

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**FLÁVIA DAIANA MONTANUCI**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA PRODUÇÃO DE  
MALTE DE CEVADA E NA PRODUÇÃO DE BEBIDAS TIPO CHÁ**

**CURITIBA  
2014**

**FLÁVIA DAIANA MONTANUCI**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA PRODUÇÃO DE  
MALTE DE CEVADA E NA PRODUÇÃO DE BEBIDAS TIPO CHÁ**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Dra Regina Maria Matos Jorge  
Co-orientador: Dr Luiz Mario de Matos Jorge

**CURITIBA  
2014**

---

M765a

Montanuci, Flávia Daiana

Avaliação do efeito das variáveis de processo na produção de malte de cevada e na produção de bebidas tipo chá/ Flávia Daiana Montanuci. – Curitiba, 2014.

129f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, 2014.

Orientador: Regina Maria Matos Jorge – Co-orientador: Luiz Mario de Matos Jorge.

Bibliografia: p. 127-128.

1. Água - Propriedades químicas. 2. Difusão. 3. Malte. 4. Enzimas - Análise. I. Universidade Federal do Paraná. II. Jorge, Regina Maria Matos. III. Jorge, Luiz Mario de Matos. IV. Título.


CDD: 572.492

---


**FLÁVIA DAIANA MONTANUCI**


**AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA  
PRODUÇÃO DE MALTE**


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

  
Orientadora: Prof. Dr. REGINA MARIA MATOS JORGE  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. PAULO ROBERTO PARAISO  
Centro de Tecnologia, UEM

  
Prof. Dr. JOAO BORGES LAURINDO  
Centro Tecnológico, UFSC

  
Prof. Dr. ÁLVARO LUIZ MATHIAS  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. MARCELO KAMINSKI LENZI  
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 26 de novembro de 2014.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço acima de tudo a Deus, que tem me iluminado e fortalecido. Agradeço-lhe sobretudo por me ajudar a enxergar que às vezes, quando as coisas não saem como planejamos, é porque merecemos muito mais do que insistimos em querer para nós.

Agradeço aos meus amados pais, Rubens e Jeane, pelo amor, pelo apoio e por me servirem como modelos de pessoas dignas e vencedoras. Agradeço à minha família querida e ao meu namorado, pelo apoio incondicional.

Obrigada à profa. Dra Regina Maria Matos Jorge pela orientação, pela paciência e por toda a atenção com que sempre me tratou e ao prof Dr Luiz Mario de Matos Jorge pela co-orientação e pelo projeto da UEM TIDE que me proporcionou mais tempo para me dedicar a tese do doutorado. E ao Prof. Juarez de Souza Oliveira pela ajuda no desenvolvimento do tostador.

Obrigada aos meus amigos e amigas pelo companheirismo, em especial a Talita e Débora amigas do mestrado que tenho certeza que serão presentes para a vida inteira.

Agradeço a Camila Perussello por me ensinar a trabalhar com o COMSOL e pela parceria e eficiência na publicação do artigo publicado no Journal of Food Engineering, além da amizade e companheirismo.

Agradeço às amigas e colegas queridas que conheci no Programa: Loyse, Aline, Cátia, Valesca, Camila, Mariana, Barbara e Thaísa. Obrigada a todos os colegas de Mestrado e Doutorado com quem eu pude trocar informações ou tecer agradáveis conversas. Também agradeço aos meus colegas de trabalho da UEM-campus Arenito por sempre me incentivar a continuar.

Agradeço à CAPES e à UFPR pelo suporte financeiro. À Embrapa Trigo e Cooperativa Agropecuária Agrária pela doação da cevada e ao Restaurante Universitário da UFPR pelo armazenamento destas amostras. Também agradeço ao TECPAR- Instituto de Tecnologia Paraná e ao Dr. Marcelo Ribani, pelo seu auxílio na definição das condições empregadas e na realização das análises cromatográficas para as análises de açúcares.

E a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram na realização e conclusão deste trabalho.

"O sucesso é a soma de pequenos esforços - repetidos dia sim, e no outro dia também." Robert Collier

## RESUMO

O processo de maltagem consiste na hidratação, germinação e secagem do produto final. O objetivo é produzir malte com altos teores de açúcares e baixos teores de  $\beta$ -glucana. Os dois primeiros capítulos dessa tese tiveram o objetivo de mapear o processo de hidratação da cevada através de isotermas de absorção de água, modelagem, avaliação das enzimas do processo de maltagem e do produto final (malte). O terceiro capítulo avaliou o uso da cevada torrada para produção de bebidas tipo chá. **Capítulo 1** A cinética de hidratação de seis cultivares de cevada foi descrita através dos modelos de Peleg, Weibull e Cinético de 1° ordem, também observou-se a incorporação de água, densidade, volume e a perda de sólidos durante o processo. Estimou-se a energia de ativação ( $E_a$ ), entalpia ( $\Delta H^*$ ), entropia ( $\Delta S^*$ ) e energia de Gibbs ( $\Delta G^*$ ). A temperatura apresentou efeito significativo ( $p \leq 0,05$ ) na hidratação. As isotermas de hidratação revelaram duas fases, a primeira fase com alta velocidade de hidratação, e a segunda fase em que o teor de umidade aumenta lentamente até atingir a umidade de equilíbrio. As constantes de Peleg  $K_1$  e  $K_2$  diminuíram com o aumento da temperatura. Os coeficientes de difusão efetivos variaram de 5,14 a  $10,8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . O modelo de Peleg e o cinético de 1° ordem foram os que melhor descreveram as características de absorção de água nas temperaturas investigadas. Os cultivares BRS CAUE, BRS BRAU e BRS 195 apresentaram menores valores de  $E_a$  o que corresponde a maior taxa de absorção de água. Os valores de  $\Delta H^*$  e  $\Delta S^*$  apresentaram valores negativos e houve aumento do  $\Delta G^*$  com o aumento da temperatura confirmando o efeito da temperatura na hidratação. Utilizando o software COMSOL foi avaliado um modelo para descrever a transferência de calor e de massa durante o processo observou-se que para se obter grãos com 40% de umidade média, foram necessárias 12, 13, 23 e 32 horas para 25, 20, 15 e 10°C, respectivamente. **Capítulo 2** Durante o processo de maltagem os níveis de  $\beta$ -glucana diminuíram com o aumento da temperatura e tempo de hidratação, os teores de  $\alpha$  e  $\beta$ -amilase aumentaram e foram da ordem de 5,37 a 1,50 e 1,44 a 3,52 respectivamente, e a velocidade média de degradação foi de 0,012 e 0,006 Units/h respectivamente. Nas análises de índice de absorção de água, e proteínas houve diferença significativa entre as amostras. O índice de solubilidade aumentou de acordo com o tempo e a temperatura de hidratação. As amostras com hidratação a 10°C por 24 horas e 20°C por 12 horas apresentaram maiores valores de açúcares totais que as demais amostras. Na análise de componentes principais observou-se que as amostras 20°C 12h e 10°C 24 h são as mais correlacionadas com os atributos de açúcares,  $\beta$ -glucana,  $\beta$ -amilase e  $\alpha$ -amilase. Podendo-se concluir que a temperatura de 20°C por 12 horas e 10°C durante 24 horas são os melhores tratamentos para produzir o malte. **Capítulo 3** Após o processo de torra os grãos foram moídos e peneirados, o pó que reteve na peneira de 425  $\mu\text{m}$  foi o utilizado nas análises. Após o processo de torra o teor de proteína aumentou de 10,56 para 12,88 g/100g em média, o teor de açúcares diminuiu e os compostos fenólicos tiveram aumento nos seus valores de 105,33 para 253,07  $\mu\text{g}$  de ácido ferúlico/mL da amostra sem torra para a torrada a 240°C respectivamente e a atividade antioxidante diminuiu com o aumento da temperatura de torra de 11,60 para 5,30  $\mu\text{g}$  de DPPH/mL. Na produção de bebidas tipo chá quanto maior a temperatura de torra maior é a liberação de sólidos solúveis na água.

**Palavras-chave:** isoterma de hidratação, temperatura e tempo, difusão, modelagem, malte, enzimas, torra, reidratação.

## ABSTRACT

The malting process is the hydration, drying and germination of the final product. The objective is to produce malt with high sugar content and low  $\beta$ -glucan content. The first two chapters of this thesis aimed to map and model the hydration of barley by water absorption isotherms, as well as to evaluate the enzymes regarding to the malting process and to the final product (malt). The third chapter analyzed the use of roasted barley for the production of beverages like tea. **Chapter 1** The hydration kinetics of six cultivars of barley was described through the models of Peleg, Weibull and first order kinetics also observed incorporation of water, density, volume and loss of solids during the process. The activation energy ( $E_a$ ), enthalpy ( $\Delta H^*$ ), entropy ( $\Delta S^*$ ) and Gibbs energy ( $\Delta G^*$ ) were estimated. Temperature had a significant effect ( $p \leq 0.05$ ) in the hydration of all cultivars. The hydration isotherms revealed were divided into two phases: the first one is characterized by a high water absorption rate, while during the second one the moisture content increases slowly until it reaches the equilibrium moisture content. The Peleg constants  $K_1$  and  $K_2$  decreased with the temperature rise. The effective diffusion coefficients ranged from 5.14 to  $10.8 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s. The models of Peleg and first order kinetics better described the water absorption characteristics at the temperatures investigated compared to Weibull. The cultivars BRS CAUE, BRS BRAU and BRS 195 showed lower  $E_a$  which corresponds to a higher water absorption rate. The  $\Delta H^*$  and  $\Delta S^*$  presented negative values and  $\Delta G^*$  increased with the temperature rise, confirming the positive effect of temperature on hydration. Using COMSOL software was evaluated a model to describe heat and mass transfer during the process it was noted that to obtain grains having average humidity of 40%, 12 were necessary, 13, 23 or 32 hours at 25, 20, 15, 10°C, respectively. **Chapter 2** During the malting process the levels of  $\beta$ -glucan reduced with the increase of temperature and hydration time. The levels of  $\beta$  and  $\alpha$ -amylase ranged from approximately 5.37 to 1.50 and 1.44 to 3.52, respectively, and the average degradation rate was 0.012 and 0.006 units/h, respectively. Significant differences between samples were observed for the water absorption rate and the protein content. The solubility rate increased with hydration time and temperature. The samples submitted to the processes conducted under 10°C for 24 hours and 20°C for 12 hours had higher total sugars content than the other samples. The principal component analysis allowed to conclude that the samples hydrated under the conditions of 20°C for 12h and 10°C for 24 h are the most correlated with the contents of sugars,  $\beta$ -glucan,  $\beta$ - and  $\alpha$ -amylase. Therefore, these treatments are the best choices to produce malt. **Chapter 3** After roasting, the grains were ground and sieved. The dust retained in the 425 mm sieve was used in the analyzes. When barley was roasted at 240°C, the average protein content increased from 10.56 to 12.88 g/100g, the sugar content decreased and the phenolics increased from 105.33 to 253.07 mg of ferulic acid/mL. Due to the roasting temperature rise, the antioxidant activity decreased from 11.60 to 5.30  $\mu$ g DPPH/mL. During the production of beverages like tea, the higher the roasting temperature the greater the release of soluble solids in water.

