

MODELAGEM E DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE ARROZ PIGMENTADO

ANNA LETICIA M. P. LEITE¹
THAISA C. V. BALBINOTI^{1,2}
LUIZ M. M. JORGE^{1,3}
REGINA M. M. JORGE^{1*}

O arroz é um dos cereais mais consumidos no mundo, pode ser encontrado conforme seu processamento. A hidratação é uma operação unitária que faz parte do processamento de arroz parboilizado, germinado e malte de arroz. O objetivo desta pesquisa foi investigar a influência da temperatura e determinar as propriedades termodinâmicas da hidratação de arroz pigmentado. Os grãos *in natura* foram hidratados mediante a operação isotérmica, foram coletadas alíquotas para a determinação de umidade em intervalos pré-determinados de tempo. Foram ajustados modelos matemáticos de Peleg, Difusão e Omoto – Jorge aos dados experimentais. A qualidade de ajuste dos modelos foi considerada em função da magnitude do coeficiente de determinação e o critério de informação de Akaike corrigido, para a seleção do melhor modelo. As propriedades termodinâmicas, como a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para a hidratação do grão de arroz pigmentado (SCS 119 Rubi), foram obtidas mediante ajuste não linear da constante k_1 do modelo de Peleg, segundo a equação de *Arrhenius*. A partir dos modelos ajustados foi possível obter o modelo de Omoto – Jorge generalizado, consequentemente a identificação das propriedades termodinâmicas do processo de hidratação, revelando que este é um processo não espontâneo e endotérmico, com entalpia média de 8,07 kJ.mol⁻¹.

PALAVRAS-CHAVE: ARROZ VERMELHO; HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA; MODELO DE PELEG; CRITÉRIO DE AICc.

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – PPGEAL, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná.

²Departamento de Engenharia de Alimentos, Ciências Farmacêuticas, Alimentação e Nutrição, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.

³Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá.

*E-mail para correspondência: rjorge@ufpr.br

1. INTRODUÇÃO

A área de cultivo mundial de arroz é de aproximadamente 163 milhões de hectares em todo o mundo, nos últimos anos o aumento de sua produtividade e a melhoria da qualidade nutricional dos grãos é o resultado dos avanços tecnológicos da genética através do seu melhoramento, surgindo assim novos cultivares (MÜLLER et al., 2022; PEREIRA, 2019). No mercado brasileiro é mais comum encontrar variedades de arroz de acordo com o seu processamento, sendo o arroz integral (70%), arroz branco ou polido (25%) e arroz parboilizado (integral e polido) e, em pequenas quantidades arroz especial (1%), como o arroz pigmentado (vermelho ou preto), de baixa amilose e o aromático (FERREIRA; WANDER; DA SILVA, 2021).

Durante a etapa de beneficiamento o grão de arroz passa pelo descascamento, em que o rendimento dos grãos inteiro é um fator de qualidade importante para as unidades de beneficiamento, visto que o consumidor brasileiro tem preferência por grãos inteiros e com coloração uniforme. A parboilização apresenta-se como uma importante tecnologia que visa melhorar o rendimento de grãos inteiros durante o descascamento, pois o amido presente no grão irá gelatinizar parcialmente, evitando assim a quebra do grão (OLIVEIRA; AMATO, 2021).

A hidratação é uma operação unitária de transferência de massa muito presente em processos alimentícios, como nos processos de parboilização e produção malte de arroz (MAYER et al., 2016; SRIDHAR; MANOHAR, 2003). As cinéticas de hidratação representam os dados observados de teores de umidade absorvidas pelos grãos em função do tempo de hidratação. Estes dados observados são ajustados à modelos matemáticos teóricos ou fenomenológicos, sendo possível explorar e até otimizar processos de hidratação, evitando as repetições de testes longos para determinar o teor de umidade em função do tempo (MIANO et al., 2016; PRAMIU et al., 2019).

Sendo assim o desenvolvimento deste trabalho, visou dar continuidade às pesquisas, empregando-se cultivares de arroz pigmentado, com objetivo de investigar a hidratação isotérmica de arroz em casca avaliando-se suas propriedades termodinâmicas e aspectos morfológicos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os grãos de arroz vermelho do cultivar SCS 119 Rubi foram adquiridos da Fazenda Casa do Arrozal situada em Itajaí-SC (Safra de 2021/2022). Os ensaios de hidratação isotérmica foram realizados nas temperaturas de 25, 35, 45, 55 e 65 °C, utilizando uma proporção de 1:4 (m.v⁻¹) de arroz em casca e água filtrada, dispostos em recipientes de vidro, sem agitação em banho ultratermostático (SOLAB/152/30/Brasil). A amostragem foi retirada nas primeiras 3 horas a cada 30 minutos, em seguida a cada 1 hora até 15 horas de ensaio. Nestes tempos pré-determinados aproximadamente 10 g de grãos foram retirados para a determinação da umidade (base úmida) (AOAC, 2005).

No final de cada ensaio (15 horas) foram capturadas imagens das amostras mediante técnica de microscopia eletrônica de varredura em um Microscópio Eletrônico de Varredura (® 3LMV, Tescan, República Tcheca) com

aumento de 100x e 5 kx em tensão de 15.0 kV, metalizada com ouro, para analisar a estrutura do amido no fim do processo. Para a representação do comportamento da cinética de hidratação do arroz vermelho, foram utilizados o modelo empírico de Peleg e os modelos fenomenológicos de Difusão e Omoto-Jorge (QUADRO 1).

Foi realizado o ajuste dos modelos aos dados experimentais, sendo que a qualidade do ajuste de cada modelo irá considerar a magnitude do coeficiente de determinação (R^2) e o critério de informação de Akaike na versão corrigida (AIC_c). As análises estatísticas do ajuste de parâmetros dos modelos matemáticos foram realizadas através do software ORIGIN (v. 9.0 – OriginLab).

QUADRO 1 – MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS PARA DESCREVER O COMPORTAMENTO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA.

Modelo	Parâmetros	Eq.	Autor(es)
Peleg	$k_1[\text{min.}^{-1}]$	$U_t = U_0 + \frac{t}{k_1 + k_2 \cdot t}$	Peleg (1988)
	$k_2[\%^{-1}]$		
Difusão	$D_{ef}[\text{m.s}^{-1}]$	$U_t = \left[\frac{4}{\lambda^2} \cdot \exp\left(-\frac{D_{ef} \lambda^2 t}{r^2}\right) \cdot (U_0 - U_e) \right] + U_e$	Crank (1975)
Omoto – Jorge	$K_s[\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}]$	$\rho_{A(t)} = \rho_{A,eq} - (\rho_{A,eq} - \rho_{A,0}) \cdot \exp\left[-\frac{3K_s}{r_o} \cdot t\right]$	(OMOTO et al., 2009)

Onde: k_1 e k_2 representam a taxa de transferência de massa e a capacidade máxima de absorção de água, respectivamente; D_{ef} representa a difusividade ou coeficiente de difusão; K_s o coeficiente de transferência de massa, U_t : é o teor de umidade [g.g⁻¹, em base úmida] no tempo t [h]; U_0 : é o teor de umidade no tempo inicial do grão; U_e a umidade no equilíbrio [g.g⁻¹]; $\lambda = 2,405$; $\rho_{t(g)}$: é a massa específica do grão em cada instante t ; $\rho_A = U_{t(b.u.)} \cdot \rho_{t(g)}$; $\rho_{A(t)}$, $\rho_{A,eq}$, $\rho_{A,0}$: são as massas específicas de água no instante t ; no equilíbrio e no tempo inicial do processo.

As propriedades termodinâmicas foram calculadas a partir da energia de ativação, obtida empregando-se a Equação de Arrhenius, para representar a influência da temperatura (SOPADE; AJISEGIRI; BADAU, 1992). Sendo possível a determinação das propriedades termodinâmicas de entalpia (EQ. 5), entropia (EQ. 6) e a energia livre de Gibbs (EQ. 7).

$$\Delta H \text{ (Entalpia diferencial)} = E_a - RT \quad (5)$$

$$\Delta S \text{ (Entropia diferencial)} = R \left(\ln k_o - \ln \frac{k_B}{h_p} - \ln T \right) \quad (6)$$

$$\Delta G \text{ (Energia livre de Gibbs)} = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

Em que: $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann; e $h_p = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$ é a constante de Planck.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os registros das imagens da morfologia do grão *in natura* a 100x e 5kx para o cultivar SCS 119 Rubi, podem ser visualizados na FIGURA 1, bem como

as curvas das cinéticas de hidratação isotérmica nas temperaturas de 25, 35, 45, 55 e 65°C, quanto ao ganho de umidade (base úmida, b.u.) (A) e densidade (B) durante 15 horas de operação, com a representação das fases de hidratação e suas respectivas imagens a 5kx.

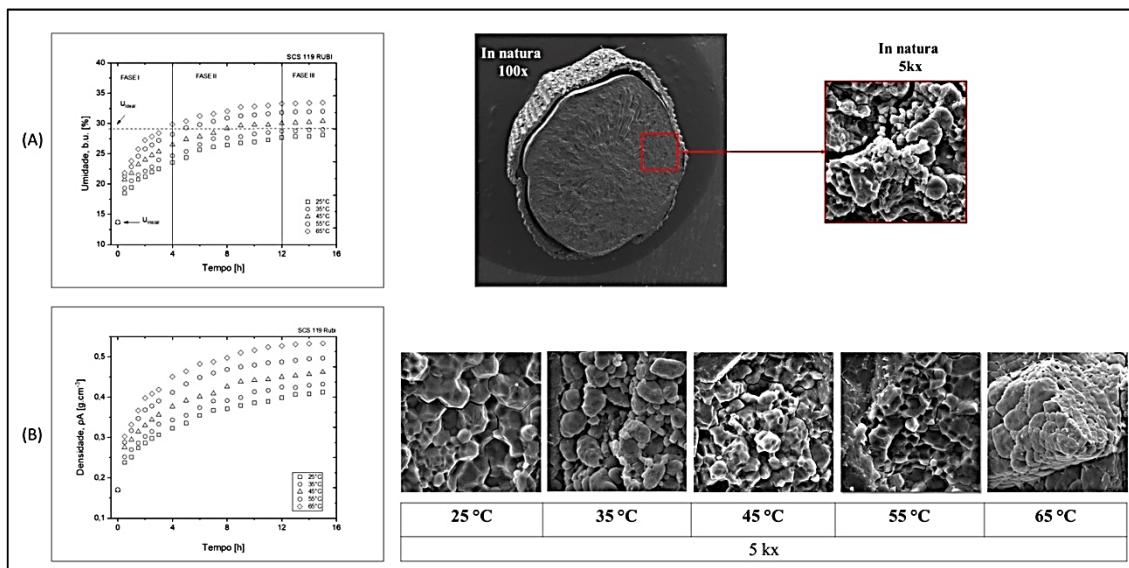


FIGURA 1 – ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA DOS CULTIVARES SCS 119 RUBI E AS RESPECTIVAS FASES.

No gráfico da Figura 1 (A), verifica-se que o comportamento cinético da hidratação isotérmica para as temperaturas investigadas possui uma semelhança entre si, ou seja, forma côncava para baixo (DCS) (MIANO; AUGUSTO, 2015). De acordo com o perfil de absorção de umidade, pode-se dizer que os mecanismos responsáveis pelo transporte de água para o interior do grão na Fase I se dá inicialmente pela capilaridade, devido a estrutura do hilo e ao espaço vazio entre a casca e o grão, conforme pode ser visualizado na imagem de MEV para o grão in natura a 100x (FIGURA 1). Seguindo para a Fase II por difusão, devido à estrutura porosa da casca de arroz, sendo que após um tempo de 720 min de hidratação essas estruturas ficam saturadas e a absorção de umidade fica mais lenta até que o equilíbrio seja atingido, finalizando assim na Fase III.

A estrutura dos grânulos de amido perde seu formato poliédrico, conforme aumenta-se a temperatura de hidratação (FIGURA 1), isso pode ocorrer devido as alterações químicas que os grânulos sofrem durante o processo de hidratação ocorrendo o aumento do seu volume, principalmente na temperatura de 65 °C.

As curvas experimentais e as preditas pelos modelos de Peleg, Difusão e Omoto-Jorge estão representadas na Figura 2, com seus respectivos parâmetros reportados na Tabela 1.

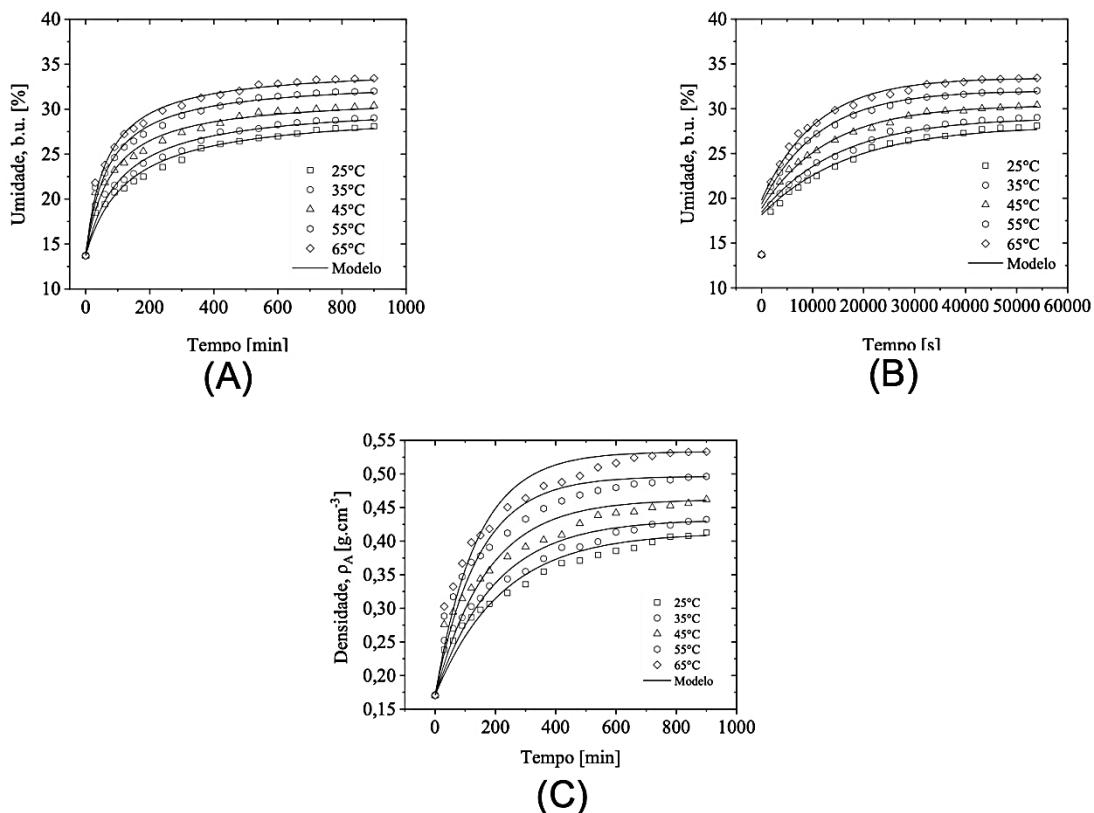


FIGURA 2 – CURVAS OBSERVADAS E PREDITAS PELOS MODELOS (A) PELEG, (B) DIFUSÃO E (C) OMOTO-JORGE PARA A HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA DO CULTIVAR SCS 119 RUBI.

O valor de k_1 apresentou um comportamento inverso com a temperatura, indicando um aumento da taxa de transferência de massa com o aumento da temperatura de hidratação. A constante k_2 também diminuiu, porém não de forma expressiva como k_1 . O comportamento de k_2 pode variar de acordo com o tipo de matriz que está sendo investigada e da lixiviação dos sólidos solúveis durante a hidratação (MIANO et al., 2016).

Neste estudo o D_{ef} sofreu influência da temperatura do processo, com valores entre $4,14$ e $6,64 \times 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$. Balbinoti; Jorge; Jorge (2018) ao investigarem arroz não pigmentado, encontraram o valor médio de $1,58 \times 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$, próximo ao deste estudo. Já Kalita et al. (2021), encontraram valores médios de $4,90 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ para arroz pigmentado (preto). Essa diferença pode ser devido ao modelo utilizado para o cálculo do parâmetro de difusividade efetiva.

A constante K_s do modelo de Omoto-Jorge, representa o coeficiente de transferência de massa aparente, os valores encontrados, K_s são diretamente proporcionais a temperatura, apresentando um valor médio de $1,27 \times 10^{-3} \text{ cm}.\text{min}^{-1}$. Em estudos anteriores com soja (BORGES; JORGE; JORGE, 2017) foi encontrado $2,94 \times 10^{-3} \text{ cm}.\text{min}^{-1}$. Já Nascimento et al., (2022), ao trabalharem com cultivar de arroz marrom verificou que na temperatura de 65°C o parâmetro K_s apresentou um comportamento inverso ao encontrado neste trabalho, segundo os autores isso ocorreu possivelmente devido a gelatinização do amido, assim sendo, na temperatura de 65°C para o arroz

SCS 119 Rubi não houve gelatinização total do amido, como pode ser observado na Figura 1.

TABELA 1 – PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DOS MODELOS MATEMÁTICOS ESTUDADOS

PELEG				
T [°C]	Parâmetros do Modelo		Parâmetros Estatísticos	
	k ₁ [min.% ⁻¹]	k ₂ x 10 ⁻² [% ⁻¹]	R ² [%]	Critério AIC _c [ad.]
25	7,94 ± 0,57	6,19 ± 0,15	98,13	-20,01
35	6,35 ± 0,49	5,91 ± 0,41	97,82	-15,29
45	4,39 ± 0,35	5,62b ± 0,14	97,84	-13,86
55	3,58 ± 0,21	5,11c ± 0,07	98,84	-22,09
65	3,11 ± 0,16	4,77 ^d ± 0,06	99,16	-25,67
Média	5,08 ± 1,89	5,52 ± 0,54	98,36	-19,38
DIFUSÃO				
T [°C]	Parâmetros do Modelo		Parâmetros Estatísticos	
	D _{ef} x 10 ⁻¹⁰ [m.s ⁻¹]		R ² [%]	Critério AIC _c [ad.]
25	4,14 ± 0,40		92,29	4,65
35	4,68 ± 0,46		92,43	6,10
45	5,49 ± 0,56		91,95	8,91
55	6,31 ± 0,67		92,04	12,29
65	6,64 ± 0,72		91,71	15,67
Média	5,45 ± 1,09		92,08	9,52
OMOTO-JORGE				
T [°C]	Parâmetros do Modelo		Parâmetros Estatísticos	
	K _s x 10 ⁻³ [cm.min ⁻¹]		R ² [%]	Critério AIC _c [ad.]
25	0,97 ± 0,06		95,34	-159,50
35	1,08 ± 0,07		94,53	-153,95
45	1,24 ± 0,09		92,17	-144,54
55	1,50 ± 0,10		94,15	-145,60
65	1,55 ± 0,11		94,35	-142,18
Média	1,27 ± 0,43		94,11	-149,15

O modelo de Omoto-Jorge apresentou o menor valor de AIC_c (-149,15), sendo selecionado para ser generalizado. A partir das correlações, as funções foram substituídas no modelo de Omoto-Jorge (Eq. 3), chegando a equação de Omoto-Jorge generalizado (Eq. 8). Após o ajuste deste modelo, o valor médio do R² passou de 94,11% para 98,83%. Em relação ao valor de AIC_c foi de -149,15 para -125,56, apesar de ter aumentado, ainda se encontra menor que os demais AIC_c dos modelos ajustados (Tabela1). Sendo assim, é possível utilizar o modelo de Omoto-Jorge generalizado para determinar o teor de umidade de arroz em qualquer temperatura de hidratação entre 25 e 65°C por até 15h, com um desvio de ±21.

$$\rho_{A(T,t)} = \bar{\rho}_{A,eq} - \left[(\bar{\rho}_{A,eq} - \rho_{A,0}) \cdot \exp \left(\frac{-0,2169 \cdot \exp \left(-\frac{1289}{T} \right)}{r_0} \cdot t \right) \right] \quad (8)$$

Em que $\bar{\rho}_{A,eq} = 0,467 \text{ g.cm}^{-3}$; $\rho_{A,0} = 0,170 \text{ g.cm}^{-3}$ e $r_0 = 0,64 \text{ cm}$

A partir da determinação da Ea (10,72 kJ.mol⁻¹) encontrou-se os valores médios das propriedades termodinâmicas para o arroz vermelho de ΔH

= 8,07 kJ.mol⁻¹; $\Delta S = -0,27 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ e $\Delta G = 93,11 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Kalita et al. (2021) ao trabalharem com arroz pigmentado (preto) encontraram a média de $\Delta H = 24,58 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta S = -0,28 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ e $\Delta G = 109,28 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Essa diferença pode estar relacionada ao parâmetro utilizado para a determinação da Ea, que estes autores utilizaram o modelo de difusão generalizado para predizer o valor da Ea, chegando ao valor de 27,11 kJ.mol⁻¹.

4. CONCLUSÃO

Todos os modelos matemáticos apresentaram um bom desempenho na representação do processo de hidratação nas diferentes temperaturas com a média de R^2 superior a 92%, sendo o modelo de Omoto-Jorge o escolhido para obter o modelo generalizado, por apresentar o menor valor de AICc (-149,15). A partir de Ks e das temperaturas, chegou-se à Ea = 10,72 kJ.mol⁻¹, identificando que o processo de hidratação isotérmica para o arroz vermelho é endotérmico e não espontâneo.

MODELING AND DETERMINATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES IN THE PIGMENTED RICE HYDRATION PROCESS

ABSTRACT: Rice is one of the most widely consumed cereals in the world and can be found according to its processing. Hydration is a unit operation that is part of the processing of parboiled rice, sprouted rice and rice malt. The aim of this research was to investigate the influence of temperature and determine the thermodynamic properties of pigmented rice hydration. The grains in natura were hydrated using isothermal operation, and aliquots were collected for moisture determination at predetermined time intervals. Peleg, Diffusion and Omoto – Jorge mathematical models were fitted to the experimental data. The quality of the fit of the models was considered according to the magnitude of the coefficient of determination and the corrected Akaike information criterion, in order to select the best model. Thermodynamic properties such as enthalpy, entropy and Gibbs free energy for the hydration of pigmented rice grain (SCS 119 Rubi) were obtained by non-linear adjustment of the K1 constant of the Peleg model, according to the Arrhenius equation from the adjusted models, it was possible to obtain the generalized Omoto – Jorge model, and consequently identify the thermodynamic properties of the hydration process, revealing that this is a non-spontaneous and endothermic process, with an average enthalpy of 8.07 kJ.mol⁻¹.

REFERÊNCIAS

AOAC. **Official Methods of Analysis of the AOAC International.** 16. ed. Washington DC: Arlington, 2005.

BALBINOTI, T.C.V.; JORGE, L.M. DE 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.

BORGES, C.W.C.; JORGE, L.M. DE M.; JORGE, R.M.M. Kinetic modeling and thermodynamic properties of soybean cultivar (BRS257) during hydration process. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 6, p. e12579, 1 dez. 2017.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2° ed. Oxford: Clarendon Press, 1975.

FERREIRA, C.M.; WANDER, A.E.; DA SILVA, O.F. **Mercado, comercialização e consumo - Portal Embrapa**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/mercado-comercializacao-e-consumo>>. Acesso em: 3 maio. 2022.

KALITA, D. JAIN, S.; SRIVASTAVA, B.; GOUD, V.V. Sono-hydro priming process (ultrasound modulated hydration): Modelling hydration kinetic during paddy germination. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 70, p. 105321, jan. 2021.

MAYER, H.; CECCARONI, D.; MARCONI, O.; SILEONI, V.; PERRETTI, G.; FANTOZZI, P. Development of an all rice malt beer: A gluten free alternative. **LWT - Food Science and Technology**, v. 67, p. 67–73, apr. 2016.

MIANO, A.C.; PEREIRA, J. da C.; CASTANHA, N.; MATTA-JÚNIOR, M. D.; AUGUSTO, P.E.D. Enhancing mung bean hydration using the ultrasound technology: description of mechanisms and impact on its germination and main components. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 1–14, dez. 2016.

MIANO, A. C.; AUGUSTO, P. E. D. From the sigmoidal to the downward concave shape behavior during the hydration of grains: Effect of the initial moisture content on Adzuki beans (*Vigna angularis*). **Food and Bioproducts Processing**, v. 96, n. Fao, p. 43–51, 2015.

MÜLLER, A.; NUNES, M.T.; MALDANER, V.; CORADI, P.C.; MORAES, R.S.; MARTENS, S.; LEAL, A.F.; PEREIRA, V.F.; MARIN, C.K. Rice Drying, Storage and Processing: Effects of Post-Harvest Operations on Grain Quality. **Rice Science**, v. 29, n. 1, p. 16–30, jan. 2022.

NACIMENTO, K.M.; BALBINOTI, T.C.V.; JORGE, L.M. de M.; JORGE, R.M.M.. Microstructure of rice (*Oryza sativa* L .) and kinetics in hydrothermal process. **Journal of Food Process Engineering**, v.45, e14131, jul. 2022.

OLIVEIRA, M.D.; AMATO, G.W. **Arroz: tecnologia, processos e usos**. São Paulo: Blucher, 2021.

OMOTO, E.S.; ANDRADE; C.M.G.; JORGE, R.M.M.; COUTINHO, M.R.; PARAÍSO, P.R.; JORGE, L.M. de M. Modelagem matemática e análise da

hidratação de grãos de ervilha. **Food Science and Technology**, v. 2009, n. 002416, p. 12–18, mar. 2009.

PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v. 53, p. 1216–1219, 1988.

PEREIRA, J.A. **Os arrozes vermelhos *Oryza glaberrima* Steud. e *Oryza sativa* L.**. Teresina: EMBRAPA Meio Norte, 2019. 30 p.

PRAMIU, P.V.; RIZZI, R.L.; GALANTE, G.; RIZZI, C.B.; COELHO, S.R.M. Modeling grains hydration considering volumetric variations of spherical and elliptical geometries. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 166, p. 105007, nov. 2019.

SOPADE, P.A.; AJISEGIRI, E.S.; BADAU, M.H. The use of Peleg's equation to model water absorption in some cereal grains during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 15, n. 4, p. 269–283, 1992.

SRIDHAR, B.S.; MANOHAR, B. Hydration Kinetics and Energy Analysis of parboiling Indica Paddy. **Biosystems Engineering**, v. 85, n. 2, p. 173–183, jun. 2003.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a CAPES – DS pela bolsa concedida, ao CNPq pelo suporte assim como ao CME – Centro de microscopia da UFPR pelas análises de imagem.