os dados contidos na Tabela 5 observa-se que, os valores da energia livre de Gibbs (ΔG) do arroz vermelho hidratado a 45°C até 55°C são iguais a 158,34 KJ/mol e 156,84 KJ/mol, respectivamente, estão próximos ao valor da energia livre de Gibbs do arroz vermelho in-natura (159,34KJ). Observa-se que os valores da energia livre de Gibbs (163,12KJ/mol e 166,37 KJ/mol) correspondentes as amostras

do arroz vermelho hidratado a 65°C e 75°C, respectivamente são mais elevados que o valor da energia livre de Gibbs do arroz vermelho in-natura de 159 KJ/mol. Isto pode ser explicado porque possivelmente para o arroz vermelho hidratado acima de 65°C durante 7 horas, possivelmente aconteceu a gelatinização do amido, promovendo alteração da estrutura química do amido. Estes valores reportados para ΔG podem ser considerados como uma medida do trabalho realizado pelo sistema a fim de promover a decomposição térmica do amido presente nas amostras do arroz.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados das análises termogravimétrica e da sua derivada (TG-DTG) do arroz vermelho in-natura, pré-seco a 50°C e hidratado nas temperaturas de 45°C até 75°C, pode se confirmar que o arroz in natura possui estrutura cristalina e isso necessita de uma maior energia de ativação. Já o arroz quando passa pelo processo de hidratação, ele passa ter uma estrutura amorfa e conseqüentemente uma menor energia de ativação.

O melhor modelo que descreveu a cinética de decomposição térmica foi o modelo F1 (primeira ordem), a partir do coeficiente de determinação no qual os valores estão acima de um (1). As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e as análises de Transformada de Fourier (FTIR-ATR) poderá confirmar melhor a ocorrência da gelatinização do amido presente no arroz.

O amido pode ser utilizado na elaboração de embalagens, pois é um polímero natural, de baixo custo e renovável, e suas propriedades são adequadas para a produção de diversos produtos. A produção de embalagens biodegradáveis a partir do amido de arroz pode ser elaborada. A extração e a qualidade da matéria-prima e o andamento do processo colocam o Brasil em uma posição estratégica de controle tecnológico. Ao substituir os polímeros sintéticos derivados do petróleo por produtos mais sustentáveis, essa tecnologia pode garantir uma vantagem comercial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGGARWAL, Poonam; DOLLIMORE, David. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. **Thermochimica Acta**, v. 319, n. 1-2, p. 17-25, 1998.

AVEROUS, Luc. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 44, n. 3, p. 231-274, 2004.

AZEVEDO, Luciana Cavalcanti *et al.* Propriedades do amido e suas aplicações em biopolímeros. **Cadernos de Prospecção**, v. 11, p. 351, 2018.

BALBINOTI, Thaisa Carvalho Volpe; DE MATOS JORGE, Luiz Mário; JORGE, Regina Maria Matos. Modelagem da etapa de hidratação do processo de parboilização do arroz (*Oryza sativa*). **Journal of Food Engineering**, v. 216, p. 81-89, 2018.

BARTZ, Josiane *et al.* Propriedades de pasta de amidos de arroz nativo e acetilados. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. SPE, p. 78-83, 2012.

BHAT, Farhan Mohiuddin; RIAR, Charanjit Singh. Efeito da amilose, tamanho de partícula e morfologia na funcionalidade de amidos de cultivares tradicionais de arroz. **Jornal internacional de macromoléculas biológicas**, v. 92, p. 637-644, 2016.

BOÊNO, Josianny A.; ASCHERI, Diego PR; BASSINELLO, Priscila 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.

BUGGENHOUT, Joke *et al.* The breakage susceptibility of raw and parboiled rice: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 3, p. 304-315, 2013.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Regras para análise de sementes / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília : Mapa/ACS, 2009. 399 p.

BROIDO, Abraham. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. **Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics**, v. 7, n. 10, p. 1761-1773, 1969.

CEREDA, M. P. Propriedades gerais do amido. FUNDAÇÃO CARGILL. **Culturas de tuberosas amiláceas Latino Americanas**, 2002.

COATS, A. W^{††}; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v. 201, n. 4914, p. 68-69, 1964.

COLUSSI, Rosana *et al.* Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. **Food chemistry**, v. 221, p. 1614-1620, 2017.

CONDÉS, María Cecilia *et al.* Composite and nanocomposite films based on amaranth biopolymers. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 159-167, 2018.

CORRÊA, Paulo Cesar *et al.* Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, v. 57, n. 5, p. 595-601, 2010.

CORRADINI, Elisângela *et al.* Amido termoplástico. **Embrapa Instrumentação-Documentos (INFOTECA-E)**, 2007.

DENARDIN, Cristiane Casagrande; SILVA, Leila Picolli da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.

DORS, Giniani Carla; PINTO, Renata Heidtmann; BADIALE-FURLONG, Eliana. Influência das condições de parboilização na composição química do arroz. **Food Science and Technology**, v. 29, n. 1, p. 219-224, 2009.

EJEBE, F.; DANBABA, Nahemiah; NGADI, Michael. Effect of steaming on physical and thermal properties of parboiled rice. **European International Journal of Science and Technology**, v. 4, n. 4, p. 71-80, 2015.

ELIAS, M. C. *et al.* Arroz: gerenciamento operacional define a qualidade. **Seed News**, v. 7, n. 4, p. 12-14, 2003.

ELLIS, Roger P. *et al.* Produção de amido e uso industrial. **Jornal da Ciência da Alimentação e Agricultura**, v. 77, n. 3, pág. 289-311, 1998.

GUINESI, Luciana S. *et al.* Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, v. 447, n. 2, p. 190-196, 2006.

HATAKEYAMA, Tatsuko; QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**. [sl], 1999.

HELBIG, E. *et al.* Efeitos da amilose e do processamento na formação e estabilidade do amido resistente em arroz. **Brazilian Journal of Food Technology, Campinas**, v. 10, n. 4, p. 296-301, 2008.

HOROWITZ, H.H.; METZGER, G. A new analysis of thermogravimetric traces. **Analytical Chemistry**, v.35, n.10, p.1464–1468, 1963. doi:10.1021/ac60203a013

JIDEANI, Victoria A.; MPOTOKWANA, S. M. Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 2, p. 182-188, 2009.

KALE, S. J. *et al.* Soaking induced changes in chemical composition, glycemic index and starch characteristics of basmati rice. **Rice Science**, v. 22, n. 5, p. 227-236, 2015.

LAJOLO, Franco Maria; MENEZES, Elizabete Wenzel de. Carbohidratos en alimentos regionales iberoamericanos. In: **Carbohidratos en alimentos regionales iberoamericanos**. p. 646-646, 2006.

LI, Wende; CORKE, Harold; BETA, Trust. Kinetics of hydrolysis and changes in amylose content during preparation of microcrystalline starch from high-amylose maize starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 2, p. 398-405, 2007.

LIMA, Bianca NB et al. Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 486-490, 2012.

LIU, Xingxun *et al.* Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions. **Starch-Stärke**, v. 65, n. 1-2, p. 48-60, 2013.

LUCHESE, Cláudia Leites; SPADA, Jordana Corralo; TESSARO, Isabel Cristina. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 619-626, 2017.

MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória Eiras; YAMASHITA, Fábio. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-155, 2010.

MARTINS, Georgiana Maria Vasconcelos *et al.* Study of the Red Rice Parboilization Process. **Journal of Agricultural Studies**, v. 8, n. 2, p. 531-560, 2020.

MERCI, Aline; MALI, Suzana; DE CARVALHO, Gizilene Maria. Amidos Ceroso, Milho e Mandioca: Cinética de Degradação Térmica. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 40, n. 1, p. 13-22, 2019.

MIANO, Alberto Claudio; GARCÍA, Jorge Armando; AUGUSTO, Pedro Esteves Duarte. Correlation between morphology, hydration kinetics and mathematical models on Andean lupin (*Lupinus mutabilis* Sweet) grains. **LWT-Food Science and Technology**, v. 61, n. 2, p. 290-298, 2015.

MIANO, Alberto Claudio; AUGUSTO, Pedro Esteves Duarte. The hydration of grains: A critical review from description of phenomena to process improvements. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 17, n. 2, p. 352-370, 2018.

OLI, Prakash *et al.* Parboiled rice: understanding from a materials science approach. **Journal of Food Engineering**, v. 124, p. 173-183, 2014.

OLIVEIRA, Amanda Leal *et al.* Modelling the effect of temperature on the hydration kinetic of adzuki beans (*Vigna angularis*). **Journal of Food Engineering**, v. 118, n. 4, p. 417-420, 2013.

ONI, Daniel; MWERO, John; KABUBO, Charles. O Efeito do Amido de Mandioca nas Características de Durabilidade do Concreto. **The Open Civil Engineering Journal**, v. 14, n. 1, 2020.

OTHMAN, Nadras; AZAHARI, Nur Azleen; ISMAIL, Hanafi. Thermal properties of polyvinyl alcohol (PVOH)/corn starch blend film. **Malaysian Polymer Journal**, v. 6, n. 6, p. 147-154, 2011.

PAIVA, Flávia Fernandes *et al.* Polishing and parboiling effect on the nutritional and technological properties of pigmented rice. **Food chemistry**, v. 191, p. 105-112, 2016.

PEREIRA, José Almeida; DE MORAIS, Orlando Peixoto. As variedades de arroz vermelho brasileiras. **Embrapa Meio-Norte-Documentos (INFOTECA-E)**, 2014.

PIGŁOWSKA, Marita *et al.* Kinetics and thermodynamics of thermal degradation of different starches and estimation the OH group and H₂O content on the surface by TG/DTG-DTA. **Polymers**, v. 12, n. 2, p. 357, 2020.

PINEDA-GÓMEZ, Posidia *et al.* Thermal degradation of starch sources: Green banana, potato, cassava, and corn—kinetic study by non-isothermal procedures. **Starch-Stärke**, v. 66, n. 7-8, p. 691-699, 2014.

PONTES, Barbara Regina Bouças. **Preparação e Caracterização de Termoplásticos a partir de amido de arroz**. 2012. 98 f. Dissertação (Mestre, Ciências) - Universidade de São Paulo, [S. l.], 2012.

ROCHA, Geisa Oliveira *et al.* Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 587-595, 2014.

SAJILATA, M. G[†]; SINGHAL, Rekha S.; KULKARNI, Pushpa R. Resistant starch—a review. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 5, n. 1, p. 1-17, 2006.

SINGH, Narpinder *et al.* Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food chemistry**, v. 81, n. 2, p. 219-231, 2003.

SOUZA, Roberta CR; ANDRADE, Cristina T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

SOUSA, Ramon Viana *et al.* Análise da cinética de secagem em camada fina do arroz vermelho em casca. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 18, n. Especial, p.517-529, 2016.

VAN KREVELEN, D.; VAN HEERDEN, C.; HUNTJENS, F. Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds. **Fuel**, v.30, p.253–259, 1951.

WANG, S. *et al.* Study on the synergistic co-pyrolysis behaviors of mixed rice husk and two types of seaweed by a combined TG-FTIR technique. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 114, p. 109-118, 2015.

WOGGUM, Thewika; SIRIVONGPAISAL, Piyarat; WITTAYA, Thawien. Properties and characteristics of dual-modified rice starch based biodegradable films. **International journal of biological macromolecules**, v. 67, p. 490-502, 2014.

APÊNDICE

Tabela 1A -Dados experimentais da termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG) para o arroz vermelho *in-natura*

Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	DTG (%/min)	Tempo (min)
249,15601	88,17024	-0,38905	21
251,694	88,06971	-0,48148	21,25
254,22099	87,96917	-0,40748	21,5
256,75699	87,85523	-0,38987	21,75
259,298	87,68097	-0,68302	22
261,823	87,55362	-0,66642	22,25
264,38	87,38606	-0,7381	22,5
266,90799	87,19169	-0,80464	22,75
269,453	86,97051	-0,85371	23
271,99701	86,6555	-1,54419	23,25
274,51999	86,34048	-1,43315	23,5
277,05399	85,71046	-2,33729	23,75
279,612	85,06702	-2,1216	24
282,17099	84,26944	-3,49298	24,25
284,73801	83,26407	-4,91853	24,5
287,34201	81,84316	-6,47344	24,75
289,96899	79,84584	-9,58487	25
292,642	76,89008	-14,77576	25,25
295,34299	72,05094	-18,79374	25,5
298,005	66,47453	-22,40883	25,75
300,59698	60,80429	-22,78836	26
303,142	55,12064	-21,26252	26,25
305,64301	50,5496	-20,61873	26,5
308,11801	46,71582	-12,7042	26,75
310,569	44,10187	-8,18729	27
312,99701	42,47989	-5,15473	27,25
315,40399	41,44772	-3,51861	27,5
317,798	40,79089	-2,58679	27,75
320,18301	40,2681	-0,9805	28
322,58801	39,70509	-0,68673	28,25
324,98199	39,39008	-1,85197	28,5
327,40302	38,94772	-1,43787	28,75
329,82199	38,59249	-1,23685	29
332,25299	38,25737	-1,14391	29,25
334,68799	37,90885	-1,17599	29,5
337,134	37,59383	-1,34531	29,75
339,586	37,26542	-1,49034	30
342,04199	36,937	-1,1721	30,25

344,49399	36,64209	-1,4414	30,5
346,98499	36,33378	-1,11617	30,75
349,466	36,01206	-1,11632	31

Tabela 2A -Dados experimentais da termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG) para o arroz vermelho pré-seco a 50°C

Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	DTG (%/min)	Tempo (min)
251,409	88,11373	-0,25122	21,25
253,933	88,01664	-0,42393	21,5
256,46301	87,90569	-0,52143	21,75
259,01001	87,78086	-0,57556	22
261,55499	87,6491	-0,37879	22,25
264,10501	87,4896	-0,75768	22,5
266,673	87,28849	-1,05412	22,75
269,23001	87,0319	-1,20195	23
271,77701	86,74064	-1,38679	23,25
274,327	86,31761	-1,68822	23,5
276,892	85,78363	-2,88433	23,75
279,45401	85,11789	-2,91747	24
282,03201	84,28571	-3,38869	24,25
284,63599	83,19001	-4,95574	24,5
287,241	81,65049	-6,54856	24,75
289,87799	79,57004	-9,11862	25
292,52499	76,67129	-13,36176	25,25
295,198	71,42857	-19,38534	25,5
297,85599	65,96394	-22,55652	25,75
300,46399	60,12483	-21,71118	26
303,03101	54,28571	-22,50849	26,25
305,54001	49,52843	-22,42661	26,5
308,035	45,60333	-15,06172	26,75
310,50201	42,40638	-11,04604	27
312,957	40,25659	-6,53272	27,25
315,38699	38,94591	-3,93979	27,5
317,79599	38,02358	-2,52094	27,75
320,20801	37,46186	-2,35429	28
322,612	37,05271	-1,98308	28,25
325,026	36,52566	-1,33698	28,5
327,44501	36,17892	-1,96973	28,75

329,86499	35,80444	-1,34452	29
332,30301	35,48544	-1,37429	29,25
334,74701	35,17337	-1,07176	29,5
337,189	34,89598	-1,36626	29,75
339,64499	34,55617	-1,17541	30

Tabela 3A -Dados experimentais da termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG) para o arroz vermelho hidratado à 45°C

Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	DTG (%/min)	Tempo (min)
243,897	89,49557	-0,31021	20,5
246,397	89,41377	-0,46291	20,75
248,90199	89,33879	-0,57838	21
251,41901	89,21609	-0,38005	21,25
253,951	89,09339	-0,50987	21,5
256,48401	88,99114	-0,48185	21,75
259,02301	88,80709	-0,82219	22
261,57101	88,65712	-0,67077	22,25
264,10599	88,43217	-1,29748	22,5
266,67401	88,17996	-0,82201	22,75
269,237	87,85276	-1,3975	23
271,785	87,48466	-1,563	23,25
274,332	86,89843	-2,10467	23,5
276,888	86,25085	-2,91103	23,75
279,45099	85,38514	-4,08354	24
282,021	84,34901	-4,46491	24,25
284,62399	83,08793	-5,38464	24,5
287,23999	81,54738	-7,09782	24,75
289,87601	79,55692	-9,86656	25
292,543	76,78255	-13,37314	25,25
295,22699	73,0334	-21,78585	25,5
297,905	67,1302	-20,18708	25,75
300,52499	61,64281	-21,64897	26
303,086	56,18269	-21,54952	26,25
305,595	51,34969	-11,88193	26,5
308,052	47,55283	-15,93476	26,75
310,496	44,15133	-11,43571	27
312,91901	41,65644	-7,65746	27,25
315,33499	40,11588	-4,84098	27,5

317,72101	39,12065	-3,35907	27,75
320,11899	38,43899	-2,63289	28
322,53601	37,89366	-1,87513	28,25
324,944	37,46421	-1,64024	28,5
327,34698	37,00068	-2,25248	28,75
329,78201	36,73483	-1,38193	29
332,215	36,27812	-0,91888	29,25
334,659	36,00546	-1,4287	29,5
337,10999	35,66462	-1,33627	29,75
339,55399	35,33061	-1,26032	30
342,03101	35,03067	-1,50079	30,25
344,505	34,67621	-1,27165	30,5
346,974	34,41036	-1,07257	30,75
349,46701	34,08998	-1,08119	31
351,94	33,78323	-1,23521	31,25
354,435	33,45603	-0,97228	31,5
356,92999	33,26517	-1,11821	31,75

Tabela 4A -Dados experimentais da termogravimétrica e sua derivada (TG/DTG) para o arroz vermelho hidratado à 55°C

Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	DTG (%/min)	Tempo (min)
256,69	90,19108	-0,87593	21,75
259,23099	89,95754	-0,97335	22
261,77899	89,69568	-1,06621	22,25
264,345	89,36306	-1,54814	22,5
266,905	88,98797	-1,79495	22,75
269,45099	88,44303	-1,8157	23
272,00101	87,82732	-2,70662	23,25
274,55899	87,19745	-3,20046	23,5
277,117	86,3482	-3,94927	23,75
279,70001	85,36447	-4,23708	24
282,29001	84,16844	-5,13414	24,25
284,896	82,65393	-6,66308	24,5
287,521	80,80679	-8,25901	24,75
290,17999	78,30856	-12,18144	25
292,86301	74,62845	-16,18153	25,25
295,50101	69,60368	-19,24772	25,5
298,099	64,24629	-25,57378	25,75
300,63901	58,64827	-21,88514	26

303,138	53,60934	-16,21923	26,25
305,60001	49,24275	-14,29405	26,5
308,03299	46,04388	-10,85822	26,75
310,45499	43,98443	-6,58941	27
312,85599	42,71762	-3,98927	27,25
315,23199	41,85421	-2,24754	27,5
317,62201	41,27389	-1,81122	27,75
320,00699	40,84926	-3,03705	28
322,41101	40,46001	-1,42075	28,25
324,82401	40,04954	-1,70426	28,5
327,245	39,68153	-1,90234	28,75
329,67599	39,33475	-1,19715	29
332,108	38,99504	-1,29916	29,25
334,55399	38,71904	-1,04118	29,5
337,008	38,37934	-1,40857	29,75
339,47501	38,04671	-1,26649	30
341,96201	37,74239	-0,92244	30,25
344,42801	37,42392	-1,2875	30,5
346,91101	37,08422	-1,12365	30,75
349,39001	36,81529	-1,26775	31
351,875	36,48266	-1,56607	31,25

Tabela 5A -Dados experimentais da termogravimétrica e sua derivada (TG/DTG) para o arroz vermelho hidratado à 65°C

Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	DTG (%/min)	Tempo (min)
256,759	88,34327	-0,67902	21,75
259,302	88,15109	-0,79151	22
261,862	87,93903	-0,82867	22,25
264,39999	87,68721	-1,42629	22,5
266,94	87,389	-1,36377	22,75
269,48401	86,89861	-1,22466	23
272,021	86,42147	-1,66148	23,25
274,56601	85,78529	-2,93793	23,5
277,12299	85,06958	-3,00408	23,75
279,689	84,1617	-3,82911	24
282,276	83,1279	-4,99403	24,25
284,875	81,8224	-5,94223	24,5
287,50601	80,17893	-8,40555	24,75
290,21301	77,63419	-12,74654	25
292,944	73,3002	-21,05492	25,25

295,617	68,01193	-22,57636	25,5
298,22299	62,20676	-24,64351	25,75
300,759	56,10338	-24,54067	26
303,23901	50,1723	-21,93188	26,25
305,685	45,62624	-14,61684	26,5
308,12	42,05434	-11,05984	26,75
310,534	39,71504	-6,58044	27
312,927	38,36316	-4,68659	27,25
315,31699	37,47515	-3,5828	27,5
317,694	36,82571	-1,91225	27,75
320,095	36,36183	-1,68635	28
322,48099	35,9112	-1,6297	28,25
324,89499	35,51358	-1,73561	28,5
327,31601	35,12923	-1,53033	28,75
329,73499	34,81776	-1,3498	29
332,16299	34,49304	-1,38014	29,25
334,61899	34,15507	-1,22435	29,5
337,073	33,83698	-1,33658	29,75
339,52802	33,50564	-1,18969	30
341,98999	33,22068	-1,54655	30,25
344,45599	32,88933	-1,19088	30,5
346,93799	32,56461	-1,61361	30,75
349,41699	32,22664	-1,00539	31

Tabela 6A -Dados experimentais da termogravimétrica e sua derivada (TG/DTG) para o arroz vermelho hidratado à 75°C

Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	DTG (%/min)	Tempo (min)
239,07899	88,54388	-0,39976	20
241,55901	88,4508	-0,47698	20,25
244,05499	88,35771	-0,3087	20,5
246,56599	88,23803	-0,57139	20,75
249,106	88,125	-0,47475	21
251,627	88,00532	-0,46462	21,25
254,173	87,86569	-0,62966	21,5
256,70401	87,70612	-0,66489	21,75
259,25	87,53989	-0,82827	22
261,79501	87,29388	-1,06771	22,25
264,328	87,02128	-0,98054	22,5
266,87201	86,73537	-1,01643	22,75

269,42001	86,36968	-0,53396	23
271,965	85,77128	-2,07097	23,25
274,50601	85,2859	-3,0419	23,5
277,052	84,48138	-3,17464	23,75
279,63199	83,59043	-3,94507	24
282,194	82,45346	-4,82867	24,25
284,793	81,09043	-6,24243	24,5
287,40701	79,35505	-8,16173	24,75
290,07901	76,91489	-12,05362	25
292,78799	73,19814	-36,24438	25,25
295,47299	67,57979	-20,98457	25,5
298,07101	62,04787	-23,44059	25,75
300,63199	56,28989	-23,27885	26
303,12799	50,69149	-20,90976	26,25
305,59201	46,03723	-16,58521	26,5
308,034	42,63298	-11,81706	26,75
310,45901	40,25931	-7,31848	27
312,86899	38,75	-4,72936	27,25
315,26599	37,80585	-2,72783	27,5
317,64801	37,20745	-1,99633	27,75
320,04401	36,66223	-1,85625	28
322,457	36,25665	-1,62051	28,25
324,87299	35,79123	-1,52041	28,5
327,297	35,42553	-1,67474	28,75
329,72699	35,07314	-1,29266	29
332,15799	34,72074	-1,17964	29,25
334,60699	34,36835	-1,75224	29,5
337,069	34,04255	-1,17826	29,75
339,53201	33,70346	-1,78066	30
342	33,33776	-1,27951	30,25
344,47	33,05186	-1,42715	30,5
346,95099	32,70612	-1,25948	30,75
349,43799	32,36702	-1,36491	31