**Keywords:** hydration isotherm, temperature, time, diffusion, modeling, malt, enzymes, roasting, rehydration.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Cevada ( <i>Hordeum vulgare</i> L.).....	19
Figura 2 - Variedade da cevada de (2r) duas fileiras e (6r) seis fileiras .....	20
Figura 3 - Estrutura da semente de cevada .....	21
Figura 1.1 - Domínio computacional.....	42
Figura 1.2 – Imagem dos grãos de cevada na análise de Índice de germinação, no primeiro e segundo dia de germinação .....	48
Figura 1.3 - Diagrama de identificação das regiões de coleta das amostras I, II e III.....	49
Figura 1.4 – Variação de densidade durante a hidratação.....	52
Figura 1.5 – Isotermas de hidratação dos seis cultivares (A) BRS CAUE, (B) BRS ELIS, (C) BRS BRAU, (D) BRS BOREMA, (E) BRS 195, (F) BRS GRETA nas temperaturas .....	54
Figura 1.6 – Cinética de hidratação do cultivar BRS ELIS nas temperaturas de 35 e 15°C .....	56
Figura 1.7 – Otimização da hidratação da cevada (A) BRS CAUE, (B) BRS BRAU, (C) BRS BOREMA, (D) BRS 195 e (E) BRS GRETA.....	58
Figura 1.8 – Dados experimentais e predição do modelo de Peleg na hidratação de seis diferentes cultivares de cevada na temperatura entre 10 a 35°C .....	59
Figura 1.9 - Avaliação da dependência de K1 com a temperatura.....	64
Figura 1.10 – Dados experimentais e predição do modelo de distribuição de Weibull na hidratação de seis diferentes cultivares de cevada na temperatura entre 10 a 35°C .....	67
Figura 1.11 – Dados experimentais e predição do modelo de Cinético de 1° ordem na hidratação de seis diferentes cultivares de cevada na temperatura entre 10 a 35°C .....	69
Figura 1.12 – Determinação do coeficiente de difusão dos grãos de cevada para o cultivar BRS ELIS.....	70
Figura 1.13 – Propriedades termofísicas da cevada durante a hidratação: (a) Densidade; (b) Calor específico; (c) Condutividade térmica; (d) Difusividade térmica .....	74
Figura 1.14 – Conteúdo de umidade da cevada na hidratação a 25°C após (a) 6 horas; (b) 32 horas.....	76
Figura 1.15 – Conteúdo de umidade da cevada na hidratação a 10°C após (a) 6 horas; (b) 32 horas .....	77
Figura 1.16 – Conteúdo de umidade da cevada durante a hidratação.....	78
Figura 2.1 – Tipos de malte (claros e escuros) .....	92
Figura 2.2 – Tempo de amostragem e imagens das sementes durante a maltagem da cevada cultivar Braemar.....	93
Figura 2.3 - Imagem experimental dos grãos de cevada Cultivar CAUE .....	102
Figura 2.4 - Projeções das análises físico-química (2a) e temperaturas e tempos de hidratação (tratamentos) (2b) sobre o plano fatorial (CP1X CP2) .....	108
Figura 3.1 - Imagem do tostador utilizado no processo de torra .....	117
Figura 3.2 – Porcentagem de sólidos solúveis liberado na água durante o processo de extração a 80°C.....	124
Figura 3.3 – Influência da temperatura de torra e da temperatura de reidratação na extração de sólidos solúveis.....	126

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Algumas características dos cultivares estudados.....	24
Tabela 1.1– Composição química dos grãos de cevada (Umidade, Lipídeos, Proteína e Amido).....	46
Tabela 1.2– Composição química dos grãos de cevada (Amido, Cinzas e Fibras)...	46
Tabela 1.3 – Valores de Energia de Ativação e Índice de germinação .....	48
Tabela 1.4 – Porcentagem de perda de sólidos, aumento de volume e concentração mássica de água durante a hidratação .....	50
Tabela 1.5 – Concentração de água (Ms) e perda de sólidos na saturação para diferentes temperaturas de hidratação.....	53
Tabela 1.6 – Média da taxa de velocidade de absorção de água nas diferentes fases do processo de hidratação .....	55
Tabela 1.7 – Equações da Superfície de Resposta .....	57
Tabela 1.8 - Otimização do tempo de hidratação.....	57
Tabela 1.9 – Valores das constantes da equação de Peleg dos seis cultivares de cevada.....	60
Tabela 1.10 – Porcentagem de perda de sólidos durante o processo de hidratação	62
Tabela 1.11 – Parâmetros da equação de Arrhenius para absorção de água durante a hidratação de cevada* .....	64
Tabela 1.12 – Valores das constantes do modelo de distribuição de Weibull.....	66
Tabela 1.13 - Valores das constantes do Modelo cinético de 1º ordem.....	68
Tabela 1.14 – Difusividade Efetiva da cevada nas temperaturas entre 10 e 35°C....	72
Tabela 1.15 – Coeficientes de transporte para a hidratação da cevada .....	75
Tabela 1.16 – Parâmetros Termodinâmicos da hidratação de cultivares de cevada	80
Tabela 2.1 - Quantificação da degradação da $\beta$ -glucana durante a maltagem .....	103
Tabela 2.2 - Degradação da $\beta$ -glucana durante o processo de maltagem.....	104
Tabela 2.3 - Expressão da $\alpha$ -amilase durante a maltagem .....	105
Tabela 2.4 - Formação da $\alpha$ -amilase.....	105
Tabela 2.5 – Expressão da $\beta$ -amilase durante a maltagem .....	106
Tabela 2.6 – Formação da $\beta$ -amilase.....	106
Tabela 2.7 – Valores de Índice de absorção e Índice de solubilidade.....	107
Tabela 2.8 – Proteína e Açúcares no Malte .....	107
Tabela 2.9 – Valores de Compostos Fenólicos e Atividade Antioxidante.....	108
Tabela 2.10 - Correlações das análises físico-químicas com os eixos dos componentes principais (CP)* .....	109
Tabela 3.1 – Composição físico-química da cevada .....	117
Tabela 3.2 – Valores de X1 e X2.....	121
Tabela 3.3 - Delineamento Experimental .....	121
Tabela 3.4 – Análise dos grãos de cevada torrado .....	122
Tabela 3.5 – Valores de Proteína, $\beta$ -glucana e Cor da cevada torrada e moída....	122
Tabela 3.6 – Teores de Açúcares na cevada torrada e moída.....	123
Tabela 3.7 - Resultados de Índice de Solubilidade, Índice de Absorção de Água, Compostos Fenólicos e Atividade Antioxidante.....	124
Tabela 3.8 – Composição das bebidas de cevada torrada a 80°C.....	125
Tabela 3.9 - Extração exaustiva (% de rendimento máximo), extração das bebidas a 80°C e porcentagem .....	125

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $C_p$  - calor específico (J/kg·K);
- $D$  - coeficiente difusivo de massa (m<sup>2</sup>/s);
- $d$  - diâmetro do grão (m);
- $D_e$  - difusividade efetiva (m<sup>2</sup>/s);
- $E_a$  - energia de ativação (kcal/mol);
- EG - energia de germinação (%);
- $h$  - coeficiente de transferência de calor (W/m<sup>2</sup>·K);
- $h_m$  - coeficiente de transferência de massa por convecção (m/s);
- $h_p$  - constante de Planck (6,626 X 10<sup>-34</sup> J.s);
- IAA - índice de absorção (g/g)
- IG - índice de germinação (%);
- ISA - índice de solubilidade (%).
- $K_1$  - constante de Peleg (h%<sup>-1</sup>);
- $K_2$  - constante de Peleg (%<sup>-1</sup>);
- $K_{ref}$  - constante de hidratação na  $T_e$ ;
- $k$  - constante de hidratação;
- $k$  - condutividade térmica (W/m·K);
- $k_b$  - constante de Boltzmann (1,38 X 10<sup>-23</sup> J.K<sup>-1</sup>);
- $M_0$  - umidade inicial (g/g);
- $M_e$  - umidade no equilíbrio (% base seca);
- $M_s$  - umidade de saturação (g/g);
- $MR$  - umidade adimensional;
- $M(t)$  - umidade no tempo conhecido (g/g);
- $N$  - número de observações;
- $n$  - número de constantes;
- $n_{24}, n_{48}, n_{72}$  - número de dias;
- $Nu$  - número de Nusselt;
- PRC – massa do resíduo da centrifugação(g);
- PA - massa da amostra (g);
- PRE - massa do resíduo da evaporação(g);
- $Q_{AB}$  - geração térmica (W/m<sup>3</sup>);

$r$  - coordenada radial (m);  
 $R_0$  - taxa inicial de hidratação ( $\text{kg h}^{-1}$ )  
 $R$  - constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ );  
 $R$  - geração ou consumo de massa ( $\text{kg/m}^3$ );  
 $R$  - raio do grão (m);  
 $R_{\text{exp},i}$  - valores experimentais;  
 $R_{\text{pre},i}$  - valores preditos;  
 $r^2$  - coeficiente de determinação;  
RMSE - raiz quadrada média do erro (%);  
 $Re$  - número de Reynolds;  
 $Sh$  - número de Sherwood;  
 $Sc$  - número de Schmidt;  
 $t$  - tempo (h);  
 $T$  temperatura de hidratação (K);  
 $t_{1/2}$  - tempo de meia vida;  
 $u$  - velocidade (m/s);  
 $v$  - velocidade (m/s);  
 $x_j$  e  $x_{vj}$  - fração mássica e a fração volumétrica de cada componente;  
 $\alpha$  - parâmetro de modelo (adimensional);  
 $\beta$  - parâmetro de escala (h);  
 $\phi^2$  - redução do chi-quadrado;  
 $\rho_A$  - concentração mássica de água ( $\text{g/cm}^3$ );  
 $\rho$  - densidade ( $\text{kg/m}^3$ );  
 $\rho$  - densidade ( $\text{kg/m}^3$ );  
 $\mu$  - viscosidade (Pa·s);  
 $\Delta H^*$  - entalpia (kcal/mol);  
 $\Delta S^*$  - entropia (kcal/mol);  
 $\Delta G^*$  - energia livre de Gibbs (kcal/mol);

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>16</b>
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>18</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA CEVADA.....</b>	<b>19</b>
CEVADA.....	19
CULTIVARES DE CEVADA.....	23
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	24
<b>CAPÍTULO 1 - MODELAGEM DA HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE CEVADA.....</b>	<b>27</b>
RESUMO.....	27
ABSTRACT .....	27
1.1 INTRODUÇÃO .....	28
1.2 HIDRATAÇÃO .....	29
1.3 MODELAGEM .....	31
1.3.1 Modelos empíricos .....	31
1.3.2 Modelo Cinético de 1ª ordem .....	34
1.4 SELEÇÃO DO MODELO .....	34
1.5 MODELOS FENOMENOLÓGICOS.....	35
1.5.1 Modelo de Difusão.....	35
1.5.2 Simulação numérica utilizando o COMSOL .....	36
1.6 MATERIAL E MÉTODOS .....	38
1.6.1 Composição Físico-Química, Energia e Índice de Germinação dos Grãos de Cevada.....	38
1.6.2 Hidratação .....	39
1.6.3 Determinação do teor de umidade .....	40
1.6.4 Determinação da densidade, volume e raio médio.....	40
1.6.5 Perda de sólidos durante a hidratação .....	40
1.6.6 Modelagem Matemática .....	41
1.6.7 Considerações Termodinâmicas .....	45
1.7 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
1.7.1 Composição Centesimal, Energia de Ativação e Índice de Germinação dos Grãos de Cevada .....	46
1.7.2 Ensaios Preliminares.....	48
1.7.3 Hidratação .....	49
1.7.4 Modelos Empíricos .....	58
1.7.5 Modelo de Difusão.....	70
1.7.6 COMSOL.....	73
1.8 CONCLUSÃO.....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	82

<b>CAPÍTULO 2 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DA B-GLUCANA, NO DESENVOLVIMENTO DAS E ENZIMAS A-AMILASE E B-AMILASE DURANTE O PROCESSO DE MALTAGEM E INFLUÊNCIA NAS CARACTERÍSTICAS DO MALTE .....</b>	<b>88</b>
RESUMO.....	88
ABSTRACT .....	88
2.1 INTRODUÇÃO .....	89
2.2 MALTE .....	89
2.3 MATERIAL E MÉTODOS.....	96
2.3.1 Processo de Produção do Malte.....	96
2.3.2 Determinação da energia de germinação da cevada e do malte .....	97
2.3.3 Cálculo do índice de germinação .....	97
2.3.4 Quantificação da $\beta$ -glucana durante o processo de produção do malte.....	97
2.3.5 Quantificação da expressão das enzimas $\alpha$ -amilase e $\beta$ -amilase durante o processo de maltagem .....	98
2.3.6 Cinética .....	98
2.3.7 Caracterização físico-química do malte.....	99
2.3.8 Análise Estatística .....	100
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	101
2.4.1 Processo de maltagem, degradação da $\beta$ -glucana e formação da $\alpha$ -amilase e $\beta$ -amilase.....	101
2.4.2 Malte.....	106
2.4.3 Análise de Componentes Principais.....	108
2.5 CONCLUSÃO.....	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	111
<b>CAPÍTULO 3 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TORRA DA CEVADA NAS CARACTERÍSTICAS DO PÓ E NA PREPARAÇÃO DAS BEBIDAS TIPO CHÁ ..</b>	<b>114</b>
RESUMO.....	114
ABSTRACT .....	114
3.1 INTRODUÇÃO .....	115
3.2 CEVADA TORRADA .....	115
3.3 MATERIAL E MÉTODOS.....	116
3.3.1 Processo de Torra .....	116
3.3.2 Composição Físico-Química do pó de cevada torrado.....	118
3.3.3 Extração e Composição das bebidas de cevada.....	119
3.3.4 Extração Exhaustiva.....	120
3.3.5 Análise Estatística .....	120
3.3.6 Planejamento Experimental.....	120
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	121
3.4.1 Caracterização dos grãos de cevada torrada .....	121

3.4.2	Caracterização físico-química do pó de cevada .....	122
3.4.3	Bebidas de cevada tipo chá .....	124
3.4.4	Influência da Temperatura de Torra e da Temperatura de Hidratação na Preparação das Bebidas .....	126
3.5	CONCLUSÃO.....	126
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	127
	<b>CONCLUSÃO GERAL.....</b>	<b>129</b>

## INTRODUÇÃO GERAL

A cevada é destinada principalmente para a produção de malte cervejeiro. A primeira etapa para a produção do malte é a hidratação, nessa etapa os grãos atingem umidade em base úmida de 42- 44 %. Após a maceração os grãos passam pela etapa de germinação, em ambiente com temperatura e umidade controladas, seguida da secagem e moagem dos grãos. A finalidade do processo de maltagem é produzir um produto final (malte) com maior quantidade de açúcares e menor teor de  $\beta$ -glucana, no menor tempo possível.

Modelos empíricos e fenomenológicos podem ser utilizados para descrever a cinética de hidratação, representando o modelo dinâmico do processo de imersão. Os modelos empíricos são obtidos a partir de simples correlações matemáticas dos dados experimentais, não se baseando em leis da física ou teorias de transferência de massa entre as variáveis que descrevem o comportamento. A transferência de umidade baseada em modelos difusivos tem se mostrado comum para descrever os fundamentos do processo de hidratação. Os modelos fenomenológicos, que consideram as etapas elementares de transferência de massa por difusão ou convecção. Neste trabalho foram aplicados os modelos empíricos de Peleg, Weibull, Cinético de primeira ordem, modelo fenomenológico da Difusão e modelo fenomenológico empregando-se Método dos Elementos Finitos para a solução e simulação numérica com o uso do software COMSOL.

Após a análise da cinética de hidratação e a verificação de que os cultivares tinham composição físico-química e cinética de hidratação semelhante foi escolhido o cultivar BRS CAUE devido o alta energia de germinação, para avaliar a influência da hidratação no desenvolvimento das enzimas  $\alpha$  e  $\beta$  amilase e na degradação da  $\beta$ -glucana. Durante o processo de maltagem a  $\alpha$ -amilase é ativada, principalmente durante a germinação, a  $\beta$ -amilase já está presente em quantidades maiores na cevada, quando comparada à  $\alpha$ -amilase. Essas enzimas são responsáveis pela transformação de amido em açúcares. A  $\beta$ -glucana é um dos componentes da parede celular de polissacarídeo com aproximadamente 70% de células do endosperma da cevada, ela é degradada durante o processo de maltagem pela ação da  $\beta$ -glucanase. Na indústria cervejeira, o alto conteúdo de  $\beta$ -glucana na cevada pode provocar insuficiente degradação das células da parede, dificultando a difusão



das enzimas na germinação e a mobilização das reservas do grão, consequentemente reduzindo o extrato do malte.

Neste trabalho também foi avaliada a influência do processo de torra da cevada para a produção de bebidas tipo chá. A torra é um processo simples e rápido que utiliza calor por curtos períodos de tempo. O grão torrado exibe melhora na textura, maior crocância e volume devido ao inchaço. Grãos torrados apresentam melhora na digestibilidade e redução dos fatores antinutricionais dos grãos. Na Índia a cevada torrada é largamente consumida, sendo conhecida por Sattu, no Brasil é consumida como chá ou café.

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a cinética de hidratação de grãos de cevada pertencentes a seis cultivares diferentes, produzidos na região sul do Brasil da safra de 2011, mediante a aplicação de modelos empíricos como Peleg, modelo de distribuição de Weibull e cinético de 1° ordem, modelos fenomenológicos como modelo de difusão e simulação da absorção de água pelos grãos utilizando o software COMSOL Multiphysics, comparando-se os resultados obtidos para os diferentes cultivares com os estudos apresentados em literatura. Também fez parte dos objetivos avaliar a influência de diferentes tempos e temperaturas de hidratação na atividade das enzimas  $\alpha$ -amilase e  $\beta$ -amilase e no produto final (malte). E por último, avaliar a influência da temperatura de torra da cevada nas características do pó e na hidratação do pó para produção de bebidas de cevada tipo chá. Assim este trabalho traz contribuições sobre a otimização do tempo e temperatura de hidratação dos cultivares de cevada e desenvolvimento das enzimas para produção do malte.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a cinética do processo de hidratação de grãos de cevada, com o uso de modelos empíricos e fenomenológicos.

- Avaliar a degradação da  $\beta$ -glucana e a expressão das enzimas  $\alpha$  e  $\beta$ -amilase durante o processo de maltagem.

- Avaliar a influência da temperatura de hidratação nas características físico-química do malte.

- Avaliar a influência da temperatura de torra da cevada nas características físico-químicas do pó de cevada e na liberação de sólidos solúveis para a água, na produção de bebidas tipo chá.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA CEVADA

### CEVADA

A cevada é um dos mais importantes cereais do mundo. Taxonomicamente, a cevada (*Hordeum vulgare* L.) (Figura 1) é um cereal, pertencente à família das Gramíneas e ao gênero *Hordeum*. É um antigo e importante cereal que representa 9,4% da produção mundial de cereais (FAO, 2014).



Figura 1 - Cevada (*Hordeum vulgare* L.)  
Fonte: AMBEV, 2012

A cevada é um dos grãos de cereais mais adaptáveis a diferentes condições climáticas, pois se desenvolvem em altas altitudes, latitudes e no deserto como nenhum outro cereal. É a principal fonte de alimentos em países como a Etiópia e Marrocos. A cevada pode ser classificada como duas ou seis ramificações (Figura 2) (BAIK e ULLRICH, 2008).



Figura 2 - Variedade da cevada de (2r) duas fileiras e (6r) seis fileiras  
Fonte: CERVEJA. BLOGSPOT, 2012

A cevada é principalmente utilizada na produção de produtos maltados, farinha ou flocos para a panificação, formulação de produtos dietéticos e alimentação animal. Cerca de 90% da cevada é destinada para a malteação devido a textura firme dos grãos, presença da casca que protege o grão durante o processo de germinação e tradição na fabricação da cerveja (FAO, 2014). A manutenção do poder de germinação dos grãos em pós-colheita é essencial para a viabilidade do processo de malteação (JACOBSEN *et al.*, 2002).

Apesar dos vários benefícios associados ao consumo da cevada, ela é pouco usada na alimentação humana. Na última década, observaram-se poucos esforços no desenvolvimento de processos industriais e de novos produtos de cevada. Devido à presença da casca, que é de difícil remoção, a maioria da cevada é usada como malte pela indústria cervejeira e na alimentação animal. A farinha de cevada não é muito utilizada em produtos de panificação por não possuir proteínas do glúten e se utilizada deve ser em combinação com farinha de trigo e mesmo assim os produtos possuem menor volume e forte gosto residual (BAIK e ULLRICH, 2008; SHARMA e GUJRAL, 2010).

Os grãos de cevada são compostos basicamente por três partes: casca, embrião e endosperma (Figura 3).

A casca é a parte exterior da semente, camada resistente que tem função de proteção, contém fibras, antioxidantes, minerais e vitaminas do complexo B. A cevada difere de muitos grãos, pois a fibra está distribuída na semente inteira e não apenas na camada externa. Assim, quando a casca, ou a camada externa é removida, apenas parte da fibra é perdida (OSCARSSON *et al.*,1996).

O embrião da semente contém vitaminas do complexo B, algumas proteínas, minerais e lipídeos. O endosperma é a fonte de nutrientes do embrião sendo a parcela da semente que contém maior quantidade de carboidratos, proteínas e quantidades pequenas de minerais e vitaminas (OSCARSSON *et al.*,1996).

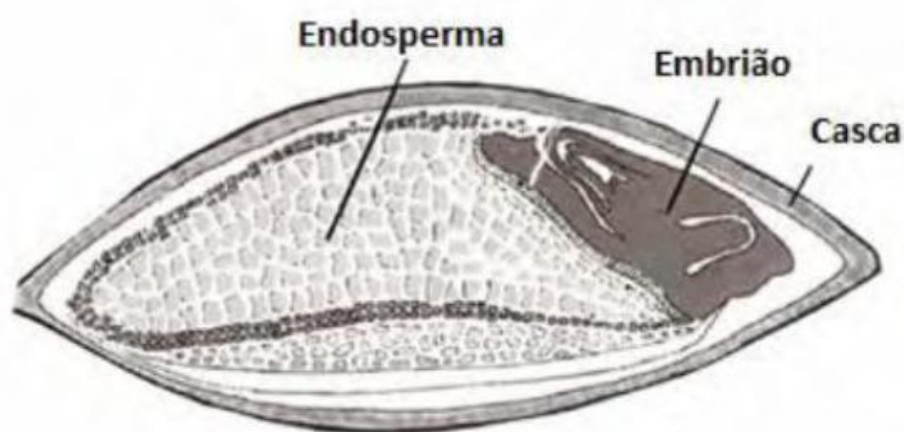


Figura 3 - Estrutura da semente de cevada  
Fonte: AMBEV, 2012

Amido, fibras e proteínas são os principais componentes dos grãos de cevada, que podem ser influenciados pela genética e por fatores ambientais. Oscarsson *et al.* (1996) e Andersson *et al.* (1999) relataram que os grãos de cevada são compostos por 53-67% de amido, 14-25% de fibras e 9-14% de proteínas, 3-4% de lipídeos, 2-3% de cinzas, 1-7% de carboidratos de baixo peso molecular, 4-11% de arabinoxilanas, 3-7% de  $\beta$ -glucana e pequenas ligações de celulose e lignina.

As proteínas são sintetizadas e acumuladas durante o desenvolvimento do grão no endosperma ou na camada aleurona. O conteúdo de proteína bruta dos grãos é comumente usado para prever a qualidade do malte, e pode ser influenciado por fatores climáticos e agrônômicos. As proteínas nos grãos de cevada podem ser separadas em albumina, globulina e prolamina (QI *et al.*, 2006).

A cevada é considerada um grão funcional devido à fonte de  $\beta$ -glucana, além de possuir vitaminas do complexo B, tocotrienóis e tocoferóis que são conhecidos por reduzir o colesterol LDL através de sua ação antioxidante. Grãos de cevada normalmente contém 2 a 10% de  $\beta$ -glucana. O amido da cevada é do tipo ceroso com predominância de amilopectina, por isso é associado ao maior conteúdo de  $\beta$ -glucana do que de outros tipos de amido (IZYDORCZYK e DEXTER, 2008, BENITO-ROMÁN *et al.* 2011).

As  $\beta$ -glucanas são fibras com frações solúvel e insolúvel, tratam-se de polissacarídeos lineares, compostos por unidades de glicose unidas por ligações do tipo  $\beta$ -1,4 e  $\beta$ -1,3 glicose. Do total de  $\beta$ -glucanas 54% são classificadas como hidrossolúveis e resistentes aos processos digestivos. Além disso, possuem tendência a formar soluções viscosas e géis, quando em contato com água (CAVALLERO *et al.*, 2002; LAZARIDOU *et al.*, 2008). A fibra insolúvel é associada ao melhoramento do fluxo intestinal e a solúvel associada à diminuição do colesterol e diabetes (ANKER-NILSSEN *et al.*, 2008). Além dos benefícios nutricionais, a  $\beta$ -glucana mostra um papel importante tecnologicamente em alimentos processados, onde pode ser usada para elaboração de produtos com alto conteúdo de fibras dietéticas sem acrescentar valor calórico, agente estabilizante na produção de queijos, sorvetes e como substituto de gordura em produtos lácteos e componente de formação de gel (LIMBERGER-BAYER *et al.*, 2014).

As  $\beta$ -glucanas se encontram principalmente nas paredes celulares do endosperma, formando a camada de amido. As ligações (1 $\rightarrow$ 3), (1 $\rightarrow$ 4)  $\beta$ -D-glucanas constituem aproximadamente 75% da parede do endosperma do grão de cevada juntos com 20% de arabinoxilanas e proteínas. A  $\beta$ -glucana da parede do endosperma pode ser ligada covalentemente com a proteína, formando grandes moléculas. Ambas  $\beta$ -glucana e arabinoxilanas determinam a viscosidade do mosto e as taxas de filtração da cerveja e formam uma barreira para as enzimas hidrolíticas que atacam o amido e a proteína no interior da parede celular (BAIK e ULLRICH, 2008). A  $\beta$ -glucana é uma molécula grande e se não for completamente degradada durante o processo de maltagem, aumenta a viscosidade do mosto devido ao alto peso molecular e assimetria dos polissacarídeos que provocam problemas na filtração da cerveja (JIN *et al.*, 2011). Portanto, o baixo conteúdo de  $\beta$ -glucana nos

grãos de cevada e no malte é importante para o processo industrial da cerveja (BAIK e ULLRICH, 2008; JIN, *et al.*, 2011; LAZARIDOU *et al.*, 2008).

A análise microscópica pode ser utilizada para identificar diferentes cultivares de cevada. Há uma íntima associação entre a estrutura e a composição química dos cereais. Por exemplo, a espessura da parede do grão pode indicar o conteúdo de  $\beta$ -glucana, enquanto que grande quantidade de grânulos de amido indica alto teor deste componente presente no grão. A microscopia fluorescente pode ser usada para estudar as características estruturais do grão. Por exemplo, uma parede celular mais grossa apresenta maior fluorescência do que o restante do grão, devido ao conteúdo de  $\beta$ -glucana. O conteúdo de amilose dos grânulos de amido é encontrado na camada aleurona, sugerindo a presença de diferentes tipos de amido em diferentes partes do endosperma (ANDERSSON *et al.*, 1999).

## CULTIVARES DE CEVADA

A qualidade dos grãos pode ser afetada por muitos fatores. Alguns critérios que são requeridos para indústrias de malte e ração são o cultivar, a umidade, o tamanho do grão, conteúdo de proteína, capacidade de modificação e contaminação microbiológica.

A capacidade de germinação uniforme é muito importante no processo de maltagem. Portanto todos os grãos usados devem ser de um único cultivar. O baixo conteúdo de umidade em média de 12%, é ideal para armazenagem do grão. Os grãos devem ter tamanho médio, de forma que 85% dos grãos fiquem retidos na peneira de 2,5 mm e não conter sujidades e matérias estranhas. Preferem-se grãos com baixo conteúdo de proteína, de 9 a 12% para cervejarias e processos de destilação. Os lotes de grãos devem finalmente ter potencial de modificação imediata e enzimas para modificar o endosperma. Isso significa que o grão deve ter 95 % ou mais de capacidade de germinação. Os grãos também devem ser livres de microrganismos contaminantes (FAO, 2014). Se possível os grãos devem ser armazenados em temperaturas menores de 12°C, para conservar a capacidade de dormência e a capacidade de indução (FAO, 2014).

Neste trabalho foram utilizados seis cultivares predominantes na região sul: BRS CAUE, BRS BRAU, BRS ELIS, BRS BOREMA, BRS 195 e BRS GRETA, que

foram doados pela Cooperativa Agrária e EMBRAPA Trigo. Suas características estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Algumas características dos cultivares estudados

Cultivar*	Características
BRS CAUE	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desenvolvido pelo programa de melhoramento genético do Embrapa Trigo, em parceria com a AmBev e a Cooperativa Agrária Agroindustrial;</li> <li>• Cruzamento dos cultivares BRS 195 com BRS BOREMA;</li> <li>• Porte anão;</li> <li>• Possuem classificação média superior a 80% de grãos Classe 1 ou de primeira.</li> </ul>
BRS BRAU	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desenvolvido pelo programa de melhoramento genético do Embrapa Trigo, em parceria com a AmBev e a Cooperativa Agrária Agroindustrial;</li> <li>• Porte anão;</li> <li>• Bom nível de resistência ao acabamento.</li> </ul>
BRS ELIS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desenvolvido pelo programa de melhoramento genético do Embrapa Trigo, em parceria com a AmBev e a Cooperativa Agrária Agroindustrial;</li> <li>• O cultivar BRS ELIS é um cruzamento dos cultivares BRS 195 com Scarlett</li> </ul>
BRS BOREMA	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Foi o primeiro cultivar Brasileiro de cevada de porte anão, é um cruzamento da espécie defra com BR 2;</li> <li>• Produzem grãos de tamanho médio que atende a maioria das especificações da indústria cervejeira.</li> </ul>
BRS 195	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É um cruzamento ALEXIS com PFC 85107 e MN 607;</li> <li>• Possuem classificação de aproveitamento de 85%, Classe 1.</li> </ul>
BRS GRETA	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Foi o segundo cultivar de cevada de porte anão cultivada no Brasil;</li> <li>• Cruzamento do cultivar F4 população da cruz Krona / PFC 9219 // PFC 9204.</li> </ul>

\*Todos os cultivares são indicados para a produção de malte. Cultivados na região sul do Brasil (Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul), pertencentes a safra de 2011.  
Fonte; Embrapa, 2014.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

AMBEV. Disponível em < <http://www.ambev.com.br/pt-br/comunidades/valores-sociais/dia-de-campo-cevada> >, Acessado em 29/05/2012.



ANDERSSON, A. A. M.; ANDERSSON, R.; AUTIO, K.; AMAN, P. Chemical composition and microstructure of two naked waxy barleys. **Journal of Cereal Science**, v. 30, p.183–191, 1999.

ANKER-NILSSEN, K., SAHLSTROM, S., KNUTSEN, S.H., HOLTEKJOLEN, A.K., UHLEN, A.K. Influence of growth temperature on content, viscosity and relative molecular weight of water-soluble  $\beta$ -glucans in barley (*Hordeum vulgare* L.). **Journal of Cereal Science**, v. 48, p. 670-677, 2008.

BAIK, B.K. & ULLRICH, S.E. Barley for food: characteristics, improvement and renewed interest. **Journal of Cereal Science**, n. 2, v.48.p. 233-242. 2008.

BENITO-ROMÁN. O.. ALONSO. E.. LUCAS. S. Optimization of the  $\beta$ -glucan extraction conditions from different waxy barley cultivars. **Journal of Cereal Science**, v. 53, p. 271-276. 2011.

CAVALLERO. A.. EMPILLI. S.. BRIGHENTI. F. E STANCA. A. M. High (1→3.1→4)- $\beta$ -Glucan Barley Fractions in Bread Making and their Effects on Human Glycemic Response. **Journal of Cereal Science**, v. 36, p. 59–66, 2002.

CERVEJA, BLOGSPOT, 2009, Disponível em <<http://hummcerveja.blogspot.com.br/2009/04/cevada.html>>, Acessado em 29/05/2012.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em <<http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/cevada/cultivares/folder.pdf>>. Acessado em 08/02/2014.

FAO - Food Agricultural Organization of the United Nations. **BARLEY: Post-Harvest Operations**. 2014.

IZYDORCZYK. M.S. & DEXTER. J.E. Barley  $\beta$ -glucans and arabinoxylans: Molecular structure. physicochemical properties. and uses in food products—a Review. **Food Research International**, v. 41, p. 850–868, 2008.

JACOBSEN, J. V.; PEARCE, D.W.; POOLE, A.T.; PHARIS, R.P.; MANDER, L. N. Abscisic acid, phaseic acid and gibberellin contents associated with dormancy and germination in barley. **Physiologia Plantarum**, v. 115, p. 428-441, 2002.

JIN. X.; CAI. S.; HAN. Y.; WANG. J.; WEI. K.; ZHANG. G. Genetic variants of HvGlb1 in Tibetan annual wild barley and cultivated barley and their correlation with malt quality. **Journal of Cereal Science**, v. 53, p. 59-64, 2011.

LAZARIDOU. A.; CHORNICK. T.; BILIADERIS. C. G.; IZYDORCZYK. M. S. Composition and molecular structure of polysaccharides released from barley endosperm cell walls by sequential extraction with water. malt enzymes. and alkali. **Journal of Cereal Science**, v. 48, p. 304-318, 2008.

LIMBERGER-BAYER, V. M.; FRANCISCO, A.; CHAN, A.; ORO, T.; OGLIARI, P. J.; BARRETO, P. L. M. Barley  $\beta$ -glucans extraction and partial characterization. **Food Chemistry**, v, 154, p. 84–89, 2014.

OSCARSSON. M.; ANDERSSON. R.; SALOMONSSON. A.C; AMAN. P. Chemical composition of barley samples focusing on dietary fibre components. **Journal of Cereal Science**, v. 24, p. 161-170, 1996.

QI. J. C.; ZHANG. G.P.; ZHOU. M. X. Protein and hordein content in barley seeds as affected by nitrogen level and their relationship to beta-amylase activity. **Journal of Cereal Science**, v. 43, p. 102-107, 2006.

SHARMA. P; GUJRAL. H. S. Milling behavior of hulled barley and its thermal and pasting properties. **Journal of Food Engineering**, v. 97, p. 329-334, 2010.

## CAPÍTULO 1 - MODELAGEM DA HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE CEVADA

### RESUMO

A cinética de hidratação de seis cultivares de cevada foi estudada por imersão dos grãos em água em cinco temperaturas na faixa de 10 a 35°C durante 32 horas. Utilizaram-se o modelo de Peleg, Weibull e Cinético de 1° ordem para descrever esse processo, além de observar a incorporação de água, densidade, volume e a perda de sólidos durante o processo. A partir dos parâmetros ajustados e da equação de Arrhenius estimou-se as seguintes propriedades termodinâmicas associadas ao processo de sorção: energia de ativação ( $E_a$ ), entalpia ( $\Delta H^*$ ), entropia ( $\Delta S^*$ ) e energia de Gibbs ( $\Delta G^*$ ). A temperatura apresentou efeito significativo ( $p \leq 0,05$ ) na hidratação dos seis cultivares. As constantes de Peleg  $K_1$  e  $K_2$  diminuíram com o aumento da temperatura. O cultivar BRS ELIS apresentou o menor valor de taxa inicial de absorção ( $R_0$ ) de 0,132 kg de água  $h^{-1}$  na temperatura de 10°C e o BRS BOREMA o maior valor de  $R_0$  de 0,367 kg de água  $h^{-1}$  na temperatura de 35°C. A umidade de equilíbrio ( $M_e$ ) aumentou com o aumento da temperatura. As isotermas de hidratação são divididas em duas fases, a primeira fase compreendendo as doze primeiras horas, com alta velocidade de hidratação, e a segunda fase em que o teor de umidade aumenta lentamente até atingir a umidade de equilíbrio. Na primeira hora, a perda de sólidos na temperatura de 35°C foi 3,95% maior do que na de 10°C, atingindo 7,42% de diferença no final da hidratação. Os coeficientes de difusão efetivos variaram de 5,14 a 10,8  $\times 10^{-12}$   $m^2/s$ . O modelo de Peleg e o cinético de 1° ordem foram os que melhor descreveram as características de absorção de água nas temperaturas investigadas. Um modelo teórico que representa os fenômenos de transferência de calor e de massa que ocorrem durante o processo foi desenvolvido e resolvido por meio do Método dos Elementos Finitos, considerando uma geometria tridimensional e propriedades termofísicas dependentes da umidade. Tendo em vista que o modelo representou adequadamente os dados experimentais, o mesmo pode ser utilizado para simular e projetar processos de hidratação em novas condições experimentais, permitindo redução de tempo e custos. Os cultivares BRS CAUE, BRS BRAU e BRS GRETA apresentaram menor valor de  $E_a$ . Os valores de  $\Delta H^*$  e  $\Delta S^*$  apresentaram valores negativos e houve aumento do  $\Delta G^*$  com o aumento da temperatura, confirmando o efeito da temperatura na hidratação.

**Palavras chave:** grão de cevada, isoterma de hidratação, energia de ativação, temperatura e tempo, difusão, modelagem, perda de sólidos.

### ABSTRACT

The hydration kinetics of six cultivars of barley has been studied by immersing the grains in water at five temperatures from 10 to 35°C for 32 hours. The models of Peleg, Weibull and first order kinetics were used to describe this process and provide information about the incorporation of water, variations of density and volume and solids loss. From the fitted parameters and the Arrhenius equation, the activation

energy ( $E_a$ ), enthalpy ( $\Delta H^*$ ), entropy ( $\Delta S^*$ ) and Gibbs energy ( $\Delta G^*$ ) were estimated. Temperature affected significantly ( $p \leq 0.05$ ) the hydration of all cultivars. The Peleg constants  $K_1$  and  $K_2$  decreased with the temperature rise. The BRS ELIS cultivar showed the lowest initial absorption rate ( $R_0$ ),  $0.132 \text{ kg h}^{-1}$  in water at  $10^\circ\text{C}$ , while the BRS BOREMA presented the largest value of  $R_0$ ,  $0.367 \text{ kg water h}^{-1}$  at  $35^\circ\text{C}$ . The equilibrium moisture content ( $M_e$ ) increased with the temperature rise. The hydration isotherms were divided into two phases, the first one comprising the first twelve hours, with a high speed hydration, and the second one in which moisture content increases slowly until it reaches the  $M_e$ . Within the first hour, the solids loss at a temperature of  $35^\circ\text{C}$  was 3.95% higher than at  $10^\circ\text{C}$ , representing a difference of 7.42% at the end of hydration. The effective diffusion coefficients ranged from  $5.14$  to  $10.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . The models of Peleg and first order kinetics described more satisfactorily the absorption characteristics of water at the temperatures investigated. A theoretical model that represents the phenomena of heat and mass transfer that occur during the process was developed and solved using the finite element method, considering a three-dimensional geometry and thermophysical properties dependent on moisture content. Given that the model adequately represented the experimental data, it can be used to simulate and design hydration processes allowing reduction of time and costs. The cultivars BRS CAUE, BRS BRAU and BRS GRETA showed lower  $E_a$  than the other samples. The  $\Delta H^*$  and  $\Delta S^*$  values were negative and  $\Delta G^*$  increased with the temperature rise, confirming the effect of temperature on hydration. A theoretical model that represents the phenomena of heat and mass transfer that occur during the process was developed and then solved by a Finite Element Method software (COMSOL), considering a three-dimensional geometry and moisture dependent thermophysical properties.

**Keywords:** barley grain, isotherm hydration, activation energy, temperature and time, diffusion modeling, loss of solids.

## 1.1 INTRODUÇÃO

Para a produção de malte é necessário a etapa de maceração ou hidratação dos grãos, etapa com duração de 12 a 36 horas, em que os grãos ativam sua atividade metabólica e aumentam a umidade para 42 a 44% (base úmida). A incorporação de água é influenciada pela constituição da cevada, estrutura do grão, temperatura da água de maceração, tempo e método de maceração. Nessa etapa também ocorre a degradação da  $\beta$ -glucana presente no grão.

Para avaliar a cinética de hidratação de grãos é utilizada a modelagem matemática, que é uma ferramenta muito importante no estudo da absorção de água em grãos. Os modelos desenvolvidos para representar o comportamento dinâmico do processo de umidificação podem ser basicamente de dois tipos: empíricos e fenomenológicos. Os modelos empíricos são modelos obtidos a partir de simples

correlações matemáticas dos dados experimentais, não se baseando em leis da física ou teorias de transferência de massa. E os modelos fenomenológicos representam os fenômenos difusivos.

Neste capítulo foi avaliada a composição físico-química de seis cultivares de cevada e a cinética de hidratação de cada um deles. Como os cultivares apresentaram características físico-químicas semelhantes foi utilizado o cultivar BRS ELIS para avaliar a perda de sólidos, densidade, aumento de volume e concentração mássica de água. O objetivo específico deste capítulo foi estudar a cinética de hidratação de grãos de cevada pertencentes a seis cultivares, produzidos na região sul do Brasil, da safra de 2011, mediante a aplicação do modelo empírico de Peleg, modelo de distribuição de Weibull e cinético de 1º ordem, além de modelo fenomenológico, o modelo de difusão. Ajustar os parâmetros dos modelos selecionados aos dados experimentais e avaliar o seu desempenho, selecionar o melhor modelo e determinar seus limites de aplicabilidade técnica. Simular a absorção de água dos grãos durante a hidratação e o tempo requerido para atingir a temperatura no interior do grão com a simulação numérica no software COMSOL. Comparando-se os resultados obtidos para os diferentes cultivares com os estudos apresentados em literatura.

Alguns resultados que serão apresentados neste capítulo foram publicados nos artigos Montanuci *et al.* (2013), Montanuci *et al.* (2014a) e Montanuci *et al.* (2014b).

## 1.2 HIDRATAÇÃO

A maioria dos processos industriais que empregam cereais e leguminosas necessita de uma etapa inicial de hidratação para facilitar as operações como cozimento, produção de conservas e germinação, além de melhorar a aparência, desnaturar as proteínas e em algumas temperaturas ocorre a pré-gelatinização do amido. Existem vários estudos envolvendo a transferência de massa de água em alimentos, seja na forma líquida ou gasosa, tanto para dentro (hidratação) quanto para fora (desidratação/secagem), devido à importância deste fenômeno de sorção na manipulação, processamento e empacotamento de alimentos. A absorção de água nos grãos durante a hidratação é influenciada pela temperatura da água e outros fatores. Do ponto de vista de processamento e engenharia é importante

conhecer a cinética de absorção de água, como irá influenciar as variáveis do processo e como se podem prever as condições de hidratação ou maceração dos grãos. Esses dados quantitativos sobre a hidratação são importante na otimização dos processos industriais (MASKAN, 2002).

Para que uma semente hidrate e favoreça a germinação, como é no caso da cevada, é necessário haja água suficiente para a ativação das reações químicas relacionadas ao metabolismo e, com isto, a retomada do processo do desenvolvimento do embrião (BECKERT *et al.*, 2000; OMOTO, 2006, OMOTO *et al.*, 2009, COUTINHO *et al.*, 2007).

Segundo Geankoplis (1983) a velocidade de hidratação aumenta com o aumento da temperatura. O processo geral de hidratação se inicia com a transferência de água para a superfície do sólido, em seguida a água penetra e se difunde no sólido, ocorrendo a liberação de sólidos solúveis são transferidos para a solução.

Várias pesquisas já demonstraram que o aumento da temperatura do meio de imersão é uma excelente forma de acelerar a absorção de água de diversas sementes, encurtando o tempo de imersão (QUAST e DA SILVA, 1977; KON, 1979; SOPADE e OBEKPA, 1990; ABU-GHANNAM e MCKENNA, 1997; TANG *et al.* 1994; HUNG *et al.*, 1993, HSU *et al.*, 1983 e SEYHAN-GÜRTAS *et al.*, 2001; MASKAN, 2002). O teor de umidade dos grãos durante a hidratação pode ser relacionado diretamente a duas variáveis: o tempo e a temperatura. Conforme o tempo de hidratação aumenta, a quantidade de água absorvida aumenta (WANG *et al.*, 1979; SOPADE e OBEKPA, 1990; CHOPRA e PRASAD, 1994).

Tanto a absorção de água, como também a sua distribuição nos grãos é regulada pelo potencial celular e ocorrem tanto por difusão como por capilaridade, no sentido do maior para o menor potencial hídrico. Desta forma, a hidratação tem sido compreendida como um processo físico diretamente relacionado com as características de permeabilidade do envoltório (casca) e as propriedades dos constituintes dos grãos (OMOTO, 2006).

Segundo Beckert *et al.* (2000) e Omoto (2006) os componentes químicos constituintes dos grãos que mais favorecem a hidratação são as proteínas e os que mais dificultam no processo são a celulose e as substâncias pécticas, sendo que o amido apresenta reduzida interferência na hidratação.

### 1.3 MODELAGEM

Modelos que representam a hidratação de grãos têm sido desenvolvidos para prever o tempo necessário para obter a umidade desejada a uma determinada temperatura, o que representa o comportamento dinâmico do processo de imersão. Os modelos desenvolvidos para representar o comportamento dinâmico do processo de umidificação podem ser basicamente de dois tipos: empíricos e fenomenológicos (MASKAN, 2002).

Os modelos empíricos geralmente são obtidos a partir de simples correlações matemáticas ajustadas aos dados experimentais. Singh e Kulshrestha, Peleg, Sopade e Obekpa, Pan e Tangratanavalee são exemplos de pesquisadores que utilizaram modelos empíricos.

Por sua vez, os modelos fenomenológicos consideram as etapas elementares de transferência de massa por difusão e/ou convecção; podem ser de parâmetros concentrados ou distribuídos e, geralmente, representam as principais tendências do processo, mesmo fora das condições experimentais em que foram validados. Os modelos de parâmetros concentrados não contemplam variações espaciais da concentração e propriedades físicas no sistema, enquanto que os de parâmetros distribuídos normalmente as representam, podendo, ambos, serem utilizados para simular o comportamento do grão durante a hidratação. Entretanto, via de regra, é difícil medir os perfis de umidade no interior dos grãos, o que dificulta a validação dos modelos de parâmetros distribuídos e assim limita a sua utilização.

#### 1.3.1 Modelos empíricos

Os modelos empíricos são modelos obtidos a partir de simples correlações matemáticas ajustadas aos dados experimentais, não se baseando em leis da física ou teorias de transferência de massa. Neste trabalho foi verificado se estes modelos também podem ser utilizados para grãos de cevada.

### 1.3.1.1 Modelo de Peleg

Peleg (1988) propôs um modelo empírico (Equação 1.1) e o ajustou a dados de literatura de absorção de água em leite em pó e arroz, obtendo coeficientes de correlação da ordem de 0,95 a 0,99. Devido à sua simplicidade, o modelo de Peleg (1988) tem sido o modelo empírico mais utilizado nos últimos anos para modelar o comportamento de diferentes grãos e alimentos durante a hidratação. Embora não seja derivada de nenhuma lei da física ou teoria da difusão, sua aplicação tem sido utilizada em vários processos de hidratação de cereais e leguminosas (MASKAN, 2002).

Segundo Ferraz (2008), o modelo de Peleg avalia os dados através da relação entre o inverso da razão da umidade em relação ao tempo.

$$M(t) = M_0 \pm \frac{t}{(K_1 + K_2 t)} \quad (1.1)$$

onde  $M(t)$  é o teor de umidade no tempo conhecido (g/g base seca),  $M_0$  é o teor de umidade inicial (g/g base seca),  $t$  é o tempo de hidratação (h),  $K_1$  constante de Peleg ( $h\%^{-1}$ ),  $K_2$  capacidade de sorção do material ( $\%^{-1}$ ).  $K_1$  é relacionado à taxa de absorção de água e  $K_2$  à umidade de equilíbrio. O termo ‘ $\pm$ ’ da Equação 1.2, torna-se ‘+’ se o processo é de absorção ou adsorção e ‘-’ se o processo é secagem ou desorção. A taxa de sorção ( $R$ ) pode ser obtida pela primeira derivada da Equação de Peleg.

$$R = \frac{dM}{dt} = \pm \frac{K_1}{(K_1 + K_2 t)^2} \quad (1.2)$$

Considerando  $t \rightarrow 0$  a taxa de absorção de água pode ser calculada pela Equação 1.3, representando a taxa inicial de hidratação representada por  $R_0$ .

$$R_0 = \frac{dM}{dt} = \pm \frac{1}{K_1} \quad (1.3)$$

A partir da Equação 1.1, quando  $t \rightarrow \infty$  os valores de saturação ou o teor de umidade no equilíbrio ( $M_e$ ) (g/g base seca) podem ser calculados pela Equação 1.4.



$$M_{t\infty} = M_e = M_0 \pm \frac{1}{K_2} \quad (1.4)$$

onde  $M_e$  conteúdo de umidade de equilíbrio (g/g base seca).

A Equação 1.1 pode ser escrita na forma da Equação 1.5, sendo esta empregada para a obtenção dos parâmetros do modelo.

$$\frac{t}{(M_t - M_0)} = K_1 + K_2 t \quad (1.5)$$

Sopade *et al.* (1992) relatam que  $K_1$  pode ser associado ao coeficiente de difusão e a equação de Arrhenius pode ser usada para descrever a influência da temperatura na constante  $K_1$  (Equação 1.6). Linearizando a Equação 1.6 obtemos a Equação 1.7, a partir da qual podemos calcular os valores de Energia de Ativação.

$$\frac{1}{K_1} = K_{ref} \exp \left[ \frac{-E_a}{RT} \right] \quad (1.6)$$

$$\ln \left( \frac{1}{K_1} \right) = \ln K_{ref} - \left( \frac{E_a}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) \quad (1.7)$$

$K_{ref}$  se refere à constante de hidratação na  $T_{ref}$ ,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  e  $T_{ref}$  é a temperatura de hidratação e a temperatura de referência. Segundo Gowen, *et al.* (2007) e Jideani e Mpotokwana (2009), a temperatura de referência é a média das temperaturas utilizadas para a hidratação. Neste estudo a  $T_{ref}$  é de 22,5°C.

### 1.3.1.2 Modelo de distribuição de Weibull

O modelo de Weibull representa a distribuição da resistência da ruptura dos materiais e é usado para descrever o comportamento do sistema ou eventos que tem algum grau de variabilidade (CUNHA *et al.*, 1998). O processo de hidratação também pode ser descrito pelo modelo de distribuição de Weibull, apresentado na Equação 1.8.

$$MR = \frac{(M(t)-M_s)}{(M_0-M_s)} = e^{\left(\frac{-t}{\beta}\right)^\alpha} \quad (1.8)$$

Onde  $M(t)$ ,  $M_s$  e  $M_0$  são a umidade em algum tempo, umidade de equilíbrio e umidade inicial respectivamente,  $\alpha$  é o parâmetro de modelo (adimensional) e  $\beta$  é o parâmetro de escala (h). Os parâmetros do modelo  $\alpha$  e  $\beta$  são estimados por regressão linear, sendo que  $M_s$  é estimado empiricamente.

### 1.3.2 Modelo Cinético de 1ª ordem

O modelo de primeira ordem está apresentado na Equação 1.9.

$$MR = \frac{(M(t)-M_s)}{(M_0-M_s)} = e^{(-kt)} \quad (1.9)$$

Este é um modelo de dois parâmetros, onde  $M(t)$ ,  $M_s$  e  $M_0$  são a umidade em um dado instante, umidade de saturação e umidade inicial respectivamente e  $k$  é a constante de hidratação que representa a velocidade de incorporação de água pelo grão. Esse modelo já foi utilizado por Abu-Ghannam e McKenna (1997), Machado *et al.* (1998) e Gowen *et al.* (2007).

## 1.4 SELEÇÃO DO MODELO

A adequação dos modelos foi avaliada e comparada usando o coeficiente de determinação ( $r^2$ ), raiz quadrada média do erro (RMSE) e redução do chi-quadrado ( $\phi^2$ ), Equação 1.10 e 1.11:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (R_{exp,i} - R_{pre,i})^2}{N}} \quad (1.10)$$

$$\phi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (R_{exp,i} - R_{pre,i})^2}{N-n} \quad (1.11)$$

Sendo que  $R_{exp,i}$  são os valores experimentais,  $R_{pre,i}$  são os valores preditos,  $N$  é o número de observações e  $n$  é o número de constantes. O valor de RMSE representa a habilidade de ajuste do modelo aos dados experimentais. O modelo mais adequado é aquele que apresenta o menor valor de RMSE. O modelo é considerado mais apropriado quando o coeficiente de determinação ( $r^2$ ) é maior e o chi-quadrado ( $\phi^2$ ) é baixo.

## 1.5 MODELOS FENOMENOLÓGICOS

Os modelos fenomenológicos, que consideram as etapas elementares de transferência de massa por difusão (FAN *et al.*, 1962; HSU, 1983) ou convecção, podendo ser tanto de parâmetros distribuídos como de parâmetros concentrados.

### 1.5.1 Modelo de Difusão

A difusão de água em uma esfera pode ser representada pela Equação 1.12.

$$\frac{dM}{dt} = D \left( \frac{d^2M}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dM}{dr} \right) \quad (1.12)$$

A solução geral da segunda lei de Fick em coordenadas esféricas é obtida por Crank (1975) e dada pela Equação 1.13:

$$MR = \frac{(M_t - M_s)}{(M_0 - M_s)} = \frac{6}{\pi^2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-D_e n^2 \pi^2}{r^2} t\right) \quad (1.13)$$

$D_e$  é a difusividade efetiva,  $M$  é o teor de umidade em função do tempo,  $r$  é a coordenada radial e  $t$  é o tempo. Uma solução analítica pode ser obtida assumindo a partícula como uma esfera, considerando volume constante durante a hidratação, coeficiente de difusão constante e independente da concentração e resistência de transporte de massa desprezível na interface líquido-sólido. Assim obtém-se a quantidade total de água que se difunde para o interior do grão esférico num dado instante. No caso de um longo tempo de hidratação, a solução apresentada na forma de somatória pode ser simplificada empregando-se apenas o primeiro termo dado pela Equação 1.14 com um erro menor que 0,1% (BELLO *et al.* 2004).

$$MR = \frac{(M_t - M_s)}{(M_0 - M_s)} = \frac{6}{\pi^2} e^{-\left(\frac{D_e \pi^2 t}{r^2}\right)} \quad (1.14)$$

$M_t$  é o conteúdo de umidade em função do tempo (g/g),  $M_0$  é o conteúdo de umidade inicial (g/g),  $M_s$  conteúdo de umidade na saturação (g/g),  $D_e$  é a difusividade efetiva ( $m^2/s$ ),  $t$  é o tempo (h),  $r$  é a coordenada radial (m).

A Equação 1.15 é obtida rearranjando a Equação 1.14.

$$\ln(MR) = -\frac{1}{2} - \frac{D_e \pi^2 t}{r^2} \quad (1.15)$$

A difusividade efetiva foi calculada pela Equação 1.15 usando inclinações de uma regressão linear de  $\ln(MR)$  em relação ao tempo. Geralmente a difusividade efetiva é usada devido ao limite de informações do mecanismo de movimento de umidade durante o processo de hidratação. A temperatura é um parâmetro crítico que afeta a difusão em alimentos. A dependência da difusão com a temperatura é descrita pela Equação de Arrhenius apresentada na Equação 1.16.

$$D_e = D_0 e^{\left(\frac{-E_a}{R_g T_a}\right)} \quad (1.16)$$

$D_e$  difusividade efetiva,  $D_0$  difusividade na temperatura de referência,  $E_a$  energia de ativação,  $R_g$  constante universal dos gases,  $T_g$  temperatura (K).

### 1.5.2 Simulação numérica utilizando o COMSOL

Atualmente, os desenvolvimentos de técnicas de simulação numérica utilizando softwares comerciais, permitem a modelagem de fenômenos não lineares complexos que ocorrem durante a hidratação. O uso de técnicas de modelagem computacional e numérica pode ser usado para dimensionamento dos parâmetros do processo como temperatura do grão e perfil de umidade (BAKALIS, *et al.* 2009; SHANTHILAL e ANANDHARAMAKRISHNAN, 2013).

A modelagem matemática é uma técnica utilizada por investigadores para prever os resultados de um processo usando equações matemáticas. A modelagem matemática envolve diferentes fases como desenvolvimento do modelo, resolução do modelo, interpretação dos resultados e finaliza checando a

interpretação contra a realidade (validação). Há três métodos de modelos computacionais: diferenças finitas, elementos finitos e volumes finitos. O método de elementos finitos inicia com a subdivisão do espaço físico considerado em triangular (2D) ou tetraedro (3D). Esses elementos são conectados por nós e a diferença das equações governantes são aplicadas e resolvidas através desses para cada elemento (SHANTHILAL e ANANDHARAMAKRISHNAN, 2013).

O COMSOL Multiphysics é um software de engenharia baseado nas análises de elementos finitos, incluindo módulos de transferência de calor e massa, e sua vantagem é que pode resolver os fenômenos multifísicos simultaneamente (WANG *et al*; 2011). Esses softwares incluem módulo de transferência de calor, módulo eletromagnético, módulo acústico, módulo ciência da terra, módulo engenharia química e módulo mecânica estrutural. Ele também tem muitos pré e pós processamentos, que proporcionam um ambiente de trabalho para resolver os mais complexos problemas científicos e uma larga escala de problemas na engenharia. Ele permite que as pessoas se livrem da programação de elementos finitos trivial e monótonos. A outra vantagem é que o COMSOL Multiphysics pode resolver os fenômenos multifísicos simultaneamente. Devido a essa vantagem, é referido como o pacote de software de primeira classe para qualquer número acoplado no campo da multifísica. O COMSOL Multiphysics originou do PDE Toolbox do MATLAB, e foi oficialmente nomeado COMSOL Multiphysics em 2003, desde então foi absorvendo novos métodos de cálculo e técnicas e também estendendo novos módulos aplicativos (WANG *et al*; 2011).

O COMSOL Multiphysics incluem três seções. Pré-processamento, solução e pós-processamento. Criando elemento finito e definindo parâmetros de carga pertencente ao pré-processamento. A divisão de rede e a solução de equações são todos pertencentes à seção de solução. A visualização e análise de resultados são pertencentes ao pós-processamento.

Softwares como o COMSOL possuem módulos para a resolução de diferentes tipos de problemas, tais como transferência de calor, eletricidade, mecânica dos sólidos, transferência de massa, escoamento, dentre outros. Estes módulos contêm as equações governantes do fenômeno físico. O usuário implementa o modelo matemático de modo a obter resultados numéricos, selecionando a geometria que neste caso é uma elipse e as dimensões do problema, seleciona as condições de

contorno (CCs) e iniciais (CIs) adequadas, o tipo da malha computacional, o passo de tempo para a resolução, os coeficientes presentes nas equações como coeficientes de transferência de calor e de massa e insere as propriedades (térmicas, físicas, mecânicas, etc.) do material estudado.

Após obtidos os primeiros resultados da simulação, é necessário realizar a validação numérica e a validação física do modelo. A primeira consiste em se fazer testes de refino de malha para avaliar se a solução independe da resolução da malha geométrica. O ideal é que a solução seja a mesma para diferentes malhas. Caso contrário, deve-se reestudar o problema de maneira a se reavaliar as condições de contorno impostas. Feita a validação numérica, a próxima etapa consiste na validação do modelo, por meio da comparação entre dados numéricos e experimentais.

## 1.6 MATERIAL E MÉTODOS

Para este trabalho foram utilizados seis cultivares de cevada, sendo três cultivares (BRS CAUE, BRS ELIS, BRS BRAU) doados pela Cooperativa Agrária localizada em Guarapuava –PR e o outros três (BRS BOREMA, BRS 195, BRS GRETA) pela Embrapa Trigo localizada em Passo Fundo – RS. São cultivares mais utilizados para a produção de malte e que já existe comprovação da eficiência no mercado. Os cultivares são oriundos da safra de junho de 2011. Todas as amostras foram armazenadas em refrigeração a 5°C até a realização dos ensaios.

### 1.6.1 Composição Físico-Química, Energia e Índice de Germinação dos Grãos de Cevada

A avaliação da composição química foi realizada conforme a Association Of Official Analytical Chemists (AOAC, 1995). O teor de umidade foi determinado pelo método de secagem em estufa a 105° C; proteína pelo método de Kjeldahl utilizando fator de conversão 6,25; lipídios pelo método de extração por Soxhlet; cinzas pelo método de incineração em mufla a 550°C; amido através de hidrólise ácida e leitura em polarímetro (Marca Polax WXG-4), fibra alimentar foi realizado pelo Laboratório CEPPA-UFPR com kit enzimático e  $\beta$ -glucana pelo kit enzimático Mixed-linkage beta-glucan (K-BGLU) (Megazyme).

Para determinação da energia de germinação da cevada, cem grãos foram selecionados e germinados em placas de Petri de 90 mm com duas camadas de papel filtro molhada com 4 mL de água. A amostra foi colocada em ambiente com temperatura controlada a 16°C durante três dias. Os grãos germinados foram contados em 24h, 48h e 72h. A contagem no tempo de 72 horas estima a energia de germinação do grão (Equação 1.17).

$$EG (\%) = (n_{24} + n_{48} + n_{72}) \quad (1.17)$$

em que  $n_{24}, n_{48}, n_{72}$  são os número de grãos germinados no tempo de germinação de 24h, 48h e 72h.

O Índice de germinação foi calculado a partir dos resultados da energia de germinação pelo método do EBC pela Equação 1.18.

$$IG = 10 * (n_{24} + n_{48} + n_{72}) / (n_{24} + 2n_{48} + 3n_{72}) \quad (1.18)$$

em que  $n_{24}, n_{48}, n_{72}$  são os número de grãos germinados no tempo de 24h, 48h e 72h.

### 1.6.2 Hidratação

Os ensaios foram realizados em banho ultra termostático (marca Solab) com temperatura controlada. Em cada ensaio foi utilizada uma massa de 250 g de grãos de cevada que foram colocados em béqueres de 600 mL e submersos em água destilada.

Os experimentos foram realizados em duplicatas para cada temperatura de hidratação conforme detalhado a seguir:

- As temperaturas pré-definidas para os ensaios foram: 10°, 15°, 20°, 25°, 30° e 35° C;
- Amostras de aproximadamente 30g foram retiradas nos tempos pré-determinados. Nos ensaios as amostras de grãos foram retiradas nos seguintes instantes de tempos de imersão (horas): 0; 0,08; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 5; 6; 7; 8; 10; 12; 14; 16; 18; 20; 22; 24; 26; 28; 30; 32. O tempo de 32 horas é suficiente para que o processo de hidratação atinja o equilíbrio em todas as temperaturas;

- Cada amostra de grãos foi seca superficialmente sobre papel toalha para retirar a água superficial;
- Uma parte da amostra foi utilizada para avaliar a densidade do grão de cevada, enquanto a outra parte foi destinada à determinação da umidade.

#### 1.6.3 Determinação do teor de umidade

O conteúdo de umidade das amostras de cevada foi determinado em quadruplicata pelo método da AOAC 925.10 (1995) em porcentagem de base seca.

A concentração mássica de água na cevada  $\rho_A$  (g água/cm<sup>3</sup>) foi estimada a partir da Equação 1.19, conhecendo-se  $X_{bu}$  e a densidade do grão de cevada.

$$\rho_A = X_{bu} \cdot \rho \quad (1.19)$$

#### 1.6.4 Determinação da densidade, volume e raio médio

Para determinação da densidade dos grãos foram retiradas, em cada instante de amostragem, aproximadamente 50 unidades de grãos de cevada. Os grãos foram pesados e depois avaliado o seu volume, utilizando-se uma proveta graduada de 10 mL contendo inicialmente 5 mL de água destilada. A densidade absoluta foi calculada dividindo-se a massa dos grãos pelo volume de água deslocado na qual foi medido o volume deslocado após a introdução dos grãos. O raio médio foi avaliado a partir do volume de um grão considerando-se que este fosse esférico. Todas as análises foram determinadas à temperatura ambiente.

#### 1.6.5 Perda de sólidos durante a hidratação

A perda de sólidos foi determinada através da quantidade de sólidos liberada na água drenada, expressa como a redução na porcentagem de peso seco da cevada comparada com a porcentagem inicial (PAN e TANGRATANAVALEE, 2003; MASKAN, 2001).



### 1.6.6 Modelagem Matemática

Foram empregados os modelos de Peleg (1988), Função de distribuição de Weibull, Modelo cinético de 1ª ordem e o modelo de difusão com a finalidade de verificar a aplicabilidade destes modelos ao processo de hidratação dos cultivares de cevada. As Equações foram apresentadas no item 1.3 Modelagem e os ensaios de hidratação foram realizados em duplicata, sendo coletadas duas amostras de cada hidratação totalizando a coleta de quatro amostras em cada tempo de análise.

#### 1.6.6.1 Modelagem e simulação do processo de hidratação utilizando o COMSOL

A modelagem matemática utilizada para representar os fenômenos de transferência de calor e de massa durante a hidratação da cevada foi construída com base nas leis de Fourier e Fick, respectivamente, conforme Equações 1.20 e 1.21. O domínio computacional é representado em 3 dimensões pela Figura 1.1.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \nabla T = \nabla(k \nabla T) + Q \quad (1.20)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} + \nabla(-D \nabla M) = R \quad (1.21)$$

onde  $\rho$ ,  $C_p$  e  $k$  são a densidade ( $\text{kg/m}^3$ ), o calor específico ( $\text{J/kg}\cdot\text{K}$ ) e a condutividade térmica ( $\text{W/m}\cdot\text{K}$ ) da cevada, respectivamente,  $T$  é sua temperatura (K),  $u$  é sua velocidade (m/s),  $M$  é sua umidade b.s. (kg/kg),  $Q$  é a geração térmica ( $\text{W/m}^3$ ),  $D$  é o coeficiente difusivo de massa ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) e  $R$  é a geração ou consumo de massa ( $\text{kg/m}^3$ ).

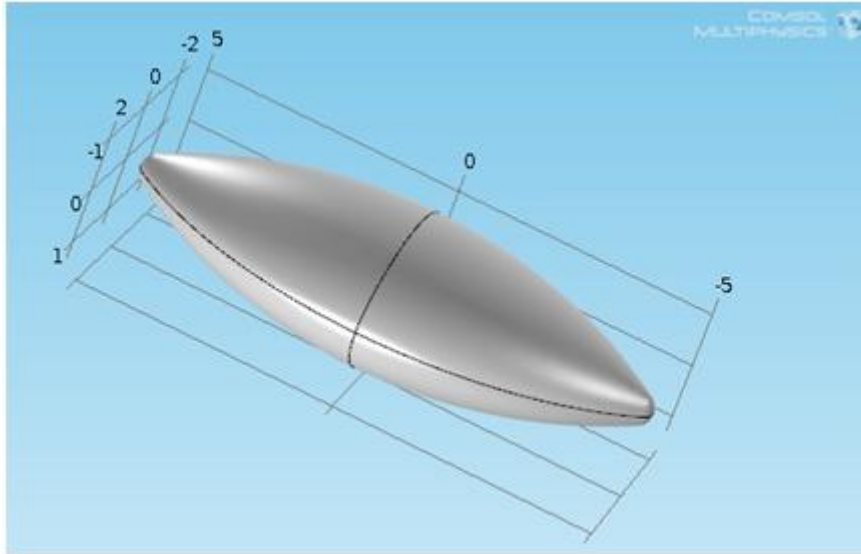


Figura 1.1 - Domínio computacional

As seguintes hipóteses foram consideradas para a construção do modelo numérico:

- Campo de velocidade dos grãos de cevada nulo;
- Geração térmica nula;
- Geração e consumo de massa nulos;
- Propriedades termofísicas homogêneas ao longo do grão;
- Umidade e temperatura iniciais do produto homogêneas.

Aplicando estas condições nas Equações 1.20 e 1.21, obteve-se o seguinte modelo matemático, escrito em coordenadas generalizadas (Equações 1.22 e 1.23) :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k \nabla T) \quad (1.22)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \nabla(D \nabla M) \quad (1.23)$$

As condições iniciais e de contorno para a transferência de calor são: temperatura conhecida no início do processo (Equação 1.24), fluxo térmico nulo na região de simetria (Equação 1.25) e convecção na superfície do grão (Equação 1.26). Para a transferência de massa, as condições iniciais e de contorno são:

umidade conhecida no início do processo (Equação 1.27), fluxo mássico nulo na região de simetria (Equação 1.28) e fluxo de massa convectivo na superfície do grão (Equação 1.29).

$$T = T_0 \text{ em } t = 0 \quad (1.24)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \text{ em } r = 0 \quad (1.25)$$

$$k \frac{\partial T}{\partial r} = h(T_\infty - T) \text{ em } r = R \quad (1.26)$$

$$M = M_0 \text{ em } t = 0 \quad (1.27)$$

$$\frac{\partial M}{\partial r} = 0 \text{ em } r = 0 \quad (1.28)$$

$$D_e \frac{\partial M}{\partial r} = h_m(M_\infty - M) \text{ em } r = R \quad (1.29)$$

onde  $T_0$  é a temperatura inicial da cevada (K),  $R$  é o raio do grão (m),  $h$  e  $h_m$  são os coeficientes de transferência de calor ( $W/m^2 \cdot K$ ) e de massa por convecção (m/s), respectivamente,  $t$  é o tempo de hidratação (s),  $M_0$  é a umidade inicial da cevada b.s. (kg/kg) e  $M_{eq}$  é sua umidade de equilíbrio b.s. (kg/kg).

O modelo foi implementado no software COMSOL Multiphysics<sup>®</sup>, versão 4.3a, que resolve equações diferenciais pelo Método dos Elementos Finitos. Para a simulação numérica, utilizou-se uma malha não uniforme de 19069 elementos tetraédricos, triangulares e de borda, e um passo de tempo de 30 segundos. O acoplamento entre os fenômenos de transferência de calor e de massa foi feito por meio das propriedades termofísicas da cevada, que embora tenham sido consideradas homogêneas, isto é, constantes espacialmente, variam ao longo do tempo de hidratação com base no conteúdo de umidade dos grãos.

As propriedades termofísicas da cevada (calor específico, densidade e condutividade térmica) foram obtidas por meio de equações (Equações 1.30 a 1.32) que se baseiam na composição centesimal do produto obtida experimentalmente.

$$\rho = \frac{1}{\sum_j \frac{x_j}{\rho_j}} \quad (1.30)$$

$$Cp = \sum_j (x_j Cp_j) \quad (1.31)$$

$$k = \frac{1}{2} \left[ \sum_j x_{vj} k_j + \frac{1}{\sum_j \left( \frac{x_{vj}}{k_j} \right)} \right] \quad (1.32)$$

onde  $x_j$  e  $x_{vj}$  são a fração mássica e a fração volumétrica de cada componente puro da cevada, respectivamente.

A difusividade térmica da cevada foi obtida por meio da seguinte correlação (Equação 1.33):

$$\alpha = \frac{k}{\rho Cp} \quad (1.33)$$

Os coeficientes convectivos de transferência de calor,  $h$ , e de massa,  $h_m$ , foram obtidos por meio de correlações que utilizam alguns parâmetros de processo, a dimensão característica do produto e as propriedades termofísicas da água, conforme Equações 1.34 a 1.39.

$$Re = \frac{\rho_\infty v_\infty d}{\mu_\infty} \quad (1.34)$$

$$Nu = 2 + 0,47 Re^{0,5} Pr^{1/3} \quad (1.35)$$

$$h = \frac{Nu \times k_\infty}{d} \quad (1.36)$$

$$Sh = 2 + 0,95 Re^{0,5} Sc^{1/3} \quad (1.37)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_\infty D} \quad (1.38)$$

$$h_m = \frac{Sc D}{d} \quad (1.39)$$

onde  $Re$ ,  $Nu$ ,  $Sh$  e  $Sc$  são os números adimensionais de Reynolds, