
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Extração, Purificação e Caracterização do Amido de Arroz utilizando o
Método Al-Hakkak combinado com Microfiltração**

- Dissertação de Mestrado -

Luciana Michele Kiekow

Porto Alegre

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Extração, Purificação e Caracterização do Amido de Arroz utilizando o
Método Al-Hakkak combinado com Microfiltração**

Luciana Michele Kiekow

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Isabel Cristina Tessaro

Co-orientadora:

Prof.^a Dr.^a Roberta Cruz Silveira Thyz

Porto Alegre

2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida e por guiar meus passos até o presente.
A meu marido Patrick Rafael Scheid pelo imenso amor, carinho, compreensão e incentivo
nesta caminhada.

Aos meus pais Angela e Inácio Kiekow pela educação, ensinamento, apoio e amor
dedicados em todos estes anos.

Aos demais membros da minha família pelo amor e paciência durante esta etapa.
A minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Isabel Cristina Tessaro pela confiança, atenção, carinho e
estímulo dedicados a mim ao longo deste caminho, sendo minha referência em seus
princípios na atividade profissional acadêmica.

A minha co-orientadora Prof^ª. Dr^ª. Roberta Cruz Silveira Thys pela sua orientação,
críticas e sugestões fundamentais e cuja contribuição foi essencial para a realização deste
trabalho.

À UFRGS e ao PPGEQ, seus professores e funcionários, que fazem desta uma das
melhores universidades do país.

As minhas amigas e companheiras Bethania Brochier, Cibele Oliveira e Nathalia Haro
pelo apoio e ajuda durante o mestrado.

Aos amigos e colegas do LASEM e LATEPA, aos funcionários do ICTA e a todos que
contribuíram para a realização deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Muito obrigada!

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Extração, Purificação e Caracterização do Amido de Arroz utilizando o Método Al-Hakkak combinado com Microfiltração*, elaborada por Luciana Michele Kiekow, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia em 25/04/2014.

Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Suse Botelho da Silva

Prof. Dr.^a Aline Schilling Cassini

Prof. Dr.^a Florencia Cladera Olivera

Resumo

A utilização de subprodutos provenientes da indústria de alimentos tem como objetivo agregar valor aos mesmos propiciando o desenvolvimento de novas propostas para o uso de tecnologias ainda não consolidadas pela indústria. No caso do beneficiamento de arroz polido, além da extração das proteínas dos grãos quebrados, uma nova proposta seria a extração do amido presente nestes grãos. Neste contexto, os objetivos deste trabalho são testar um método alternativo para a separação do amido do restante dos componentes do grão de arroz, o método Al-Hakkak, utilizar a microfiltração para a etapa de concentração/purificação do amido obtido e, ainda, determinar e comparar a composição e as propriedades da farinha e do amido obtido em cada etapa do processo. Foi verificado que as características da solução de amido obtida pós extração têm influência na formação do *fouling*, reduzindo o fluxo de permeado e contribuindo para o aumento das resistências. O percentual médio de *fouling* observado foi de 38%; deve-se à resistência por polarização por concentração cerca de 75% da resistência total do sistema. Já o declínio do fluxo de permeado é controlado pelo mecanismo de formação de torta. O método Al-Hakkak de extração de amido foi capaz de reduzir os teores de proteínas, lipídeos e fibra alimentar em aproximadamente 52%, 94% e 82%, respectivamente. O teor de amido diminuiu com a extração, mas aumentou durante o processo de concentração pelo PSM, resultando em percentuais que variaram de 91,59 a 93,67%. Através das imagens obtidas por MEV foi possível visualizar que não houve alteração da estrutura dos grânulos de amido, além disto, se confirmou o formato poliédrico e o tamanho dos grânulos de 3 a 6 μm . O tamanho dos grânulos também foi confirmado pela análise granulométrica. O poder de inchamento (PI) e a solubilidade (IS) dos grânulos das amostras aumentaram com o acréscimo da temperatura. As temperaturas de gelatinização (T_g) apresentaram valores variando de 71,3 a 74,4°C.

Palavras-chave: amido de arroz, arroz quebrado, método Al-Hakkak, microfiltração.

Abstract

The use of by-products from the food industry aims to add value to the same stimulating the development of new proposals for using technologies not yet consolidated the industry. For the improvement of polished rice, besides the extraction of proteins from broken grains a new proposal would be the extraction of the starch present in these grains. In this context, the objectives of this study are to test an alternative method for the separation of starch from the rest of the components of the rice grain, the Al-Hakkak method using microfiltration to stage concentration/purification of starch obtained, and also determine and compare the composition and properties of flour and starch obtained at each step of the process. It was found that the characteristics of the starch solution obtained after extraction influence the formation of fouling, reducing the permeate flux and contributing to the growing resistance. The average percentage of fouling observed was 38% and is due to the concentration polarization resistance by about 75 % of the total resistance of the system. Since the decline of permeate flux is controlled by mechanism of cake block. The Al-Hakkak method for starch extraction was able to reduce the levels of proteins, lipids and dietary fiber, in approximately 52%, 94% and 82%, respectively. The amount of starch decreased after the Al-Hakkak process but increased during the concentration process by PMS, resulting in a percentage ranging from 91.59 to 93.67%. Through the images obtained by SEM was possible to see that there was no change in the structure of starch granules, moreover, confirmed the polyhedral shape and size of granules 3-6 μm . The size of the granules was also confirmed by particle size analysis. The swelling power (PI) and solubility (S) of the granules of the samples increased with increasing temperature. The gelatinization temperatures (Tg) had values ranging from 71.3 to 74.4°C.

Keywords: rice starch, broken rice, Al-Hakkak method, microfiltration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Estrutura ramificada da amilopectina e a organização das suas regiões amorfas e cristalinas.	11
Figura 3.2. Configurações do escoamento dos PSM.	27
Figura 3.3. Três estágios do declínio do fluxo permeado durante a operação dos PSM.	33
Figura 4.1. Esquema simplificado das etapas realizadas e amostras coletadas.	46
Figura 4.2. Massa de farinha de arroz + glúten após amassamento inicial.	47
Figura 4.3. Massa de farinha de arroz + glúten ao ser passada pelo cilindro manual.	47
Figura 4.4. Massa de farinha de arroz + glúten em descanso antes da lavagem.	48
Figura 4.5. Fotografia da membrana cerâmica tubular de MF.	49
Figura 4.6. Diagrama esquemático do equipamento de microfiltração (a) Imagem do equipamento de microfiltração (b).	50
Figura 4.7. Diagrama tridimensional representativo do sistema de cores CIELAB.	56
Figura 5.1. Fluxo permeado de água <i>versus</i> tempo para os experimentos de compactação. Condições de operação: 1,5 bar, 30±3°C.	60
Figura 5.2. Fluxo permeado de água <i>versus</i> ΔP – Permeabilidade hidráulica ($R^2 = 0,9747$). Condições de operação: 30±3° C e água destilada.	61
Figura 5.3. Fluxo permeado <i>versus</i> ΔP – água destilada e solução aquosa de amido (30±3°C).	61
Figura 5.4. Fotografias das soluções aquosa de amido (SAA), do permeado + iodo e do permeado.	62
Figura 5.5. Fluxo de permeado da solução de amido em função do fator de concentração. Condições de operação: 1,5 bar, 30±3°C.	63
Figura 5.6. Análise das resistências causadas por <i>fouling</i> (a), por polarização por concentração (b) e resistência total (c) em função da pressão transmembrana.	64
Figura 5.7. Análise de R_T , R_M , R_F e R_C para o processo.	65
Figura 5.8. Fluxo permeado <i>versus</i> ΔP – água destilada, solução aquosa de amido, água após enxágue com água e água após limpeza química.	69

Figura 5.9. Fluxo permeado <i>versus</i> ΔP – água destilada inicial, solução aquosa de amido, enxágue com água, água após ultrassom e água após limpeza química.	69
Figura 5.10. Fluxo permeado de água <i>versus</i> tempo na pressão transmembrana de 2 bar.	70
Figura 5.11. Teor de proteína <i>versus</i> tempo para o concentrado e o permeado obtidos nos experimentos de concentração (CON1 e CON2).	74
Figura 5.12. Teor de proteína <i>versus</i> tempo para as correntes de concentrado e de permeado obtidas nos experimentos de diafiltração (DF1 e DF2).	75
Figura 5.13. Imagem farinha de arroz (FA) x amido obtido após processo de extração e liofilização (APE).	78
Figura 5.14. Fotomicrografias obtidas por MEV (x2000) - A (x6000) - B da farinha de arroz (FA).	82
Figura 5.15. Fotomicrografias obtidas por MEV (x7000) para as amostras pós-extração pelo método Al-Hakkak (APE) e após processo de diafiltração (DF1 e DF2) e concentração (CON1 e CON2).	83
Figura 5.16. Curva de poder de inchamento da farinha e amidos de arroz após extração e após tratamento com membranas.	88
Figura 5.17. Curva do índice de solubilidade da farinha e amidos de arroz após extração e após tratamento com membranas.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição centesimal do arroz/farinha de arroz disponível na literatura.....	9
Tabela 3.2. Composição percentual de amilose e amilopectina de amidos de diversas fontes amiláceas.	10
Tabela 3.3. Características de forma e tamanho de amidos de diversas fontes amiláceas.	14
Tabela 3.4. PSM que utilizam o gradiente de pressão como força motriz classificados pelo tamanho de poros das membranas e respectivas faixas de pressões de operação.	26
Tabela 3.5. Mecanismos de <i>fouling</i> considerados pelo modelo de Hermia: valores de n , tipo de <i>fouling</i> , ilustração representativa e equação linearizada para cada caso.	38
Tabela 5.1. Valores de R^2 e K gerados no ajuste dos dados experimentais às equações linearizadas do Modelo de Hermia.	67
Tabela 5.2. Valores de condutividade elétrica e pH das amostras de concentrado e permeado para o 1º experimento de concentração - CON1.	71
Tabela 5.3. Valores de condutividade elétrica e pH das amostras de concentrado e permeado para 2º experimento de concentração - CON2.	72
Tabela 5.4. Valores de condutividade elétrica e pH das amostras de concentrado e permeado para o 1º experimento de diafiltração - DF1.	72
Tabela 5.5. Valores de condutividade elétrica e pH das amostras de concentrado e permeado para o 2º experimento de diafiltração - DF2.	72
Tabela 5.6. Teor de sólidos totais nas correntes de alimentação e permeado ao final da MF.	73
Tabela 5.7. Composição centesimal da farinha de arroz e amido posterior a extração.	78
Tabela 5.8. Teores de amido da farinha de arroz e dos amidos posterior a extração.	80
Tabela 5.9. Teores de amilose e amilopectina da farinha de arroz, amido obtido pós extração e pós PSM.	81
Tabela 5.10. Análise granulométrica da farinha de arroz e amido obtido pós-extração.	84
Tabela 5.11. Análise colorimétrica da farinha de arroz, amido obtido pós extração e pós PSM.	85
Tabela 5.12. Propriedades térmicas e termodinâmicas da farinha de arroz e das amostras de amido obtidas após extração e após PSM.	86

Tabela 5.13. Propriedades de pasta da farinha de arroz e amido obtido pós-extração. 91

Lista de siglas, abreviaturas e símbolos

a^*	Parâmetro de cor
a	Área da permeável membrana (m^2)
A_b	Absorbância
b^*	Parâmetro de cor
b.u.	Base úmida
b.s.	Base seca
BSA	Albumina do soro bovino
CB	Concentração de solutos na corrente de alimentação ($kg.m^{-3}$)
CP	Concentração de solutos na corrente permeado ($kg.m^{-3}$)
C^*	Chroma (parâmetro de cor)
D	Diálise
DF	Diafiltração
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
ED	Eletrodiálise
FCV	Fator de concentração volumétrico
h^*	Ângulo de Hue (parâmetro de cor)
J_p	Fluxo permeado ($L.m^{-2}.h^{-1}$)
J_0	Fluxo inicial ($L.m^{-2}.h^{-1}$)
J^*	Fluxo em estado estacionário ($L.m^{-2}.h^{-1}$)
J_w'	Fluxo de água após o processo com membranas ($L.m^{-2}.h^{-1}$)
k	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.15)
K_t	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.16)
K_i	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.17)
K_p	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.18)

K_c	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.19)
L	Espessura da membrana (m)
L_p	Permeabilidade hidráulica da membrana ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$)
n	Constante do modelo de Hermia (Equação 2.15)
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
OI	Osmose inversa
PG	Permeação de gases
pH	Potencial hidrogeniônico
PES	Polietessulfona
PP	Polipropileno
PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno)
PSM	Processo de separação por membranas
PTM	Pressão transmembrana
R	Retenção da membrana (%)
R_p	Tamanho do poro (m)
R_M	Resistência da membrana (m^{-1})
R_F	Resistência ao <i>fouling</i> (m^{-1})
R_C	Resistência à polarização por concentração (m^{-1})
R_T	Resistência total (m^{-1})
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_0	Temperatura do início do intervalo do pico endotérmico
T_f	Temperatura final do pico endotérmico
t	Tempo de permeação (s ou h)
UF	Ultrafiltração

V	Volume (L)
V_0	Volume inicial da solução (L)
V_C	Volume do concentrado (L)
V_P	Volume do permeado (L)
W_{Pa}	Permeabilidade à água antes o experimento ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)
W_{Pb}	Permeabilidade à água após o experimento ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)

Símbolos gregos

ε	Porosidade superficial da membrana
ΔH_g	Entalpia de gelatinização ($cal. mol^{-1}$)
ΔH_V	Calor latente de vaporização da água livre ($cal. mol^{-1}$)
ΔS	Entropia diferencial de sorção ($cal. mol^{-1}. K^{-1}$)
ΔP	Pressão transmembrana (bar)
$\partial P / \partial x$	Gradiente de pressão ($bar.m^{-1}$)
τF	ator de tortuosidade dos poros
v	Velocidade de alimentação ($m.s^{-1}$)
μ	Viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s)

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução.....	1
Capítulo 2 – Objetivos.....	5
2.1 <i>Objetivo geral</i>	5
2.2 <i>Objetivos específicos</i>	5
Capítulo 3 - Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica.....	7
3.1 <i>O arroz</i>	7
3.2 <i>O amido</i>	9
3.2.1 <i>Estrutura e composição do grânulo de amido</i>	10
3.2.2 <i>Características microscópicas</i>	13
3.3 <i>Cristalinidade</i>	14
3.4 <i>O amido de arroz</i>	15
3.5 <i>Propriedades funcionais do amido</i>	16
3.6 <i>Gelatinização e retrogradação</i>	16
3.7 <i>Poder de inchamento e solubilidade dos grânulos</i>	19
3.8 <i>Comportamento térmico</i>	19
3.9 <i>Extração do amido de grãos e sementes</i>	20
3.10 <i>O método Al-Hakkak</i>	22
3.11 <i>Processos de separação por membranas (PSM)</i>	23
3.12 <i>Aspectos gerais</i>	24
3.13 <i>Microfiltração</i>	27
3.14 <i>Parâmetros característicos dos PSM</i>	28
3.15 <i>Fenômenos inerentes aos PSM: fouling e polarização por concentração</i>	31
3.16 <i>Modelo das Resistências</i>	34
3.17 <i>Modelo de Hermia</i>	36
3.18 <i>Limpeza das membranas</i>	39
3.19 <i>Aplicações dos PSM na indústria de alimentos</i>	40
3.20 <i>Considerações finais sobre a revisão bibliográfica</i>	42
Capítulo 4 - Materiais e Métodos.....	45
4.1 <i>Processo e coleta das amostras para análises</i>	45
4.2 <i>Matéria prima</i>	46

4.3	<i>Extração do amido</i>	46
4.3.1	<i>Rendimento da extração</i>	48
4.4	<i>Processo de MF</i>	48
4.4.1	<i>Membrana</i>	49
4.4.2	<i>Equipamento</i>	49
4.4.3	<i>Ensaio de compactação e determinação da permeabilidade hidráulica</i>	50
4.4.4	<i>Ensaio de permeação da solução aquosa de amido</i>	51
4.4.5	<i>Ensaio para determinação do fator de concentração</i>	51
4.4.6	<i>Limpeza da membrana</i>	51
4.5	<i>Métodos analíticos</i>	52
4.5.1	<i>Condutividade elétrica</i>	52
4.5.2	<i>pH</i>	52
4.5.3	<i>Sólidos totais</i>	52
4.5.4	<i>Proteína</i>	53
4.6	<i>Caracterização das farinhas e dos amidos</i>	53
4.6.1	<i>Composição química</i>	53
4.6.2	<i>Determinação do teor de amilose</i>	53
4.6.3	<i>Determinação do teor de amido</i>	54
4.6.4	<i>Teor de amilopectina</i>	55
4.6.5	<i>Morfologia</i>	55
4.6.6	<i>Distribuição do tamanho dos grânulos</i>	55
4.6.7	<i>Análise colorimétrica</i>	56
4.7	<i>Propriedades funcionais do amido</i>	57
4.7.1	<i>Determinação de propriedades térmicas e termodinâmicas (DSC)</i>	57
4.7.2	<i>Poder de inchamento (PI) e índice de solubilidade (IS)</i>	57
4.7.3	<i>Viscosidade de pasta</i>	58
4.8	<i>Análise estatística</i>	58
Capítulo 5 - Resultados e Discussão		59
5.1	<i>Experimentos de microfiltração</i>	59
5.1.1	<i>Ensaio de compactação e determinação da permeabilidade hidráulica</i>	59
5.1.2	<i>Ensaio de permeação da solução aquosa de amido</i>	61
5.1.3	<i>Determinação do fator de concentração, das resistências e da tendência ao fouling</i>	62

5.1.4	<i>Análise das resistências da membrana.....</i>	64
5.1.5	<i>Caracterização dos mecanismos de fouling pelo modelo de Hermia.....</i>	66
5.1.6	<i>Limpeza da membrana.....</i>	68
5.2	<i>Caracterização das correntes de alimentação, de concentrado e de permeado.....</i>	71
5.2.1	<i>Condutividade elétrica e pH</i>	71
5.2.2	<i>Teor de sólidos totais.....</i>	72
5.2.3	<i>Teor de proteína</i>	73
5.3	<i>Caracterização das farinhas e dos amidos</i>	75
5.3.1	<i>Rendimento da extração</i>	77
5.3.2	<i>Composição química.....</i>	77
5.3.3	<i>Teor de amido.....</i>	80
5.3.4	<i>Teores de amilose e amilopectina.....</i>	81
5.4	<i>Análise morfológica</i>	82
5.5	<i>Distribuição do tamanho dos grânulos</i>	84
5.6	<i>Análise colorimétrica</i>	85
5.7	<i>Propriedades do amido</i>	86
5.7.1	<i>Determinação de propriedades térmicas e termodinâmicas (DSC)</i>	86
5.7.2	<i>Poder de inchamento (PI) e índice de solubilidade (IS).....</i>	88
5.7.3	<i>Propriedades viscoamilográficas (RVA)</i>	90
5.8	<i>Considerações sobre os resultados</i>	93
	Conclusões	95
	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	99
	Referências Bibliográficas	101
	Apêndice A	109
	Apêndice B	111
	Apêndice C	113
	Apêndice D	115
	Apêndice E	117
	Apêndice F.....	119
	Apêndice G	125
	Apêndice H	129
	Apêndice I.....	131
	Apêndice J	133

Apêndice K..... 135

Capítulo 1 - Introdução

O acentuado crescimento do agronegócio brasileiro o coloca em posição de destaque no processo de desenvolvimento do país. A partir de 1980, a geração, a adaptação, a transferência e a adoção de inovações tecnológicas possibilitaram ganhos de produtividade expressivos, principalmente no setor de grãos, cuja produção duplicou (ROSA *et al.*, 2011).

Conseqüentemente, a geração de resíduos também teve sua parcela de aumento. Ela está associada ao desperdício no uso de insumos, às perdas entre a produção e o consumo, e aos materiais que, gerados ao longo da cadeia agroindustrial, não possuem valor econômico evidente. Estima-se que, em média, de 20% a 30% da safra de grãos, de frutas e de hortaliças colhidas no Brasil sejam desperdiçados no caminho entre a lavoura e o consumidor. Os dados sobre o tipo e volume de resíduos gerados no agronegócio mundial sem valor agregado são escassos (ONG BANCO DE ALIMENTOS, 2014).

Assim cria-se a necessidade de obtenção de novos materiais, produtos, coprodutos e substâncias químicas a partir de resíduos agroindustriais ou agregação de maior valor a um subproduto da indústria, tem encontrado espaço e vem sendo desenvolvida. Além da ampliação do mercado, pela disponibilização e valorização de novos produtos, o desenvolvimento de novos usos de produtos agropecuários e de tecnologias que revertam o conceito de resíduo para o de matéria-prima para a produção de novos materiais é imprescindível para otimizar a eficiência do agronegócio além de reduzir o impacto ambiental (ROSA *et al.*, 2011).

O arroz é cultivado em todos os continentes, destacando em primeiro lugar o asiático, com uma produção equivalente a 80 - 90% da mundial. Nas Américas, o arroz reveste-se de grande importância social e econômica. O Brasil é o nono maior produtor mundial, na safra

2009/2010 a produção foi de 11,26 milhões de toneladas. O cultivo de arroz irrigado, praticado na região Sul do Brasil contribui, em média, com 54% da produção nacional, sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor brasileiro (MAPA, 2013).

O arroz é consumido no Brasil, principalmente, na forma de grãos inteiros, descascados e polidos, ao contrário do que ocorre com o trigo e o milho, os quais são transformados em outros produtos antes do consumo. Observa-se que o desenvolvimento de produtos mais elaborados utilizando o arroz como matéria-prima seria incompatível com o poder de compra da maioria da população mundial, tradicionalmente consumidora de arroz em grãos. Entretanto, o aproveitamento de seu subproduto torna-se viável, pois, durante o beneficiamento do arroz, resultam aproximadamente 14% de grãos quebrados, que apresentam menor valor comercial. Considerando este panorama, uma das alternativas para agregar valor aos grãos quebrados seria a extração de amido, transformando essa matéria-prima em um produto com maior interesse industrial e comercial (NABESHIMA & EL-DASH, 2004).

O arroz possui grânulos de amido poligonais e angulares, de pequeno tamanho (3 a 10 μm). Devido a isto, estes grânulos conferem textura extremamente suave com o cozimento e sabor brando. Além disto, não é um produto alergênico, podendo ser consumido por portadores de doença celíaca como substituto do trigo na elaboração de produtos sem glúten (SILVA & ASCHERI, 2009; NABESHIMA & EL-DASH, 2004; ZAVAREZE *et al.*, 2009).

Industrialmente, o amido possui diversas aplicações, podendo ser utilizado pela indústria farmacêutica, têxtil e de papel, mas é principalmente na alimentícia que ele possui muitas aplicações que visam alterar ou controlar diversas características, como textura, aparência, umidade, consistência e estabilidade durante a vida de prateleira.

Para a extração do amido de arroz, o método proposto por AL-HAKKAK & AL-HAKKAK (2007) pode ser utilizado, já que o mesmo originou-se da dificuldade em se extrair amido de fontes que não o trigo. Além disto, o mesmo não utiliza condições alcalinas ou enzimáticas, que podem desnaturar as proteínas (que continuam a ser um coproduto em potencial) e, ainda, gerar efluentes prejudiciais ao ambiente. Para este método é realizada uma adição de glúten, proveniente do trigo e, ao final é gerada uma solução aquosa contendo o amido que deve ser concentrada e purificada.

Uma das tecnologias promissoras para a concentração e separação dos componentes da solução aquosa de amido são os processos de separação com membranas (PSM). A indústria de alimentos é uma das pioneiras no desenvolvimento de equipamentos e técnicas com membranas, sendo que a microfiltração (MF) é o processo mais adequado à solução de amido. A MF é um processo que usa a diferença de pressão como força motriz. Sendo assim com a aplicação de uma solução de amido a um sistema de MF, as proteínas solúveis permeariam pela membrana, constituindo a corrente de permeado, enquanto que aos grânulos de amido seriam retidos, formando a corrente de concentrado. Contudo, uma das maiores restrições de aplicação deste processo é a ocorrência de *fouling*, que pode diminuir drasticamente o fluxo de permeado. O estudo da ocorrência de *fouling* é uma tarefa importante, sendo fundamental para o aprimoramento do processo de separações por membranas.

Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi isolar o amido da farinha de arroz e concentrar/purificar o mesmo. Para isso, os objetivos específicos deste estudo foram: i) testar um método alternativo para a separação do amido do restante dos componentes do grão de arroz, o método Al-Hakkak; ii) utilizar membranas de separação para a etapa de concentração/purificação; iii) determinar a composição e propriedades da farinha e amidos obtidos em cada etapa do processo; e iv) comparar as propriedades do amido obtido em cada etapa do processo, identificando os aspectos positivos e negativos do mesmo.

Capítulo 2 – Objetivos

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi isolar o amido da farinha de arroz e concentrar/purificar o mesmo.

2.2 Objetivos específicos

- Testar um método alternativo para a separação do amido do restante dos componentes do grão de arroz, o método Al-Hakkak.
- Utilizar membranas de separação para a etapa de concentração/purificação.
- Determinar a composição e propriedades da farinha e amidos obtidos em cada etapa do processo.
- Comparar as propriedades do amido obtido em cada etapa do processo, identificando os aspectos positivos e negativos do mesmo.

Capítulo 3 - Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura sobre as características e componentes do arroz e do amido, bem como suas propriedades funcionais e suas possíveis formas de utilização. Também estão abordados os fundamentos teóricos sobre os processos de extração do amido e dos processos de separação por membranas para que haja um entendimento dos estudos realizados no âmbito desta dissertação. Além disto, para melhor entendimento e contextualização da importância do estudo realizado, é apresentada uma revisão de artigos científicos que investigaram o uso da tecnologia de membranas para concentrar, fracionar e purificar produtos da indústria de alimentos, mais especificamente trabalhos relacionados com o processamento do amido.

3.1 O arroz

O arroz é um dos mais importantes grãos em termos de valor econômico. É considerado o cultivo alimentar de maior importância em muitos países em desenvolvimento, principalmente na Ásia e Oceania, onde vive 70% da população total dos países em desenvolvimento e cerca de dois terços da população subnutrida mundial. É alimento básico para cerca de 2,4 bilhões de pessoas e, segundo estimativas, até 2050, haverá uma demanda para atender ao dobro desta população (ALONÇO *et al.*, 2006).

O arroz é cultivado e consumido em todos os continentes, destaca-se pela produção e área de cultivo, desempenhando papel estratégico tanto no aspecto econômico quanto social. Cerca de 150 milhões de hectares de arroz são cultivados anualmente no mundo, produzindo 590 milhões de toneladas, sendo que mais de 75% desta produção é oriunda do sistema de cultivo irrigado (ALONÇO *et al.*, 2006).

A cadeia produtiva do arroz apresenta uma tecnologia bem estabelecida, contudo ainda enfrenta vários problemas, em especial no que diz respeito ao grande volume de resíduos gerados pelo seu beneficiamento, que apresentam difícil manejo e/ou baixo valor comercial (FERREIRA, 2012).

No beneficiamento do arroz branco são produzidos em média 14% de grãos quebrados, classificados como quirera. Este fato é um problema econômico para a indústria arroseira porque o valor da quirera representa apenas a quinta parte daquele obtido na comercialização do grão inteiro, assim este subproduto é usualmente destinado à indústria cervejeira e para alimentação animal (LIMBERGER *et al.*, 2008; FERREIRA, 2012).

Uma alternativa para o aproveitamento dos grãos quebrados é a produção de farinha de arroz, mas apesar do baixo custo, a produção dessa farinha é pouco expressiva por não apresentar propriedades tecnológicas competitivas em relação à farinha de trigo. Entretanto, o arroz apresenta características especiais que devem ser aproveitadas de forma mais racional. Por exemplo, não é um alimento alergênico, muitas variedades possuem ampla faixa de teor de amilose, o que permite a sua seleção de acordo com a finalidade e, como não é tóxico para portadores de doença celíaca, pode ser utilizado como substituto do trigo na elaboração de produtos sem glúten (LIMBERGER *et al.*, 2008; FERREIRA, 2012).

Conforme FERREIRA (2012), a maior parte da farinha de arroz é destinada às indústrias processadoras de alimentos, para a fabricação de alimentos infantis, barras de cereais, chocolates, massas, pães e demais produtos. Apesar de todos os benefícios socioeconômicos e nutricionais que esse produto pode proporcionar, a farinha de arroz está inserida no mercado em quantidades modestas.

Um aspecto importante em relação ao arroz é o seu elevado teor de amido, contém até 90% do seu peso seco como amido, conforme ITURRIAGA *et al.* (2010). Desta forma, uma alternativa para agregar valor a este produto seria a extração do amido desta farinha criando produtos com características específicas para a indústria de alimentos.

Dentre os outros constituintes do arroz estão as proteínas, lipídeos e fibras alimentares, etc. Entretanto, alguns componentes têm uma pequena variação destes frente à literatura (WALTER *et al.*, 2008; ZHOU *et al.*, 2002; ASHOGON & AKINTAYO, 2012), o que pode ser explicado devido a diferenças na matéria prima utilizada, visto as características

desta serem sujeitas a variações ambientais de cultivo e de manejo, assim como a variações de processo e de armazenamento (ZHOU *et al.*, 2002). Além disso, os nutrientes não estão uniformemente distribuídos nas diferentes frações do grão. As camadas externas apresentam maiores concentrações de proteínas, lipídios, fibra, minerais e vitaminas, enquanto o centro é rico em amido. Dessa forma, o polimento resulta em redução no teor de nutrientes, exceto de amido, originando as diferenças na composição entre o arroz integral e o polido (WALTER *et al.*, 2008). A Tabela 3.1, mostra referências dos constituintes principais para para vários autores.

Tabela 3.1. Composição centesimal do arroz/farinha de arroz disponível na literatura.

Constituinte (%)	Arroz integral ^a	Arroz branco polido ^a	Arroz parboilizado polido ^a	Arroz marrom ^b	Farinha de arroz ^c	Arroz ^{d*}
Proteínas (N x 5,95)	10,46	8,94	9,44	6,95	8,0	8,37±0,85
Lipídios	2,52	0,36	0,69	2,2	NI	0,34±0,12
Carboidratos	NI	NI	NI	64,3	NI	NI
Amido total	74,12	87,58	85,08	NI	76,1	85,1±0,96
Cinzas	1,15	0,3	0,67	7,4	0,6	0,46±0,09
Fibra total	11,76	2,87	4,15	NI	NI	2,50±0,28
Fibra insolúvel	8,93	1,05	1,63	NI	NI	1,07±0,29
Fibra solúvel	2,82	1,82	2,52	NI	NI	1,44±0,26

^aWALTER *et al.*(2008); ^bZHOU *et al.* (2002); ^cLUMBDUBWONG & SIEB (2000); ^dSTORCK *et al.* (2005); *média e desvio padrão calculados para 9 cultivares de arroz; NI - Não informado

3.2 O amido

O amido é um polissacarídeo natural, sendo a principal fonte de reserva de carboidratos em plantas e constitui fonte de energia essencial para muitos organismos, além disto, é uma substância que proporciona de 70 a 80% das calorias consumidas pelos seres humanos. As mais importantes fontes potenciais do amido são os grãos de cereais (40 a 90% do seu peso seco), legumes (30 a 70% do seu peso seco) e os tubérculos (65 a 85% do seu peso seco) (SPIER, 2010).

O amido é extraído a partir de grãos de cereais para utilização em uma grande variedade de aplicações alimentícias e não-alimentícias. Quando utilizado em alimentos, além de representar uma fonte de energia, o amido é adicionado por suas propriedades funcionais, que incluem: o fornecimento de textura, a gelatinização, a alteração da viscosidade, a estabilização de emulsões, a melhoria da sensação na boca (*mouthfell*), a formação de película

e a adesividade. Aplicações não alimentícias para o amido incluem: ingrediente em colas e adesivos, agente de ligação, dimensionamento de superfície na fabricação de papel, tecidos de acabamento e, como talco e veículo de produtos farmacêuticos (MIDDLEWOOD, 2011).

3.2.1 Estrutura e composição do grânulo de amido

O amido é o único polissacarídeo produzido em pequenos agregados individuais denominados grânulos que apresenta tamanho variável, sendo composto pelas macromoléculas amilose e amilopectina. A Tabela 3.2 mostra a composição destes dois constituintes para alguns tipos de amido.

Tabela 3.2. Composição percentual de amilose e amilopectina de amidos de diversas fontes amiláceas.

Fonte	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	28	72
Arroz	30	70
Trigo	24	76
Batata	18-20	82-80

Fonte: Adaptado de CORRADINI *et al.* (2007), OLIVEIRA (2011) e SINGH *et al.* (2003).

Os grânulos apresentam um hilo, que constitui o centro de nucleação, ao redor do qual se desenvolve o grânulo, este pode estar localizado no centro do grânulo ou deslocado lateralmente. Os grânulos de amido são estruturas semicristalinas compostas de macromoléculas lineares e ramificadas, arranjadas na direção radial. Essas moléculas estão associadas paralelamente, através de ligações de hidrogênio, o que resulta no aparecimento de regiões cristalinas. Esse arranjo torna os grânulos birrefringentes quando observados sob luz polarizada, apresentando uma cruz de polarização denominada Cruz de Malta. Os diferentes graus de ordenamento estrutural dos grânulos são responsáveis pelas propriedades de birrefringência e cristalinidade. A birrefringência óptica e as propriedades de difração de raios-X fornecem ampla evidência de uma estrutura ordenada do grânulo de amido. Esta estrutura é formada por camadas concêntricas, que podem ser observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (CEREDA, 2001; SPIER 2010).

As regiões cristalinas do grânulo de amido são formadas por cadeias ramificadas da molécula de amilopectina e são alternadas com camadas amorfas, conforme mostrado na

Figura 3.1. As ramificações agrupadas de amilopectina ocorrem como feixes de dupla hélice. (SPIER, 2010)

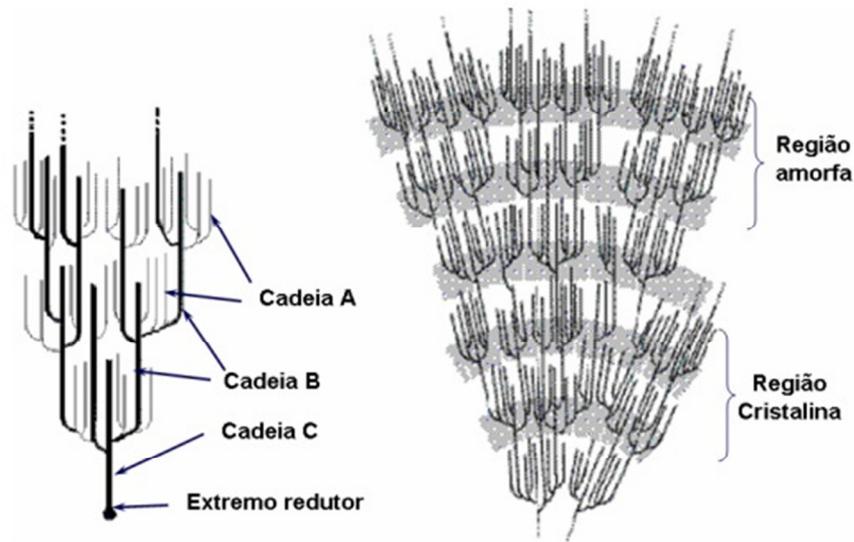


Figura 3.1. Estrutura ramificada da amilopectina e a organização das suas regiões amorfas e cristalinas.

Fonte: BULÉON *et al.* (1998)

De acordo com BILADERIS (1991), as áreas cristalinas do amido são as responsáveis por manter a estrutura do grânulo, controlam seu comportamento na presença de água e controlam a resistência aos ataques enzimáticos ou químicos. A fase gel ou amorfa dos grânulos é a região menos densa e mais suscetível ao ataque enzimático, que absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização. Segundo o mesmo autor, não existe uma demarcação específica entre as regiões cristalinas e amorfas.

A amilose é um polímero essencialmente linear composto quase que completamente de ligações α -1,4 nas unidades de D-glicose. Embora ilustrada tipicamente por uma estrutura linear de cadeia, a amilose é frequentemente helicoidal. O interior da hélice contém átomos de hidrogênio sendo, portanto, hidrofóbica e permite que a amilose forme complexos com ácidos graxos livres, com componentes glicéridos dos ácidos graxos, com alguns alcoóis e com o iodo, formando com este, um complexo de coloração azul (THOMAS & ATWEL, 1999). A massa molar da amilose é dependente da fonte e das condições de processamento empregadas na extração do amido, mas geralmente varia de $1,5 \times 10^5 - 10^6$ Da, com tamanho médio de 103 unidades de glicose por molécula (FRANCO *et al.*, 2001, BILADERIS, 1991; CEREDA, 2002)

O teor de amilose nos grânulos de amido varia de acordo com a fonte vegetal de origem, mas, geralmente, encontra-se no intervalo de 20-30% em amidos normais de cereais. O amido de milho contém entre 25-28% de amilose, enquanto o de mandioca possui apenas 17%. Algumas variedades de milho, cevada e arroz, referidas pelo termo ceroso (*waxy*) não possuem amilose, sendo constituídas exclusivamente por amilopectina, enquanto outros amidos possuem teores de amilose acima de 50% e são denominados de alta-amilose (WEBER *et al.*, 2009). Estes amidos, por apresentarem diferentes teores de amilose, possuem propriedades funcionais distintas.

A estrutura da amilopectina, além das ligações do tipo α -1,4 presentes entre as unidades de D-glicose na cadeia principal, é caracterizada pelo alto grau de ramificação. Essas ramificações ocorrem em um percentual de 5 a 6% de ligações α -1,6 nas unidades de D-glicose e essa região é constituída por duplas hélices. A amilopectina apresenta massa molar na ordem de $(50 \text{ a } 500) \times 10^6 \text{ Da}$ (LIU, 2005), e na presença de iodo, resulta em uma coloração azul intensa. Assim a adição de iodo a um alimento ou solução é um indicativo da presença de amido através da coloração que a mesma adquire (CEREDA, 2001; SPIER, 2010).

A estrutura da amilopectina apresenta muitas ramificações, conforme mostrado na Figura 2.1, sendo constituída por uma cadeia principal, chamada cadeia C, que carrega o grupo redutor da molécula, e inúmeras ramificações, denominadas de cadeias A e B. As cadeias A são conectadas a outras cadeias através de ligações α -1,6, mas não carregam ramificações. As cadeias B são conectadas a outras cadeias também via ligação α -1,6, e possuem uma ou mais cadeias A ou B, conectadas através de ligações α -1,6 (CEREDA, 2001).

Segundo SPIER (2010) e MARAAN *et al.* (2014), a distribuição de amilose e amilopectina ao longo da distribuição radial dentro do grânulo de amido não é uniforme. A amilose é encontrada de forma mais concentrada na periferia e as amilopectinas de cadeias longas no centro do grânulo.

Outros constituintes

Os grânulos de amido apresentam geralmente entre 0,5 a 2% de constituintes que não são carboidratos, incluindo 0,05% (p/p) de proteínas, 0,1 a 1,7% (p/p) de lipídeos e 0,1 a 0,3% (p/p) de cinzas. Apesar de estarem presentes em menor percentual, estes constituintes podem

ter influência marcante nas propriedades do amido (LIU, 2005). Os lipídeos, que representam em média 0,6% da composição de amidos de cereais, são considerados a fração mais importante associada e podem complexar com amilose, alterando as propriedades reológicas do amido. Outros componentes, como proteínas e várias substâncias inorgânicas, são considerados impurezas, uma vez que não estão ligados covalentemente com os polissacarídeos formadores do grânulo de amido (PERONI, 2003; SPIER, 2010; TEIXEIRA, 2007).

As proteínas podem ocasionar sabor e cor desagradáveis ao amido pela reação entre os seus aminoácidos e os açúcares redutores (reação de Maillard) durante o processamento, além de afetar na hidratação e interferir na interação entre os grânulos e as enzimas hidrolíticas (LIU, 2005).

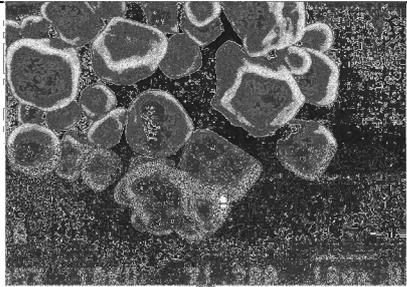
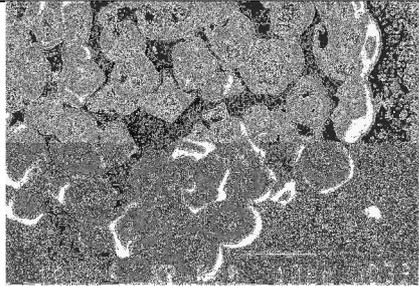
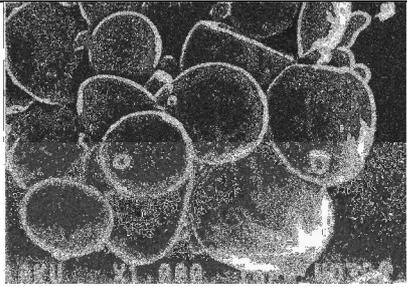
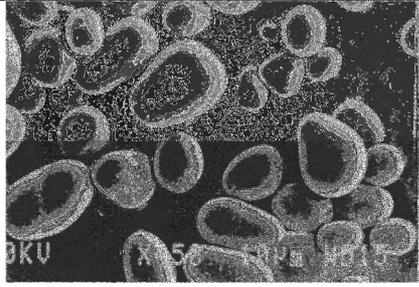
ZAVAREZE *et al.*, (2009) e ASHOGBON & AKITAYO (2012) reportam que as proteínas são um dos maiores componentes presentes na farinha de arroz depois dos carboidratos, portanto são utilizadas como parâmetro de determinação da eficiência do método de extração de amido, ou seja, quanto menor o teor de proteínas presente no amido isolado, melhor a qualidade do produto. Os grãos de arroz contêm quatro tipos principais de proteínas (glutelina, prolamina, globulinas e albumina) presentes no endosperma e as mesmas aderem à superfície do amido e são relativamente difíceis de serem removidas.

3.2.2 Características microscópicas

O tamanho, a forma e a estrutura dos grânulos de amido variam de acordo com a fonte botânica, com o estágio de desenvolvimento da planta e com a forma de tuberização. Os diâmetros dos grânulos geralmente variam de 1 a 100 μm , já os formatos, podem ser regulares ou irregulares (SPIER, 2010; ASHOGBON & AKITAYO, 2012). O tamanho e forma dos grânulos variam com a espécie e podem ser avaliados através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme mostrado na Tabela 3.3.

Além da composição, a origem botânica reflete as características microscópicas do grânulo como variações no tamanho (1-100 μm de diâmetro), forma (esférica, lenticular, poligonal), distribuição da forma (uni ou bi-modal) e tipo de associação (individual ou composta) (CEREDA, 2001; SPADA, 2011).

Tabela 3.3. Características de forma e tamanho de amidos de diversas fontes amiláceas.

Fonte	Forma do grânulo	Tamanho (μm)
Milho		Poliédrico e arredondado 5 - 26
Arroz		Poliédrico 3 - 8
Trigo		Lenticular 13-19
Batata		Oval 10 - 15

Fonte: Adaptado de CORRADINI *et al.* (2007), OLIVEIRA (2011) e SINGH *et al.* (2003).

A distribuição de tamanho varia com o estágio de desenvolvimento da planta e forma de tuberização. Outro parâmetro interessante é a regularidade na forma, ou seja, diferença entre diâmetros, que indica regularidade do tamanho.

3.3 Cristalinidade

A cristalinidade dos grânulos é descrita principalmente em função das duplas hélices formadas pelas ramificações da amilopectina. Os grânulos de amido, por serem parcialmente

cristalinos, apresentam padrões específicos de difração de raio-X, que variam de acordo com a fonte vegetal. O padrão A é característico dos cereais, o padrão B de tubérculos, frutas, milho com alto teor de amilose e dos amidos retrogradados e o padrão C, é considerado uma mistura dos padrões A e B e é característico de amidos de leguminosas (BULEON *et al.*, 1998; BELLO-PEREZ *et al.*, 2006).

As cristalinidades do tipo A e B contêm organização similar, com arranjo de duplas hélices designadas de células unitárias. A diferença entre os tipos de cristalinidade A e B encontra-se no empacotamento das células unitárias. O amido com cristalinidade do tipo A possui em torno de 3 a 6 unidades de D-glicose na célula unitária. O tipo A adota um empacotamento mais fechado, enquanto que a estrutura do tipo B contém duas unidades de D-glicose e adota uma organização mais aberta entre as macromoléculas com uma coluna de água presente entre o arranjo das duplas hélices (DONNARD, 2004 *apud* SPIER, 2010).

3.4 O amido de arroz

Tradicionalmente, tem havido atributos básicos associados com o amido de arroz que lhe deram mérito sobre outros cereais e amidos originários de tuberosas. Essas propriedades incluem hipo-alergenicidade, digestibilidade, sabor suave, grânulos pequenos (3-10 μm), com uma distribuição de tamanho estreita. coloração branca, maior resistência a ácidos, maior estabilidade de congelamento-descongelamento de pastas e uma vasta gama de proporções de amilose / amilopectina. Estas características novas e únicas manifestam-se nas diferentes aplicações do amido de arroz (ASHOGBON & AKITAYO, 2012; KADAN, 2003; PUCHIONGKAVARIN *et al.*, 2005).

Na indústria de alimentos é o amido de arroz pode ser utilizado em sobremesas e produtos de padaria e como mimético de gordura em bebidas aromatizadas à base de leite, sorvetes, iogurtes, e molhos para saladas, bem como em produtos gelados não-lácteos. Amido de alta pureza, com baixos teores de proteína/lipídeo, é desejado para minimizar a rancidez durante o armazenamento e para a utilização como material de partida na modificação química, processos fermentativos, ou em diversas aplicações industriais (PUCHIONGKAVARIN *et al.*, 2005).

O procedimento para isolar amido de arroz é diferente do usado para extrair amido de milho, trigo e batata, principalmente devido às diferenças no conteúdo de proteínas e

propriedades do amido de cada fonte. As proteínas presentes no grão de arroz estão fortemente associadas com a superfície do grânulo de amido dificultando assim sua remoção (CARDOSO *et al.*, 2007).

O amido de arroz é convencionalmente isolado por método alcalino devido à principal fração de proteínas presente no arroz, a glutelina, ser solúvel em álcali (WANG e WANG, 2004)

A sua produção é limitada, pois gera um produto de custo relativamente elevado, devido aos intensivos procedimentos de lavagem e imersão necessários para remover hidróxido de sódio residual.

Além dos problemas associados com as impurezas, devido principalmente à presença das proteínas de arroz, os pequenos grânulos de amido sedimentam lentamente na água. A sedimentação retardada também resulta em perdas durante as operações de separação e de purificação. Por essas razões, a purificação de amido de arroz é mais cara em comparação com outros amidos. Em particular, a etapa de maceração alcalina que, gera grandes quantidades de álcali e de sal, resultando em custos elevados para o tratamento de águas residuais (PUCHIONGKAVARIN *et al.*, 2005).

3.5 Propriedades funcionais do amido

As longas cadeias de glicose que constituem o grânulo de amido apresentam diferentes graus de hidratação, segundo FRANCO *et al.* (2002) e CEREDA *et al.* (2002), as relações hidrotérmicas tratam das relações dos grânulos de amido com a água e as variações de temperatura (30 a 200°C), provocando profundas alterações estruturais e evidenciando muitas propriedades funcionais de interesse industrial. Entre as principais, destacam-se a gelatinização, a retrogradação, o poder de inchamento, a solubilidade e o comportamento térmico, que serão brevemente discutidos a seguir.

3.6 Gelatinização e retrogradação

Quando o amido entra em contato com a água fria, os grânulos incham ligeiramente (10 a 20%) devido à difusão e à absorção de água nas regiões amorfas, mas esse processo é reversível pela secagem, mesmo assim, o grânulo pode ser considerado praticamente insolúvel em água fria. A insolubilidade do grânulo é devida às fortes ligações de hidrogênio que

mantêm as cadeias de amido unidas. No entanto, quando os grânulos são aquecidos em água, eles incham irreversivelmente num fenômeno denominado gelatinização. Neste processo, a água é incorporada na estrutura do grânulo e componentes mais solúveis como a amilose dissociam-se e difundem-se para fora do grânulo, assim ocorre a perda da organização estrutural (perda da birrefringência e da cristalinidade), como consequência, ocorre também a fusão dos cristais (DENARDIN & SILVA, 2008; THYS, 2009; ZHONG *et al.*, 2009; SPIER, 2010).

Outro fenômeno que ocorre em amidos é a retrogradação, que inicia quando as moléculas de amido começam a se reassociar em uma estrutura mais ordenada (dupla hélice), tornando-se menos solúveis. Fatores como temperatura, tamanho e concentração dos grânulos e a presença de lipídeos podem influenciar o comportamento geral do amido (ZAVAREZE, 2009). Em condições favoráveis, esta estrutura ordenada pode se desenvolver na forma cristalina, formando partículas de maior tamanho que, por essa razão, podem precipitar (THOMAS & ATWELL, 1999). Conforme FERRERO *et al.* (1994) a retrogradação acontece quando o amido, em excesso de água, é aquecido acima da temperatura de gelatinização, promovendo o intumescimento irreversível. Sob resfriamento, esta suspensão forma um gel elástico metaestável que durante o armazenamento sofre mudanças estruturais. Este processo é acompanhado por um aumento gradual na rigidez e pela separação de fases entre polímero e solvente, ou seja, ocorre a saída da água ligada às cadeias de amilose, este fenômeno é denominado sinérese (LOBO & SILVA, 2003).

Segundo OLIVEIRA (2012), a tendência à retrogradação é um parâmetro que auxilia na estimativa da estabilidade do gel de amido na etapa de estocagem. Amidos que tendem a retrogradar aumentam a opacidade durante a estocagem, por isso a determinação da retrogradação pode ser realizada através da medida da transmitância do gel de amido na estocagem sob-refrigeração. MUNHOZ *et al.* (2004) também reportam que a retrogradação do amido é um fenômeno que deve ser minimizado por se tratar da reconstrução de uma estrutura mais rígida devido às cadeias de amilose ficarem mais disponíveis para se rearranjarem durante o armazenamento do produto, resultando em maior perda de água do sistema e endurecimento do produto final.

O inchamento dos grânulos e a solubilização da amilose e amilopectina induzem a gradual perda da integridade granular com a geração de uma pasta viscosa (CEREDA, 2001). As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são

os principais determinantes do comportamento de pasta desses amidos, as quais têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamentos denominados amilógrafos. No amilógrafo, durante a fase inicial de aquecimento de uma suspensão aquosa de amido, um aumento na viscosidade é registrado quando os grânulos começam a inchar. Neste ponto, polímeros com baixa massa molar, particularmente moléculas de amilose, começam a ser lixiviadas dos grânulos. Um pico de viscosidade é obtido durante o empastamento, quando a maioria dos grânulos encontra-se totalmente inchada. Durante a fase de temperatura constante (95°C/5 min) e agitação, os grânulos começam a se romper e continua a solubilização dos polímeros; neste ponto ocorre uma queda na viscosidade. Durante a fase de resfriamento, moléculas de amilose e amilopectina solubilizadas começam a se reassociar e outro aumento na viscosidade é registrado, este segundo aumento da viscosidade é conhecido como tendência à retrogradação (MATSUGUMA, 2006; ZAVAREZE, 2009; OLIVEIRA, 2011).

A gelatinização pode ser caracterizada por uma endoterma obtida através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), pela perda de birrefringência, observada usando-se microscopia de luz polarizada (perda da cruz de malta) e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciada pela difração de raios-X (GARCIA *et al.*, 1997). A região amorfa do grânulo de amido hidrata-se inicialmente, pois é mais suscetível ao tratamento térmico e, como a gelatinização se propaga por toda a região do grânulo, posteriormente dá-se a desestruturação da região cristalina, favorecendo a desorganização do grânulo e, como consequência, a sua solubilização.

O grau de hidratação está relacionado com o poder de inchamento do grânulo de amido, influenciado pela associação molecular e pela composição química, sendo maior nas féculas do que nos amidos de cereais e muito mais baixo nos amidos com elevados teores de amilose. A gelatinização ocorre principalmente na região amorfa do grânulo (no hilo) e segue rapidamente para a periferia (BILLADERIS, 1991). Na temperatura de gelatinização, as ligações de hidrogênio entre as cadeias de amilose e amilopectina tornam-se mais fracas e são rompidas, promovendo redução da cristalinidade pela destruição da região cristalina, o que possibilita a entrada de água e faz com que o grânulo seja rompido e perca a sua birrefringência; isto é, não se visualiza mais a cruz de malta sob luz polarizada (LOBO & SILVA, 2003, ZAVAREZE, 2009).

3.7 Poder de inchamento e solubilidade dos grânulos

O poder de inchamento é uma medida da capacidade de hidratação dos grânulos, e sua determinação é feita pela medida do ganho de massa do grânulo de amido intumescido e de sua água oclusa (sedimento) por grama de amido. A solubilidade do amido também pode ser determinada na mesma suspensão; ela é expressa como a porcentagem (em massa) da amostra de amido que é dissolvida após aquecimento (LEACH *et al.*, 1959). Durante o inchamento, componentes mais solúveis como a amilose, dissociam-se e difundem-se para fora do grânulo (ZAVAREZE, 2009).

O inchamento e a solubilidade do grânulo variam de acordo com a fonte do amido, fornecendo evidências da interação entre as cadeias nos domínios amorfos e cristalinos dos polissacarídeos. A extensão destas interações é influenciada pela proporção amilose: amilopectina e pelas características dessas moléculas (distribuição e massa molar, grau e comprimento das ramificações e conformação) (SINGH *et al.*, 2004).

ASCHERI *et al.* (2006) reportam que o índice de solubilidade em água está relacionado à quantidade de sólidos solúveis em uma amostra seca. O grau de severidade do tratamento pode ser avaliado em função da degradação, gelatinização, dextrinização e consequente solubilização do amido.

Amidos ricos em amilose mostram inchamento e solubilidade restritos, mesmo após um período prolongado de aquecimento. As curvas de inchamento e solubilidade dos grânulos indicam um elevado grau de associação nesses amidos (CEREDA, 2001).

Conforme SANTOS (2011) a alta capacidade de absorção de água é desejável para o preparo de sopas, mingaus e pudins instantâneos. Somente os grânulos de amido danificados, com grupos hidrofílicos disponíveis, têm a habilidade de absorver água à temperatura ambiente.

3.8 Comportamento térmico

A análise térmica é atribuída a um conjunto de técnicas que têm um princípio comum: quando uma determinada amostra é aquecida ou resfriada de acordo com uma programação controlada de temperatura, alguma propriedade física ou química pode ser observada e registrada (MATSUGUMA, 2006). Segundo KRIEGER *et al.* (1997), as

propriedades térmicas de amidos podem ajudar a determinar sua funcionalidade específica e, portanto, ser um indicativo de sua aplicação.

O estudo do comportamento térmico de amidos, juntamente com outras técnicas já mencionadas, vem sendo amplamente realizado, uma vez que define proporcionalmente a energia requerida para o cozimento. Em escala industrial, principalmente, o gasto energético do processo deve ser cuidadosamente controlado (ZAVAREZE, 2009). Assim, a calorimetria diferencial de varredura (DSC) mede a quebra de ligações (principalmente ligações de hidrogênio que estabilizam as duplas hélices) dentro dos grânulos de amido quando eles são aquecidos em água e quantifica a temperatura e a energia envolvida (entalpia) na transição de um grânulo semi-cristalino para um gel amorfo (PERONI, 2003).

Mais especificamente, a calorimetria diferencial de varredura, quando aplicada ao amido, fornece medidas quantitativas do fluxo de calor associado à gelatinização, em que os picos endotérmicos são indicativos de fusão. Para detecção das fases de transição nos amidos, o método de DSC tem a vantagem de ser independente da birrefringência dos grânulos. Esta é uma característica importante uma vez que a birrefringência se deve à orientação molecular nas regiões amorfas, ou está ausente devido aos cristais serem pequenos ou casualmente orientados. As mudanças de entalpia observadas em DSC geralmente são relacionadas à transição do tipo ordem e desordem dos cristais presentes em extensos arranjos ordenados internos e em regiões de menor ordem cristalina do grânulo (CEREDA, 2001; YU e CHRISTIE, 2001; KARLSSON e ELIASSON, 2003).

3.9 Extração do amido de grãos e sementes

O processo de extração do amido tem como objetivo obter um produto com alto grau de pureza e baixos conteúdos de proteínas, lipídeos, cinzas e fibras. As condições empregadas no processo variam de acordo com a espécie de amido e sua fonte botânica, e devem evitar ao máximo o dano mecânico e a modificação dos grânulos (OLIVEIRA, 2008; LINDEBOOM *et al.*, 2004).

O aumento na utilização de amido como ingrediente na indústria alimentícia tem estimulado o desenvolvimento de diferentes métodos de extração com o objetivo de se obter produtos com alta pureza e propriedades físicas bem definidas. O procedimento para isolar o amido de arroz é diferente daquele utilizado para extrair amido de milho, trigo e batata,

principalmente devido às diferenças no conteúdo de proteínas e propriedades do amido de cada fonte. As proteínas presentes no grão de arroz estão fortemente associadas com as características da superfície do grânulo de amido dificultando assim sua remoção (CARDOSO *et al.*, 2007). Além disto, conforme LUNDUBWONG & SIEB (2000) e PUCHONGKAVARIN *et al.*, 2005, a separação e a purificação dos minúsculos grânulos de amido de arroz também são dificultadas pela lenta sedimentação em água, que resulta em perdas durante as operações de separação e purificação. Pelas razões indicadas a extração e purificação de amido de arroz torna-se mais cara em comparação com outros amidos.

As proteínas são classificadas na base de solubilidade em albuminas (solúveis em água), globulinas (solúveis em soluções salinas), prolaminas (solúveis em álcool) e glutelinas (solúveis em álcalis). A fração das glutelinas corresponde à maior parte das proteínas do arroz, o que representa cerca de 80% (VIEIRA *et al.*, 2008). Assim justifica-se o uso da extração alcalina ser o método mais utilizado para a extração das proteínas de arroz (WANG & WANG, 2004), contudo existem outros métodos, como o uso de detergentes ou enzimas proteolíticas. Soluções alcalinas são geralmente preferidas para o isolamento de amido de arroz, devido à boa recuperação e o baixo teor de proteína residual. Segundo CARDOSO *et al.* (2006), a extração alcalina apresenta diferentes resultados dependendo do tempo de exposição e da concentração da solução. A natureza da solução alcalina tem papel importante na modificação da estrutura granular do amido que, conseqüentemente, afeta a organização e as propriedades físicas do material resultante. Durante a extração do amido, substâncias como lipídeos, proteínas e sais minerais podem permanecer em pequenas quantidades na sua composição. Quanto menor o teor dessas substâncias, mais eficiente será o método de extração e purificação do amido e melhor a qualidade do produto.

A produção de amido de arroz pelo método tradicional de extração alcalina gera um produto de elevado custo devido, principalmente, ao longo tempo de processo gerado pelas lavagens sucessivas, necessárias para remoção do hidróxido de sódio residual. A adição de hidróxido de sódio no processo torna-se essencial para a extração da proteína, pois esta se encontra firmemente associada à superfície dos grânulos de amido e, desta forma é de difícil remoção.

Outros métodos, como os enzimáticos, utilizando proteases alcalinas e/ou neutra, foram desenvolvidos com o objetivo de isolar o amido do arroz (VIEIRA *et al.*, 2008; LUNDUBWONG & SIEB, 2000; WANG & WANG, 2004). Detergentes aniônicos também

são capazes de remover a proteína e as fibras do endosperma do arroz moído, mas este tipo de tratamento causa um problema de efluentes e, também, pode reduzir a consistência pastosa do amido (PUCHONGKAVARIN *et al.*, 2005).

Recentemente, AL-HAHHAH & AL-HAKKAK (2007) propuseram um método alternativo para extração do amido de cereais utilizando glúten para agregar as proteínas e uma solução aquosa que contém o amido a ser purificado. Este método será detalhado na seção a seguir.

3.10 O método Al-Hakkak

Segundo AL-HAHHAH & AL-HAKKAK (2007), além dos métodos tradicionais de separação do amido, uma alternativa clássica seria utilizar o método que consiste na elaboração de uma massa contendo proteínas formadoras de glúten, gliadina e glutenina presentes no trigo, centeio ou cevada. Estas proteínas formam uma rede proteica devido aos efeitos combinados da presença de água e da ação mecânica. Esta rede de proteínas é muito mais forte do que o aglomerado de proteína formada pela hidratação simples das proteínas e é referida como rede de glúten. Quando esta rede se forma, o amido pode então ser lavado, juntamente com outros componentes solúveis em água, e então separado da matriz de glúten, insolúvel em água, resultando em uma solução aquosa de amido, proteínas não aderidas à rede e outras impurezas.

Entretanto, cereais como o arroz que não possuem o glúten dentre suas proteínas, não irão aglomerar ou agregar após a hidratação e mistura. Isto faz com que a separação do amido a partir de outras fontes seja mais difícil do que a sua separação a partir do trigo. Assim, a proposta do método desenvolvido por Al-Hakkak é fazer a adição de glúten de trigo à farinha escolhida para formar a rede de glúten, sendo que as proteínas da fonte escolhida ficariam aderidas juntamente com esta rede proteica formada.

Os autores do método AL-HAHHAH & AL-HAKKAK (2007), extraíram amido de várias fontes amiláceas, principalmente cereais e leguminosas e de sementes, tais como o amaranto. Eles concluíram que, para aplicação industrial, a adição de 18% de glúten, e 3% de sal seria suficiente para isolar o amido com um bom rendimento e pureza aceitáveis, no caso do arroz a proporção de amido deve ser menor (13 a 15%). Além disto, a adição de ácido ascórbico não melhorou o rendimento de amido. O método forneceu algumas vantagens sobre

outros métodos: amido foi isolado com sucesso a partir de cevada, aveia, centeio, triticale, arroz, ervilhas, ervilhas partidas e amaranto usando este procedimento. Além disso, o método pode fornecer altos rendimentos, cerca de 60 a 80% (porcentagem do total de amido teórico na farinha) para grãos como aveia, centeio, arroz, cevada, amaranto, ervilha, grão de bico e lentilha.

Independentemente do método de extração de amido utilizado, uma corrente aquosa contendo amido e proteína é produzida, esta corrente deve ser processada para se recuperar o amido em um grau considerado aceitável e isento de proteína. Os métodos tradicionais de separação de amido de soluções aquosas dependem de processos baseados em densidade, tais como mesas de sedimentação, hidrociclones e centrífugas (MIDDLEWOOD, 2011). Nesta etapa de processo aparece uma nova tecnologia, os processos de separação com membranas, como alternativa para a separação e a purificação do amido de arroz da solução aquosa.

3.11 Processos de separação por membranas (PSM)

Novas tecnologias que permitam reduzir os custos de energia e de produção ou reduzir o efeito negativo sobre o meio ambiente vêm aparecendo recentemente e ganhando destaque, entre estas tecnologias estão os processos de separação com membranas (PSM). Dentre as vantagens de utilização dos PSM estão a rapidez, a eficiência, os requisitos de energia mais baixos e a possibilidade de escalonamento, através do aumento do número de módulos, em comparação com os processos tradicionais, tais como cristalização, extração, absorção, destilação ou filtração convencional. Uma vantagem importante dos PSM para a indústria de alimentos é que estes processos podem ser operados à temperatura ambiente ou menores, o que é essencial para a manutenção das características funcionais e nutracêuticas dos alimentos.

Os PSM têm sido utilizados nos mais diferentes setores da indústria química, alimentícia e farmacêutica, além da área médica. Alguns exemplos: recuperação de H₂, fracionamento do ar, purificação de enzimas, separação de substâncias termolábeis, esterilização de meios de fermentação, fracionamento de proteínas, desidratação de etanol, concentração do leite, concentração do soro de leite, concentração de sucos de frutas, clarificação e desalcolização de vinhos e cervejas, dessalinização de águas, desmineralização de águas para caldeira, produção de água ultrapura, separação água/óleo, tratamento de águas residuais, tratamento de esgotos, rim artificial, dosagem controlada de remédios, entre outros.

Nesta seção são abordadas algumas características importantes dos PSM, focando na microfiltração que é o processo que será utilizado nesse trabalho. Os fundamentos teóricos desta seção foram adaptados de MIDDLEWOOD (2011), HABERT et al., (2006), MULDER (1996), NOBLE & STERN (1995), PERTILE (2013) e PORTER (1990).

3.12 Aspectos gerais

Uma membrana é definida como uma barreira semipermeável que separa duas fases homogêneas e restringe parcial ou totalmente o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nas fases.

A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação. Em processos que utilizam membranas porosas, o transporte através da membrana é fundamentalmente convectivo e a separação está associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana; em membranas densas, o transporte dos componentes é difusivo e a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas através da barreira seletiva.

Tanto as membranas densas quanto as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas. Membranas isotrópicas, ou também chamadas de simétricas, apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas, ou assimétricas, apresentam uma região superior mais fina e fechada, chamada de pele, com aproximadamente 1 μm de espessura, com ou sem poros, suportada por uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões da membrana são constituídas de um único material, a membrana é denominada anisotrópica integral, e quando apresenta materiais diferentes é denominada anisotrópica composta.

Os parâmetros de natureza morfológica que caracterizam as membranas porosas são a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura. Nas membranas densas, esses parâmetros são descritos pelas características do material utilizado, a espessura da camada seletiva, as características dos componentes da solução a serem separados e do suporte poroso, em caso de membranas compostas.

De acordo com o tipo de material utilizado na fabricação as membranas são classificadas em orgânicas e inorgânicas. As membranas orgânicas são produzidas com

materiais poliméricos naturais, sintéticos ou biológicos como acetato de celulose (AC) polipropileno (PP) e poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), enquanto que as membranas inorgânicas são confeccionadas com materiais cerâmicos, vítreos e metálicos.

Em função das características do material utilizado, as membranas poliméricas podem ser divididas em hidrofílicas ou hidrofóbicas. Membranas hidrofílicas apresentam maior afinidade pela água. Membranas hidrofóbicas adsorvem componentes que são hidrofóbicos ou anfóteros, resultando na ocorrência do *fouling* quando estes compostos estão presentes em solução. Muitas proteínas possuem regiões hidrofóbicas com estruturas que interagem fortemente com materiais hidrofóbicos. Vale ressaltar que materiais hidrofóbicos podem se tornar hidrofílicos e vice e versa dependendo da modificação e/ou tratamento realizado, por exemplo, a inclusão de grupos iônicos em materiais hidrofóbicos.

Dependendo do mecanismo de transporte e da força motriz, os PSM podem ser divididos em três classes distintas: a primeira compreende os processos de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF), os quais utilizam a diferença entre o tamanho dos solutos e o tamanho dos poros da membrana para a separação das partículas, sendo que a força motriz é o gradiente de potencial químico expresso em termos de gradiente de pressão; a osmose inversa (OI), a permeação de gases (PG) e a diálise (D), cujas membranas possuem estruturas (parcialmente) densas, e cuja força motriz é o gradiente de potencial químico expresso em termos dos gradientes de pressão e/ou concentração, fazem uso da diferença de afinidade entre os componentes da alimentação com a membrana e da diferença de difusividade mássica através da membrana; e a eletrodialise (ED) usa membranas íon-seletivas (catiônicas e aniônicas) para separar as moléculas carregadas das neutras e a força motriz para o transporte dos íons é o gradiente de potencial elétrico.

Os processos de separação com membranas que utilizam a diferença de pressão como força motriz se diferenciam, principalmente, pela estrutura da membrana e pela intensidade do gradiente de pressão aplicado para ocorrer a separação da espécie desejada. Na Tabela 3.4 está apresentada a faixa de tamanhos de poros das membranas para os PSM que utilizam o gradiente de pressão como força motriz e as faixas de pressão aplicáveis para cada processo.

Tabela 3.4. PSM que utilizam o gradiente de pressão como força motriz classificados pelo tamanho de poros das membranas e respectivas faixas de pressões de operação.

PSM	Tamanho dos poros (nm)	Faixa de pressão (bar)
Microfiltração	50 – 10000	0,1 – 2,0
Ultrafiltração	1 – 100	1,0 – 5,0
Nanofiltração	< 1	5,0 – 20
Osmose inversa	Sem poros	10 – 100

Fonte: Adaptado de MULDER (1996).

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes de materiais: os materiais orgânicos (materiais biológicos ou poliméricos sintéticos) e os inorgânicos (materiais vítreos, metálicos ou cerâmicos). Os polímeros mais utilizados são acetato de celulose, polietersulfona, polissulfona, polipropileno, poliamida e poliacrilonitrila. As membranas cerâmicas resultam da combinação de um metal e um não metal, resultando na formação de óxidos, nitretos e/ou carbetos usualmente são sintetizadas utilizando zircônia, alumina, titânia e sílica.

As membranas cerâmicas são mais resistentes em termos de limpeza química e térmica do que as membranas poliméricas. Entretanto, as membranas cerâmicas têm custo mais elevado, o que torna o seu emprego mais restrito. As membranas poliméricas, por sua vez, dominam o mercado devido a sua diversidade quanto aos diferentes tipos de polímeros existentes e quanto à disponibilidade, além de apresentarem um campo de aplicação muito amplo.

A configuração do escoamento dos PSM pode ser transversal ou tangencial. Nos processos de filtração transversal, com o passar do tempo, as partículas retidas formam uma camada mais concentrada próximo à superfície da membrana, formando uma ‘torta’ e aumentando a resistência à filtração. Na filtração tangencial, a fase concentrada é forçada a escoar ao longo da superfície da membrana, desestabilizando as partículas retidas próximas à superfície e, desta forma, a camada concentrada permanece relativamente fina e a resistência à filtração é menor. As duas configurações estão esquematizadas na Figura 3.2.

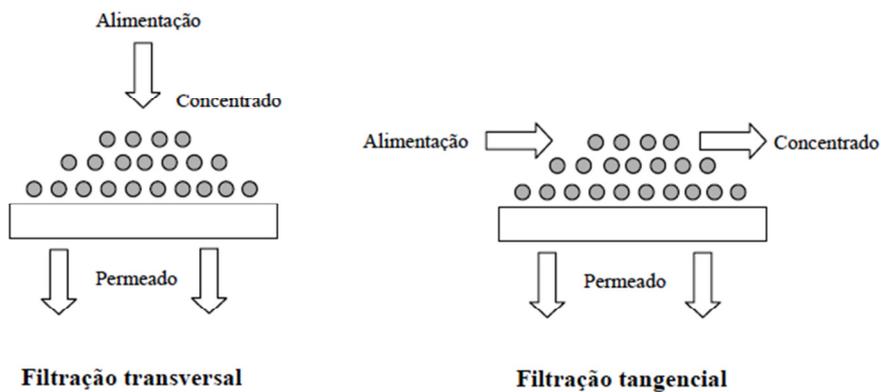


Figura 3.2. Configurações do escoamento dos PSM.
Fonte: LEIDENS (2013).

As três principais aplicações da filtração com membranas são a concentração, a purificação e o fracionamento de soluções e solutos. Na concentração, o componente desejado é maior do que o tamanho dos poros da membrana e, durante o processamento, a água e os componentes menores que o tamanho dos poros, são removidos, assim, há a concentração do componente desejado (retido). O modo de operação utilizado é o batelada, com remoção da corrente de permeado e a corrente de concentrado retorna para o tanque de alimentação. Na purificação de compostos, geralmente, é utilizado o modo de operação diafiltração que consiste na adição de solvente à corrente de alimentação, se o componente de interesse tem tamanho menor do que os poros da membrana, ele passa através da membrana, os componentes de alimentação indesejados são retidos pela membrana e, assim, removidos da corrente de produto, a adição de solvente visa aumentar a recuperação do composto que permeia a membrana. Se o componente de interesse é retido pela membrana, as impurezas permeiam e a adição de solvente neste caso tem como objetivo lavar os componentes de interesse. O fracionamento de solutos nem sempre é possível, deve-se atentar para a diferença de tamanhos dos componentes que se deseja separar e a distribuição de tamanhos de poros das membranas, no fracionamento são preferidas membranas com estreita distribuição de tamanhos de poros.

3.13 Microfiltração

A microfiltração é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10 μm (100 e 10.000 nm), sendo indicado para a retenção de materiais em suspensão e em emulsão. Como as membranas de MF são relativamente abertas quando comparadas às membranas utilizadas

em outros PSM, as pressões empregadas como força motriz para o transporte são pequenas, dificilmente ultrapassando 3 bar. Na MF o solvente e a maior parte do material solúvel permeiam pela membrana. Apenas o material em suspensão e as substâncias dissolvidas de tamanho maior que os poros da membrana são retidos.

O principal problema da utilização de membranas de MF é o declínio do fluxo de permeado causado pelo *fouling* e pela polarização por concentração. Segundo HWANG & SZ (2011), o *fouling* causado pela adsorção de solutos, depósito de partículas ou bloqueio de poros é um fenômeno que ocorre com frequência durante a MF.

3.14 Parâmetros característicos dos PSM

Nesta seção são abordados parâmetros importantes relativos aos processos de separação com membranas, necessários para o entendimento deste trabalho.

Fluxo permeado e permeabilidade

O fluxo permeado é definido como sendo a vazão (volumétrica, mássica ou molar) por unidade de área. O fluxo volumétrico de permeado pode ser calculado segundo a Equação 3.1.

$$J_P = \frac{V_P}{A \times t} \quad (3.1)$$

onde: J_P é o fluxo permeado [$L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$], V_P é o volume de permeado coletado [L], A é a área permeável do módulo da membrana [m^2], e t representa o tempo [h] para coletar o permeado.

O fluxo permeado é função das características da membrana, tais como espessura, tamanho dos poros, porosidade, morfologia, entre outros, bem como das características da solução a ser processada e das condições de operação, como pressão transmembrana, velocidade de escoamento tangencial, fator de concentração, temperatura, pH e força iônica do meio.

De um modo geral, para os processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o fluxo permeado de solvente (geralmente água) é diretamente proporcional ao próprio gradiente de pressão de acordo com a Lei de Darcy, Equação 3.2.

$$J_P = -L_P \times \frac{\partial P}{\partial x} \quad (3.2)$$

onde: L_p é a permeabilidade hidráulica da membrana [$L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$], e $\partial P / \partial x$ é o gradiente de pressão [$bar \cdot m^{-1}$].

A permeabilidade hidráulica depende das características da membrana e pode ser entendida como uma medida de maior ou menor facilidade que a membrana oferece à passagem de um dado solvente.

O fluxo de permeado para a água pura é diretamente proporcional a ΔP e é descrito pela Equação 3.3:

$$J_p = L_p \times \Delta P \quad (3.3)$$

onde: ΔP a pressão transmembrana (bar).

Para a permeação de água pura, o aumento do fluxo de permeado é atingido com o aumento de pressão. Entretanto, para soluções, esta condição é válida apenas em baixas pressões, baixas concentrações de soluto e altas velocidades de escoamento, obedecendo ao modelo de Hagen-Poiseuille descrito pela Equação 3.4. O modelo tradicional de Hagen-Poiseuille considera poros cilíndricos uniformes e o comprimento de cada cilindro sendo igual ao tamanho do poro.

$$J_p = \frac{\varepsilon \times R_p^2 \Delta P}{8\mu \times \tau L} \quad (3.4)$$

onde: R_p é o tamanho do poro (m), ε é a porosidade superficial da membrana, τ é o fator de tortuosidade (para poros cilíndricos perpendiculares, a tortuosidade é igual a 1) e L é a espessura da membrana (m).

O fluxo apresenta um comportamento linear inicial e, à medida que a pressão aumenta, este sofre um aumento assintótico até atingir o fluxo limite. O valor do fluxo limite é aquele atingido quando um aumento de pressão não acarreta mais um aumento de fluxo. O fluxo limite corresponde ao fluxo para o qual o processo passa a ser controlado pela difusão, os efeitos de polarização por concentração e de *fouling* reduzem a permeação pela membrana e ocorrem alterações de viscosidade e concentração na solução próximo à superfície da

membrana. Este comportamento está relacionado com os fenômenos de polarização por concentração e *fouling* que serão discutidos mais adiante na seção 3.5.3.

Outro conceito importante é o de fluxo crítico, que consiste em um valor de fluxo abaixo do qual a tendência ao *fouling* é reduzida ou a ocorrência do mesmo se torna desprezível. Desta forma, praticamente não ocorre acúmulo de partículas na superfície da membrana e, se as interações entre o material da membrana e o soluto forem desprezíveis, a filtração ocorre sob condições estáveis, sem alterações no valor do fluxo com o tempo.

O fluxo através da membrana é influenciado pela temperatura da solução de alimentação, uma vez que o fluxo é função da viscosidade dinâmica da solução que, por sua vez, é função da temperatura; o aumento da temperatura ocasiona um fluxo permeado mais elevado. A velocidade de escoamento também influencia positivamente o fluxo permeado, pois com o aumento da velocidade, ocorre um aumento da turbulência do escoamento e consequente diminuição da camada polarizada de concentração.

Seletividade

A seletividade depende da habilidade de retenção ou rejeição da membrana e, para o caso de misturas aquosas diluídas, é convenientemente expressa em função da retenção em relação a um soluto em particular. Nestes casos, o soluto é parcialmente ou totalmente retido pela membrana, enquanto que as moléculas de solvente passam livremente por ela.

A retenção ou rejeição do soluto (R) é definida como sendo uma fração do soluto originalmente presente na corrente de alimentação e retido pela membrana, sendo geralmente expressa em porcentagem, como mostra a Equação 3.5. O valor de R varia entre 100% (completa retenção do soluto) e 0% (soluto e solvente passam pela membrana livremente).

$$R = \left(1 - \frac{C_P}{C_B}\right) \times 100 \quad (3.5)$$

onde: R é a retenção observada de solutos pela membrana [%], C_B é a concentração de solutos na corrente de alimentação [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$], e C_P é a concentração de solutos na corrente permeada [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$].

A capacidade seletiva de membranas porosas está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Nas membranas

densas, a seletividade depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas através do filme polimérico.

Fator de concentração volumétrico

O fator de concentração volumétrico (FCV) é um importante parâmetro do processo e é definido como sendo a razão entre o volume inicial da solução e o volume do concentrado (ou retido), conforme a Equação 3.6.

$$FCV = \frac{V_0}{V_C} = \frac{V_0}{(V_0 - V_P)} \quad (3.6)$$

onde: FCV é o fator de concentração volumétrico, V_0 é o volume inicial da solução [L], V_C é o volume do concentrado [L], e V_P é o volume do permeado [L].

No processo de concentração de um dado componente através da MF, a concentração de um soluto durante o processo varia em função tanto da redução do volume, como da retenção do soluto pela membrana.

3.15 Fenômenos inerentes aos PSM: *fouling* e polarização por concentração

O desempenho dos PSM pode variar significativamente com o passar do tempo, ocorrendo uma significativa diminuição do fluxo permeado e mudanças na retenção de solutos.

Os dois principais fatores limitantes aos processos de separação por membranas que podem ocasionar os problemas acima citados são o *fouling* e a polarização por concentração. Esses fenômenos dependem do tipo de membrana e do tipo de solução empregada e ocasionam a adição de resistências ao transporte da alimentação através da membrana.

A polarização por concentração ocorre quando o soluto acumula-se próximo à superfície da membrana, aumentando a concentração do mesmo nesta região. O fato de a concentração do soluto próximo à superfície da membrana ser maior do que no seio da solução, provoca um transporte difusivo deste soluto no sentido de retornar ao seio da solução. Este fenômeno é reversível, ou seja, uma vez terminada a operação o fenômeno cessa.

O *fouling* é o conjunto de processos que ocorrem na superfície e/ou no interior dos poros das membranas, incluindo o bloqueio de poros, a adsorção, a formação da camada gel e a formação de torta. Este fenômeno pode levar a uma diminuição irreversível do fluxo. Além de afetar as características de separação da membrana, o *fouling* modifica a composição da solução, devido ao depósito de solutos.

O *fouling* é causado por uma série de interações entre a membrana e a solução e é influenciado pelas suas naturezas físico-químicas, tais como conformação, potencial zeta e hidrofobicidade; as condições de operação – velocidade tangencial, pressão e temperatura – também afetam a formação de incrustações na membrana. Geralmente, proteínas e gordura são os principais causadores de *fouling* em membranas utilizadas para tratar produtos alimentícios.

Os principais fenômenos que contribuem para o aparecimento de *fouling* estão apresentados a seguir.

- Adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior de seus poros devido a interações físico-químicas com o material da membrana.
- Bloqueio de poros por moléculas ou partículas em suspensão. Trata-se da ação mecânica de bloqueio de poros, que pode ocorrer tanto na superfície da membrana como no seu interior, dependendo de sua morfologia. Em membranas anisotrópicas este fenômeno é superficial uma vez que os menores poros estão na superfície. Nas membranas isotrópicas é possível que o bloqueio ocorra no interior da membrana.
- Depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma torta de filtração. No caso de soluções de macromoléculas, na região próxima à superfície da membrana, pode-se atingir uma concentração suficientemente elevada, de modo a possibilitar a gelificação da solução nesta região. Solutos de baixa massa molar, como sais, por exemplo, podem atingir o limite de solubilidade e precipitarem na superfície da membrana.

Geralmente, três estágios de queda do fluxo permeado podem ser identificados durante o processo, conforme a Figura 3.3. A queda rápida inicial no fluxo (estágio I) é devida, principalmente, à formação da camada polarizada de concentração; no segundo estágio (II), o fluxo continua diminuindo, devido à formação de depósitos de partículas; e, no terceiro estágio (III), o fluxo passa a ter um valor constante.

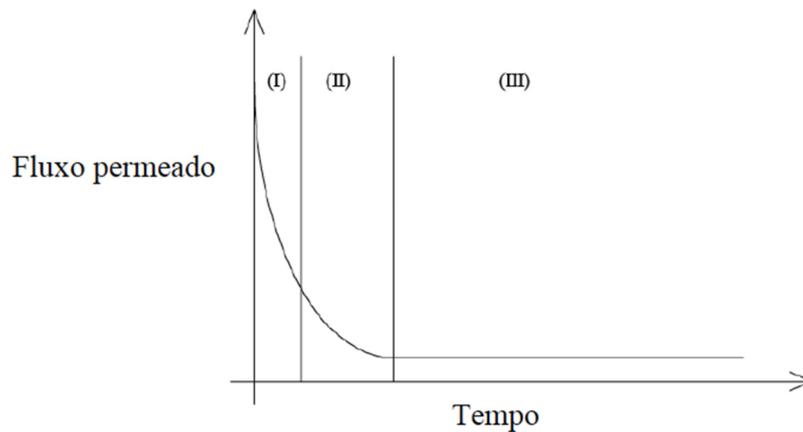


Figura 3.3. Três estágios do declínio do fluxo permeado durante a operação dos PSM.
Fonte: Adaptado de NIGAM *et al.* (2008).

Para evitar ou reduzir o *fouling* da membrana é extremamente importante identificar os elementos de incrustação e os mecanismos que regem o processo. Uma melhor compreensão dos mecanismos pelos quais o *fouling* é formado pode levar ao controle ou a redução deste, melhorando os procedimentos de limpeza e adaptando o processo para o produto a ser filtrado (EL RAYESS *et al.*, 2009).

Em nível industrial, o *fouling* provoca redução do fluxo durante a filtração e acaba acarretando a diminuição da produtividade do processo e, conseqüentemente, os custos operacionais em função da formação de depósitos de difícil remoção, de danos permanentes causados à membrana e da necessidade de limpezas frequentes aumentam. Assim sendo, é muito importante para o projeto em escala industrial compreender o comportamento do sistema, já que quaisquer iniciativas visando minimizar o *fouling* são interessantes, não só do ponto de vista prático e imediato (aumento do fluxo de permeado), mas também a longo prazo (aumento do tempo de vida útil da membrana).

A tendência ao *fouling* de uma membrana pode ser avaliada utilizando vários "testes de incrustação", através do qual é possível medir a queda do fluxo permeado em função do tempo no estado de equilíbrio e em condições de operação constante.

A tendência ao *fouling* do sistema pode ser calculada comparando a permeabilidade à água destilada antes e depois da MF com a solução a ser processada, como mostrado pela Equação 3.7.

$$\% Fouling = \left(1 - \frac{W_{Pd}}{W_{Pa}}\right) \times 100 \quad (3.7)$$

onde: W_{Pa} é a permeabilidade hidráulica antes da MF [$L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$], e W_{Pd} é a permeabilidade hidráulica depois da MF [$L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$].

Os valores W_{Pa} e W_{Pd} são obtidos a partir do coeficiente angular da reta formada pelos pontos de fluxo de água destilada antes e após a passagem da solução a ser processada pela membrana versus pressão transmembrana.

3.16 Modelo das Resistências

Os principais limitantes do fluxo de permeado em PSM são a polarização por concentração, o *fouling* e a resistência intrínseca da membrana. A resistência total (R_T) à permeação é descrita pela Equação 3.8.

$$R_T = \frac{\Delta P}{\mu J_L} \quad (3.8)$$

onde: J_L é o fluxo da solução e μ é a viscosidade da solução.

A R_T pode ser expressa como o somatório das resistências inerentes ao processo, conforme a Equação 3.9:

$$R_T = R_M + R_F + R_C \quad (3.9)$$

onde: R_M é a resistência causada pela própria membrana (m^{-1}), R_F é a resistência ao *fouling* (m^{-1}) e R_C a resistência à pela polarização por concentração (m^{-1}).

A resistência da membrana é aquela devido aos fatores geométricos como tamanho e distribuição dos poros, espessura da membrana, hidroflicidade e hidrofobicidade. Para membranas novas este valor varia devido à compactação. Assim, a R_M pode ser determinada realizando testes com água pura a partir da Equação 3.10:

$$R_M = \frac{\Delta P}{\mu_w J_w} \quad (3.10)$$

onde: o índice w se refere à água.

Substituindo a Equação 3.3 na Equação 3.10 obtém-se:

$$R_M = \frac{1}{\mu_w L_P} \quad (3.11)$$

A resistência causada pelo *fouling* (R_F) é a soma das resistências de adsorção, bloqueio de poros e formação de torta. É calculada medindo-se o fluxo de água pura após o processo de MF com a solução de estudo, por exemplo, utilizando a equação 3.12.

$$R_F = \frac{\Delta P}{\mu_w J_w'} - R_M \quad (3.12)$$

onde: o índice w se refere à água e J_w' é o fluxo de água após o processo com membranas.

A polarização por concentração é um fenômeno de camada limite que desaparece assim que a operação do processo cessa. Para a obtenção da resistência à polarização por concentração, faz-se a subtração simples das resistências da membrana e devido ao *fouling*:

$$R_C = R_T - R_F - R_M \quad (3.13)$$

ALICIEO *et al.* (2007) realizaram o estudo de *fouling* para o processo MF de cerveja em membranas tubulares cerâmicas por meio da avaliação das resistências. Para todas as membranas, observaram que a resistência que se encontra em maior porcentagem foi a resistência ao depósito, caracterizada pelo *fouling* externo.

DRESZER *et al.* (2013) observaram a resistência devido ao biofilme formado em membranas de MF. Os resultados mostraram resistências do biofilme $6 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ e de $5 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ em operação com fluxos de 20 e 100 $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente, confirmando que a resistência está relacionada com a intensidade do fluxo permeado. No entanto, em sistemas de NF e OI o biofilme não contribuiu de forma significativa para a resistência da membrana.

SILVA & SCHEER (2011) avaliaram os efeitos da pressão, a eficiência de separação e os efeitos resistivos na microfiltração de soluções aquosas de pectina. Os ensaios foram conduzidos com membranas tubulares multicanaís com tamanho de poro nominal de $0,44 \mu\text{m}$ e vazão de alimentação de $1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. O valor do fluxo permeado estabilizado foi determinado para soluções com concentrações de 1,0 e $2,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. O fluxo de permeado e a resistência devido à polarização por concentração aumentaram com o aumento da temperatura e da concentração, respectivamente. O coeficiente de retenção mínimo observado foi de 93,4% e a resistência mais expressiva foi a devido ao *fouling*. A maior resistência foi de $4,13 \times 10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ para temperatura de 30°C .

3.17 Modelo de Hermia

Os modelos de filtração clássicos na microfiltração foram originalmente desenvolvidos por HERMANS & BREDEE (1936) apud HERMIA (1982). A sua utilização tem a vantagem de uma interpretação não-ambígua dos processos envolvidos no fenômeno de *fouling* que são frequentemente complicados. Esses fenômenos limitam a filtração de uma solução complexa, que contém frações de macromoléculas e colóides com ampla distribuição de tamanhos de partículas (EL RAYESS *et al.*, 2009).

Vários modelos teóricos relativos ao *fouling* ou à relação entre o fluxo de permeado e as condições de operação nos processos de MF e de UF têm sido estudados, como os modelos de polarização por concentração, modelos hidrodinâmicos e modelos de bloqueio de poros de membranas (BELFORT *et al.*, 1994).

O mecanismo de *fouling* nas membranas é responsável pela redução do fluxo, esse comportamento pode ser analisado usando modelos empíricos baseados no bloqueio de poros propostos por HERMIA (1982). Originalmente esse modelo foi aplicado ao processo com configuração de escoamento transversal em pressão constante, conforme descrito pela Equação 3.14. Posteriormente o modelo foi modificado por FIELD *et al.*, (1995) para a aplicação em sistemas de filtração tangencial, Equação 3.15.

$$\frac{dt^2}{dV^2} = k \left(\frac{dV}{dt} \right)^n \quad (3.14)$$

$$-\frac{dJ}{dV} J^{n-2} = k (J_0 - J^*) \quad (3.15)$$

onde: k e n são constantes que caracterizam o mecanismo do processo de permeação e de *fouling*, J_0 é o fluxo inicial e J^* o fluxo em estado estacionário.

O Modelo de Hermia (bloqueio de poros e formação de torta) prevê a redução contínua do fluxo até zero. Portanto, é mais aplicável ao sistema com escoamento transversal. Em escoamentos tangenciais, no entanto, o *fouling* é fortemente afetado pelo cisalhamento causado pelo escoamento tangencial e o fluxo é reduzido, no entanto, não atinge o zero. A Equação 3.15 pode ser utilizada como um critério de identificação dos diversos mecanismos de bloqueio de poros, quando o parâmetro n assume quatro valores discretos: n=2 (modelo de bloqueio completo), n=1,5 (modelo de bloqueio de poros padrão, no interior do poro), n=1 (modelo de bloqueio intermediário) e n=0 (modelo de bloqueio de poros devido à formação de torta).

De acordo com o modelo de bloqueio completo dos poros ($n=2$) as partículas presentes na solução são maiores do que os poros da membrana, bloqueando-os completamente. Dessa forma, admite-se que o *fouling* ocorre apenas na superfície da membrana e não no interior dos poros. Além disso, as moléculas não se fixam umas nas outras, pois estão depositadas na superfície da membrana.

No modelo de poros padrão ($n=1,5$) as partículas de soluto são menores que os poros da membrana e, por consequência, se depositam no interior dos poros, causando o bloqueio. Dessa forma, o volume dos poros da membrana diminui proporcionalmente ao volume de permeado gerado.

No bloqueio de poros intermediário ($n=1$) as partículas da solução possuem tamanho muito similar aos poros da membrana. Nesse caso, o *fouling* ocorre exclusivamente na superfície da membrana. Esse modelo é menos restritivo, pois considera que algumas moléculas se agrupam com outras moléculas já aderidas à superfície. Isso significa que nem todas as moléculas que irão chegar à superfície da membrana causarão o bloqueio dos poros.

O modelo de bloqueio de poros devido à formação de torta ($n=0$) ocorre quando as partículas da solução são maiores do que as da membrana e a concentração destas partículas na superfície da membrana é bastante elevada, ocorrendo a deposição das partículas umas sobre as outras na superfície da membrana, formando uma torta.

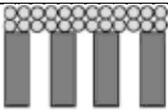
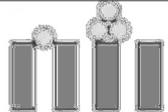
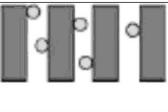
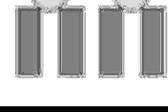
Na Tabela 3.5 são apresentados os mecanismos de bloqueio de poros descritos pelo modelo de Hermia. As equações linearizadas na Tabela 3.5 relacionam o fluxo de permeado ($L.m^{-2}.h^{-1}$) através da membrana com o tempo (s).

EL RAYESS *et al.* (2009) utilizaram o modelo de Hermia para investigar e compreender os mecanismos de *fouling* na MF por coloides do vinho (taninos, pectinas e nanoproteínas). As pesquisas indicaram que os coloides de vinho tiveram um forte impacto sobre a incrustação da membrana independentemente de suas concentrações.

REZAEI *et al.* (2011) investigaram a dependência de declínio fluxo de permeado na MF de soro de leite na pressão de operação constante. Foi utilizada uma membrana de polietersulfona (PES) com tamanho médio dos poros de $0,45\mu m$. Para quase todos os experimentos, o declínio do fluxo foi consistente com o modelo de "bloqueio padrão" durante

as etapas anteriores e com o modelo de "formação de torta" durante os últimos estágios de filtração.

Tabela 3.5. Mecanismos de *fouling* considerados pelo modelo de Hermia: valores de n , tipo de *fouling*, ilustração representativa e equação linearizada para cada caso.

	Modelo	Ilustração	Equação Linearizada	
$n=0$	Formação de torta		$\frac{1}{J_P} = \frac{1}{J_0^2} - K_t t$	(3.16)
$n=1$	Bloqueio intermediário		$\frac{1}{J_P} = \frac{1}{J_0} - K_i t$	(3.17)
$n=1,5$	Bloqueio padrão		$\frac{1}{J_P^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} - K_p t$	(3.18)
$n=2$	Bloqueio completo		$\ln J = \ln J_0 - K_c t$	(3.19)

Onde J_P é o fluxo de permeado, J_0 é o fluxo inicial, k é a constante característica do mecanismo e t é o tempo.

Fonte: VELA *et al.* (2008).

OLIVEIRA *et al.* (2012) compararam o desempenho de duas membranas de diâmetro nominal de poro de 0,3 μm , sendo uma de alumina-dióxido de titânio (cerâmica tubular) e a outra de poliamida (fibra oca) para a clarificação da polpa de maracujá. A análise do mecanismo de *fouling* revelou que para a membrana de fibra oca foi predominante o mecanismo de "formação de torta", e para a membrana cerâmica tubular o mecanismo de "bloqueio dos poros".

RAZI *et al.* (2012) estudaram a MF aplicada para a clarificação de suco de tomate utilizando uma membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF). Os efeitos da taxa de escoamento e da pressão aplicada foram investigados, utilizando o modelo de Hermia e a sua versão modificada por FIELD *et al.* (1995) para a filtração tangencial para prever o mecanismo responsável pela redução do fluxo. Foi constatado que o modelo de "formação de torta" foi predominante para o declínio no fluxo para os diferentes valores de pressão aplicados. Além disto, o permeado obtido estava livre de sólidos solúveis e do ácido cítrico presentes na alimentação.

3.18 Limpeza das membranas

Inúmeras tentativas de redução do *fouling* das membranas por processos mecânicos (retrolavagem, *back-pulsing* e *cross-flushing*) e limpeza química têm sido feitas ultimamente. Estes passos são demorados e adicionam tensões mecânicas e químicas para os dispositivos de filtragem, resultando numa perda de capacidade e eficiência do equipamento (EL RAYESS *et al.*, 2009).

Como o fenômeno de *fouling* ocorre em todo processo de separação por membranas, é necessário realizar limpezas nas membranas, a fim de manter a eficiência da operação. A escolha dos agentes de limpeza depende das características da solução de alimentação e da resiliência da membrana e deve ser bastante criteriosa, uma vez que algumas soluções de limpeza podem apresentar, com o tempo de uso, um efeito adverso na seletividade da membrana.

Dentre os métodos de limpeza mais utilizados nos processos com membranas podem ser citadas as limpezas hidráulicas, mecânicas e químicas. A escolha do método depende da configuração do módulo, tipo de membrana, resistência química e tipo de agente causador de *fouling*. As limpezas devem ser realizadas no sistema mesmo que a solução de alimentação tenha sido submetida a um pré-tratamento para evitar o desenvolvimento de microrganismos e *fouling* irreversível.

Para o desenvolvimento de um ciclo de limpeza eficiente é necessário o conhecimento do tipo de *fouling*, material da membrana e interações causadas pelo *fouling*. Mais de um mecanismo pode ocorrer simultaneamente sendo necessário mais de um procedimento de limpeza e/ou mudanças nas condições de operação. A verificação da necessidade de limpeza normalmente é avaliada indiretamente pela medida de fluxo de água após a limpeza em processos batelada (MIDDLEWOOD & CARSON, 2012). A frequência de limpeza varia de acordo com o processo, em algumas aplicações a necessidade de limpeza é avaliada pelo fluxo de permeado, ou seja, quando o fluxo reduz abaixo de um valor pré-definido, a limpeza é realizada.

A escolha do agente de limpeza mais adequado para a remoção das incrustações é realizada levando-se em consideração as características do material depositado e da membrana utilizada. Alguns exemplos de agentes químicos utilizados na limpeza de

membranas são os ácidos (H_3PO_4 , ácido cítrico, HCl , H_2SO_4), bases ($NaOH$), detergentes (alcalinos, não iônicos), enzimas (proteases, amilases, glucanases), agentes complexantes (EDTA), desinfetantes (H_2O_2 , $NaOCl$), vapor e gás.

A limpeza ácida remove espécies catiônicas multivalentes como os hidróxidos metálicos e sais inorgânicos. O ácido cítrico, por exemplo, combina a acidez com propriedades de detergente e quelante para a remoção de sais de Ca , Mg , Mn e Fe . Os solventes inorgânicos, como as soluções de etanol, são usados na remoção de compostos hidrofóbicos como gorduras e óleos.

O hidróxido de sódio promove a dissolução dos ácidos fracos, da matéria orgânica com grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, promove a clivagem de polissacarídeos e proteínas em açúcares e amidos. Ainda, pode ser efetivo na remoção de coloides inorgânicos e silicatos quando os efeitos de carga e a força iônica aumentam a solubilidade e a repulsão eletrostática entre a membrana e a incrustação. Quando a concentração da solução de limpeza e o tempo de contato entre a membrana e a solução são maiores a recuperação da permeabilidade tende a aumentar (PORCELLI & JUDD, 2010).

Segundo PORCELLI & JUDD (2010) o uso combinado de oxidantes e agentes alcalinos tem se mostrado efetivo, pois o agente oxidante facilita a hidrólise e solubilização dos compostos em pH mais elevados.

3.19 Aplicações dos PSM na indústria de alimentos

Os processos de separação por membranas têm apresentado um grande progresso movido por necessidades tecnológicas, econômicas e ambientais. Na indústria de alimentos e bebidas, a aplicação dos processos de separação vem ganhando impulso como uma inovadora tecnologia para a clarificação, concentração, fracionamento (separação de componentes), dessalinização e purificação de uma variedade de alimentos e de bebidas. Ela pode ser aplicada com o objetivo de melhorar a segurança alimentar dos produtos, sem ter de recorrer a tratamentos térmicos. Alguns exemplos de produtos finais, cuja produção implica na utilização desta técnica, são os sucos clarificados de frutas e vegetais (como a maçã e a cenoura), queijos (ricota), sorvetes, manteigas e leites fermentados; laticínios desnatados ou com baixo teor em lactose; leite microfiltrado; cervejas, vinhos e cidras sem álcool, etc. Além disto, sua importância vem aumentando principalmente devido ao fato que os PSM ocorrem

em temperatura ambiente, permitindo a preservação das substâncias termosensíveis que, na maioria das vezes, conferem sabor e aroma a estes produtos, além de conservar as propriedades vitamínicas.

Nesta linha de pesquisa alguns pesquisadores vêm obtendo resultados combinando os PSM e amidos de diferentes fontes.

No estudo de OUSMAN & BENASSAR (1995), foi utilizado um modelo simplificado para uma membrana inorgânica em funcionamento no modo de fluxo cruzado e um mecanismo de *fouling*, resultando em várias resistências hidráulicas (depósito interno, camada de polarização, membrana). Nesta base, foi proposto um método experimental de quatro passos que podem ser utilizados para medir cada uma destas resistências separadamente. O mesmo foi testado, utilizando uma suspensão de grãos de amido e várias membranas de vários diâmetros de poro (0,1, 0,2, 0,5 e 0,8 μm) sob as mesmas condições hidrodinâmicas. Os resultados de teste são consistentes com os preditos e foram validados pelo método experimental proposto.

ALMANDOZ *et al.* (2010) relatam os resultados de um estudo experimental da clarificação de xarope de milho utilizando membranas cerâmicas tubulares de MF. O efeito de diferentes variáveis experimentais, ou seja, o tamanho de poro médio, fluxo de alimentação, pressão transmembrana e de retrolavagem sobre o desempenho e a qualidade do xarope final, foram analisados. O decaimento dos fluxos de permeado foi interpretado em termos de diferentes mecanismos de bloqueio dos poros. Quando foi aplicado o procedimento de *back-flushing* uma alta eficiência do fluxo de permeado foi obtida ($J \approx 95\text{--}105 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). A partir destes experimentos, recomenda-se uma sequência de *back-flushing* a fim de se alcançar fluxos mais altos e permitir ciclos de filtração em funcionamento por longos períodos de tempo. A turbidez, teor de sólidos totais e rejeição da membrana a proteína total foram significativamente maiores para aquelas obtidas com o uso do método tradicional que utilizam filtro rotativo a vácuo.

Mais recentemente, WOJCIECH *et al.* (2013) pesquisaram a microfiltração de fluxo cruzado de mosto fermentado contendo grânulos de amido de milho nativos no processo de sacarificação e fermentação e avaliaram o desempenho do processo. O sistema de microfiltração foi equipado com uma membrana cerâmica tubular com 0,45 μm de tamanho de poro. Um modelo combinado de bloqueio de poro e de formação de torta foi utilizado com

sucesso para determinar o desempenho do processo e identificar principais mecanismos de incrustação. Os resultados experimentais mostraram que o fenômeno de *fouling* que ocorre durante a MF do mosto fermentado seguiu inicialmente o padrão de bloqueio de poros completa formação inicial com a subsequente formação de torta. O maior declínio do fluxo normalizado foi observado quando a MF estava sendo operada com a maior pressão trans membrana (1,4 bar) e a velocidade mais baixa (1 m.s^{-1}).

3.20 Considerações finais sobre a revisão bibliográfica

A farinha de arroz origina-se do beneficiamento dos grãos de arroz como uma alternativa de agregação de valor, já que durante seu processamento, tem-se em torno de 14% de grãos quebrados. No Brasil, a farinha de arroz tem sido utilizada, em pequena escala, para formulações infantis e, principalmente, para ração animal. Além disto, a farinha de arroz, atualmente, é vendida ao consumidor final com a denominação de amido, devido à alta concentração deste componente na sua composição.

Apesar de ser uma fonte de proteínas que possuem características hipoalergênicas e de alto valor nutricional e, principalmente, fonte de amido, este com características especiais, a farinha dos grãos quebrados e seus possíveis subprodutos não atingiram seu potencial de valorização. Assim, anualmente, são desperdiçadas enormes quantidades destes componentes, que podem ter diversas aplicações mais específicas na indústria alimentícia, farmacêutica e/ou biotecnológica, além de diminuir o impacto ambiental causado pelo seu descarte indevido.

O Brasil se destaca como o maior produtor fora do continente Asiático, sendo responsável por cerca de 50% da produção da América Latina, a Região Sul produz cerca de 50% do total nacional, sendo que o Rio Grande do Sul é o maior produtor brasileiro. Por estes motivos, torna-se atrativo o incentivo a novas tecnologias e estudos que permitam o aproveitamento dos grãos quebrados/farinha de arroz e valorização destes perante diferentes ramos da indústria e não apenas seu uso em pequena escala.

Na literatura existem poucos trabalhos que tratam do aproveitamento do amido de arroz, a maioria dos trabalhos utilizam a tecnologia alcalina para extração do amido de diferentes fontes. Dentre as tecnologias para a extração de amido da farinha de grãos quebrados de arroz, o método *Al-Hakkak* apresenta-se como uma alternativa devido à vantagem de não usar reagentes que necessitem de tratamento posterior, minimizando, desta

forma, o descarte no ambiente e a geração de resíduos, uma vez que esses podem ser utilizados como fonte de proteína.

Dentre os PSM, a microfiltração apresenta-se como a técnica mais adequada, quando considera-se a relação entre o tamanho dos poros e o tamanho dos grânulos de amido, podendo obter-se soluções de amido concentradas.

Diante do exposto neste capítulo, percebe-se a importância de conscientizar as indústrias arroseiras a investir no uso do resíduo do beneficiamento de arroz, encontrando alternativas que visem a sua utilização e transformação nos mais diversos produtos, considerados matéria-prima na formulação de uma vasta gama de alimentos ou outros tipos de indústrias. Para tanto, são necessários investimentos em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias que viabilizem o uso mais específico deste tipo de produto industrialmente e comercialmente, agregando valor e volume de produção.

Capítulo 4 - Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais e os equipamentos utilizados na realização dos ensaios experimentais, além da descrição das metodologias empregadas.

Os procedimentos experimentais da pesquisa foram desenvolvidos no Laboratório de Separação por Membranas - LASEM do Departamento de Engenharia Química e no Laboratório de Análise de Alimentos do Departamento de Ciências de Alimentos, ambos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

4.1 Processo e coleta das amostras para análises

A Figura 4.1 mostra um esquema simplificado das etapas realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho e indica as etapas em que foram coletadas as amostras utilizadas para comparação entre as respectivas etapas de processamento propostas.

Para fins de comparação amostras de amido de arroz comerciais seriam utilizadas, entretanto, a composição das amostras encontradas consistia basicamente de farinha de arroz nomeada e comercializadas como amido de arroz, assim se optou por fazer a comparação apenas com a amostra da matéria prima escolhida para o processo, ou seja, farinha de arroz.

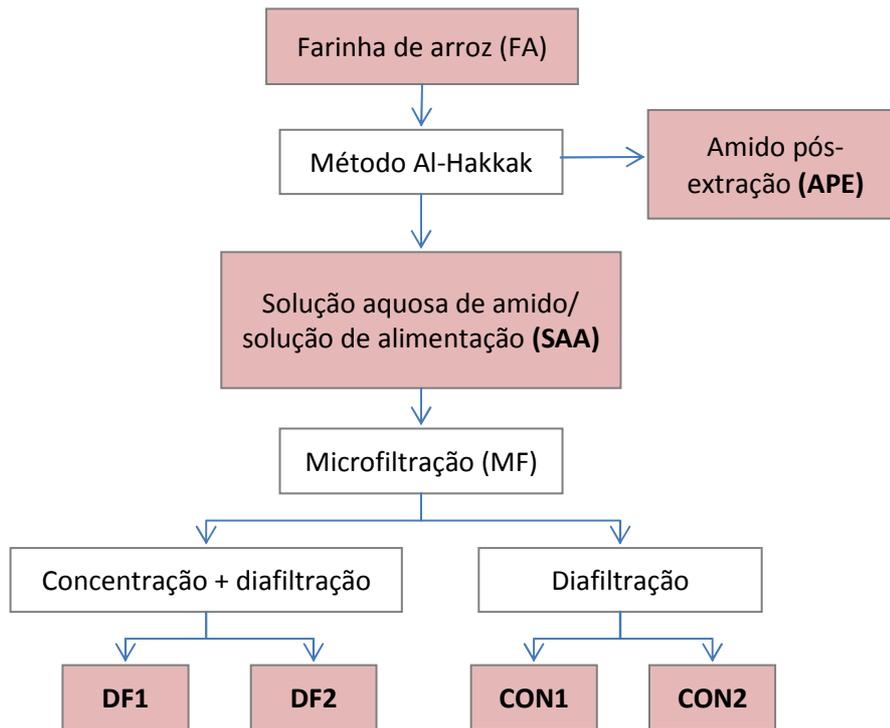


Figura 4.1. Esquema simplificado das etapas realizadas e amostras coletadas.

4.2 Matéria prima

A farinha de arroz (Fazenda – Turvo/SC) e o glúten de trigo (Grãos de Vida – Novo Hamburgo/RS) foram adquiridos no Mercado Público de Porto Alegre/RS. A farinha de arroz foi armazenada a -18°C até seu uso.

4.3 Extração do amido

A solução aquosa de amido, que posteriormente foi utilizada como solução de alimentação para o sistema de microfiltração, foi produzida utilizando uma variação do método Al-Hakkak para escala piloto nas mesmas proporções definidas no trabalho de MIDDLEWOOD (2011).

Para a obtenção da massa, foram misturados manualmente a farinha de arroz (828,3 g), o glúten de trigo (206,7 g), o cloreto de sódio (61,7 g) e a água destilada (570 g, 25°C). Foram realizadas três bateladas de massa, em cada batelada a massa foi amassada manualmente e, após, passada por um cilindro (Cilindro Talharim - ARKE) até a obtenção de uma massa homogênea. A massa obtida foi deixada em repouso durante 90 minutos, Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente. Após, foram realizadas duas lavagens sucessivas com a

finalidade de extrair o amido da massa. Água (6,67 L, 25°C) foi adicionada à massa, em um tanque com agitação, para a realização de uma etapa de mistura, por 90 minutos. Para separar a solução com amido do resíduo sólido (glúten), a massa foi amassada manualmente (5 min) e lavada com mais 1 L de água. O resíduo sólido foi devolvido para o tanque e uma segunda lavagem executada (6,67 L de água, 40 minutos). As soluções aquosas de amido oriundas das diferentes bateladas, após as duas lavagens, foram unificadas, peneiradas em peneira de 0,062 mm, para retirar os possíveis resquícios remanescentes da massa de glúten e, posteriormente, congeladas em frações de 2 L, em garrafas PET. Para posteriores avaliações do amido extraído, a solução aquosa foi descongelada sob temperatura ambiente (24 horas) e, posteriormente, liofilizada (Liofilizador LS2000 – Terrone) e homogeneizada.



Figura 4.2. Massa de farinha de arroz + glúten após amassamento inicial.

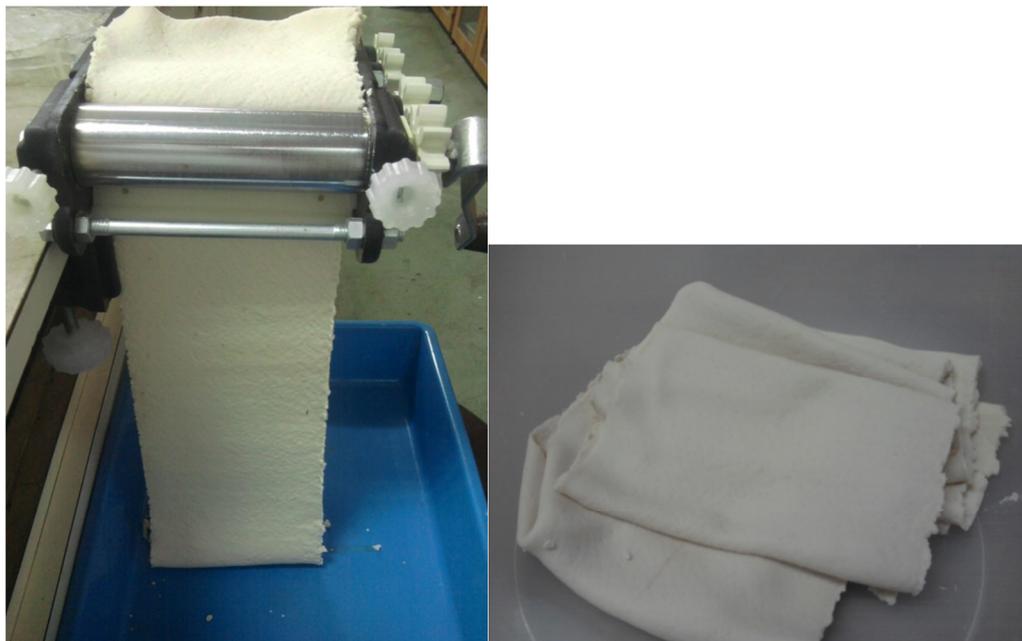


Figura 4.3. Massa de farinha de arroz + glúten ao ser passada pelo cilindro manual.



Figura 4.4. Massa de farinha de arroz + glúten em descanso antes da lavagem.

4.3.1 Rendimento da extração

Com a finalidade de avaliar o rendimento do método de extração proposto e do processo de concentração por MF, foram aplicadas as Equações 4.1 e 4.2.

$$\text{Rendimento extração} = \frac{\text{massa de amido seco apos extração}}{\text{massa de farinha de arroz}} \quad (4.1)$$

$$\text{Rendimento MF} = \frac{\text{massa de amido seco apos MF}}{\text{massa de amido na alimentacao}} \quad (4.2)$$

4.4 Processo de MF

O processo de MF foi utilizado neste trabalho para a concentração/purificação da solução aquosa de amido (SAA)/solução de alimentação e foi realizado um experimento para cada modo de operação (concentração por batelada e purificação por diafiltração) com uma repetição cada.

Experimento de concentração: 1,5 L da SAA foram concentrados até que se atingisse um FCV de 3 (retirada de 1L de permeado).

Experimento de diafiltração: 1,5 L da SAA foram concentrados até que se atingisse um FCV de 2,5 (neste ponto, havia sido retirado 1 L de permeado) e depois realizada a DF com dois diavolumes de 200 mL de água destilada em cada.

Todas as medidas de fluxo foram realizadas em triplicata.

4.4.1 Membrana

A membrana cerâmica tubular de microfiltração utilizada era da marca Andritz e tinha 250 mm de comprimento, diâmetro externo e interno de, respectivamente, 6 e 10 mm e, área de permeação de 0,0047 m².

O tamanho de poro nominal da membrana utilizada foi de 0,8 µm, este foi escolhido por ser o mais próximo disponível do intervalo necessário para passar as proteínas solúveis, mantendo os grânulos de amido retidos. Na Figura 4.5 está apresentada uma fotografia da membrana cerâmica tubular de MF utilizada no trabalho.



Figura 4.5. Fotografia da membrana cerâmica tubular de MF.

4.4.2 Equipamento

Todos os testes de experimentos foram realizados utilizando um sistema de filtração tangencial. A unidade de microfiltração constituía-se em: tanque de alimentação de 2 L, bomba peristáltica para alimentação, dois manômetros e duas válvulas agulha para regular a vazão na entrada e saída do sistema. O módulo/carcaça da membrana pode ser usado com uma variedade de diferentes membranas, e pode ser configurado para operar em modo de reciclo total, batelada ou de diafiltração. A temperatura foi monitorada. A Figura 4.6a mostra um fluxograma simplificado do sistema utilizado para a realização dos experimentos e a Figura 4.6b mostra a imagem do equipamento utilizado.

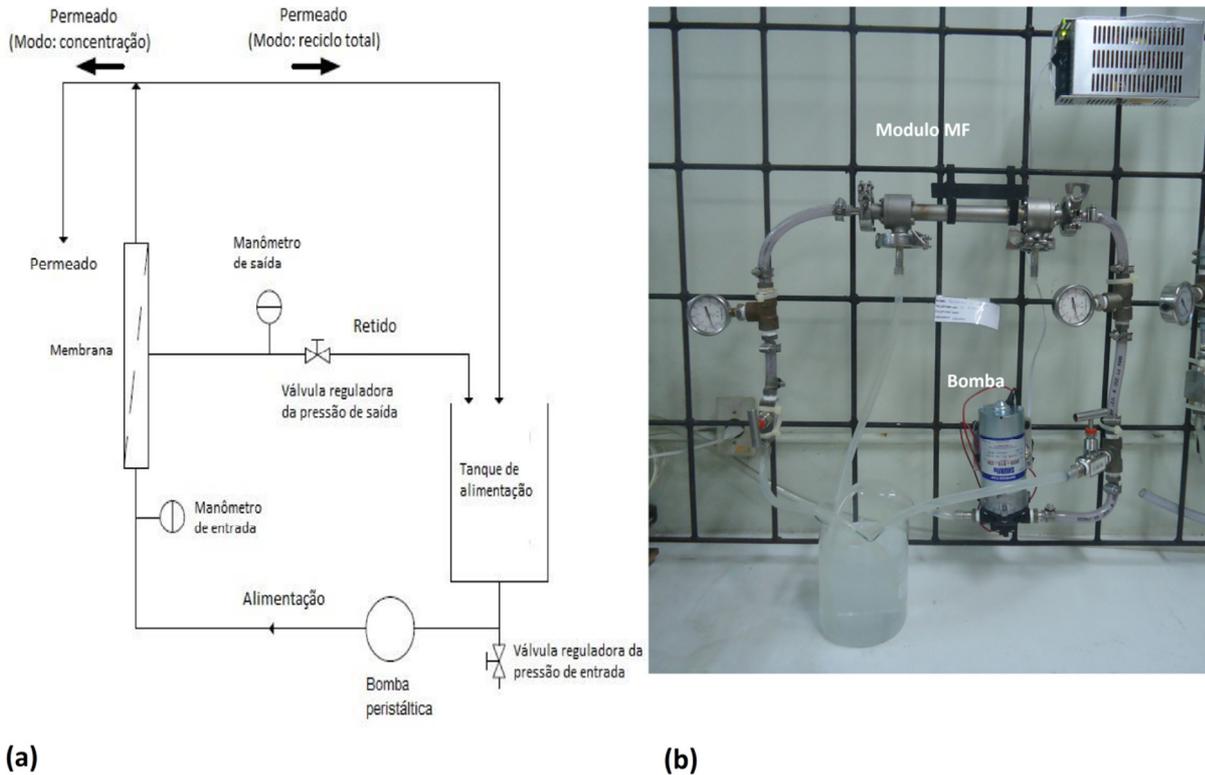


Figura 4.6. Diagrama esquemático do equipamento de microfiltração (a) Imagem do equipamento de microfiltração (b).

4.4.3 Ensaios de compactação e determinação da permeabilidade hidráulica

A fim de promover a compactação da membrana, medidas de fluxo de água destilada versus tempo foram obtidas durante a execução no modo de reciclo total, com a pressão transmembrana (PTM) constante e igual a 1,5 bar até que o fluxo se mantivesse constante.

A determinação do fluxo de permeado foi feita conforme Equação 2.1.

Após a compactação, foi efetuado o teste de permeabilidade à água (L_p), utilizando-se água destilada em temperatura constante de $30^{\circ}\text{C}\pm 1$. O fluxo permeado de água pura apresenta uma dependência linear com a pressão empregada e o coeficiente angular da reta obtida é utilizado para a determinação da permeabilidade hidráulica da membrana. Assim, para a determinação da permeabilidade da membrana, foi monitorado o fluxo de permeado, medindo-se o fluxo, em triplicata, após cada 30 minutos operado em cada pressão, a qual foi variada em quatro níveis (0,5 a 2,0 bar).

4.4.4 Ensaios de permeação da solução aquosa de amido

Após a realização dos ensaios preliminares para caracterização das membranas, foram executados os experimentos de MF com a solução aquosa de amido.

Determinou-se o fluxo de permeado da solução, em função da pressão, em modo de operação com reciclo total a fim de determinar os fluxos limite e crítico e, desta forma, a melhor pressão de operação. As medidas de fluxo de permeado foram realizadas de maneira semelhante às medidas de permeabilidade hidráulica descritas no item 4.4.3.

Para começar um teste de MF, o volume da solução aquosa de amido (1L) foi transferido para o recipiente de alimentação, e a bomba de alimentação foi iniciada e regulada. A válvula de retorno de pressão foi ajustada para se obter a PTM requerida.

O teste de iodo foi aplicado às amostras de permeado coletadas como teste indicativo da presença de amido.

4.4.5 Ensaios para determinação do fator de concentração

Para a determinação do Fator de Concentração Volumétrico (FCV) foram realizados experimentos no modo batelada, isto é, o permeado gerado era removido. O FCV é uma variável determinante do processo, pois está diretamente associada ao fluxo de permeado e foi estimado através da Equação 3.6.

4.4.6 Limpeza da membrana

Após a passagem da solução aquosa de amido pelo sistema, procedeu-se com a limpeza da membrana, a fim de se restaurar o fluxo inicial e evitar a proliferação de bactérias

Foram realizados testes para avaliar os métodos de limpeza escolhidos – a limpeza química (CIP) e o ultrassom. Assim, dados de fluxo de água destilada versus a pressão transmembrana (PTM) foram recolhidos, comparando as seguintes condições: água, solução aquosa de amido, enxágue com água, ultrassom e limpeza química. Todas as etapas de limpeza foram realizadas com PTM de 1 bar em modo de reciclo total.

O tratamento com ultrassom foi realizado em um banho de ultrassom SANDERS (Ultrasonic Cleaner SW2000FI) emitindo uma saída fixa de 38 kHz, a membrana foi imersa no banho contendo água destilada. O método CIP foi utilizado, para realizar a limpeza

química, sendo que as soluções de limpeza utilizadas foram de NaOH 5 g.L⁻¹ (30 min) e ácido cítrico 5 g.L⁻¹ (30 min), intercalados com enxágues de água destilada (15 min). Todas as lavagens foram realizadas a temperatura de 40°C, em virtude do possível início da gelatinização do amido a temperaturas mais altas. As soluções utilizadas basearam-se nas utilizadas por CASSINI (2008).

A eficiência da limpeza da membrana foi avaliada em termos da recuperação do fluxo inicial de água destilada após o processamento da solução aquosa de amido variando as pressões entre 0,5 e 2 bar.

4.5 Métodos analíticos

As características da solução aquosa de amido e das amostras de concentrado e permeado do processo de MF de cada um dos experimentos foram analisadas conforme descrito nos procedimentos a seguir. As análises foram realizadas em duplicata.

4.5.1 Condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas em condutivímetro DIGIMED DM-32, realizando-se leituras diretamente na amostra. O eletrodo utilizado foi do tipo DMC-010M e $K=1 \text{ cm}^{-1}$ e o equipamento calibrado, a cada operação, com solução padrão de condutividade elétrica de $1412 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a 25°C, conforme instruções do fabricante.

4.5.2 pH

As medidas de pH foram determinadas em pHmetro DIGIMED DM-22, realizando-se leituras diretamente na amostra, a uma temperatura de 25°C. O eletrodo utilizado foi do tipo DME-CV1 e o equipamento calibrado a cada operação com soluções padrão de pH 4 e 6,86, conforme instruções do fabricante.

4.5.3 Sólidos totais

A quantidade de sólidos totais (ST) das amostras foi determinada pelo método gravimétrico, conforme apresentado pelo INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2008), através de secagem em estufa (DE LEO), a 105°C. O princípio deste método é a determinação do material obtido após a evaporação da água e das substâncias voláteis da amostra analisada.

4.5.4 Proteína

O método de Lowry (LOWRY *et al.*, 1951) é um método colorimétrico para estimativa quantitativa de proteínas totais, sendo a metodologia mais utilizada para este fim. O método baseia-se numa mistura contendo molibdato, tungstato e ácido fosfórico (reagente Folin-Ciocalteu), que sofre uma redução quando reage com proteínas, na presença do catalisador cobre (II), e produz um composto com absorção máxima em 750 nm, de coloração azul.

A quantificação das proteínas através do método de Lowry foi realizada em espectrofotômetro (PRÓ-ANÁLISE UV-1600), em comprimento de onda de 750 nm, utilizando uma curva padrão de albumina de soro bovino (BSA), em concentrações variando entre 0,05 e 0,5 g.L⁻¹.

4.6 Caracterização das farinhas e dos amidos

4.6.1 Composição química

Foi determinada a composição centesimal e o teor de amido da farinha de arroz utilizando os métodos descritos pelo INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2008): a umidade foi determinada pelo método gravimétrico a 105°C; o resíduo mineral fixo, por incineração a 550°C; o teor de lipídeos, por extração em Soxhlet; o teor de proteínas, pelo método de Kjeldahl (Nx5,95 – fator de conversão para proteína de arroz), a fibra dietética total foi determinada seguindo o método 991.43 da AOAC (AOAC, 1997) e o teor de carboidratos, por diferença. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

4.6.2 Determinação do teor de amilose

A farinha e os amidos foram caracterizados pelo conteúdo de amilose determinado por método colorimétrico, conforme ZAVAREZE (2009). Uma amostra de 100 mg foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, sendo acrescida de 1 mL de álcool etílico 96% GL e 9 mL de solução de NaOH 1 N e colocada em banho-maria a 100°C por 10 min, resfriada durante 30 min e o volume completado com água destilada. De cada amostra, foi retirada uma alíquota de 5 mL e transferida para balão volumétrico de 100 mL, em que foi adicionado 1 mL de ácido acético 1N e 2 mL de solução de iodo 2% (p/v) preparada três horas antes da análise, então, o volume de cada balão volumétrico foi completado com água

destilada. Para a construção da curva padrão, foram utilizados 40 mg de amilose pura (Sigma), que foi submetida ao mesmo procedimento utilizado nas amostras de farinha e amido de arroz. Foram retiradas alíquotas de 1, 2, 3, 4, e 5 mL do balão volumétrico e foram acrescidos de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mL de ácido acético e de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2 mL de iodo, respectivamente, completando-se o volume a 100 mL com água destilada. A leitura de absorbância foi realizada 30 min após adição da solução de iodo a 610 nm.

4.6.3 Determinação do teor de amido

Para a quantificação dos teores de amido pelo método proposto por Laboratório Nacional de Referência Animal (LANARA, 1981), foram pesados 2 g de amostra, em duplicata dentro de um erlenmeyer de 500 mL e adicionados 200 mL de água destilada e após 1 mL de NaOH 10%, os erlenmeyers cobertos por buchas de algodão e recobertos com papel alumínio foram levados a autoclave a 121°C por 1 hora. Após resfriamento das soluções, adicionou-se 10 mL de HCl concentrado. Os frascos foram então recolocados na autoclave por mais 30 minutos. Depois de esfriarem, foram neutralizados com NaOH 40% com pH na faixa de 7 a 8. As amostras foram então transferidas para balão volumétrico de 500 mL e adicionados 5 mL de cada solução antiinterferente. Os balões foram completados com água destilada e agitados e deixados em repouso para sedimentação. Após a filtração, a solução foi transferida para uma bureta de 25 mL.

Em um balão de titulação de Fehling de 250 mL foram pipetadas 10 mL de cada uma das soluções de Fehling, adicionadas algumas pérolas de ebulição e 40 mL de água destilada. O balão foi aquecido até a ebulição e a solução titulada gota a gota com a adição de 1 gota de azul de metileno 1%, Manteve-se a titulação até a descoloração do indicador (no fundo do frasco deve ficar um resíduo vermelho). O cálculo do percentual de amido foi feito conforme a Equação 3.3. Considerou-se que a amostra não possuía mais outros tipos de açúcares, então o resultado foi multiplicado por 0,9, que é o fator de transformação de glicose em amido.

$$\text{Amido (\%)} = \frac{FC \times 500 \times 100 \times 0,9}{V \times PA} \quad (4.3)$$

onde: *FC* é o título da solução de Fehling, *V* é o volume da solução da amostra gasto na titulação (mL) e *P* o massa da amostra (g).

4.6.4 Teor de amilopectina

O teor de amilopectina foi calculado pela diferença entre os teores de amido e amilose.

4.6.5 Morfologia

A morfologia dos grânulos de amidos foi analisada através de microscópio eletrônico de varredura, (HITACHI, modelo TM3000) no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As amostras de amido foram espalhadas diretamente sobre a superfície do porta amostra e então foram observadas no microscópio eletrônico de varredura sob voltagem de aceleração de 10 Kv, e ampliações de 2000 e 6000X.

4.6.6 Distribuição do tamanho dos grânulos

O ensaio de granulometria consiste em um processo utilizado para determinação da percentagem em peso que cada faixa especificada de tamanho de partículas representa na massa total da amostra. Por meio dos resultados obtidos com o ensaio granulométrico, é possível construir as de curvas de distribuição granulométricas, cálculo de diâmetro médio de partículas, diâmetro de corte dentre diversas outras possibilidades.

A análise de distribuição do tamanho dos grânulos foi avaliada a partir do SPAN, onde $d_{0,1}$, $d_{0,5}$ e $d_{0,9}$ são os diâmetros das partículas determinados 10%, 50% e 90% da distribuição dos volumes acumulados, respectivamente, como é mostrado pela Equação 4.4. As medidas foram determinadas por um equipamento analisador de tamanho de partículas (CILAS, modelo 1180, França) que tem como princípio a difratometria laser.

$$SPAN = \frac{d_{0,9} - d_{0,1}}{d_{0,5}} \quad (4.4)$$

Os cálculos para a distribuição de tamanho de partículas foram baseados na teoria de Mie-Scattering e o diâmetro médio calculado foi baseado no volume [D(4,3)].

4.6.7 Análise colorimétrica

A avaliação instrumental da cor foi realizada no equipamento Konica Minolta DP 400 usando Sistema CIELAB, utilizando-se do espaço de cor $L^*a^*b^*$, onde L^* indica luminosidade, a^* a intensidade de cor vermelha e b^* a intensidade de cor amarela.

Foram realizadas três repetições para cada amostra disposta em placa de Petri com 5 cm de diâmetro e 2 cm de altura.

Os parâmetros de cor medidos foram luminosidade L^* , cromaticidade a^* e cromaticidade b^* . A partir dos valores medidos, foram calculados os índices colorimétricos: o Cromo (C^*), que define a intensidade e a pureza de uma cor e o ângulo Hue (h^*), que define a tonalidade da cor, Equações 4.4, 4.5a, 4.5b e 4.5c, respectivamente.

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (4.4)$$

$$h^* = \tan^{-1} \frac{b^*}{a^*}, \text{ para } +a^* \text{ e } +b^* \text{ (quadrante I)} \quad (4.5a)$$

$$h^* = \tan^{-1} \frac{b^*}{a^*}, \text{ para } -a^* \text{ e } +b^* \text{ (quadrante II) e } -a^* \text{ e } -b^* \text{ (quadrante III)} \quad (4.5b)$$

$$h^* = \tan^{-1} \frac{b^*}{a^*}, \text{ quando } +a^* \text{ e } -b^* \text{ (quadrante IV)} \quad (4.5c)$$

O diagrama de cores do sistema CIELAB está apresentado na Figura 4.7.

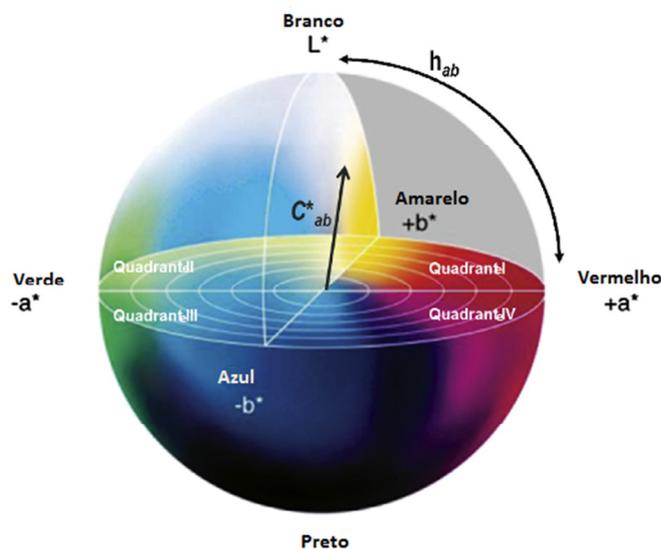


Figura 4.7. Diagrama tridimensional representativo do sistema de cores CIELAB.

Fonte: Adaptado de SANT'ANNA *et al.* (2013).

4.7 Propriedades funcionais do amido

4.7.1 Determinação de propriedades térmicas e termodinâmicas (DSC)

Propriedades de gelatinização do amido foram analisadas em triplicata usando um calorímetro diferencial de varredura (DSC 6000, Perkin Elmer, Estados Unidos). Com a amostra da farinha de arroz ou grânulos de amido de arroz isolados foi preparada uma solução de 10% em água destilada, as amostras foram homogeneizadas e deixadas até atingir o equilíbrio, durante 10 horas a 4°C. A solução foi transferida para as placas de análise. No DSC, a amostra foi mantida a 10°C durante 1 min seguido por aquecimento entre 20 e 130°C, a uma taxa de 10°C/min. Índio foi utilizado para a calibração, argônio como gás de purga e uma placa de alumínio vazia foi utilizado como referência. A entalpia de gelatinização (ΔH_g expressa $J.g^{-1}$) foi determinada a partir da integração da curva endotérmica obtida pelo equipamento baseada na massa de amido, em base seca, utilizada na análise. As temperaturas iniciais, finais e de gelatinização (T_o , T_f e T_g , respectivamente) foram obtidos a partir do termograma gerado pelo equipamento.

4.7.2 Poder de inchamento (PI) e índice de solubilidade (IS)

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados nas temperaturas de 55, 65, 75, 85 e 95°C, conforme método descrito por LEACH *et al.*, (1959). A determinação envolveu a suspensão em tubos de Falcon de 1 g de amido em 40 mL de água destilada. Após 30 minutos de aquecimento em banho termostático, os tubos foram resfriados à temperatura ambiente e centrifugados a 6000 rpm por 30 minutos. O sobrenadante foi coletado e secado em estufa (105°C) até massa constante para a quantificação da fração solúvel. Os tubos, previamente tarados, contendo os grânulos de amido intumescidos, foram pesados para determinar o poder de inchamento. A solubilidade foi calculada pela relação da massa solúvel e a massa inicial de amido, expressa em porcentagem, enquanto o poder de inchamento foi obtido pela relação da massa final intumescida pela massa inicial de amido, o cálculo destes dois parâmetros foi realizado de acordo com as Equações 4.6 e 4.7.

$$PI = \frac{P_c - P_a}{PA} \quad (4.6)$$

onde: PI é o poder de inchamento [$g.g^{-1}$], P_c é o peso do tubo com resíduo após centrifugação [g], P_a é o peso do tubo com amostra [g] e PA o peso da amostra [g].

$$IS = \frac{P_e - P_a}{PA} \times 100 \quad (4.7)$$

onde: IS é o índice de solubilidade [%], P_e é a massa da cápsula com resíduo após secagem em estufa [g], P_a é a massa da cápsula com amostra [g] e PA a massa da amostra [g].

4.7.3 Viscosidade de pasta

Para a determinação da viscosidade de pasta foi utilizado o Analisador Rápido de Viscosidade (Rapid Viscosity Analyser, RVA, Newport Scientific Pty. Ltd., Warriewood, Austrália). As amostras foram analisadas no RVA. Para 4 g de cada amostra (umidade ajustada para 14% em base úmida) foram adicionadas 25 g de água destilada. As suspensões assim preparadas foram colocadas, posteriormente, em recipiente de alumínio do equipamento, para análise. O equipamento inicia a análise a 50°C por 2 minutos, aquece a uma razão de 14° C.m⁻¹ até atingir 95°C e permanece nesta temperatura por 5 minutos, resfria-se então até 50°C a mesma taxa e mantém-se em 50°C por mais dois minutos, totalizando 13 minutos de análise. Durante toda a análise as suspensões foram agitadas empregando uma rotação de velocidade angular de 160 rpm. Foi utilizada a programação Std 1 (Standard analysis 1) do software *Thermoclimate for Windows*, versão 2.2 para a coleta de dados e análise dos resultados. Com os dados obtidos foram avaliadas as seguintes propriedades de viscosidade aparente em função da temperatura: temperatura de pasta (°C), viscosidade máxima (pico) (cP), viscosidade mínima (cP), quebra ou *breakdown* (diferença entre viscosidade máxima e da pasta mantida a 95°C por 5 minutos) (cP), viscosidade final (cP) e *setback* ou tendência a retrogradação. (diferença entre viscosidades final e da pasta a 50°C por 2 minutos) (cP). A temperatura da pasta é obtida, aproximadamente através do viscoamilograma, pelo ponto onde a viscosidade da suspensão começa a aumentar, na ocasião do aquecimento da pasta, a partir dos 50°C.

4.8 Análise estatística

Para verificar se as amostras testadas diferiram entre si para os parâmetros analisados, os resultados foram analisados estatisticamente usando a Análise de Variância (ANOVA) e o teste de diferenças entre médias (teste de Tukey com $p > 0,05$). Os valores encontrados para estes parâmetros corresponderam à média de duas ou três determinações, dependendo da análise realizada.

Capítulo 5 - Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados durante a realização deste trabalho. Inicialmente são apresentados os resultados da caracterização da membrana, dos experimentos de concentração e purificação da solução aquosa de amido por microfiltração, onde foram avaliados, além do fluxo permeado e da retenção, a tendência e o tipo de *fouling* e a eficiência das limpezas químicas. Na sequência são apresentados os resultados de caracterização da farinha de arroz e o rendimento do processo de extração empregado. Finalmente é apresentada a caracterização do amido obtido nas diferentes etapas do processo (amido após extração, amido concentrado por MF/batelada) e amido purificado por MF/DF.

5.1 Experimentos de microfiltração

Esta seção está dividida nos ensaios de caracterização da membrana em relação à compactação e à permeabilidade hidráulica; ensaios com a solução aquosa de amido, avaliação da tendência ao *fouling* e a eficiência das limpezas químicas

5.1.1 Ensaios de compactação e determinação da permeabilidade hidráulica

A compactação foi realizada nas seguintes condições de operação: pressão de 1,5 bar, temperatura de $30\pm 3^\circ\text{C}$, utilizando água destilada. A Figura 5.1 mostra os resultados de variação do fluxo permeado de água durante o processo de compactação da membrana. O tempo necessário para considerar a membrana compactada foi muito superior ao encontrado por outros autores, cerca de 37 h coletados ao longo de 5 dias de experimento. Acredita-se que a morfologia desta membrana contribui para este comportamento, visto que trata-se de uma membrana de MF com tamanho de poro nominal de $0,8\ \mu\text{m}$. Membranas mais abertas geralmente são mais suscetíveis à compactação, isto é, ao adensamento da microestrutura

porosa. Outra possível, explicação seria o fato de não ter sido realizada nenhuma limpeza prévia na mesma e, desta forma, ocorreu o efeito combinado de compactação e remoção de possíveis resíduos presentes na estrutura da membrana decorrentes do processo de fabricação.

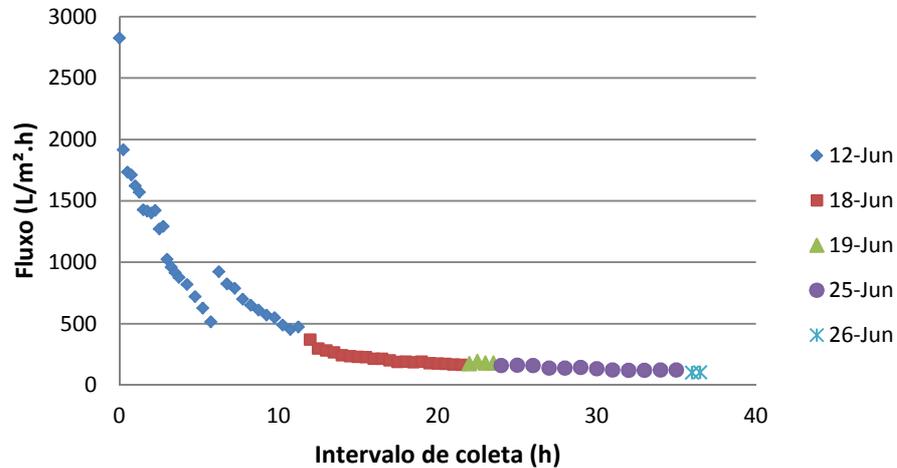


Figura 5.1. Fluxo permeado de água *versus* tempo para os experimentos de compactação.

Condições de operação: 1,5 bar, $30 \pm 3^\circ\text{C}$.

PERTILE (2013) considerou que as membranas utilizadas em seu trabalho para a microfiltração do lixiviado de aterro sanitário, com tamanho nominal de poro de 100 kDa,, compactadas após 200 e 300 minutos de operação a 1,5 bar. Já CASSINI (2008), estudou a ultrafiltração no tratamento do efluente gerado na produção de isolados proteicos de uma solução e encontrou tempos de compactação de 215, 80 e 105 minutos para as membranas de 5, 20 e 50 kDa, respectivamente.

A seguir foi realizado um experimento para determinar a permeabilidade hidráulica da membrana. A Figura 5.2 mostra o gráfico de fluxo permeado de água *versus* pressão transmembrana, o valor de permeabilidade hidráulica calculado foi de $92,031 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

Em seu trabalho, LEIDENS (2013) encontrou o valor de $40,5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para a permeabilidade hidráulica, no processo de ultrafiltração, utilizando uma membrana espiral de massa molar de corte de 10 kDa. Já PERTILE (2013), encontrou valores de permeabilidade hidráulica para duas membranas de microfiltração com tamanho nominal de poro de 100 kDa, a permeabilidade da membrana de poli(éter imida) correspondeu a $95,9 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ enquanto que para a membrana de PVDF foi de $6,9 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

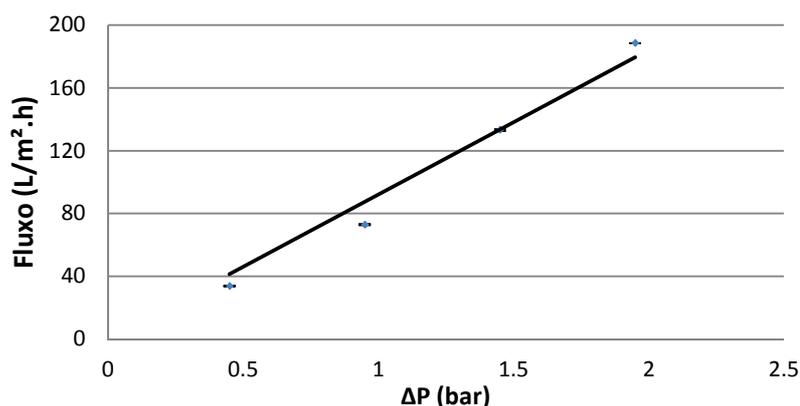


Figura 5.2. Fluxo permeado de água *versus* ΔP – Permeabilidade hidráulica ($R^2 = 0,9747$).
Condições de operação: $30 \pm 3^\circ C$ e água destilada.

5.1.2 Ensaios de permeação da solução aquosa de amido

O experimento com a solução aquosa de amido *versus* pressão transmembrana foi realizado para avaliar o comportamento do fluxo permeado em função da pressão e encontrar a melhor condição de operação para que a tendência ao *fouling* fosse minimizada. Na Figura 5.3 estão apresentados o fluxo de água e o fluxo da solução de amido em função da pressão transmembrana, observa-se que os fluxos medidos durante a passagem da solução de amido pela membrana foram bem inferiores aos comparados com a água pura devido principalmente, à quantidade de sólidos suspensos presentes na solução de amido. Com base nos resultados determinou-se que a pressão crítica é cerca de 0,5 bar.

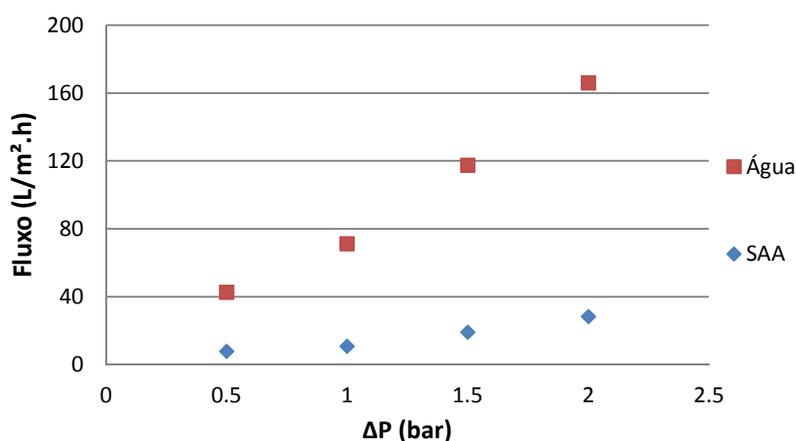


Figura 5.3. Fluxo permeado *versus* ΔP – água destilada e solução aquosa de amido ($30 \pm 3^\circ C$).

A permeabilidade encontrada para a solução de amido foi de $13,439 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ ($R^2 = 0,9572$). SUSANTO & WIDIASA (2009) estudaram a ultrafiltração de uma solução de

amilose e encontraram permeabilidades de 413,2, 65,9 e 371,9 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ para as membranas utilizadas. Sendo estas respectivamente, uma membrana feita de polímero de flúor com diâmetro nominal de corte de 20 kDa e duas membranas comerciais de polissulfona com diâmetro nominal de corte de 20 e 100 kDa.

Além disto, as amostras de permeado coletadas não indicaram a presença de amido quando adicionada solução de iodo às mesmas, mostrando assim que a membrana escolhida foi capaz de reter completamente os grânulos de amido de arroz. A Figura 5.4 mostra uma imagem da solução aquosa de amido (solução de alimentação), do permeado e do permeado quando foi adicionado iodo. É possível observar a diferença na turbidez devido à presença de sólidos suspensos na solução de amido. Além disso, o permeado não ficou azulado após a adição de iodo, indicando que não há amido no mesmo.



Figura 5.4. Fotografias das soluções aquosa de amido (SAA), do permeado + iodo e do permeado.

Além das medidas feitas para a solução aquosa de amido, foram feitas medidas de fluxos *versus* ΔP para as seguintes etapas na ordem correspondente: água, SAA, enxágue com água e limpeza química.

5.1.3 Determinação do fator de concentração, das resistências e da tendência ao *fouling*

A Figura 5.5 apresenta o fluxo de solução aquosa de amido em função do fator de concentração, este experimento foi realizado na pressão transmembrana de 0,5 bar, temperatura e $30 \pm 3^\circ \text{C}$ e vazão de alimentação de $0,2 \text{ L.h}^{-1}$ com retirada da corrente de permeado e retorno da corrente de concentrado para o tanque de alimentação (modo batelada).

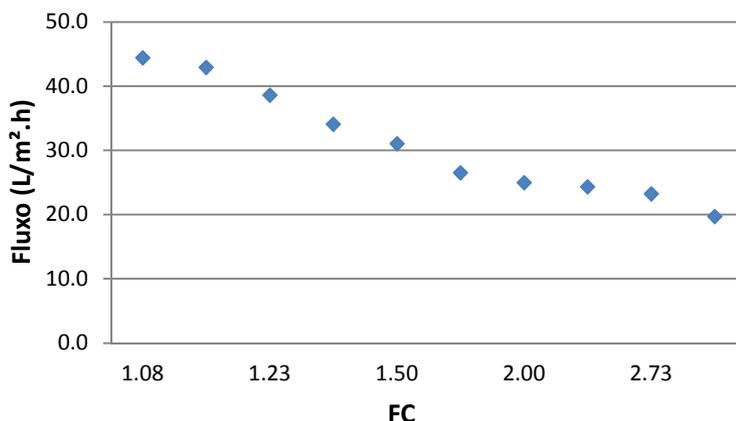


Figura 5.5. Fluxo de permeado da solução de amido em função do fator de concentração.

Condições de operação: 1,5 bar, 30±3°C.

Conforme observado na Figura 5.5, o fluxo de permeado diminui à medida que a concentração da solução de alimentação aumenta. Segundo SIR *et al.* (2012), AYDINER (2010) e PERTILE (2013) isso ocorre devido ao aumento da pressão osmótica e da viscosidade causados pelo aumento da concentração da solução e pelo acúmulo de moléculas de soluto na camada polarizada de concentração, localizada próxima à superfície da membrana, aumentando, desta forma, a resistência à permeação.

O fluxo de permeado reduziu, em média, 50% quando foi atingido o fator de concentração de 3,0. Esse foi o fator de concentração máximo alcançado durante os ensaios, devido às limitações da unidade experimental.

As permeabilidades à água antes, W_{Pa} , e após, W_{Pd} , o experimento com a solução de amido foram de 80,1 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ ($R^2 = 0,9858$) e 49,9 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ ($R^2 = 0,9852$), respectivamente. Aplicando esses valores na Equação 2.13, o percentual de *fouling* da membrana estimado foi de 38%. Esse percentual de *fouling* pode estar associado à elevada quantidade de sólidos suspensos presente na solução de alimentação, que pode causar incrustações na membrana e reduzir o fluxo de permeado.

PERTILE (2013) calculou em 53% o percentual de *fouling* da membrana de fibra-oça de poli (éter-imida) utilizada na microfiltração do lixiviado de aterro sanitário. As permeabilidades à água antes e após, o experimento com o lixiviado foram de 95,89 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ e 45,18 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹, respectivamente. Podendo este valor ser atribuído a quantidade de matéria orgânica presente na solução de alimentação.

5.1.4 Análise das resistências da membrana

Através da determinação das resistências do processo foi possível determinar a parcela que representa a maior contribuição para a redução do fluxo permeado da solução de amido. A Figura 5.6, mostra os resultados encontrados para as resistências em função da pressão (bar). Lembrando que a resistência total (R_T) é a soma da resistência da membrana (R_M), da resistência ao *fouling* (R_F) e da resistência da camada polarizada de concentração (R_C).

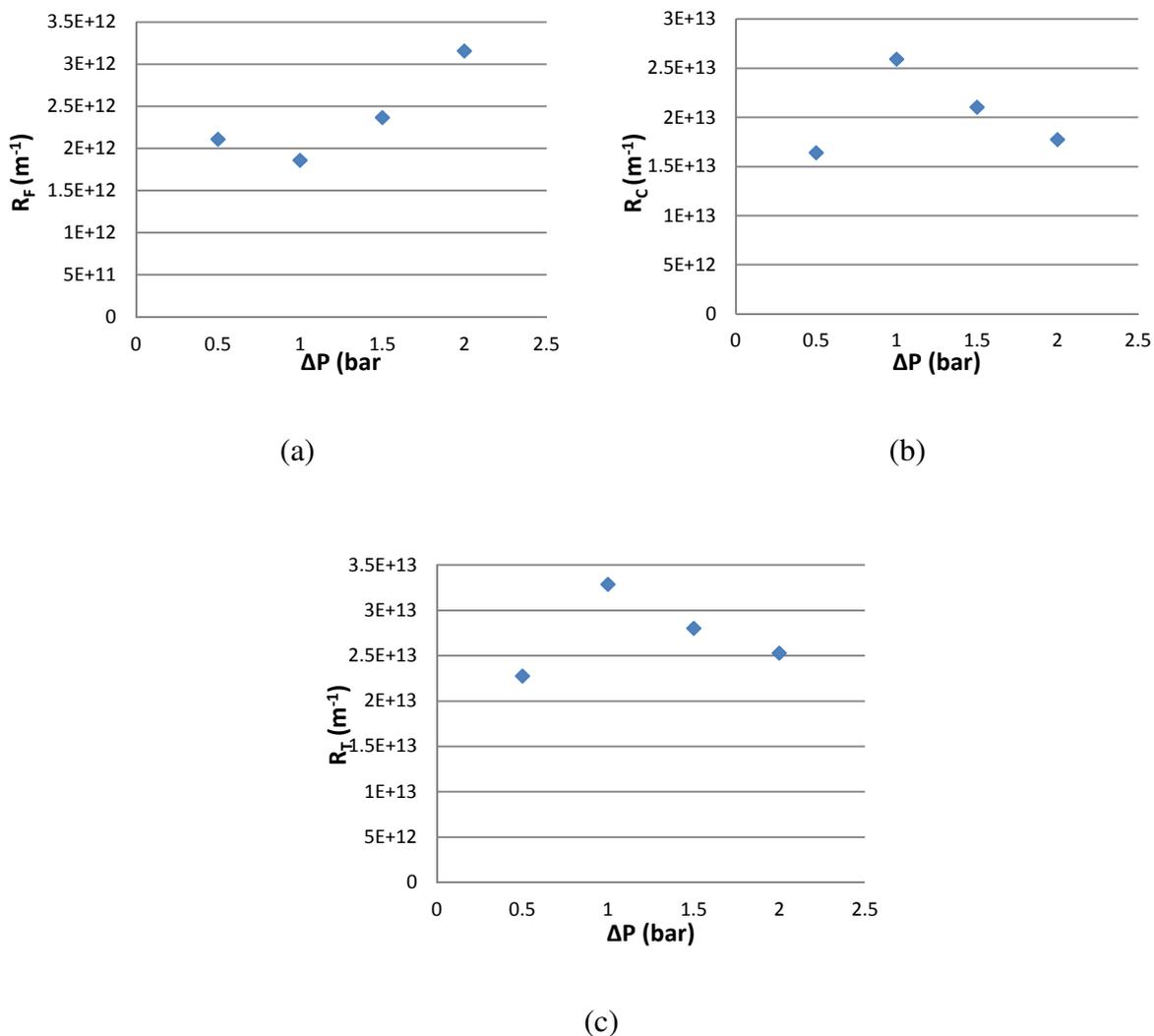


Figura 5.6. Análise das resistências causadas por *fouling* (a), por polarização por concentração (b) e resistência total (c) em função da pressão transmembrana.

Para a determinação de R_M , R_T e R_F foram utilizados os dados de fluxo permeado de água destilada para a membrana antes do experimento com a solução de amido, de fluxo

permeado da solução aquosa de amido e de fluxo permeado de água destilada após o experimento com a solução de amido, respectivamente.

A resistência da membrana é calculada pelo inverso da permeabilidade hidráulica dividido pela viscosidade dinâmica da água (Equação 2.11), o valor de R_M foi de $4,33 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$.

A R_T é calculada pela equação 2.8 e está apresentada na Figura 5.6c; a R_F foi calculada a partir da Equação 2.12 e observa-se que ela aumentou em função da pressão, conforme observado na Figura 5.6a. A Figura 5.6b apresenta a variação da R_C em função da pressão no processo de MF, o qual foi calculado através da Equação 2.13.

O aumento das resistências está relacionado ao aumento da quantidade de soluto próximo à superfície da membrana devido ao aumento de pressão, o que provoca o aumento da camada polarizada de concentração e o entupimento dos poros causando a redução do fluxo, sabe-se que uma polarização por concentração severa aumenta a tendência ao *fouling*, PERTILE (2013) encontrou resultados semelhantes de resistências associadas ao processo de tratamento de uma corrente de chorume, proveniente de um aterro sanitário e submetida previamente ao tratamento com lodos ativados, utilizando MF.

Na Figura 5.7 é apresentado um gráfico de barras para as diferentes resistências do processo de MF, para a pressão transmembrana de 0,5 bar. Observa-se que a redução de fluxo permeado é devida, principalmente, à resistência de polarização por concentração, a qual representa cerca de 75% da resistência total.

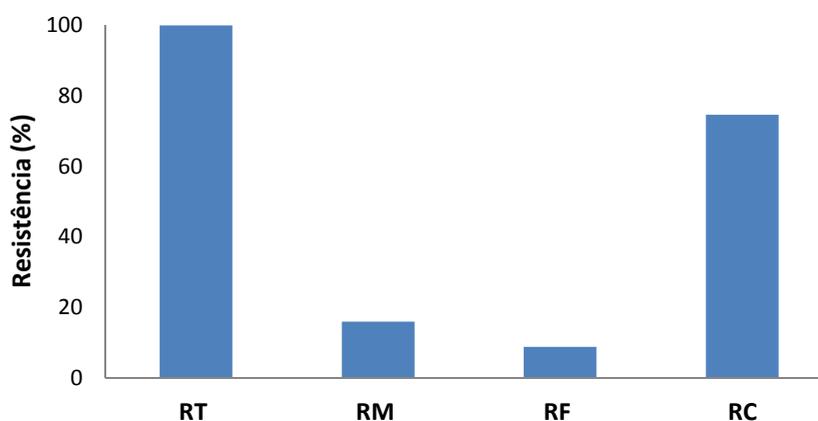


Figura 5.7. Análise de R_T , R_M , R_F e R_C para o processo.

Condições de operação: $30 \pm 3^\circ\text{C}$ e PTM de 0,5 bar.

OUSMAN & BANNASAR (1995) em testes com MF para uma solução de grânulos de amido utilizando membranas cerâmicas com diferentes tamanhos de poro nominal, identificaram, para a membrana de 0,8 μm , que a resistência da membrana contribuiu apenas com 0,5% da resistência total, enquanto a resistência ao *fouling* e da polarização por concentração contribuíram com, respectivamente, 53 e 45%, quando o sistema operou a 2 bar e 40° C.

LECORRE *et al.* (2011) estudaram a MF de hidrolisados de amido de trigo e o comportamento do nanocristais de amido (SNC) presentes nestas soluções, a unidade de microfiltração utilizada foi equipada com membranas cerâmicas, com tamanho de poro médio de 0,1, 0,2, 0,5 e 0,8 μm , para avaliar o fluxo cruzado potencial de membrana de filtração de suspensões SNC. Eles reportam que o *fouling* das membranas é geralmente devido à acumulação de partículas micrométricas na superfície da membrana e dentro dos poros desta. O primeiro efeito é chamado de polarização de concentração, este efeito resulta do acúmulo reversível do soluto na interface da membrana e da solução quando a fase solvente passa através da membrana. Os autores observaram em seu estudo que ao contrário do que era esperado a cinética de filtração e do *fouling* não parece estar correlacionada com o tamanho de poro da membrana.

5.1.5 Caracterização dos mecanismos de *fouling* pelo modelo de Hermia

Com o objetivo de avaliar os mecanismos de *fouling* que estão ocorrendo predominantemente no processo de MF os resultados experimentais de fluxo de permeado em função do tempo foram ajustados às equações linearizadas do Modelo de Hermia.

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores do coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente linear gerado no ajuste dos modelos de Hermia aos dados experimentais.

O ajuste dos dados experimentais nesses modelos permite distinguir que o declínio do fluxo de permeado é controlado pelo bloqueio de formação de torta. No entanto, o ajuste dos dados experimentais aos modelos de bloqueio padrão também foram bons para o caso do experimento CON1, indicando que pode estar ocorrendo a combinação desses mecanismos.

Tabela 5.1. Valores de R^2 e K gerados no ajuste dos dados experimentais às equações linearizadas do Modelo de Hermia.

n	Bloqueio completo	Bloqueio intermediário	Bloqueio padrão	Formação de torta
CON1				
K	-3,8983	0,0177	0,1387	0,00009
R^2	0,9783	0,9738	0,9793	0,9433
CON2				
K	-3,3536	0,0346	0,1865	0,0012
R^2	0,8283	0,8402	0,8347	0,8483
DF1				
K	-3,6325	0,0251	0,1609	0,0005
R^2	0,917	0,941	0,9304	0,9535
DF2				
K	-3,4035	0,0308	0,1796	0,0006
R^2	0,9024	0,9336	0,9024	0,9539

Segundo HWANG *et al.* (2007), o bloqueio dos poros é influenciado por três fatores: quantidade de partículas que chegam à superfície da membrana; quantidade de partículas que se depositam na superfície da membrana e a taxa de filtração. Assim, quanto maior a quantidade de partículas que chegam à superfície da membrana ao mesmo tempo, menor a probabilidade das partículas migrarem pelos poros da membrana. Isso ocorre devido ao aglomerado produzido pelas partículas vizinhas que impedem que as menores se depositem no interior dos poros. Por outro lado, quando o número de partículas é menor ou quando a taxa de filtração é elevada, há grandes chances das partículas migrarem para o interior dos poros.

De acordo com LEE *et al.* (2013) a maior concentração de soluto próximo à superfície da membrana devido ao aumento da concentração da solução de alimentação e ao adensamento da camada polarizada de concentração, pode contribuir para o crescimento da camada de torta e para o agravamento do bloqueio de poros. Para OLIVEIRA *et al.* (2012) o bloqueio do tipo formação de torta ocorre quando partículas ou macromoléculas não entram nos poros, formando uma camada tipo torta na superfície da membrana. A resistência global é composta por uma resistência de torta e a resistência da membrana, que se considera constante. Estes autores pesquisaram neste estudo, o desempenho de duas membranas de MF para a clarificação da polpa de maracujá pré-tratadas por centrifugação e tratamento enzimático nas concentrações 150 e 300 ppm. Os dois módulos de membranas utilizados consistiam em: o primeiro era feito de aço inoxidável, contendo um membrana tubular

cerâmica ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, diâmetro médio de poros de $0,3 \mu\text{m}$) e o segundo módulo consistiu de membrana de fibra oca de poliamida (diâmetro médio de poros de $0,3 \mu\text{m}$).

A morfologia da membrana tem papel importante na determinação do bloqueio de poros e da incrustação de partículas na membrana. ALMANDOZ *et al.* (2010) colocam que as características estruturais da membrana, como ampla distribuição de tamanho de poros, alta rugosidade superficial e uma estrutura tortuosa, em conjunto com o tamanho e heterogeneidade das moléculas em suspensão irão produzir um progressivo *fouling* por bloqueio do poros. Segundo NAKAMURA *et al.* (2012), inicialmente ocorre o bloqueio de poros seguido da formação da camada de torta.

5.1.6 Limpeza da membrana

Após a passagem da solução aquosa de amido (SAA) pelo sistema, procedeu-se com a limpeza da membrana, a fim de restaurar o fluxo inicial e evitar a proliferação de bactérias ou, até mesmo, dependendo da membrana, a deterioração microbiana do material que compõe a membrana. Os fluxos permeados de água inicial e medidos após cada etapa estão mostrados na Figura 5.8.

A passagem da SAA foi seguida do enxágue com água pura para remover a camada de incrustação da superfície da membrana. Os fluxos medidos depois do enxágue demonstraram um aumento de quatro vezes no fluxo inicial, mas ainda se mostraram abaixo do considerado ideal, isto é, do fluxo inicial medido com a membrana nova. Depois de realizada a limpeza química (enxague com água + solução alcalina de $\text{NaOH } 5 \text{ g.L}^{-1}$ + enxague com água + solução ácida $\text{HCl } 5 \text{ g.L}^{-1}$ + enxague com água) houve recuperação do fluxo inicial do permeado, indicando que este tipo de limpeza é eficiente para limpeza da membrana incrustada com a solução aquosa de amido.

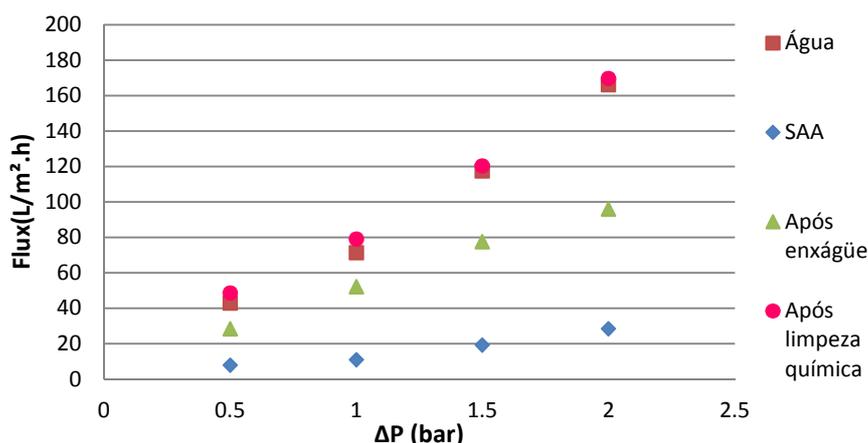


Figura 5.8. Fluxo permeado *versus* ΔP – água destilada, solução aquosa de amido, água após enxágüe com água e água após limpeza química.

Os fluxos de permeados *versus* pressão transmembrana medidos após o banho de ultrassom estão apresentados na Figura 5.9. Os dados coletados não mostraram o aumento dos fluxos de água após o uso do ultrassom quando comparados ao enxágüe com água. Contudo os fluxos medidos após a limpeza química duplicaram. Os resultados do teste de iodo para as amostras do permeado da solução aquosa deram negativo, ou seja, o amido continuou a ser retido pela membrana e o uso do ultrassom modificou apenas os valores de fluxo para a água.

Possivelmente, o uso do ultrassom relaxou a estrutura da membrana descompactando a mesma, verificado pelo aumento do fluxo de água. Deste modo, novas medidas de fluxo *versus* tempo para a água destilada foram coletadas com o intuito de comprovar a possível descompactação da membrana.

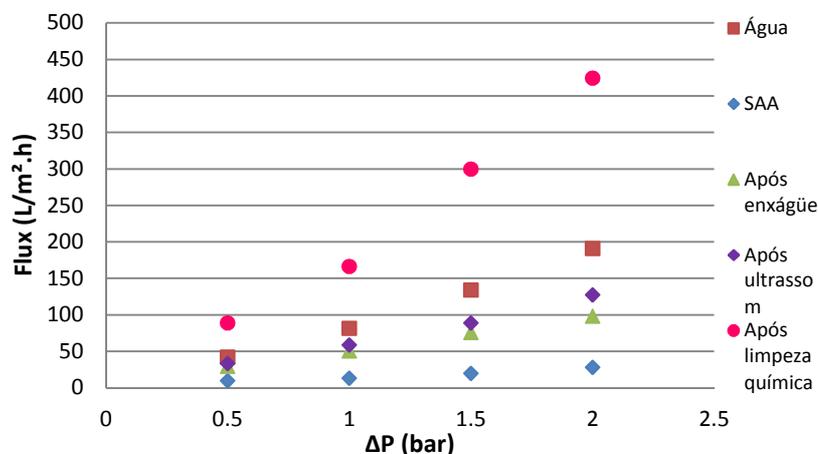


Figura 5.9. Fluxo permeado *versus* ΔP – água destilada inicial, solução aquosa de amido, enxágüe com água, água após ultrassom e água após limpeza química.

A Figura 5.10 mostra as medidas de fluxo permeado de água *versus* tempo, as mesmas foram tomadas dois dias depois de realizada a limpeza com ultrassom seguida de limpeza química. No intervalo de tempo de coleta de dados (7 h) houve redução nas medidas de fluxo (530 para 170 L.m².h⁻¹), o que indica que realmente houve a descompactação da membrana e a estrutura desta tende a retornar a situação anterior com o passar do tempo. Todavia, não foi possível encontrar na literatura outros trabalhos que explicassem esta hipótese.

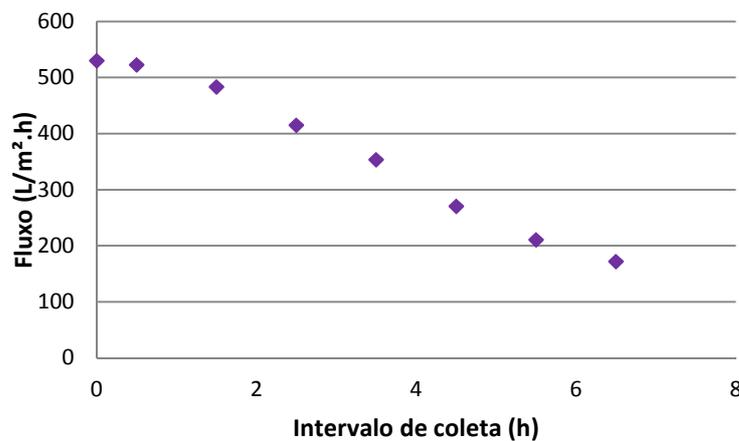


Figura 5.10. Fluxo permeado de água *versus* tempo na pressão transmembrana de 2 bar.

Na literatura são apresentados alguns estudos que fizeram o uso do ultrassom, no entanto, não houve evidências de algum dano às membranas utilizadas (MUTHUKUMARAN *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2006; MIRZAIE & MOHAMMADI, 2012; LAMMINEN *et al.*, 2004). Além disso, devido ao fato dos ensaios para esta análise serem destrutivos não foi possível fazer esta verificação. Assim, os resultados obtidos para a limpeza por ultrassom limitam o uso deste para o trabalho em questão, já que indicam a necessidade de maior aprofundamento nos estudos.

Na continuidade, para os experimentos de concentração da solução aquosa de amido, o procedimento de limpeza adotado não foi mais capaz de atingir a eficiência requerida, provavelmente ocorreu algum tipo de dano na estrutura membrana sem o ganho de fluxo. Assim o método de limpeza foi adaptado e as condições deste processo foram ajustadas conforme trabalhos anteriores desenvolvidos no LASEM, onde a limpeza alcalina é substituída por uma limpeza cloro-alcalina, composta por uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com pH de 10 a 10,5 e hipoclorito de sódio (NaOCl) com até, no máximo, 200 ppm de cloro.

5.2 Caracterização das correntes de alimentação, de concentrado e de permeado

5.2.1 Condutividade elétrica e pH

Os valores de condutividade elétrica e pH das amostras de concentrado e permeado para os experimentos realizados encontram-se nas Tabelas 5.2 a 5.5.

Em todos os experimentos ocorreu uma pequena diminuição do pH em ambas as correntes de concentrado e permeado, provavelmente provocada pelo tempo em que a solução manteve-se em suspensão sem refrigeração, podendo ter ocorrido algum tipo de degradação por se tratar de uma solução alimentícia. Entretanto, não foi possível fazer a análise estatística para verificar diferenças significativas entre as amostras, mas como a variação encontrada foi pequena, a mesma pode ser considerada estável. LEIDENS (2013), no seu estudo de ultrafiltração de soro de leite de ovelha, encontrou variações de pH semelhantes as observadas neste trabalho, desta ordem, e considerou a solução estável.

A medida de condutividade elétrica é uma medida indireta da concentração de íons na solução. Em todos os experimentos observou-se que à medida que o processo avançou, a condutividade elétrica do concentrado diminuiu devido à passagem de sais para o permeado, uma vez que estes são completamente permeáveis pela membrana. Nas etapas de DF, a condutividade elétrica diminuiu em função do acréscimo de água e consequente diluição das amostras.

Tabela 5.2. Valores de condutividade elétrica e pH das amostras de concentrado e permeado para o 1º experimento de concentração - CON1.

Tempo (h)	Permeado		Concentrado	
	pH	Cond. elétrica (mS/cm a 25°C)	pH	Cond. elétrica (mS/cm a 25°C)
01:00:00	4,95	6,38	4,67	6,98
02:00:00	4,89	6,56	4,63	6,92
04:00:00	4,68	6,89	4,53	6,78
Final	4,63	6,96	4,53	6,61

Tabela 5.3. Valores de condutividade elétrica e pH das amostras de concentrado e permeado para 2º experimento de concentração - CON2.

Tempo (h)	Permeado		Concentrado	
	pH	Cond. elétrica (mS/cm a 25°C)	pH	Cond. elétrica (mS/cm a 25°C)
01:00:00	4,81	6,60	4,71	6,85
02:00:00	4,75	6,90	4,62	6,97
04:00:00	4,61	6,93	4,51	6,97
08:00:00	4,31	7,05	4,37	6,36
Final	4,25	7,02	4,30	6,40

Tabela 5.4. Valores de condutividade elétrica e pH das amostras de concentrado e permeado para o 1º experimento de diafiltração - DF1.

Tempo (h)	Permeado		Concentrado	
	pH	Cond. elétrica (mS/cm a 25°C)	pH	Cond. elétrica (mS/cm a 25°C)
01:00:00	6,07	5,23	5,06	6,15
02:00:00	5,85	5,47	4,60	6,61
04:00:00	5,71	6,05	4,38	5,74
08:00:00	5,34	4,7	4,21	5,66
12:00:00	5,27	4,47	4,10	5,58
Final	5,17	3,97	-	-

Tabela 5.5. Valores de condutividade elétrica e pH das amostras de concentrado e permeado para o 2º experimento de diafiltração - DF2.

Tempo (h)	Permeado		Concentrado	
	pH	Cond. elétrica (mS/cm a 25°C)	pH	Cond. elétrica (mS/cm a 25°C)
01:00:00	6,46	7,22	5,44	7,05
02:00:00	6,23	7,35	5,14	7,32
04:00:00	6,12	7,47	4,91	7,60
08:00:00	5,89	7,52	4,75	7,60
12:00:00	5,63	6,06	4,56	6,58
Final	4,98	5,28	4,52	5,47

5.2.2 Teor de sólidos totais

A análise de sólidos totais foi feita para indicar a diferença dos sólidos presentes na solução de alimentação e na corrente de permeado ao final de cada etapa de MF. Conforme esperado, a concentração de sólidos totais da corrente de permeado diminuiu em todos os experimentos devido à passagem de compostos permeáveis como proteínas e sais. Os valores referentes a cada experimento são apresentados na Tabela 5.6. Não houve coleta de amostra para a corrente de concentrado.

Os valores de ST apresentados na tabela complementam os resultados de retenção, uma vez que os grânulos presentes na solução de alimentação são quase que exclusivamente grânulos de amido, ficando retidos pela membrana. Entretanto, não houve diferença significativa no teor de ST para as diferentes etapas dos experimentos de MF.

Tabela 5.6. Teor de sólidos totais nas correntes de alimentação e permeado ao final da MF.

Amostra de permeado	Sólidos Totais (%)
SAA	5,13 ± 0,32 ^a
CON1	0,90 ± 0,01 ^b
CON2	0,93 ± 0,01 ^b
DF1	0,65 ± 0,09 ^b
DF2	0,88 ± 0,02 ^b

*Média de três repetições ± desvio padrão. ^{a,b,c} Letras iguais na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey ($p > 0,05$). Legenda: SAA – Solução aquosa de amido / CON1 - 1º experimento de concentração / CON2 - 2º experimento de concentração / DF1 - 1º experimento de diafiltração / DF2 - 2º experimento de diafiltração.

5.2.3 Teor de proteína

As Figuras 5.11 e 5.12 mostram, respectivamente, os resultados referentes aos teores de proteína com o tempo de experimento nas correntes concentrado e permeado do experimento em que houve apenas a concentração da solução de alimentação (CON) e dos experimentos em que foi realizada a diafiltração (DF) com duas lavagens sucessivas com água destilada. Os pontos foram unidos para que se melhorasse a visualização dos resultados.

Os valores proteicos das amostras para o experimento 1 (CON1) não mostraram diferença significativa ($p < 0,05$) para nenhuma das amostras nas correntes analisadas, como pode ser observado pela Figura 4.12. No entanto, para a maioria das amostras coletadas para o experimento 2 (CON2) não houve diferença significativa ($p < 0,05$) apenas para as amostras coletadas nos tempos 4 e 8 h.

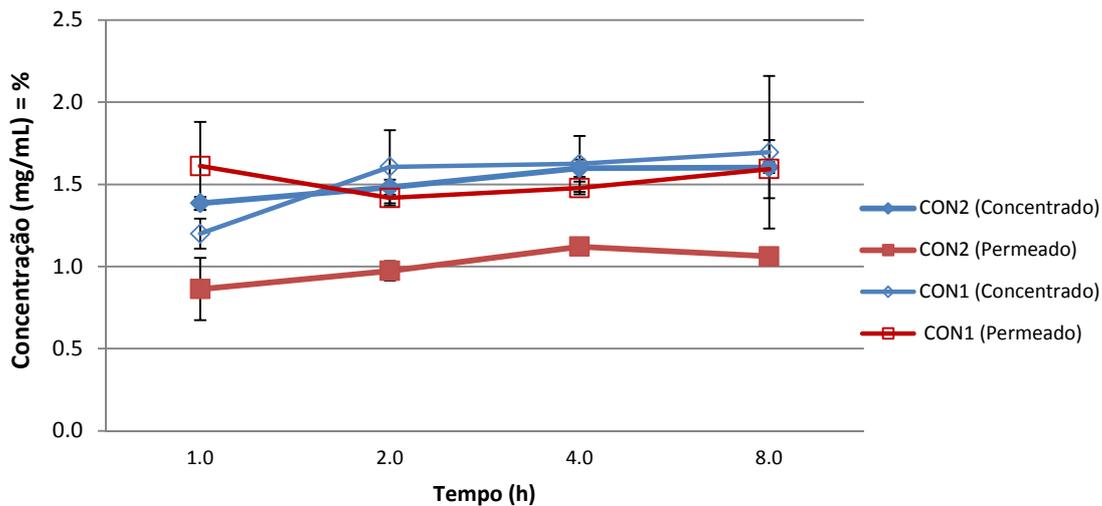


Figura 5.11. Teor de proteína *versus* tempo para o concentrado e o permeado obtidos nos experimentos de concentração (CON1 e CON2).

Legenda: CON1 - 1º experimento de concentração / CON2 - 2º experimento de concentração,

Nos dois experimentos de MF em que foram realizada a diafiltração, as amostras da corrente permeado e concentrado se mantiveram estáveis com o tempo, já que o objetivo da membrana era reter os grânulos de amido e permitir que os outros componentes passassem livremente pela membrana. Depois de adicionada a água destilada para a lavagem, houve uma diminuição do teor de proteína, provocada pelo efeito de diluição, como se observa na Figura 5.12. Quando realizada a análise estatística das amostras do concentrado, observou-se que não houve diferenças significativas ($p > 0,05$) para entre amostras iniciais, de 1 a 6h, e entre as amostras 1ªDF e 2ªDF, sendo que estas ultimas diferiram das primeiras.

Resultados semelhantes foram encontrados por MIDDLEWOOD & CARSON (2012), que investigaram a MF como uma alternativa para os processos de separação com base em densidade para uma solução aquosa de amido de amaranto, também obtida pelo processo de Al-Hakkak. O sistema de filtração tangencial foi equipado com uma membrana de celulose regenerada de 1000 kDa. A membrana selecionada foi capaz de reter todos os grânulos de amido, mas também reteve mais proteína do que o desejado (retenção de proteína foi de 67% e o concentrado rico em amido tinha um teor em proteína em base seca, de 12%). A concentração de proteína no permeado aumentou e para o concentrado diminuiu, entretanto sua pesquisa não mostrou se foi realizada a análise estatística de comparação dos resultados.

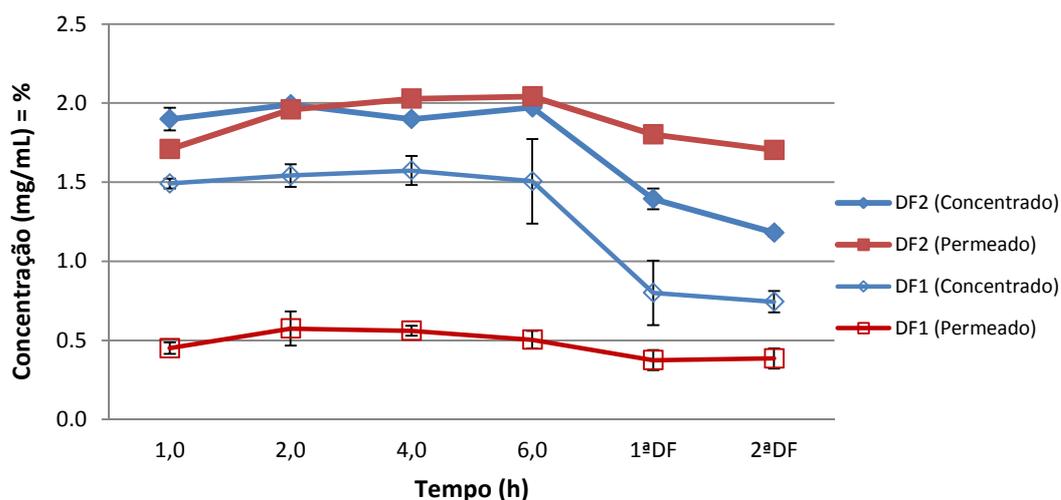


Figura 5.12. Teor de proteína *versus* tempo para as correntes de concentrado e de permeado obtidas nos experimentos de diafiltração (DF1 e DF2).

Legenda: DF1 - 1º experimento de diafiltração / DF2 - 2º experimento de diafiltração.

5.3 Caracterização das farinhas e dos amidos

Diversos autores também optaram por realizar a extração do amido de arroz, comparando suas propriedades antes e após o método de extração escolhido. Segue a seguir trabalhos de alguns destes que foram utilizados como comparação nesta pesquisa.

ASHOGBON & AKITAYO (2012) realizaram sua pesquisa com o objetivo de determinar a composição, morfologia, funcional e propriedades de pasta de amidos de arroz isolados de diferentes cultivares de arroz (IGR, EAR, ILR e N2R). Os amidos foram isolados a partir de suas farinhas usando um método modificado de extração de proteínas utilizando solução de NaOH a 0,1 %. O maior rendimento de amido de 65,00 % foi obtido para o cultivar do tipo EAR , cujo teor de proteína residual foi de 0,41 %. Para o amido de menor rendimento de 45,70 % (cultivar do tipo IGR), o teor de proteína residual foi de 0,42 %. O conteúdo de amilose aparente de amido de arroz variou de 21,88 para 26,04 %. Amidos de arroz apresentaram 10,40 - 12,77%, 0,10 - 0,70 % e 0,20 -0,24 % para os conteúdos de umidade, gordura e cinzas, respectivamente. O tamanho dos grânulos de amido, obtidos a partir de MEV foram de 3 a 8 µm. Alguns dos grânulos eram individuais (*single*), enquanto outros foram fundidos (grânulos compostos). Os grânulos de amido de arroz tinham forma poligonal e angular. Quando aquecido a 55-95°C, a intervalos de 10°C, os amidos com alto teor de amilopectina apresentaram maior poder de inchamento (PI). Tanto o índice de PI,

quanto a solubilidade em água aumentaram com o aumento da temperatura. A densidade a granel, a dispersibilidade e pH dos amidos de arroz variaram de 0,41 a 0,56 g.mL⁻¹, 75,10 a 82,12% e 5,3 a 6,9, respectivamente. Os parâmetros de pasta foram avaliados utilizando RVA. Foram observadas diferenças significativas nos parâmetros individuais de propriedade de pasta especialmente na viscosidade de pico, *breakdown*, viscosidade final e *setback*. Os resultados revelaram que diferença cultivar tem um efeito sobre a composição e propriedades de pasta dos amidos de arroz obtidos.

LUMBUDWONG & SEIB (2000) utilizaram uma enzima de grau alimentício, a protease alcalina, para a digestão da farinha de arroz e produção de amido de arroz. Após a digestão com 1,1% de protease a um pH de 10,0 e 18,0 horas de digestão, a recuperação do amido foi de 95% e a contaminação de proteína foi de 0,5%. A maior parte da hidrólise da proteína de arroz ocorreu nas primeiras 3-4 h de digestão. Amido de arroz também foi isolado com a utilização de 2,5 partes de NaOH 0,05M e pH 1. Para este caso, a recuperação do amido foi 10 % menor em comparação ao método com a utilização de protease alcalina. O amido de arroz isolado por digestão com protease era mais claro, continha maior teor de lipídios e apresentou uma consistência menor após a gelatinização. As matérias-primas usadas para isolar o amido de arroz com a protease foram de aproximadamente duas vezes mais caras daquelas utilizadas no método de NaOH.

CARDOSO *et al.* (2007) estudaram o efeito da concentração de NaOH sobre a morfologia e estrutura dos grânulos de amido de arroz provenientes do Brasil durante a extração de proteínas. A fluorescência intrínseca foi utilizada com sucesso para detectar pequenas quantidades residuais de proteína no sobrenadante de amido tratado com álcali. Os resultados de fluorescência indicaram que as proteínas não foram eficazmente removidas com NaOH em concentrações inferiores a 0,15% (m/v). As imagens MEV, bem como a fluorescência, difração de raios-X e DSC mostraram que a extração alcalina foi otimizada utilizando concentrações entre NaOH 0,15% e 0,18% (m /v). Com concentrações de NaOH maior do que 0,24% (m/v), ocorreu o inchaço dos grânulos, que resultou em uma perturbação significativa da morfologia dos mesmos associado com uma diminuição da cristalinidade e entalpia de gelatinização.

ZAVAREZE *et al.* (2009), tiveram como objetivo avaliar o rendimento de extração de amido de arroz com alta, média e baixa amilose e caracterizar quimicamente os amidos isolados. As amostras de arroz foram descascadas, polidas e moídas para obtenção das

farinhas de arroz. Os amidos foram extraídos por método alcalino com NaOH 0,1% e o rendimento de extração de amido foi calculado sobre a quantidade inicial de amido presente na farinha de arroz e sobre a quantidade total de farinha. Os cultivares de arroz com alto, médio e baixo teor de amilose apresentaram rendimento de extração de 63,7, 51,9 e 32,4%, respectivamente, levando-se em consideração a quantidade total de amido presente nas farinhas. Os rendimentos de extração, tomando-se como base a quantidade total de farinha, foram de 56,3, 46,7 e 28,9% para farinhas com alto, médio e baixo teor de amilose, respectivamente. Os amidos de arroz apresentaram baixos resíduos de proteínas, lipídios e minerais e não diferiram quanto ao teor de amido resistente e amido disponível.

5.3.1 Rendimento da extração

O rendimento encontrado para a extração do amido, a partir da farinha de arroz, com a utilização do método Al-Hakkak foi de 49,0%. Os próprios autores do método, em seu trabalho, obtiveram para o arroz um rendimento de extração de 76,8% (AL-HAKKAK & AL-HAKKAK, 2007). Esta diferença de valores pode ser explicada pela provável ocorrência de perdas durante o processo de lavagem do glúten.

ZAVAREZE *et al.*, (2009) fizeram a extração alcalina de amido de cultivares de arroz com alto, médio e baixo teor de amilose e estes apresentaram rendimento de extração de 63,7, 51,9 e 32,4%, respectivamente. ASHOGBON & AKITAYO (2012) também optaram por fazer a extração alcalina com NaOH e obtiveram uma faixa de rendimento de 45,7% a 65,0%, dependendo do cultivar de arroz amostrado. MAARAN *et al.* (2014), que realizaram a extração do amido de arroz através do método de moagem úmida, obtiveram rendimento de amido (com base no grão inteiro) de 20,6%.

A solução aquosa foi submetida ao processo de concentração por MF com rendimento 87,9% para a etapa de concentração batelada e de 83,1% para a de diafiltração.

5.3.2 Composição química

A aparência do amido obtido após liofilização da solução aquosa de amido se assemelhou a amostra de farinha de arroz utilizada como matéria prima. A Figura 5.13 mostra uma imagem da farinha de arroz (FA) e do produto obtido (APE).



Figura 5.13. Imagem farinha de arroz (FA) x amido obtido após processo de extração e liofilização (APE).

A Tabela 5.7 apresenta os resultados da composição centesimal da farinha de arroz quebrado (base seca) utilizada neste estudo em comparação com o amido extraído pelo método Al-Hakkak.

Tabela 5.7. Composição centesimal da farinha de arroz e amido posterior a extração.

Constituintes	Teor (%)	
	FA (b.s.)	APE (b.s.)
Umidade	7,85 ± 0,03 ^a	6,26 ± 0,09 ^b
Carboidratos	89,19 ± 1,39 ^a	86,56 ± 0,76 ^a
Proteínas	6,31 ± 0,10 ^a	2,90 ± 0,25 ^b
Lipídeos	2,52 ± 0,81 ^a	0,14 ± 0,01 ^b
Resíduo Mineral Fixo	0,32 ± 0,03 ^b	9,87 ± 0,07 ^a
Fibra alimentar bruta	1,65 ± 0,01 ^a	0,30 ± 0,04 ^b
Fibra alimentar insolúvel	0,78 ± 0,10 ^a	0,23 ± 0,08 ^b
Fibra alimentar solúvel	0,85 ± 0,09 ^a	0,06 ± 0,04 ^b

*Média de três repetições ± desvio padrão. ^{a,b,c} Letras iguais na linha não diferem entre si pelo Teste de Tukey ($p > 0,05$). Legenda: FA – Farinha de arroz / APE – Amido pós extração.

Analisando os resultados, verifica-se que os teores de alguns componentes, como proteína e carboidratos, têm uma pequena variação frente à literatura, como pode ser observado na Tabela 3.1. As diferenças encontradas nos constituintes podem ser explicadas pelas diferenças na matéria prima utilizada, visto as características desta estarem sujeitas a variações ambientais de cultivo e de manejo, assim como a variações de processo e de

armazenamento (ZHOU *et al.*, 2002). Além disso, os nutrientes não estão uniformemente distribuídos nas diferentes frações do grão. As camadas externas apresentam maiores concentrações de proteínas, lipídios, fibra alimentar, minerais e vitaminas, enquanto o centro é rico em amido. Dessa forma, o polimento resulta em redução no teor de nutrientes, exceto de amido, originando as diferenças na composição entre o arroz integral e o polido (WALTER *et al.*, 2008). O teor de carboidratos disponível mostra que esta farinha é muito rica em amido

O método de extração escolhido foi capaz de reduzir os teores de proteínas, lipídeos e fibra alimentar, conforme esperado. Contudo a quantidade de resíduo mineral aumentou significativamente (de 0,32 para 9,87 %). ZAVAREZE (2009) encontrou valores para resíduo mineral de 0,19 a 0,40% e LIMBERGER *et al.* (2008), de 0,54%, resultados bastante inferiores ao reportado no presente estudo. Ambos os autores extraíram o amido através de hidrólise alcalina. Assim, o aumento no teor de cinzas provavelmente ocorreu devido a adição de NaCl e pela formação incompleta da rede de gluten estes minerais foram “lavados” juntamente com o amido.

O teor de carboidratos, após a extração do amido, não aumentou conforme o esperado. A provável justificativa para isto também seriam as perdas ocorridas durante o processo de lavagem do glúten. Os autores do método AL-HAKKAK & AL-HAKKAK não apresentaram estes resultados para o amido extraído a partir do arroz.

O teor de proteínas após a extração diminuiu (de 6,31 para 2,90%), entretanto, não atingiu os valores esperados (em torno de 54% de redução). Provavelmente a rede de glúten formada foi deficitária, isto é, incapaz de formar ligações com todas as proteínas presentes na farinha de arroz, o que pode ter ocorrido por um processo de mistura ineficaz, gerado pela ausência de amassamento mecânico. LINDEBOOM *et al.* (2004) colocam que o isolamento de pequenos grânulos de amido numa escala laboratorial, como no caso do arroz, também tem sido problemática. Como resultado, pequenos grânulos de amido tem muitas vezes um elevado conteúdo de proteína e uma porção da fração do grânulo é perdida durante o isolamento.

ZAVAREZE *et al.* (2009) fizeram a extração alcalina de amido para as cultivares de arroz com alto, médio e baixo teor de amilose encontraram teores de proteína antes da extração de 8,42, 6,62 e 8,13% e, após a extração, os mesmo foram reduzidos a 1,03, 0,51 e 0,40% respectivamente. Já ASHOGBON & AKITAYO (2012) obtiveram para o maior

rendimento de amido (65,0%) uma proteína residual de 0,41% e para o amido de menor rendimento (45,7%), uma proteína residual de 0,42%. Para o método de extração por moagem úmida, MAARAN *et al.* (2014) obtiveram cerca de 0,13% de proteína residual.

5.3.3 Teor de amido

O teor de amido foi medido para verificar a eficiência do método de extração, consequentemente, a pureza do amido obtido. A Tabela 5.8 apresenta os resultados dos teores de amido para as amostras coletadas.

Tabela 5.8. Teores de amido da farinha de arroz e dos amidos posterior a extração.

Amostra	Amido (% em b.s.)
FA	84,95 ± 3,58 ^c
APE	71,73 ± 0,01 ^b
DF1	91,59 ± 0,92 ^a
DF2	92,45 ± 2,15 ^a
CON1	92,68 ± 0,58 ^a
CON2	93,67 ± 1,49 ^a

Média de três repetições ± desvio padrão. ^{a,b,c} Letras iguais na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey (p>0,05). Legenda: FA – Farinha de arroz / APE – Amido pós extração / CON1 - 1º experimento de concentração / CON2 - 2º experimento de concentração / DF1 - 1º experimento de diafiltração / DF2 - 2º experimento de diafiltração.

O teor de amido da farinha de arroz condiz com os resultados encontrados por ZAVAREZE *et al.* (2009), que comparou os resultados para farinhas de arroz com diferentes teores de amilose e encontrou valores de 87,15, 88,75 e 88,18% para teores baixo, médio e alto, respectivamente, os mesmos não diferiram significativamente.

Como pode ser observado pela Tabela 5.8, a farinha de arroz apresentou valores para o teor de amido significativamente maior do que a amostra de amido obtida após a extração pelo método de Al-Hakkak (APE), o que pode ter ocorrido devido à lavagem insuficiente da rede de glúten fazendo com que parte do amido disponível tenha sido descartado juntamente com o glúten. Os autores do método não avaliaram a extração em função do teor de amido. ASHOGBON & AKITAYO (2012) e MAARAN *et al.* (2014), também não avaliaram os resultados em função dos teores de amido. As amostras de amido após diafiltração (DF1 e DF2) e concentração (CON1 e CON2) pelo PSM não diferiram significativamente entre si quanto ao teor de amido, e este foi maior significativamente do que para a amostra de amido

pós extração (APE), como esperado visto a etapa de concentração/purificação, demonstrando, assim, a eficiência do processo.

5.3.4 Teores de amilose e amilopectina

Os resultados dos percentuais de amilose e amilopectina encontram-se na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Teores de amilose e amilopectina da farinha de arroz, amido obtido pós extração e pós PSM.

Teor (%)		
Amostra	Amilose	Amilopectina
FA	24,83 ± 0,27 ^a	60,12 ± 4,86 ^c
APE	23,38 ± 0,35 ^b	48,35 ± 0,48 ^d
DF1	23,07 ± 0,34 ^b	68,52 ± 0,82 ^b
DF2	16,67 ± 0,19 ^c	75,78 ± 2,77 ^a
CON1	22,81 ± 0,39 ^b	68,87 ± 0,27 ^b
CON2	22,74 ± 0,57 ^b	70,93 ± 1,30 ^{ab}

Média de três repetições ± desvio padrão. ^{a,b,c} Letras iguais na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey (p>0,05). Legenda: FA – Farinha de arroz / APE – Amido pós extração / CON1 - 1º experimento de concentração / CON2 - 2º experimento de concentração / DF1 - 1º experimento de diafiltração / DF2 - 2º experimento de diafiltração.

Os teores de amilose encontrados para as amostras, com valores de 24,83 a 16,67% indicaram que independente do tratamento houve perda deste constituinte, ou seja, os tratamentos realizados influenciaram significativamente no percentual de amilose presente nas amostras. Além disto, o menor valor encontrado foi para a amostra DF2, a degradação da amilose esta relacionada ao tempo de processamento, sendo que este foi o experimento com maior tempo de duração.

CEREDA *et al.* (2002) colocam que dentre os cereais, o arroz é o que pode apresentar maior variação natural de amilose, entre 8 e 30%, sendo assim estes valores encontram-se dentro da faixa reportada na literatura.

PUCHIONGKAVARIN *et al.* (2005), isolaram o amido de arroz através do método enzimático e compararam a extração com alcalina em diversas concentrações, não houve variação significativa para com nenhum dos métodos de extração em relação aos teores de

amilose das amostras analisadas, sendo que estas apresentaram valores que variaram de 35,7 a 36,2%.

ZAVAREZE *et al.* (2009) comparou resultados para farinhas de arroz com diferentes teores de amilose, sendo que os valores desta encontradas nas amostras utilizadas foram de 6,90, 23,40 e 31,62% para farinhas com baixo, médio e alto teor de amilose, respectivamente.

Contudo, diversos autores colocam que, até mesmo, a escolha do padrão comercial de amilose pode interferir nos resultados, deste modo, fica difícil a comparação direta de dados obtidos pela literatura (CEREDA *et al.*, 2002, PERONI, 2003; OLIVEIRA, 2011).

5.4 Análise morfológica

Nas análises morfológicas, obtidas através das imagens de MEV para a farinha de arroz, é possível se obter um indicativo do formato angular do tamanho dos grânulos de amido de arroz. Estas imagens são mais frequentemente utilizadas porque permitem uma visualização mais precisa do tamanho dos grânulos e a resolução que é possível de ser usada também fornece uma perspectiva mais detalhada da superfície do grânulo e de sua morfologia (LINDEBOOM *et al.*, 2004). As fotomicrografias obtidas por MEV para a farinha de arroz estão mostradas na Figura 5.14. Nestas observa-se a presença de impurezas, como proteínas, lipídeos e fibras.

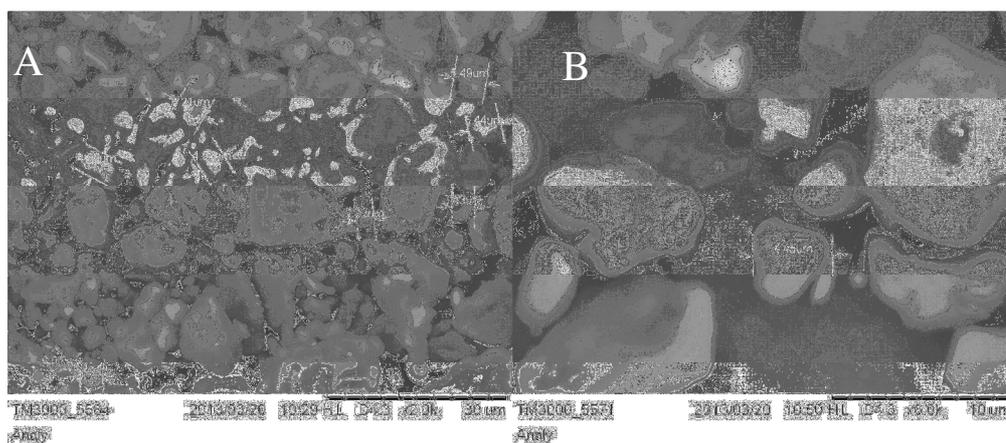


Figura 5.14. Fotomicrografias obtidas por MEV (x2000) - A (x6000) - B da farinha de arroz (FA).

Já as imagens obtidas para os amidos obtidos após a extração pelo método Al-Hakkak e após a MF estão mostradas na Figura 5.15. Através das imagens obtidas foi possível confirmar que o tamanho e formato dos grânulos encontrados estavam dentro das faixas

reportadas pela literatura (de 3 a 10 μm) (ASHOGBON & AKITAYO, 2012; SINGH *et al.*, 2006; LINDEBOOM *et al.*, 2004; ZHOU *et al.*, 2002). Além disto, na imagem do amido após extração (APE) ainda é possível observar a presença de resíduos de outros constituintes presentes na farinha de arroz, o que diminui depois do processo de MF. CARDOSO *et al.* (2007), encontrou imagens semelhantes para grânulos de amido de arroz extraídos com uma solução de 0,06% de NaOH, nestas imagens os grânulos poliédricos ainda estavam conectados uns aos outros pelas proteínas, reafirmando a dificuldade de se isolar estes tipos de grânulos dos outros componentes do arroz.

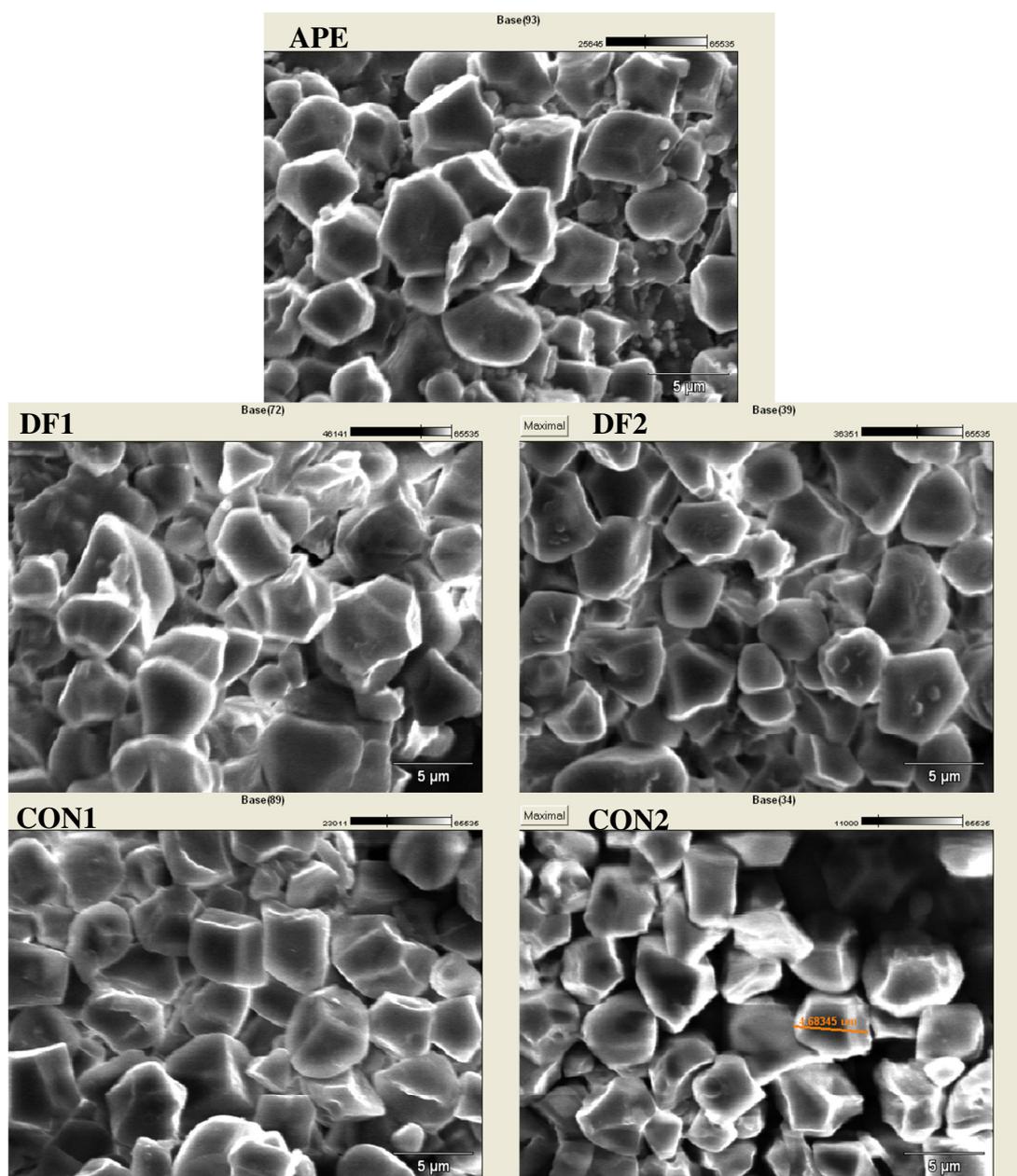


Figura 5.15. Fotomicrografias obtidas por MEV (x7000) para as amostras pós-extração pelo método Al-Hakkak (APE) e após processo de diafiltração (DF1 e DF2) e concentração (CON1 e CON2).

Também é possível observar diferenças entre as imagens quanto a variações no número de grânulos individuais e grânulos compostos. Estes grânulos compostos podem ser atribuídos à presença de proteína residual como indicado por CARDOSO *et al.* (2006) e ASHOGBON & AKITAYO (2012) ou devido às condições de secagem que produz ligeira gelatinização sobre a superfície dos grânulos fazendo com que os grânulos se aderem e formem agregados.

5.5 Distribuição do tamanho dos grânulos

A análise da distribuição do tamanho dos grânulos da farinha de arroz e do amido extraído desta estão apresentadas na Tabela 5.10. Devido à pequena quantidade de amostra não foi possível fazer esta análise para o amido dos concentrados da MF.

O diâmetro médio volumétrico (D_{4,3}) e distribuição de tamanhos dos pós (SPAN) foram, respectivamente, para a farinha 20,3 e 2,56 μm e para o amido extraído foram de 4,96 e 1,38 μm , esses valores estão de acordo com o esperado já que a finalidade desta etapa era isolar os grânulos de amido do restante dos componentes da farinha, sendo comprovado pela diminuição dos diâmetros medidos assim como uma menor faixa para a distribuição de tamanhos. Além disto, os resultados encontrados para o amido também corroboraram com os resultados encontrados na MEV que revelaram tamanhos variando de 3 a 6 μm para as amostras coincidindo com os resultados encontrados por outros pesquisadores como ASHOGBON & AKITAYO (2012); SINGH *et al.* (2006); LINDEBOOM *et al.* (2004); ZHOU *et al.* (2002).

Tabela 5.10. Análise granulométrica da farinha de arroz e amido obtido pós-extração.

Amostras	D[4,3] (μm)	d _{0,1} (μm)	d _{0,5} (μm)	d _{0,9} (μm)	SPAN (μm)
Farinha de arroz (FA)	20,3	3,32	16,04	44,36	2,56
Amido pós-extração (APE)	4,96	1,44	5,02	8,36	1,38

Conforme observado na Tabela 4.10, para ambas as amostras, o diâmetro de partícula correspondente a 10% da distribuição acumulada não foi superior a 3,32 μm , já o diâmetro de partícula correspondente a 90% da distribuição acumulada não excedeu diâmetros de 44,36 μm .

Os histogramas, expostos no Apêndice H, mostraram que a amostra de farinha de arroz apresentou uma distribuição de tamanho normal, porém a amostra de amido apresentou distribuição bimodal.

5.6 Análise colorimétrica

O objetivo da análise colorimétrica foi avaliar as diferenças de cor entre as amostras analisadas, comparando as etapas do processo realizado. A Tabela 5.11 apresenta os valores encontrados para luminosidade L^* , cromaticidade a^* e cromaticidade b^* , o Cromo (C^*) e o ângulo Hue (h^*).

Tabela 5.11. Análise colorimétrica da farinha de arroz, amido obtido pós extração e pós PSM.

Amostras	L^* (*)	a^* (*)	b^* (*)	h^* (*)	C^* (*)
FA	95,98 ± 0,79 ^a	-0,18 ± 0,07 ^a	4,51 ± 0,25 ^a	92,27 ± 0,93 ^a	2,94 ± 0,10 ^a
APE	95,54 ± 0,832 ^a	-0,25 ± 0,07 ^b	3,65 ± 0,07 ^b	93,96 ± 0,95 ^b	2,61 ± 0,00 ^b
CON1	90,32 ± 0,51 ^b	-0,27 ± 0,02 ^c	3,00 ± 0,09 ^c	95,14 ± 0,37 ^c	2,32 ± 0,04 ^c
CON2	95,86 ± 0,33 ^a	-0,09 ± 0,03 ^d	2,41 ± 0,12 ^d	92,04 ± 0,69 ^a	2,16 ± 0,04 ^c
DF1	87,58 ± 0,18 ^c	-0,37 ± 0,03 ^e	2,92 ± 0,10 ^c	97,22 ± 0,62 ^d	2,26 ± 0,05 ^c
DF2	92,74 ± 1,13 ^d	-0,16 ± 0,06 ^a	2,70 ± 0,42 ^c	93,30 ± 0,88 ^b	2,25 ± 0,16 ^c

Média de três repetições ± desvio padrão. ^{a,b,c} Letras iguais na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey ($p > 0,05$). Legenda: FA – Farinha de arroz / APE – Amido pós extração / CON1 - 1° experimento de concentração / CON2 - 2° experimento de concentração / DF1 - 1° experimento de diafiltração / DF2 - 2° experimento de diafiltração.

A partir dos valores de luminosidade, é possível concluir que tanto as amostras de farinha quanto de amido extraído (APE) aproximam-se da cor branca, já nas amostras obtidas após PSM esta coloração foi menos evidente, provavelmente pelo tempo que as mesmas ficaram em suspensão enquanto filtradas podendo ter ocorrido algum tipo de escurecimento ou oxidação durante esta etapa. Conforme observado por LIU (2005), as proteínas podem ocasionar sabor e cor desagradáveis ao amido no decorrer do processamento.

A cromaticidade, que é considerado um atributo quantitativo, e ângulo de Hue, que é considerado um atributo qualitativo, foram calculados utilizando os parâmetros a^* b^* , assim ao se avaliar estes dois parâmetros foi observado que as amostras mostraram cor amarelada, mas não foi possível identificar correlação desta com os tratamentos realizados. Além disto, a menor intensidade de cor (C^*) pode ser atribuída igualmente para as amostras de amido após processo de separação por membranas.

LUMDUBWONG & SIEB (2000) relatam resultados semelhantes (L^* , a^* e b^*) para amostras de farinha de arroz, amido de arroz extraído com NaOH e amido de arroz extraído

com protease. Os valores de L^* variam de 93,2 a 94,8, já para o parâmetro a^* houve variação de -1,4 a -1,5 e para b^* , a variação foi de 1,1 a 2,9.

5.7 Propriedades do amido

5.7.1 Determinação de propriedades térmicas e termodinâmicas (DSC)

Através da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi possível avaliar as propriedades térmicas e termodinâmicas das amostras coletadas. A Tabela 5.12 apresenta os valores encontrados para a temperaturas de gelatinização (T_g), a temperatura inicial (T_o) e a temperatura final da gelatinização (T_f), assim como para a entalpia de gelatinização (ΔH_g).

CEREDA *et al.* (2002) relatam que uma suspensão de amido pode ser aquecida ate certo limite sem que haja uma transformação profunda, a não ser um ligeiro intumescimento dos grânulos. O amido de arroz absorve as seguintes proporções de agua em diferentes temperaturas 0% a 30°C, 300% a 60°C e 1000% a 70°C. Com o aumento progressivo da temperatura, há o rompimento dos grânulos, que se transforma em uma substancia gelatinosa, um tanto opalescente a qual se da o nome de goma ou pasta de amido.

Tabela 5.12. Propriedades térmicas e termodinâmicas da farinha de arroz e das amostras de amido obtidas após extração e após PSM.

Amostras	T_o (°C)	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_g (J.g ⁻¹)
FA	63,0 ± 2,4 ^a	71,9 ± 0,1 ^a	79,1 ± 0,7 ^a	16,92 ± 2,82 ^a
APE	70,0 ± 0,02 ^b	74,7 ± 0,1 ^b	79,5 ± 0,3 ^a	3,98 ± 0,94 ^b
CON1	65,5 ± 1,2 ^b	71,8 ± 0,3 ^a	79,2 ± 2,0 ^a	7,45 ± 0,47 ^b
CON2	67,2 ± 0,4 ^b	73,5 ± 0,2 ^c	81,7 ± 3,3 ^a	3,88 ± 0,03 ^b
DF1	66,1 ± 0,3 ^b	72,1 ± 0,2 ^a	78,3 ± 0,7 ^a	3,32 ± 1,46 ^b
DF2	66,3 ± 1,2 ^b	71,3 ± 0,1 ^c	77,2 ± 0,4 ^a	9,85 ± 2,47 ^b

Média de três repetições ± desvio padrão. ^{a,b,c} Letras iguais na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey (p>0,05). Legenda: FA – Farinha de arroz / APE – Amido pós extração / CON1 - 1° experimento de concentração / CON2 - 2° experimento de concentração / DF1 - 1° experimento de diafiltração / DF2 - 2° experimento de diafiltração.

Para a amostra de farinha de arroz, a temperatura inicial (T_o) e entalpia de gelatinização (ΔH_g) apresentaram o menor e maior valor dentre as amostras, respectivamente. Isto ocorre, pois quanto maior a quantidade de interferentes maior a energia necessária para iniciar o processo de gelatinização. Características estruturais dos amidos tais como teor de amilose, distribuição das cadeias de amilopectinas, teores de lipídeos e estruturas cristalinas

afetam as propriedades funcionais do amido (CEREDA *et al.* 2002). CARDOSO *et al.* (2007) apontam que a entalpia de gelatinização é um indicador da perda de ordem molecular dentro do grânulo que ocorre após a gelatinização.

As temperaturas de gelatinização (T_g) apresentaram valores variando de 71,3 a 74,4°C. CEREDA *et al.* (2002) colocam que para o amido de arroz, em particular, é possível haver uma ampla faixa da temperatura de gelatinização, assim mostraram valores de 65 a 75°C para a temperatura de gelatinização. Já a temperatura final de gelatinização (T_f) não apresentou diferença significativa entre as amostras analisadas, variando de 77,2 a 81,7°C.

Em sua pesquisa MAARAN *et al.* (2014) extraíram o amido de sementes de vários grãos utilizando o processo de moagem úmido. Para o amido de arroz da espécie *Vigna umbellata*, encontraram resultados semelhantes, sendo T_0 , T_g e T_f iguais a 62,7, 68,8 e 81,0°C, quanto a entalpia encontrada foi de 11,2 J.g⁻¹.

LUMDUBWONG & SIEB (2000) relataram temperaturas iniciais de 67,8, 65,6 e 67,6°C para amostras de farinha de arroz, amido de arroz extraído com NaOH e extraído com protease, respectivamente. Para as temperaturas de gelatinização encontraram valores de 72,8 a 73,9°C e para as temperaturas finais os resultados encontrados foram semelhantes a 79°C para as três amostras. A entalpia medida para a farinha de arroz de 10 J.g⁻¹. CEREDA *et al.* (2002) apresentaram uma faixa de entalpia de gelatinização de 9 a 13 J.g⁻¹ para o amido de arroz.

CARDOSO *et al.* (2007), promoveram a extração alcalina do amido de arroz em 6 concentrações de NaOH, encontraram menores valores para todos parâmetros e amostras analisadas. Durante a gelatinização, todas as amostras apresentaram temperaturas iniciais (T_0) e finais (T_f) semelhantes, estas variaram entre 51,6 a 53,1°C e 66,2 a 68,4°C, respectivamente. Não houve diferença significativa entre as temperaturas de gelatinização (T_g) e as mesmas variaram de 58,6 a 59,6°C.

Desta forma, pode-se perceber que as características do amido de arroz extraído através do método Al-Hakkak propicia características térmicas semelhantes aos amidos extraídos com protease e superiores ao amido extraído através de hidrólise alcalina.

5.7.2 Poder de inchamento (PI) e índice de solubilidade (IS)

O poder de inchamento e o índice de solubilidade são determinados em temperaturas elevadas, promovendo a quebra de pontes de hidrogênio, gerando o intumescimento dos grânulos e aumento da solubilidade do amido (SPIER, 2010). Além disto, de maneira geral, a solubilidade e o poder de inchamento apresentam-se correlacionados (LEACH *et al.*, 1959). Nas Figuras 5.16 e 5.17 estão graficados os resultados de poder de inchamento e solubilidade da farinha de arroz e das amostras de amido obtidas após extração e após PSM. Os dados que geraram os gráficos encontra-se no Apêndice J.

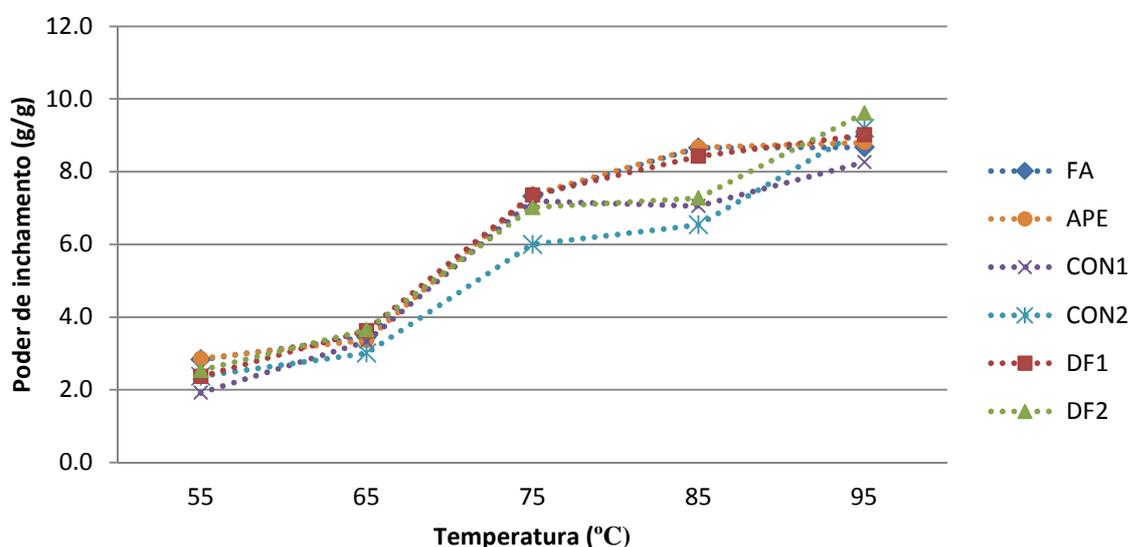


Figura 5.16. Curva de poder de inchamento da farinha e amidos de arroz após extração e após tratamento com membranas.

Legenda: FA – Farinha de arroz / APE – Amido pós extração / CON1 - 1º experimento de concentração / CON2 - 2º experimento de concentração / DF1 - 1º experimento de diafiltração / DF2 - 2º experimento de diafiltração.

O poder de inchamento (PI) dos grânulos de amidos aumentou com o acréscimo da temperatura e variou de 1,92 a 2,86% para as amostras a 55°C e de 8,26 a 9,61%, para as amostras a 95°C. Quando a temperatura de uma suspensão de amido supera o limite de gelatinização, as pontes de hidrogênio são rompidas, as moléculas de água se ligam aos grupos hidroxilas liberados e os grânulos continuam intumescendo (LIMBERGER *et al.*, 2008; ZAVAREZE, 2009). De acordo com LAWAL *et al.* (2005), o aumento do poder de inchamento com a temperatura é resultado do aumento na mobilidade das moléculas de amido, que facilitam a entrada de água e conseqüentemente aumentam o intumescimento e a solubilidade.

De acordo com os resultados observa-se que o poder de inchamento tende a diminuir após cada tratamento, isto é, o PI é maior na FA, depois na SAA e assim por diante. A diferença do PI entre os amidos indica a variação das forças de ligação no interior dos grânulos associados (LEACH *et al.*, 1959). O PI mais elevado mostrado para a FA pode ser indicativo de forças de ligação fracas dentro dos seus grânulos, sendo que à medida que os tratamentos são realizados o amido se torna mais puro e têm-se menos interferentes nas mesmas. Outra possibilidade, para a diminuição do PI com os tratamentos realizados seria a ocorrência de danos à estrutura dos grânulos.

A diferença no conteúdo de amilose e propriedades granulares de amido também pode afetar a solubilidade dos amidos (SINGH & SINGH, 2001). Os grânulos de amido se tornam cada vez mais suscetíveis à desintegração por cisalhamento à medida que incham e amidos com menor teor de amilose (maior teor amilopectina) incham mais do que aqueles com maior teor amilose (ASHOGBON & AKITAYO, 2012).

A 55°C o PI foi maior para as amostras de FA e SAA. Pelas análises anteriormente apresentadas pode-se perceber que estas amostras têm menor quantidade de amido, o que significa que outros componentes geraram este maior PI. A 65°C é o início da gelatinização (T_0) para todas as amostras. Em 75°C, não houve diferença no PI entre as amostras e acima disto, ainda ocorre o aumento do PI, mas não de forma tão acentuada, já que nesta condição todas as amostras já alcançaram a temperatura de gelatinização (T_g), seção 4.4.1. Conforme RICKARD *et al.* (1991) apud CEREDA *et al.* (2002), quando a temperatura de suspensão do amido supera o limite de gelatinização, as pontes de hidrogênio são rompidas, as moléculas de água se ligam aos grupos hidroxila liberados e os grânulos continuam se expandindo. Da mesma maneira, HASHIM *et al.* (1992) apud THYS (2009) coloca que a medida que a temperatura aumenta acima da faixa da temperatura de gelatinização, existe um aumento do poder de inchamento e uma grande quantidade de carboidratos é lixiviada a partir do grânulo de amido.

A solubilidade dos amidos analisados variou de 0,05 a 0,20% para as amostras a 55°C e de 0,48 a 0,61, para as amostras a 95°C, ou seja, a mesma aumentou com o aumento de temperatura. A solubilidade representa a quantidade de moléculas de amido solubilizadas a uma determinada temperatura. Em geral, a solubilidade aumenta com o acréscimo na temperatura de incubação (SPIER, 2010).

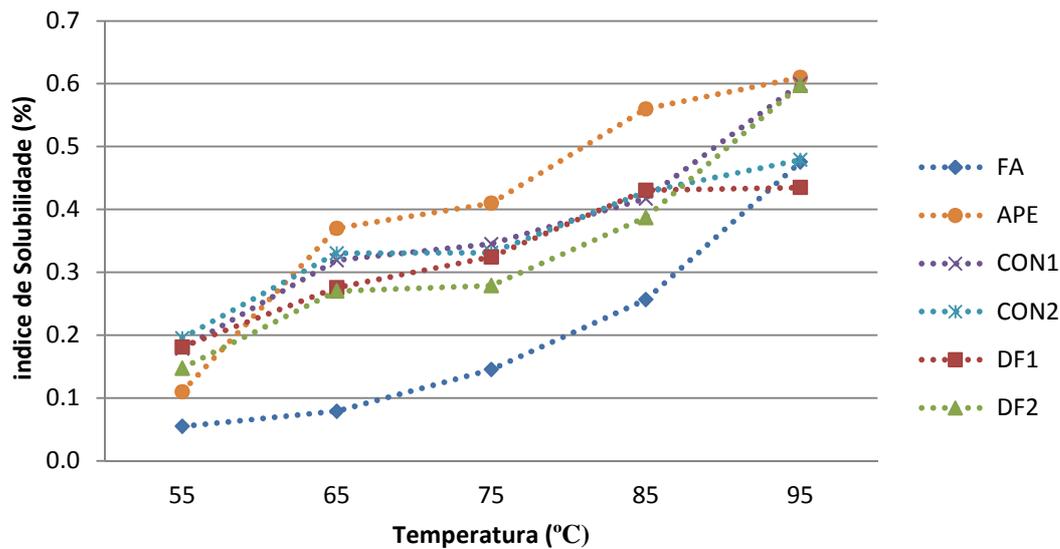


Figura 5.17. Curva do índice de solubilidade da farinha e amidos de arroz após extração e após tratamento com membranas.

Legenda: FA – Farinha de arroz / APE – Amido pós extração / CON1 - 1º experimento de concentração / CON2 - 2º experimento de concentração / DF1 - 1º experimento de diafiltração / DF2 - 2º experimento de diafiltração.

Os menores valores de IS foram encontrados para a amostra de FA, o que, conforme CEREDA *et al.* (2002) pode ser explicado pela presença de substâncias acompanhantes ao amido, como lipídeos, o que pode restringir a expansão e a solubilização do amido. Este fato também explica o aumento do IS ao se passar de FA para a DF2. De acordo com CHAN *et al.* (2009), o aumento do IS pode resultar da despolimerização e o enfraquecimento estrutural dos grânulos provocado pelo tratamento realizado.

Analisando-se a Figura 5.17, verifica-se que os maiores valores de solubilidade das amostras foram obtidos a 95°C, quando grande parte dos grânulos está gelatinizada ou intumescida, o mesmo ocorreu no trabalho de ZAVAREZE (2009).

5.7.3 Propriedades viscoamilográficas (RVA)

As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são os principais determinantes do comportamento de pasta dos amidos, os quais têm sido medidas principalmente pelas mudanças de viscosidade durante o aquecimento e resfriamento de dispersões de amido usando equipamentos como o viscoamilógrafo de Brabender e, mais recentemente, o viscoanalisador rápido (RVA) (CEREDA *et al.*, 2002).

As propriedades de pasta da farinha e do amido obtido após extração pelo método AL-HAKKAK foram avaliadas em RVA “Rapid Visco Analyser” na Embrapa Agroindústria de Alimentos – RJ. Os resultados encontrados encontram-se na Tabela 5.13.

Tabela 5.13. Propriedades de pasta da farinha de arroz e amido obtido pós-extração.

Amostras	Visc. Max. a 25°C (cP)	Temp. Inicial de Pasta (°C)	Visc. Max. a 95°C (cP)	Visc. Min. de Resfriamento (cP)	Breakdown (cP)	Setback (cP)	Visc. Final (cP)
Farinha de arroz (FA)	40	82,00	2687,5	2479	208,5	3205,5	5684,5
Amido pós-extração (APE)	19	94,95	873,5	865,5	8,0	488,5	1354,0

A temperatura para o qual os grânulos de amido começam a inchar é denominada temperatura de pasta, que para a farinha de arroz foi menor do que para a amostra de amido pós extração, o que indica que a farinha de arroz apresenta menor resistência a dissociação das pontes de hidrogênio intramoleculares e maior facilidade de expansão. Resultado similar foi encontrado por THYS (2009) e também por ZHONG *et al.* (2009), sendo que estes últimos encontraram temperaturas semelhantes, de 95°C, para amidos isolados através do método enzimático com mesmo teor de amilose.

O aumento do teor de amilose acarreta um sensível aumento na temperatura de empastamento dos amidos, diminuição do pico de viscosidade e queda da viscosidade final (CEREDA *et al.*, 2002). Este comportamento pode ser observado na comparação dos resultados das amostras de farinha e de amido pós extração, tendo que houve um aumento de 15,8% na temperatura de empastamento, diminuição de 67,5% no pico de viscosidade e redução de 76,2% na viscosidade final

Viscosidade de pico (VP) é a viscosidade máxima atingida pelo amido gelatinizado durante o aquecimento em água. Indica a capacidade de ligação de água do grânulo de amido (ASHOGBON & AKITAYO, 2012). THYS (2009), ressalta que a viscosidade de pasta é importante na avaliação da qualidade do amido, uma vez que a fluidez pode interferir nos equipamentos a serem utilizados. A amostra de amido pós extração apresentou menor viscosidade em geral, podendo favorecer o tipo de aplicação em que esta amostra poderia ser utilizada.

A diferença entre as viscosidades máxima e mínima é denominada “*breakdown*”, o que representa a resistência do amido a agitação mecânica, parâmetro que possibilita a avaliação da estabilidade do amido em altas temperaturas sob agitação mecânica constante (THOMAS & ATWELL, 1999). Através dos resultados pode-se perceber que a amostra APE apresentou menor *breakdown*, o que significa que possui maior resistência à agitação mecânica de processo, sendo uma qualidade importante para a indústria.

O *setback* está relacionado a tendência de retrogradação da amostra devido a presença de amilose lixiviada a partir dos grânulos inchados durante o aquecimento (LUMDUBWONG & SIEB, 2000). Segundo os mesmos autores, quanto menor for este valor, maior é a estabilidade da amostra a retrogradação. De acordo com os resultados, a amostra de amido pós extração obteve menor valor de *setback* quando comparado à amostra de farinha de arroz. Este resultado indica uma maior estabilidade do amido pós extração ao fenômeno de retrogradação do amido, o que garante uma maior estabilidade ao produto preparado a partir desta amostra.

ASHOGBON & AKITAYO (2012) encontraram diferenças significativas nos valores de *setback* para os amidos isolados do arroz, sendo a amostra com a maior conteúdo de amilose apresentou o maior *setback* em contraste com a amostra IGR com o menor conteúdo de amilose e que apresentou menor *setback*. Os autores colocam que isto está em concordância com outros trabalhos na literatura que declaram que a constante ligação alto teor de amilose com as tendências de sinérese e retrogradação. Além disto, a diferença no *setback* entre diferentes amidos podem ser devido a quantidade e o peso molecular de amilose lixiviada nos grânulos e a influencia do amido gelatinizado (LOH, 1992). No trabalho de WEBER *et al.* (2009), foi observado o mesmo comportamento, sendo que a retrogradação do amido de milho normal foi 68,06% maior que a retrogradação do amido de milho ceroso; isso ocorreu, provavelmente, devido ao maior conteúdo de amilose no grânulo de amido normal, pois se sabe que, no primeiro estágio da retrogradação, a principal molécula envolvida é a amilose.

A viscosidade final indica a capacidade do amido para formar uma pasta viscosa. Os valores variaram nas amostras analisadas e novamente o teor de amilose pode ter influenciado os resultados encontrados. ASHOGBON & AKITAYO (2012) obtiveram os maiores valores de viscosidade final para a amostra de arroz com maior teor de amilose. Relatos anteriores de

MILES *et al.* (1985) indicam que um aumento na viscosidade final pode, provavelmente, ser devido à reassociação de das moléculas de amilose.

5.8 Considerações sobre os resultados

O método de extração de amido de arroz com a utilização de glúten foi capaz de reduzir os teores de proteínas, lipídeos e fibra alimentar, de 6,31 para 2,90%, 2,52 para 0,14% e 1,65 para 0,30%, respectivamente. O teor de amido diminuiu com a extração, mas aumentou durante o processo de concentração pelo PSM, resultando em percentuais que variaram de 91,59 a 93,67%, não diferindo significativamente entre si. O teor de amilose foi influenciado pelo processamento, sendo que o mesmo diminuiu com os tratamentos realizados. Através das imagens obtidas por MEV foi possível confirmar o formato poliédrico e o tamanho dos grânulos de 3 a 6 μm , indicando que o PSM não afetou a morfologia dos grânulos de amido, além disto, com os tratamentos efetuados houve a redução de outros constituintes presentes nas amostras. O tamanho das amostras foi confirmado pela análise de granulometria da farinha de arroz e do amido obtido pós-extração. Pela avaliação da cor e a partir dos valores de luminosidade, foi possível concluir que tanto a amostra de farinha (FA) quanto a de amido extraído (APE) aproximam-se da cor branca, e já as amostras obtidas após PSM apresentam menor intensidade de cor. O poder de inchamento (PI) dos grânulos de amido aumentou com o acréscimo da temperatura e variou de 1,92 a 2,86% para as amostras a 55°C e de 8,26 a 9,61%, para as amostras a 95°C. Além disto, o PI apresentou tendência de redução, após cada tratamento realizado. A solubilidade dos amidos analisados variou de 0,05 a 0,20% para as amostras a 55°C e de 0,48 a 0,61, para as amostras a 95°C, ou seja, a mesma também aumentou com o aumento de temperatura. Quanto às análises térmicas, a temperatura de gelatinização (T_g) apresentou valores variando entre 71,3 e 74,4°C, para o amido obtido nas diferentes etapas do processo. Esse resultado indica que o método Al-Hakkak, em conjunto com o PSM gerou amidos com faixa de gelatinização superior à reportada pela literatura para o amido de arroz extraído através de extração alcalina. Para a amostra de farinha de arroz, a temperatura inicial (T_0) e entalpia de gelatinização (ΔH_g) apresentaram o menor e maior valor dentre as amostras, respectivamente. Já a temperatura final de gelatinização (T_f) não apresentou diferença significativa entre as amostras analisadas, variando de 77,2 a 81,7°C. Os resultados da análise viscoamilografica, indicaram a dependência desta com a quantidade de amilose presente nas amostras e indicaram que o amido de arroz obtido apresenta uma boa estabilidade ao fenômeno de retrogradação.

Pode se dizer que o método de extração utilizado foi capaz de fazer a extração do amido da farinha de arroz, contudo, se comparado a outros autores que fizeram a extração alcalina ou os próprios autores do método Al-Hakkak, estes encontraram maiores teores de amido e menores de proteína residual no produto final, resultando assim em um produto mais puro. Para que os resultados de rendimento em função da farinha, assim como os teores de amido e proteína, se aproximassem aos reportados pela literatura, seriam necessários alguns melhoramentos no processo de extração, principalmente no que diz respeito aos equipamentos utilizados para a incorporação do glúten e lavagem do amido.

O PSM atingiu seu objetivo de concentrar a amostra de amido obtida após extração, elevando o seu teor. Contudo, não foi possível avaliar se as membranas foram capazes de purificar a solução aquosa de amido, já que a quantidade de amido obtida ao final do processo não foi suficiente para possibilitar a sua caracterização final, a exemplo do que foi realizado para a FAA e SAA. Contudo, as imagens obtidas por MEV, fornecem um indicativo da purificação das etapas desenvolvidas, já que para as amostras de farinha de arroz e amido de arroz, foi possível perceber a presença de impurezas aderidas aos grânulos de amido. Além disto, o método proposto não necessitou de tratamento para as soluções de extração, já que a mesma não tinha nenhum reagente químico. Ademais, a massa de glúten foi descartada no presente trabalho, mas poderia ser utilizada como fonte proteica para outros produtos.

A extração pelo método Al-Hakkak diferenciou as características do amido, frente à extração alcalina e outros métodos de extração. Seguem outros trabalhos que tiveram objetivos similares:

No final desta avaliação, fica evidente que independente do método de extração utilizado, todos os amidos obtidos apresentaram algum tipo de degradação. Além disto, a comparação entre os resultados obtidos é dificultada pelas variações entre os parâmetros pre estabelecidos, já que não somente as quantidades de reagentes variam, os tempos de contato das soluções, mas também os cultivares de arroz. Outro ponto a ser ressaltado é a vantagem do método Al-Hakkak frente ao não uso de reagentes químicos que necessitem de tratamento para descarte ao ambiente, já que os demais trabalhos disponíveis não fazem referencia a este ponto.

Conclusões

As conclusões deste trabalho tendo em vista os resultados obtidos na extração do amido a partir da farinha de arroz pelo método Al-Hakkak, dos experimentos de concentração/purificação do amido por MF e da avaliação das propriedades dos amidos obtidos em cada etapa são citadas a seguir.

- O tempo necessário para considerar a membrana compactada foi muito superior ao encontrado por outros autores possivelmente a morfologia da membrana contribui para este comportamento.
- O fluxo permeado da água é mais elevado em comparação ao fluxo permeado da solução aquosa de amido para um mesmo valor de pressão, além de ser linear em toda a sua faixa.
- No teste de permeação com a solução de amido, determinou-se a pressão onde o fluxo permeado está abaixo do fluxo crítico e o valor encontrado foi de 0,5 bar. Essa pressão foi utilizada nos experimentos de concentração do amido.
- Em todos os experimentos de concentração da solução aquosa de amido por MF, o fluxo permeado diminui com o tempo de operação devido aos fenômenos de polarização por concentração e *fouling* que atingiu valores de cerca de 38%.
- Através da determinação das resistências do processo foi possível determinar a parcela que representa a maior contribuição para a redução do fluxo permeado da solução de amido, a resistência da polarização por concentração representa cerca de 75% da resistência total.
- Quando aplicado o Modelo de Hermia para avaliar os mecanismos de *fouling* identificou-se que o declínio do fluxo de permeado foi controlado pelo bloqueio de poros seguido pela formação de torta. Contudo, o ajuste dos dados

experimentais ao modelo de bloqueio padrão (CON1), indicou a ocorrência de uma possível combinação de mecanismos.

- A limpeza química, com a combinação de NaOH e HCl como agentes de limpeza foi identificada como mais adequada na primeira etapa da pesquisa, entretanto com o contato prolongando da solução de amido com a membrana identificou-se a necessidade do uso de mais uma solução de limpeza, sendo realizada a adição de uma etapa onde se fez uso de uma solução de NaOCl.
- O pH se manteve estável ao longo dos experimentos.
- A medida de condutividade elétrica do concentrado diminuiu devido à passagem de sais para o permeado, uma vez que estes são completamente permeáveis pela membrana. Nas etapas de DF, a condutividade elétrica diminuiu em função do acréscimo de água e conseqüente diluição das amostras.
- A concentração de sólidos totais no permeado diminuiu em todos os experimentos ocorrendo uma redução de cerca de 85%, demonstrando a capacidade de retenção da membrana. Mas, não houve diferença significativa no teor de ST entre os experimentos de MF e suas repetições.
- Os teores proteicos das amostras coletadas para os experimentos de concentração (CON1) não mostraram diferença significativa ($p < 0,05$) para nenhuma das correntes analisadas. Nos dois experimentos de diafiltração (DF1 e DF2), as amostras da corrente permeado e concentrado se mantiveram estáveis com o tempo, depois de adicionada a água destilada para a lavagem, houve uma diminuição do teor proteico, provocada pelo efeito de diluição.
- O rendimento da farinha de arroz em amido, extraído pelo método Al-Hakkak, foi de 49,0%, sendo este inferior ao encontrado pelos autores do método, mas superior aos resultados reportados para a hidrólise alcalina do amido. O rendimento da extração do amido, com relação ao amido inicial, foi de 57,8%.
- A solução aquosa foi submetida ao processo de concentração por MF com rendimento 87,9% para a etapa de concentração batelada e de 83,1% para a etapa de diafiltração.
- O método de extração escolhido foi capaz de reduzir os teores de proteínas, lipídeos e fibra alimentar, conforme esperado, porém houveram perdas durante o processo que fizeram com que o teor de proteínas fosse superior e o teor de amido fosse inferior ao esperado.

-
- O teor de amido encontrado para a farinha de arroz condiz com os resultados reportados por outros autores e é menor significativamente do que o valor encontrado para a amostra de amido obtida após a extração Al-Hakkak. A etapa aumentou significativamente o teor de amido da amostra.
 - Os teores de amilose encontrados para as amostras (24,83 a 16,67%) indicaram que independente do tratamento realizados influenciaram significativamente no percentual de amilose presente nas amostras rever esta frase
 - Através das imagens de MEV foi possível confirmar que o tamanho e formato dos grânulos encontrados para o amido de arroz estavam dentro das faixas reportadas pela literatura e desta forma garantir que o PSM não gerou alterações na morfologia do grânulo. Além disto, observou-se a eliminação de interferentes ao longo das etapas realizadas. Na análise da distribuição do tamanho dos grânulos da amostra de amido obtido o diâmetro médio volumétrico ($D_{4,3}$) para o amido extraído foi de 4,96 μm .
 - A farinha de arroz apresentou a menor temperatura inicial de gelatinização (T_0) 63,0° C e maior entalpia de gelatinização (ΔH_g) 16,9 J.g⁻¹. As temperaturas de gelatinização (T_g) apresentaram valores variando de 71,3 a 74,4° C, evidenciando valores maiores aos reportados para o amido de arroz obtido via hidrólise alcalina.
 - A partir dos valores de luminosidade, obtidos via colorimetria, observou-se a cor branca presente tanto nas amostras de farinha, quanto na amostra de amido extraído (APE). Para as amostras obtidas após PSM, esta coloração foi menos acentuada.
 - O poder de inchamento (PI) dos grânulos de amidos aumentou com o acréscimo da temperatura e variou de 1,92 a 2,86% para as amostras a 55°C e de 8,26 a 9,61%, para as amostras a 95°C. Observou-se que o poder de inchamento tende a diminuir após cada tratamento realizado, o que pode ser devido a ocorrência de danos à estrutura dos grânulos, a medida que os mesmos são processados.
 - A solubilidade (IS) dos amidos analisados variou de 0,05 a 0,20% para as amostras a 55° C e de 0,48 a 0,61, para as amostras a 95° C, ou seja, a mesma aumentou com o aumento de temperatura. Os menores valores de IS foram encontrados para a amostra de FA, podendo ser explicado pela presença de substâncias acompanhantes ao amido, como lipídeos, que podem restringir a expansão e a solubilização do amido. Já os maiores valores de solubilidade das

amostras foram obtidos a 95°C, quando grande parte dos grânulos está gelatinizada ou intumescida.

- Os valores encontrados nos viscoamilogramas para a amostra de amido pós extração foram influenciados pela menor quantidade de amilose e provocaram o aumento na temperatura de empastamento dos amidos, a diminuição do pico de viscosidade, a queda da viscosidade final, assim como, um menor *breakdown* e *setback*, conferindo características importantes a esta.
- O processo de extração utilizado gerou uma amostra de amido com características similares aos amidos extraídos via extração alcalina e outros métodos, entretanto, a grande variação de parâmetros de processo dificultam esta comparação. O método de extração utilizado no presente trabalho tem como grande vantagem a não utilização de reagentes químicos que necessitem de tratamento para descarte ao ambiente.

Sugestões para Trabalhos Futuros

As sugestões para trabalhos futuros que visam à otimização da extração do amido de arroz, concentração por MF e avaliação das suas propriedades funcionais dos amidos obtidos.

- Controle da temperatura do recipiente de alimentação durante o PSM.
- Estudo mais aprofundado do uso de ultrassom como método limpeza.
- Utilização de membranas de diferentes materiais e tamanhos de poros para avaliação do processo.
- Desenvolver uma estratégia para a produção de quantidades maiores de amido nas etapas finais a fim de que mais análises de comparação entre as amostras possam ser realizadas.
- Ao fazer o estudo do mecanismo de fouling pelo modelo de Hermia, utilizar outros coeficientes de correlação no ajuste do modelo aos dados experimentais.

Referências Bibliográficas

AL-HAKKAK, J., AL-HAKKAK, F. New non-destructive method using gluten to isolate starch from plant materials other than wheat. *Starch/Stärke*, v. 59, p. 117-124, 2007.

ALMANDOZ, C.; PAGLIERO, C.; OCHOA, A.; MARCHESE, J. Corn syrup clarification by microfiltration with ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 363, p. 87-95, 2010.

ALICEO, T. V. R.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D.; ALVES, J. A. Avaliação do fouling na microfiltração de cerveja - estudo das resistências. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 29, n. 2, p. 151-156, 2007.

ALONÇO et al. Importância Econômica, Agrícola e Alimentar do Arroz, 2006. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrigadoBrasil/cap01.htm>. Acesso em: 13 mar. 2013.

ASHOGBON, A.O.; AKINTAYO, E.T. Morphological, functional and pasting properties of starches separated from rice cultivars grown in Nigeria. *International Food Research Journal*, v. 19, p.665-671, 2012.

ASCHERI, D.P.R.; ASCHERI, J.L.R.; CARVALHO, C.W.P. de. Caracterização da farinha de bagaço de jabuticaba e propriedades funcionais dos extrusados. *Ciência Tecnologia. Alimentos*, Campinas, v. 26, n. 4, p. 897-905, 2006.

AOAC (1997). *Methods of analysis of AOAC International* (18th ed.). Arlington, VA: Association of Official Analytical Chemists.

AYDINER, C. A novel approach based on distinction of actual and pseudo resistances in membrane fouling: "Pseudo resistance" concept and its implementation in nanofiltration of single solutions. *Journal of Membrane Science*, v. 361, p. 96-112, 2010.

BELFORT, G.; DAVIS, R.H.; ZYDNEY, A.L. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *Journal of Membrane Science*, v. 96, p. 1-58, 1994.

- BELLO-PÉREZ, L.A.; MONTEALVO, M.G.M.; ACEVEDO, E.A. Almidón: definicion estructura y propiedades. In: LAJOLO, F.M.; MENEZES, E. W. Carbohidratos em alimentos regionales iberoamericano. São Paulo: Edusp, 2006. Cap.1, p. 17- 46.
- BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food constituents. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, v. 69, n.1, p. 60-78, 1991.
- BULEON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V. BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 23, p. 85–112, 1998.
- CASSINI, A. S. Estudo de processos alternativos no pré-tratamento de efluentes provenientes da produção de isolados proteicos. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2008.
- CARDOSO, M. B.; SAMIOS, D.; SILVEIRA, N. P. Study of protein detection and ultrastructure of brazilian rice starch during alkaline extraction. *Starch/Stärke*, v. 58, n. 7, p. 345-352, 2006
- CARDOSO, M. B.; PUTAUX, J-L. SAMIOS, D. SILVEIRA, N. P. Influence of alkali concentration on the deproteinization and/or gelatinization of rice starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 70, p. 160–165, 2007.
- CEREDA, M.P.; CHUZEL, G.C.; VILPOUX, O.; NUNES, O.L.G.da S. Biotecnologia industrial. In: Modificação de fécula por fermentação. São Paulo: Edgard Blücher. 2001. p. 413-460, 2001.
- CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. Cultura de tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. v.1, 376p.
- CHEN, D.; WEAVERS, L. K.; WALKER, H. W.; LENHART, J. J. Ultrasonic control of ceramic membrane fouling caused by natural organic matter and silica particles. *Journal of Membrane Science*, v.276, p.135–144, 2006.
- CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. Amido Termoplástico. Embrapa Instrumentação Agropecuária. São Carlos, SP. 2007. n 30.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciência Rural*, Santa Maria, On-line.
- DRESZER, C.; VROUWENVELDER, J.S.; PAULITSCH-FUCHS, A.H.; ZWIJNENBURG, A.; KRUIHOF, J.C.; FLEMMING, H.C. Hydraulic resistance of biofilm. *Journal of Membrane Science*, v. 429, p. 436-447, 2013.
- EL RAYESS, Y.; ALBASI, C.; BACCHIN, P.; TAILLANDIER, P.; MIETTON-PEUCHOT, M.; DEVATINE, A. Analysis of membrane fouling during cross-flow microfiltration of wine. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v.16, p. 398–408, 2012.
- FIELD, R.W.; WU, D.; HOWELL, J.A.; GUPTA, B.B. Critical Flux Concept for Microfiltration Fouling. *Journal of Membrane Science*, v. 100, p. 259-272, 1995.

FENNEMA, O.R. Food chemistry. Madison: University of Wisconsin, Marcel Dekker Inc., 1262 p., 1996.

FERREIRA, S. M. Modificação enzimática da farinha de grãos quebrados de arroz para a produção de alimentos sem glúten. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Goiás. Goiânia, Goiás, 2012.

FERRERO, C.; MARTINO, M. N.; ZARITSKY, N. E. Corn starch-xanthan gum interaction and its effect on the stability during storage of frozen gelatinized suspensions. *Starch/Starke*, v. 46, p. 300-308, 1994.

FRANCO, C.M.L., WONG, K-S., YOO, S., Jane, J. Structural and functional characteristics of selected soft wheat starches. *Cereal Chemistry*, v. 79, p. 243–248, 2002.

GARCIA, V. et al. Structural changes of cassava starch granule after heating at intermediate water contents. *Starch/Stärke*, Weinheim, v. 49, n. 5, p. 171-179, 1997.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. Processos de separação por membranas. Rio de Janeiro: E – papers, 180 p., 2006.

HERMIA, J. Constant Pressure Blocking Filtration Laws-Application to Power-Law Non-Newtonian Fluids. *Trans. Institute of Chemical Engineering*, v. 60, p. 183-187, 1982.

HWANG, K-J.; LIAO, C-Y.; TUNG, K-L. Analysis of particle fouling during microfiltration by use of blocking models. *Journal of Membrane Science*, v. 287, p. 287–293, 2007.

HWANG, K.J.; SZ, P. Effect of membrane pore size on the performance of cross-flow microfiltration of BSA/dextran mixtures. *Journal of Membrane Science*, v. 378, p. 272-279, 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos. 4 ed., São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

ITURRIAGA, L. B.; MISHIMA, B. L. ANON, M.C. A study of the retrogradation process in five argentine rice starches. *Food Science and Technology*, v. 43, p. 670–674, 2010.

KADAN, R.S.; BRYANT, R.J.; PEPPERMAN, A.B. Functional Properties of Extruded Rice Flours. *Journal of Food Science*, v. 68, n. 5, p. 1669-1672, 2003.

KARLSSON, M.E., ELIASSON, A.C. Gelatinization and retrogradation of potato (*Solanum tuberosum*) starch in situ as assessed by differential scanning calorimetry (DSC). *Food Science Technology*, v. 36, p. 735–741, 2003.

KRIEGER, K. M.; DUVICK, A.; POLLAK, M.; WHITE, P. J. Thermal Properties of Corn Starch Extracted with Different Blending Methods: Microblender and Homogenizer. *Cereal chemistry*, v. 74, n. 5, p. 553-555, 1997.

LANARA. Métodos analíticos oficiais para controle de produtos de origem animal e seus ingredientes – II métodos físicos e químicos. LANARA – Laboratório Nacional de Referência

Animal, Ministério da Agricultura – Secretaria de Defesa Agropecuária, Portaria 001/81 de 07/10/1981.

LAMMINEN, M. O.; WALKER, H. W.; WEAVERS, L. K. Mechanisms and factors influencing the ultrasonic cleaning of particle-fouled ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 237, p. 213–223, 2004.

LAWAL, O.S.; ADEBOWALE, K.O.; OGUNSANWO B.M.; BARBA L.L.; ILO, N.S. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybridmaize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 35, p. 71-79, 2005.

LECORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Ceramic membrane filtration for isolating starch nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p. 1565– 1572, 2011.

LEACH, H. W.; McCOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J. Swelling power and solubility of granular starches. *Cereal Chemistry*, v. 36, p. 534-544, 1959.

LEE, S.J.; DILAVER, M.; PARK, P.K.; KIM, J.H. Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models. *Journal of Membrane Science*, v.432, p. 97–105, 2013.

LEIDENS, N. Concentração das proteínas do soro de leite de ovelha por ultrafiltração e determinação das propriedades funcionais dos concentrados proteicos. Dissertação de Mestrado. UFRGS. Porto Alegre, 2013.

LIMBERGER, V. M.; SILVA, L. P.; EMANUELLI, T.; COMARELA, C. G.; PATIAS, L. D. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. *Química Nova*, São Paulo, v. 31, n.1, p. 84-88, 2008.

LINDEBOOM, N.; CHANG, P.R.; TYLER, R. T. Analytical, Biochemical and Physicochemical Aspects of Starch Granule Size, with Emphasis on Small Granule Starches: A Review. *Starch/Stärke*, v. 56, p. 89–99, 2004.

LIU, Q. Starch Modifications and Applications. In: CUI, S. W (Ed.). *Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications*, CRC Press, 2005. Cap. 8, p. 357-406.

LOBO, A. R.; SILVA, G. M. L. Amido resistente e suas propriedades físico-químicas. *Revista de Nutrição*, v.16, n.2, p.1-10, 2003.

LOH, J. The effect of shears and strain on pasting behavior of food starches. *Journal of Food Engineering*, v. 16, p. 75-89, 1992.

LOWRY, O.W.; ROSEBROUGH, H.J.; FARR, A.L.; RANDALL, R.J. Protein measurements with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.*, v. 193, p. 265-275, 1951.

LUMDUBWONG, N.; SIEB, P. A. Rice Starch Isolation by Alkaline Protease Digestion of Wet-milled Rice Flour. *Journal of Cereal Science*, v. 31, p. 63–74, 2000.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz>. Acesso em: 01 de agosto de 2013.

MARAAN, S.; HOOVER, R.; DONNER, E.; LIU, Q. Composition, structure, morphology and physicochemical properties of lablab bean, navy bean, rice bean, tepary bean and velvet bean starches. *Food Chemistry*, v. 152, p. 491–499, 2014.

MATSUGUMA, S. L. Caracterização do amido de mandiquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) nativo e modificado por oxidação. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

MIDDLEWOOD, P. G. Extraction of amaranth starch from an aqueous medium using microfiltration. Dissertação de Mestrado, University of Waikato, Hamilton, New Zealand, 2011.

MIDDLEWOOD, P. G.; CARSON, J. K. Extraction of amaranth starch from an aqueous medium using microfiltration: Membrane fouling and cleaning. *Journal of Membrane Science*, v. 405–406, p. 284–290, 2012.

MILES, M.J.; MORRIS, V.J.; OXFORD, P.D.; RING, S.G. The role of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate Research*, v. 135, p. 271-281, 1985.

MINOLTA. Precise color communication: color control from feeling to instrumentation. Japão: Minolta Corporation. 49p. 1994.

MIRZAIIE, A.; MOHAMMADI, T. Effect of ultrasonic waves on flux enhancement in microfiltration of milk. *Journal of Food Engineering*, v. 108, p. 77–86, 2012.

MULDER, M. Basic principles of membrane technology. 2. ed. Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 564 p. 1996.

MUNHOZ, M. P.; WEBER, F. H.; CHANG, Y. K.. Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 24, n. 3, p. 403-406, 2004.

MUTHUKUMARAN, S.; KENTISH, S.E.; ASHOKKUMARB, M.; STEVENS, G.W. The optimisation of ultrasonic cleaning procedures for dairy fouled ultrafiltration membranes. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 12, p. 29–35, 2005.

NABESHIMA, E. H., EL-DASH, A. A. Modificação química da farinha de arroz como alternativa para o aproveitamento dos subprodutos do beneficiamento do arroz. *Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, v. 22, p. 107–120, 2004.

NAKAMURA, K.; ORIME, T.; MATSUMOTO, K. Response of zeta potential to cake formation and pore blocking during the microfiltration of latex particles. *Journal of Membrane Science*, v. 401-402, p. 274-281, 2012.

NIGAM, M.O.; BANSAL, B.; CHEN, X.D. Fouling and cleaning of whey protein concentrate fouled ultrafiltration membranes. *Desalination*, v. 218, p. 313-322, 2008.

NOBLE, R.D.; STERN, S.A. Membrane separations technology: principles and applications. Elsevier Science B.V., 731 p., 1995.

OLIVEIRA, R. C.; DOCE, R. C.; BARROS, S. T. D. Clarification of passion fruit juice by microfiltration: Analyses of operating parameters, study of membrane fouling and juice quality. *Journal of Food Engineering*, v. 111, p. 432–439, 2012.

ORGANIZAÇÃO NÃO GOVERNAMENTAL BANCO DE ALIMENTOS. Disponível em: <http://www.bancodealimentos.org.br>. Acesso em 01/04/2014.

OUSMAN, M.; BENNASAR, M. Determination of various hydraulic resistances during cross-flow filtration of a starch grain suspension through inorganic membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 105, p. 1-21, 1995.

PERONI, F.H.G. Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto, São Paulo, 2003.

PERTILE, C. Avaliação de Processos de Separação por Membranas como Alternativas no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PORCELLI, N.; JUDD, S. Chemical cleaning of potable water membranes: A review. *Separation and Purification Technology*, v. 71, p.137–143, 2010.

PORTER, M.C. Handbook of industrial membrane technology. Noyes Publications, 619 p., 1990.

PUCHIONGKAVARIN, H.; VARAVINIT, S.; BERGTHALLER, W. Comparative study of pilot scale rice starch production by an alkaline and an enzymatic process. *Starch/Stärke*, v. 57, p. 134–144, 2005.

RAZI, B.; AROUJALIAN, A.; FATHIZADEH, M. Modeling of fouling layer deposition in cross-flow microfiltration during tomato juice clarification. *Food and Bioproducts Processing*, v. 90, p. 841–848, 2012.

REZAEI, H.; ASHTIANI, F. Z.; FOULADITAJAR, A. Effects of operating parameters on fouling mechanism and membrane flux in cross-flow microfiltration of whey. *Desalination*, v. 274, p. 262–271, 2011.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M S.; FIGUEIREDO, M. C.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S.T.; LEITAO, R.C. Valorização de resíduos da agroindústria. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA. Foz do Iguaçu, PR, 2011.

SANT'ANNA, V.; GURAK, P. D.; MARCZARK, L. D. F. TESSARO, I. C. Tracking bioactive compounds with colour changes in foods - A review. *Dyes and Pigments*, v. 98, p. 601-608, 2013.

SANTOS, A. P. Caracterização do amido nativo e modificação química do amido da fruta-de-lobo (*Solanum lycocarpum*) com tripolifosfato de sódio. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2011.

SILVA, V. R.; SCHEER, A. P. Estudo do processamento por microfiltração de soluções aquosas de pectina em membranas cerâmicas. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 33 n. 2, p. 215-220, 2011.

SILVA, R. F.; ASCHERI, J. L. R.. Extrusão de quirera de arroz para uso como ingrediente alimentar. *Brazilian Journal of Food Science and Technology*, Campinas, v. 12, n. 3, p. 190-199, 2009.

SINGH, J.; SINGH, N. Studies on the morphological, thermal and rheological properties of starch separated from some Indian potato cultivars. *Food Chemistry*, v. 75, p. 67-77, 2001.

SINGH, N.; CHAWLA, D.; SINGH, J. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch. *Food Chemistry*, v. 86, n. 4, p. 601–608, 2004.

SINGH, N.; KAUR, L; SANDHU, K. S.; KAUR, J.; NISHINARI, K. Relationships between physicochemical, morphological, thermal, rheological properties of rice starches. *Food Hydrocolloids*, v. 20, p. 532–542, 2006.

SIR, M.; PODHOLA, M.; PATOCKA, T.; HONZAJKOVA, Z.; KOCUREK, P.; KUBAL, M.; KURAS, M. The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 207-208, p. 86-90, 2012.

SPIER, F. Efeito dos tratamentos alcalino, ácido e oxidativo nas propriedades do amido de milho. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, Rio Grande do Sul, 2010.

SPADA, J. C. Uso do amido de pinhão como agente encapsulante. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2011.

STORCK, C. R.; SILVA, L. P.; FAGUNDES, C. A. A. Categorizing rice cultivars based on differences in chemical composition. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 18, p. 333–341, 2005.

SUSANTO, H.; WIDIASA, N. Ultrafiltration fouling of amylose solution: Behavior, characterization and mechanism. *Journal of Food Engineering*, v. 95, p. 423–431, 2009.

TEIXEIRA, E. M. Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, 2007.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. *Starches: practical guides for the food industry*. Minnesota: Eagan Press, 1999. 94 p.

THYS, R. C. S. Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009

- U.S. EPA. Membrane Filtration Guidance Manual. EPA Office of Water. Nov/2005, 321p.
- VELA, M.C.V.; BLANCO, S.A.; GARCÍA, J.L.; RODRIGUEZ, E.B. Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG. *Separation and Purification Technology*, v. 62, p. 491-500, 2008.
- VIEIRA, C. R.; LOPES Jr. C. O.; RAMOS, C. S.; CAPOBIANGO, M.; SILVESTRE, M. P. C. Extração enzimática das proteínas da farinha de arroz. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 28, n. 3, p. 599-606, 2008
- WANG, L.; WANG, Y. J. Comparison of Protease Digestion at Neutral pH with Alkaline Steeping Method for Rice Starch Isolation. *Cereal Chemistry*, Saint Paul, v. 78, n. 6, p. 690-692, 2001.
- WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. Arroz: composição e características nutricionais. *Ciência Rural*, v. 38, p. 1184-1192, 2008.
- WEBER, F.H.; COLLARES-QUEIROZ F.P.; CHANG, Y.K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 29, n. 4, p. 748-753, 2009.
- WOJCIECH, B.; CELINSKA, E.; DEMBCZYNSKI, R.; SZYMANOWSKA, D.; NOWACKA, M.; JESIONOWSKI, T.; GRAJEK, W. Cross-flow microfiltration of fermentation broth containing native corn starch. *Journal of Membrane Science*, v. 427, p. 118-128, 2013.
- YU, L.; CHRISTIE, G. Measurement of thermal transitions using differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, v. 46, p.179-184, 2001.
- ZAVAREZE, E. R.; EL HALAL, S. L. M.; PEREIRA, J. M.; RADÜNZ, A. L.; ELIAS, M. C.; DIAS, A. R. G. Caracterização química e rendimento de extração de amido de arroz com diferentes teores de amilose. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 3, 2009.
- ZAVAREZE, E. R. Extração e tratamentos hidrotérmicos de amido de arroz. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, Rio Grande do Sul, 2009.
- ZEMAN, L.; ZYDNEY, A. Microfiltration and ultrafiltration – Principles and applications. Marcel Decker Inc., New York. 1996.
- ZHOU, Z.; ROBARTS, K. HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 37, p. 849-868, 2002.
- ZHONG, F.; LI, Y.; IBÁÑEZ, A. M.; OH, M. H.; MCKENZIE, K. S.; SHOEMAKER, C. The effect of rice variety and starch isolation method on the pasting and rheological properties of rice starch pastes. *Food Hydrocolloids*, v. 23, p. 406-414, 2009.

Apêndice A

DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DURANTE OS TESTES DE COMPACTAÇÃO DA MEMBRANA

12/jun		
ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)
1,5	135	2827,4
	199	1918,1
	220	1735,0
	223	1711,7
	235	1624,2
	243	1570,8
	267	1429,6
	269	1419,0
	272	1403,3
	268	1424,2
	300	1272,3
	295	1293,9
	372	1026,1
	397	961,5
	417	915,3
	435	877,5
	466	819,1
	529	721,5
	608	627,8
	738	517,2
	413	924,2
	462	826,2
	484	788,6
	545	700,4
	587	650,3
	624	611,7
670	569,7	
695	549,2	
779	490,0	
839	454,9	
806	473,6	

18/jun		
ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)
1,5	516	369,9
	643	296,8
	678	281,5
	718	265,8
	782	244,1
	486	235,6
	495	231,3
	502	228,1
	532	215,2
	530	216,1
	569	201,2
	609	188,0
	601	190,5
	618	185,3
	598	191,5
	644	177,8
	651	175,9
	659	173,8
	684	167,4
	689	166,2

19/jun		
ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)
1,5	651	175,9
	589	194,4
	629	182,0
	632	181,2

25/jun		
ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m².h)
1,5	718	159,5
	701	163,4
	716	159,9
	814	140,7
	814	140,7
	795	144,0
	848	135,0
	926	123,7
	936	122,3
	938	122,1
	920	124,5
	924	123,9

26/jun		
ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m².h)
1,5	1106	103,5
	1094	104,7

Apêndice B

DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DURANTE OS TESTES DE PERMEABILIDADE

ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)	Média	Desvio padrão
0,45	456	33,5	33,81	0,28
	449	34,0		
	450	33,9		
0,95	210	72,7	72,94	0,40
	208	73,4		
	210	72,7		
1,45	114	133,9	133,15	0,67
	115	132,8		
	115	132,8		
1,95	81	188,5	188,49	0,00
	81	188,5		
	81	188,5		

Apêndice C

DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DE FLUXO DE ÁGUA E DA SOLUÇÃO AQUOSA DE AMIDO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO TRANSMEMBRANA

ÁGUA DESTILADA

ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)	Média	Desvio padrão
0,5	357	42,8	42,81	0,30
	359	42,5		
	354	43,1		
1	214	71,3	71,46	0,19
	213	71,7		
	214	71,3		
1,5	130	117,4	116,85	1,03
	132	115,7		
	130	117,4		
2	92	166,0	164,77	1,03
	93	164,2		
	93	164,2		

SOLUÇÃO AQUOSA DE AMIDO

ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)	Média	Desvio padrão
0,5	965	7,9	7,90	0,01
	967	7,9		
	967	7,9		
1	697	11,0	10,96	0,06
	700	10,9		
	693	11,0		
1,5	396	19,3	19,21	0,11
	396	19,3		
	400	19,1		
2	268	28,5	28,38	0,11
	270	28,3		
	269	28,4		

Apêndice D

DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DE FLUXO DE PERMEADO DA SOLUCAO DE AMIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPERIMENTO E FATOR DE CONCENTRAÇÃO

EXPERIMENTO CONCENTRACAO 1 – CON1

ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)	Volume Permeado (L)	FCV
0,5	86	44,4	0,11	1,08
	89	42,9	0,20	1,15
	99	38,6	0,28	1,23
	224	34,1	0,36	1,31
	246	31,0	0,50	1,50
	288	26,5	0,63	1,72
	306	24,9	0,75	2,00
	314	24,3	0,86	2,33
	329	23,2	0,95	2,73
	388	19,7	1,00	3,00

EXPERIMENTO CONCENTRACAO 2 – CON2

ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)	Volume Permeado (L)	FCV
0,5	130	29,4	0,06	1,04
	137	27,9	0,11	1,08
	151	25,3	0,23	1,18
	155	24,6	0,33	1,28
	179	21,3	0,43	1,40
	183	20,9	0,51	1,52
	183	20,9	0,61	1,69
	186	20,5	0,70	1,88
	197	19,4	0,79	2,11
	195	19,6	0,87	2,36
	186	20,5	0,95	2,73
	187	20,4	1,00	3,00

Apêndice E

DADOS CALCULADOS A PARTIR DAS EQUAÇÕES DE RESISTÊNCIAS DA MEMBRANA

MEDIDAS DE AGUA DESTILADA

Pressão (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)	RM (m ⁻¹)
0,5	357	42,8	4,3E+12
	359	42,5	4,3E+12
	354	43,1	4,3E+12
1,0	214	71,3	4,3E+12
	213	71,7	4,3E+12
	214	71,3	4,3E+12
1,5	130	117,4	4,3E+12
	132	115,7	4,3E+12
	130	117,4	4,3E+12
2,0	92	166,0	4,3E+12
	93	164,2	4,3E+12
	93	164,2	4,3E+12

MEDIDAS DA SOLUCAO AQUOSA DE AMIDO

Pressão (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)	R _T (m ⁻¹)
0,5	965	7,9	2,3E+13
	967	7,9	2,3E+13
	967	7,9	2,3E+13
1,0	697	11,0	3,3E+13
	700	10,9	3,3E+13
	693	11,0	3,3E+13
1,5	396	19,3	2,8E+13
	396	19,3	2,8E+13
	400	19,1	2,8E+13
2,0	268	28,5	2,5E+13
	270	28,3	2,5E+13
	269	28,4	2,5E+13

MEDIDAS DE AGUA DESTILADA APÓS ENXAGUE

Pressão (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m².h)	R_F (m⁻¹)	R_C (m⁻¹)
0,5	536	28,5	2,1E+12	1,6E+13
	541	28,2	2,1E+12	1,6E+13
	538	28,4	2,2E+12	1,6E+13
1,0	293	52,1	1,9E+12	2,6E+13
	292	52,3	1,9E+12	2,6E+13
	293	52,1	1,9E+12	2,6E+13
1,5	197	77,5	2,4E+12	2,1E+13
	200	76,3	2,4E+12	2,1E+13
	195	78,3	2,3E+12	2,1E+13
2,0	159	96,0	3,2E+12	1,8E+13
	159	96,0	3,1E+12	1,8E+13
	157	97,2	3,0E+12	1,8E+13

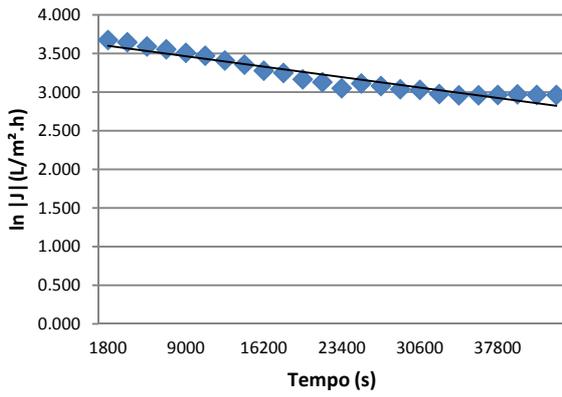
Apêndice F

DADOS CALCULADOS A PARTIR DO AJUSTE ÀS EQUAÇÕES LINEARIZADAS DO MODELO DE HERMIA E GRAFICOS DE AJUSTE DE CADA CONDIÇÃO AOS EXPERIMENTOS REALIZADOS

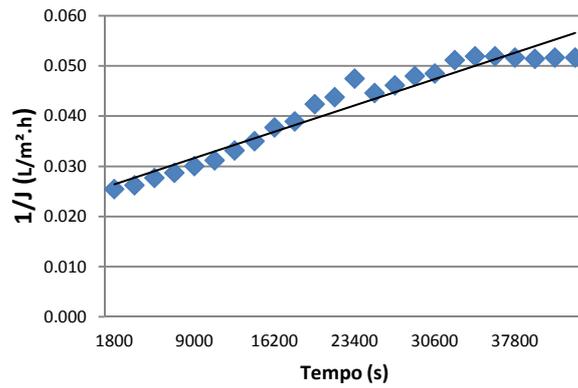
1º EXPERIMENTO – DIAFILTRACAO DF1

Modelo de Hermia				
n	2	1	1,5	0
Tempo (s)	ln J	1/J	1/J ^{0,5}	1/J ²
1800	3,673	0,025	0,159	0,0006
3600	3,642	0,026	0,162	0,0007
5400	3,589	0,028	0,166	0,0008
7200	3,551	0,029	0,169	0,0008
9000	3,507	0,030	0,173	0,0009
10800	3,468	0,031	0,177	0,0010
12600	3,407	0,033	0,182	0,0011
14400	3,353	0,035	0,187	0,0012
16200	3,277	0,038	0,194	0,0014
18000	3,247	0,039	0,197	0,0015
19800	3,163	0,042	0,206	0,0018
21600	3,129	0,044	0,209	0,0019
23400	3,049	0,047	0,218	0,0022
25200	3,111	0,045	0,211	0,0020
27000	3,077	0,046	0,215	0,0021
28800	3,038	0,048	0,219	0,0023
30600	3,027	0,048	0,220	0,0023
32400	2,974	0,051	0,226	0,0026
34200	2,959	0,052	0,228	0,0027
36000	2,959	0,052	0,228	0,0027
37800	2,964	0,052	0,227	0,0027
39600	2,969	0,051	0,227	0,0026
41400	2,964	0,052	0,227	0,0027
43200	2,964	0,052	0,227	0,0027
K	-3,6325	0,0251	0,1609	5,00E-04
R ²	0,917	0,941	0,9304	0,9535

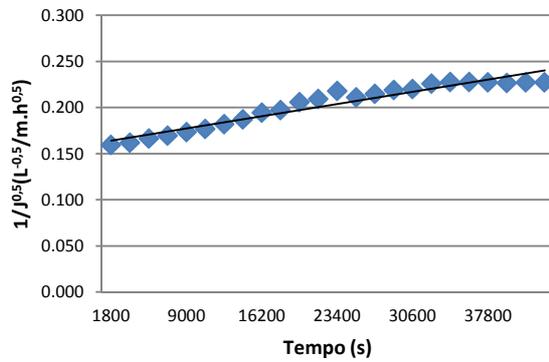
n=2 (Bloqueio completo)



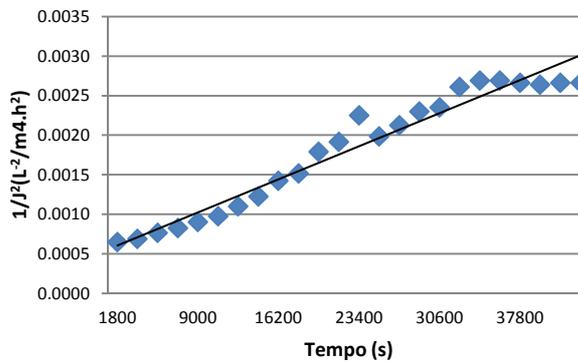
n=1 (Bloqueio intermediário)



n=1,5 (Bloqueio padrão)



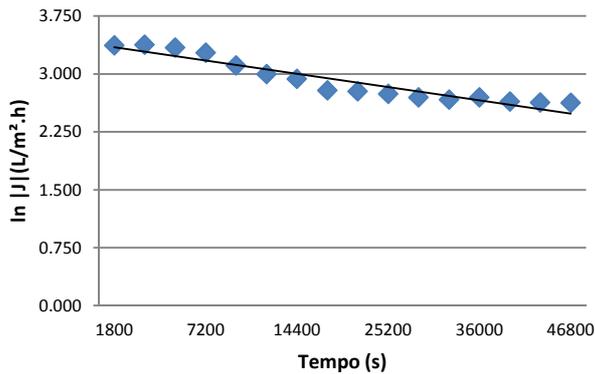
n=0 (Formação de torta)



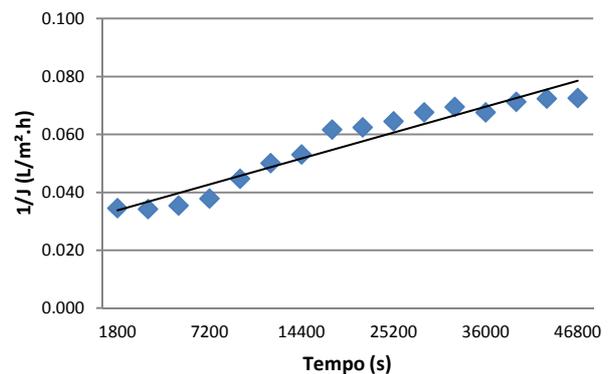
2º EXPERIMENTO – DIAFILTRACAO DF2

Modelo de Hermia				
n	2	1	1,5	0
Tempo (s)	ln J	1/J	1/J ^{0,5}	1/J ²
1800	3,368	0,034	0,186	0,0012
3600	3,376	0,034	0,185	0,0012
5400	3,342	0,035	0,188	0,0013
7200	3,274	0,038	0,195	0,0014
9000	3,108	0,045	0,211	0,0020
10800	2,995	0,050	0,224	0,0025
14400	2,936	0,053	0,230	0,0028
18000	2,788	0,062	0,248	0,0038
21600	2,775	0,062	0,250	0,0039
25200	2,742	0,064	0,254	0,0042
28800	2,694	0,068	0,260	0,0046
32400	2,667	0,069	0,263	0,0048
36000	2,694	0,068	0,260	0,0046
39600	2,641	0,071	0,267	0,0051
43200	2,627	0,072	0,269	0,0052
46800	2,623	0,073	0,269	0,0053
K	-3,404	0,0308	0,1796	6,00E-04
R ²	0,9024	0,9336	0,9024	0,9539

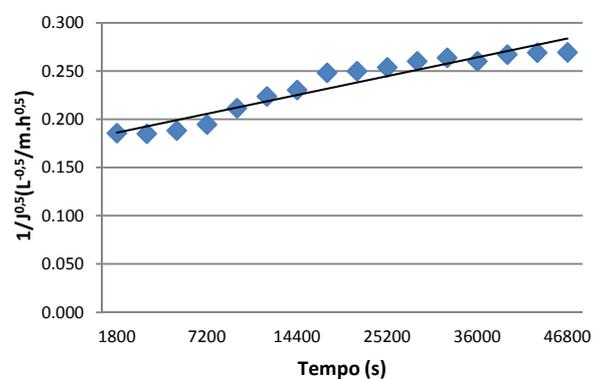
n=2 (Bloqueio completo)



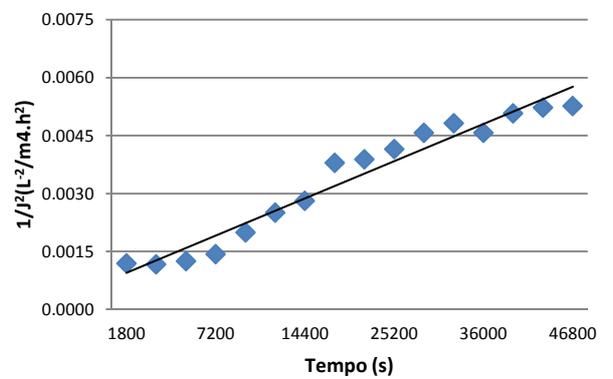
n=1 (Bloqueio intermediário)



n=1,5 (Bloqueio padrão)



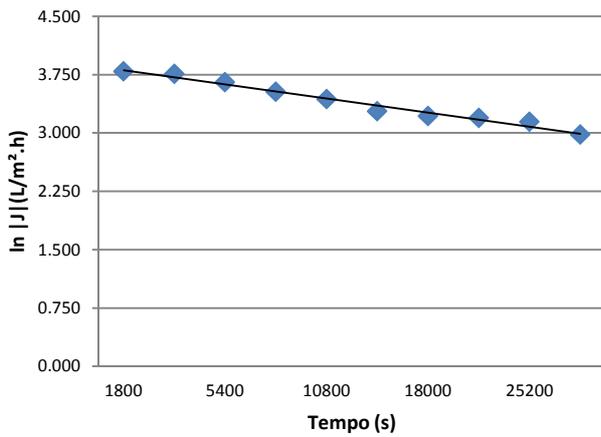
n=0 (Formação de torta)



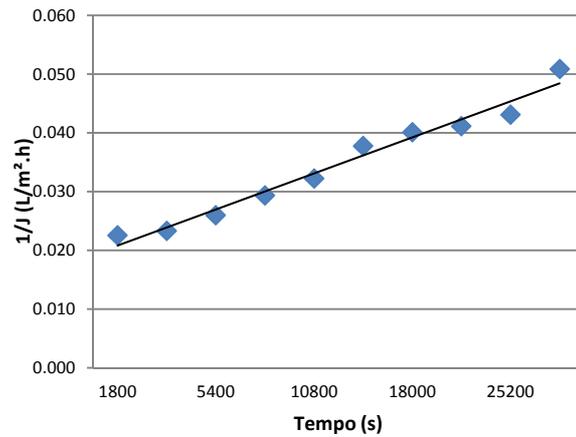
1º EXPERIMENTO – CONCENTRACAO CON1

Modelo de Hermia				
n	2	1	1,5	0
Tempo (s)	ln J	1/J	1/J ^{0,5}	1/J ²
1800	3,793	0,023	0,150	0,0005
3600	3,759	0,023	0,153	0,0005
5400	3,652	0,026	0,161	0,0007
7200	3,529	0,029	0,171	0,0009
10800	3,435	0,032	0,180	0,0010
14400	3,277	0,038	0,194	0,0014
18000	3,217	0,040	0,200	0,0016
21600	3,191	0,041	0,203	0,0017
25200	3,144	0,043	0,208	0,0019
28800	2,979	0,051	0,225	0,0026
K	-3,8983	0,0177	0,1387	9,00E-05
R ²	0,9783	0,9738	0,9793	0,9433

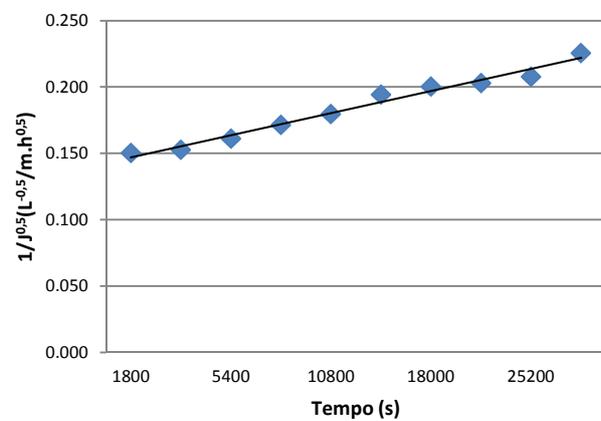
n=2 (Bloqueio completo)



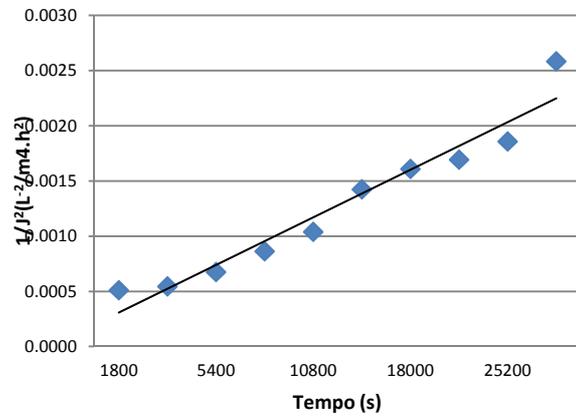
n=1 (Bloqueio intermediário)



n=1,5 (Bloqueio padrão)



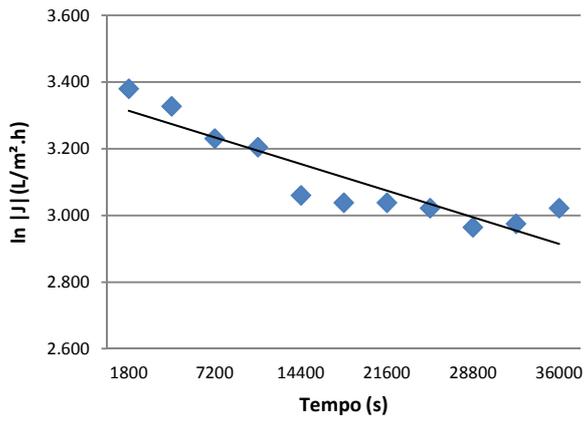
n=0 (Formação de torta)



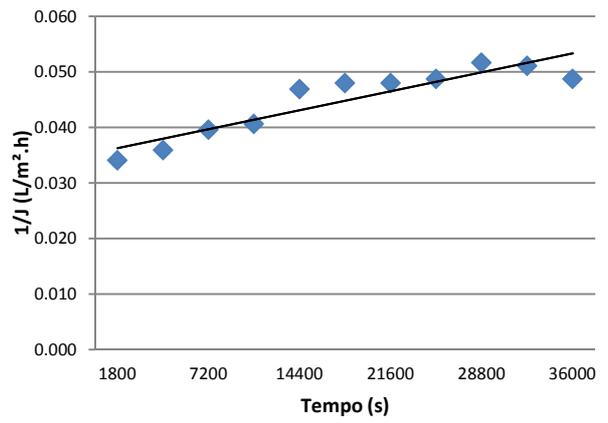
2º EXPERIMENTO – CONCENTRACAO CON2

Modelo de Hermia				
n	2	1	1,5	0
Tempo (s)	ln J	1/J	1/J ^{0,5}	1/J ²
1800	3,380	0,034	0,185	0,0012
3600	3,327	0,036	0,189	0,0013
7200	3,230	0,040	0,199	0,0016
10800	3,204	0,041	0,202	0,0016
14400	3,060	0,047	0,217	0,0022
18000	3,038	0,048	0,219	0,0023
21600	3,038	0,048	0,219	0,0023
25200	3,021	0,049	0,221	0,0024
28800	2,964	0,052	0,227	0,0027
32400	2,974	0,051	0,226	0,0026
36000	3,021	0,049	0,221	0,0024
K	-3,3536	0,0346	0,1865	1,20E-03
R ²	0,8283	0,8402	0,8347	0,8483

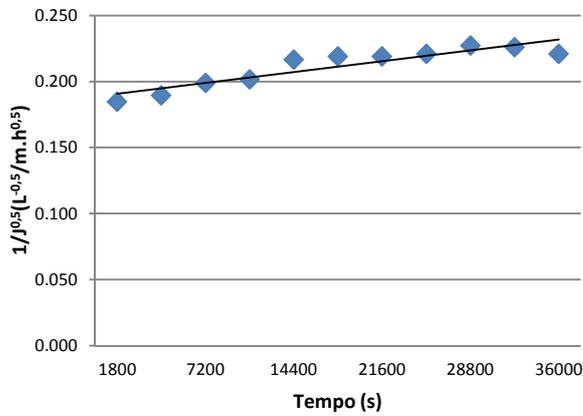
n=2 (Bloqueio completo)



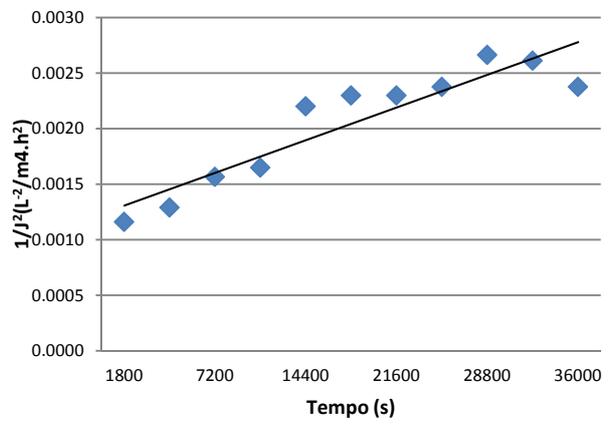
n=1 (Bloqueio intermediário)



n=1,5 (Bloqueio padrão)



n=0 (Formação de torta)



Apêndice G

DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DURANTE A REALIZAÇÃO DA LIMPEZA QUÍMICA DA MEMBRANA

MEDIDAS DE AGUA DESTILADA

ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)	Média	Desvio padrão
0,5	357	42,8	42,81	0,30
	359	42,5		
	354	43,1		
1,0	214	71,3	71,46	0,19
	213	71,7		
	214	71,3		
1,5	130	117,4	116,85	1,03
	132	115,7		
	130	117,4		
2,0	92	166,0	164,77	1,03
	93	164,2		
	93	164,2		

MEDIDAS DE AGUA DESTILADA APÓS ENXAGUE

ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)	Média	Desvio padrão
0,5	536	28,5	28,36	0,13
	541	28,2		
	538	28,4		
1,0	293	52,1	52,17	0,10
	292	52,3		
	293	52,1		
1,5	197	77,5	77,38	0,98
	200	76,3		
	195	78,3		
2,0	159	96,0	96,43	0,71
	159	96,0		
	157	97,2		

MEDIDAS DE AGUA DESTILADA APÓS LIMPEZA QUIMICA

ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)	Média	Desvio padrão
0,5	314	48,6	48,37	0,32
	315	48,5		
	318	48,0		
1,0	193	79,1	79,11	0,41
	194	78,7		
	192	79,5		
1,5	127	120,2	118,68	1,91
	128	119,3		
	131	116,5		
2,0	90	169,6	170,91	1,10
	89	171,5		
	89	171,5		

DADOS EXPERIMENTAIS COLETADOS DURANTE A REALIZAÇÃO DA LIMPEZA QUIMICA + ULTRASSOM

MEDIDAS DE AGUA DESTILADA

ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)	Média	Desvio padrão
0,5	182	41,9	41,57	0,35
	184	41,5		
	185	41,3		
1,0	94	81,2	78,74	2,18
	99	77,1		
	98	77,9		
1,5	57	133,9	130,90	2,62
	59	129,4		
	59	129,4		
2,0	40	190,8	190,93	4,77
	39	195,7		
	41	186,2		

MEDIDAS DE AGUA DESTILADA APÓS ENXAGUE

ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)	Média	Desvio padrão
0,5	261	29,2	28,88	0,34
	265	28,8		
	267	28,6		
1,0	152	50,2	50,11	0,19
	152	50,2		
	153	49,9		
1,5	101	75,6	74,13	1,44
	105	72,7		
	103	74,1		
2,0	78	97,9	98,32	1,95
	79	96,6		
	76	100,4		

MEDIDAS DE AGUA DESTILADA APÓS ULTRASSOM

ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)	Média	Desvio padrão
0,5	229	33,3	33,44	0,31
	226	33,8		
	230	33,2		
1,0	130	58,7	58,72	0,00
	130	58,7		
	130	58,7		
1,5	86	88,8	88,77	0,00
	86	88,8		
	86	88,8		
2,0	60	127,2	127,23	0,00
	60	127,2		
	60	127,2		

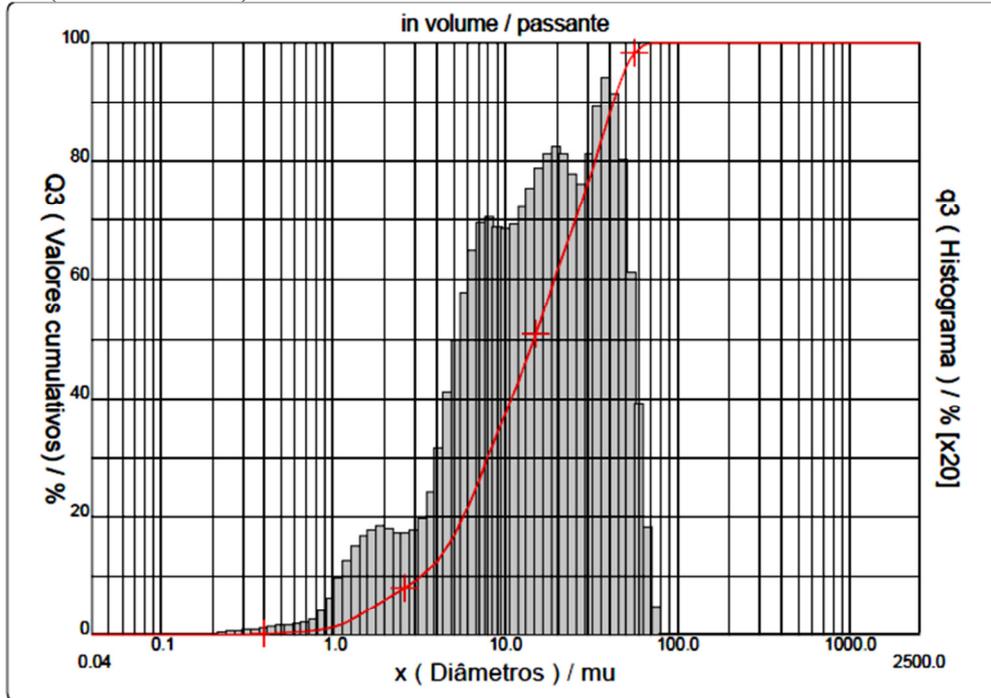
MEDIDAS DE AGUA DESTILADA APÓS LIMPEZA QUIMICA

ΔP (bar)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)	Média	Desvio padrão
0,5	172	88,8	88,82	2,58
	167	91,4		
	177	86,3		
1,0	92	166,0	163,03	2,67
	94	162,4		
	95	160,7		
1,5	51	299,4	290,06	8,49
	54	282,7		
	53	288,1		
2,0	36	424,1	428,15	7,00
	36	424,1		
	35	436,2		

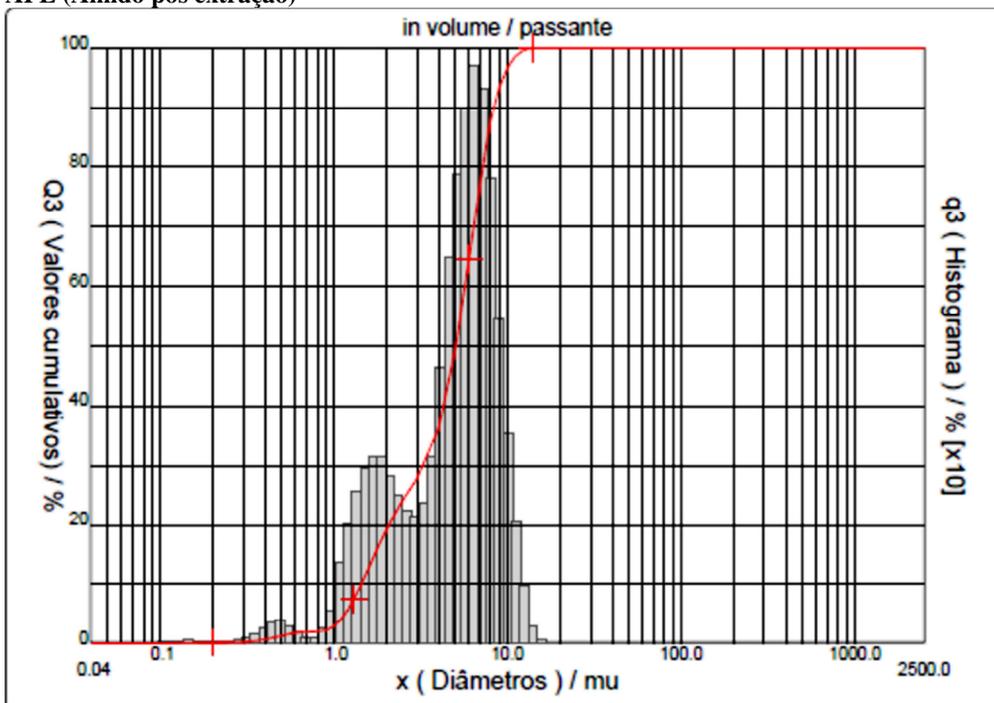
Apêndice H

HISTOGRAMAS DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

FA (Farinha de arroz)



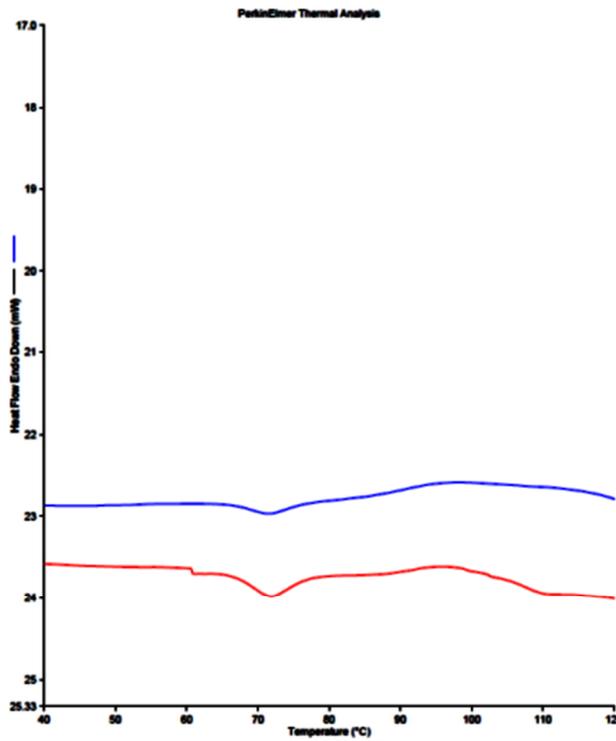
APE (Amido pós extração)



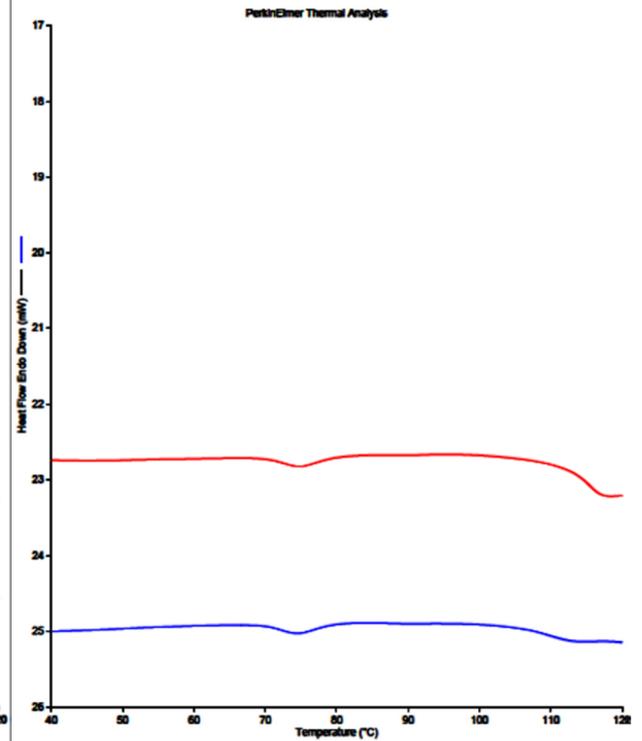
Apêndice I

CURVAS OBTIDAS NA ANÁLISE DE DSC PARA AS CONDIÇÕES ANALIZADAS (Experimento e repetição)

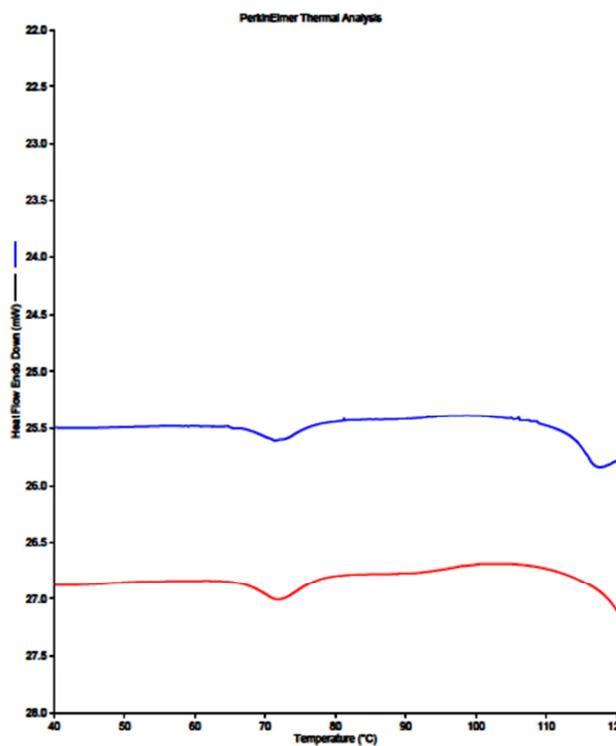
FA (Farinha de arroz)



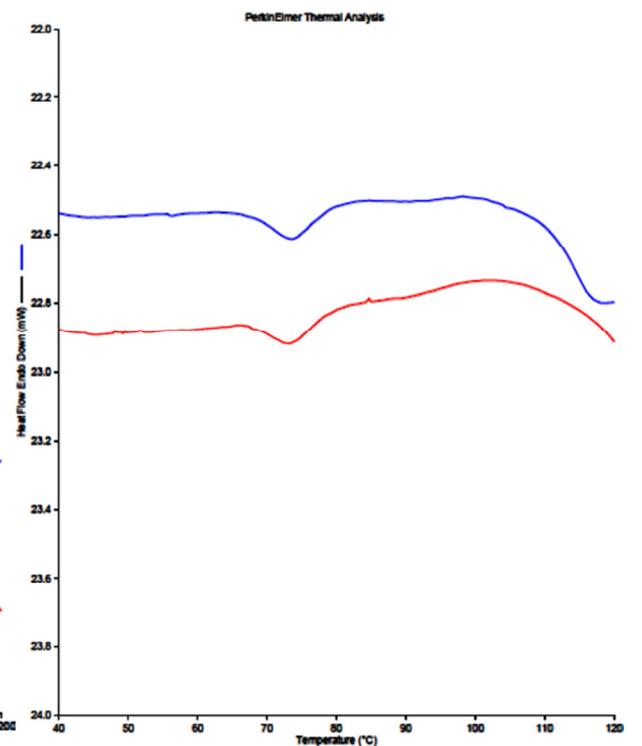
APE (Amido pós extração)



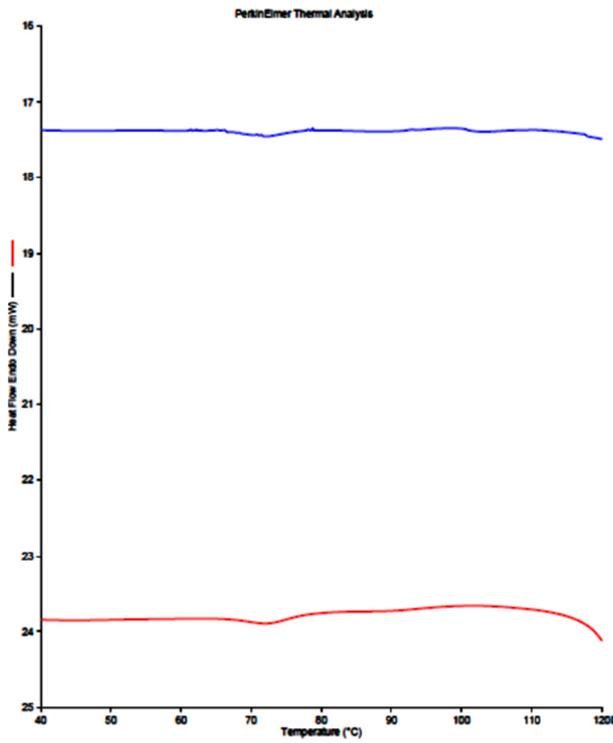
CON1 (1º Experimento de concentração)



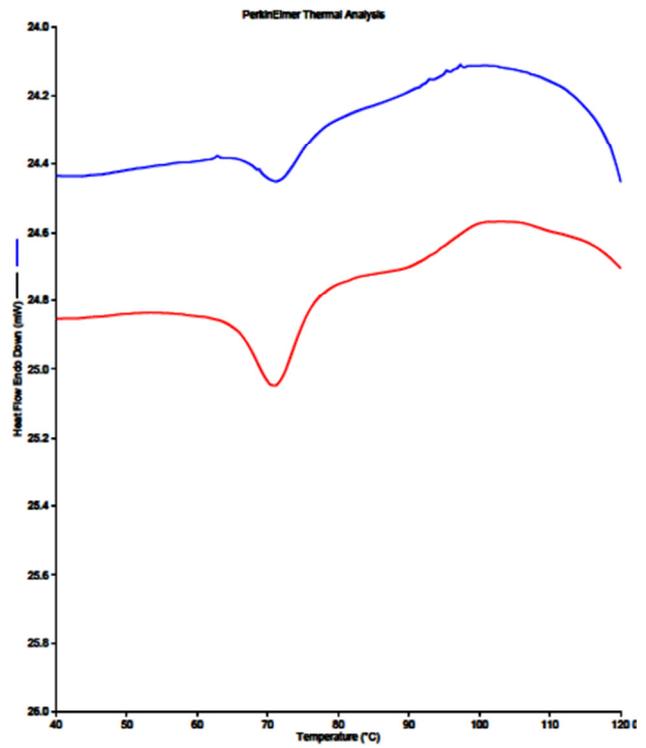
CON2 (2º Experimento de concentração)



DF1 (1° Experimento de diafiltração)



DF2 (2° Experimento de diafiltração)



Apêndice J

PODER DE INCHAMENTO DA FARINHA DE ARROZ E AMIDOS OBTIDOS APÓS EXTRACAO E APÓS PSM.

Amostras	Poder de inchamento (g/g)				
	55(°C)	65(°C)	75(°C)	85(°C)	95(°C)
FA	2,83 ± 0,08 ^a	3,45 ± 0,02 ^a	7,32 ± 0,04 ^a	8,66 ± 0,10 ^a	8,67 ± 0,03 ^a
APE	2,86 ± 0,02 ^a	3,36 ± 0,07 ^a	7,37 ± 0,15 ^a	8,67 ± 0,07 ^a	8,80 ± 0,58 ^a
CON1	2,36 ± 0,07 ^b	3,63 ± 0,01 ^b	7,35 ± 0,24 ^a	8,42 ± 0,09 ^a	9,01 ± 0,25 ^{ad}
CON2	2,54 ± 0,02 ^b	3,65 ± 0,02 ^b	7,01 ± 0,08 ^a	7,28 ± 0,14 ^b	9,61 ± 0,47 ^{bc}
DF1	1,92 ± 0,00 ^b	3,33 ± 0,08 ^c	7,19 ± 0,32 ^a	7,06 ± 0,33 ^b	8,26 ± 0,04 ^{ab}
DF2	2,37 ± 0,05 ^b	3,01 ± 0,08 ^c	6,00 ± 0,02 ^a	6,54 ± 0,18 ^b	9,19 ± 0,00 ^{cd}

ÍNDICE DE SOLUBILIDADE DA FARINHA DE ARROZ E AMIDOS OBTIDOS APÓS EXTRACAO E APÓS PSM.

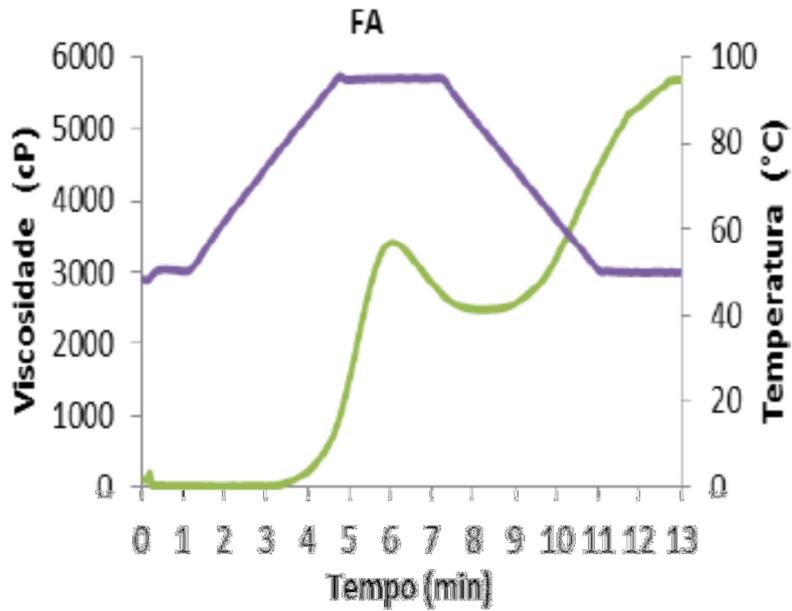
Amostras	Índice de Solubilidade (%)				
	55(°C)	65(°C)	75(°C)	85(°C)	95(°C)
FA	0,05 ± 0,00 ^a	0,08 ± 0,01 ^a	0,15 ± 0,01 ^a	0,26 ± 0,08 ^a	0,48 ± 0,01 ^a
APE	0,11 ± 0,03 ^b	0,37 ± 0,02 ^b	0,41 ± 0,04 ^b	0,56 ± 0,04 ^b	0,61 ± 0,03 ^b
CON1	0,18 ± 0,02 ^c	0,28 ± 0,04 ^{cd}	0,32 ± 0,02 ^c	0,43 ± 0,08 ^c	0,43 ± 0,04 ^a
CON2	0,15 ± 0,00 ^c	0,27 ± 0,02 ^c	0,28 ± 0,06 ^c	0,39 ± 0,01 ^c	0,60 ± 0,08 ^b
DF1	0,18 ± 0,03 ^c	0,32 ± 0,03 ^{de}	0,35 ± 0,11 ^{cd}	0,42 ± 0,02 ^c	0,60 ± 0,09 ^b
DF2	0,20 ± 0,01 ^d	0,33 ± 0,01 ^{de}	0,33 ± 0,01 ^d	0,43 ± 0,01 ^c	0,48 ± 0,03 ^a

Média de três repetições ± desvio padrão. ^{a,b,c} Letras iguais na coluna não diferem entre si pelo Teste de Tukey (p<0,05). Legenda: FA – Farinha de arroz / APE – Amido pós extração / CON1 - 1° experimento de concentração / CON2 - 2° experimento de concentração / DF1 - 1° experimento de diafiltração / DF2 - 2° experimento de diafiltração.

Apêndice K

VISCOAMLOGRAMAS OBTIDOS POR RVA PARA FARINHA DE ARROZ E AMIDO POS EXTRACAO

FA (Farinha de arroz)



APE (Amido pós extração)

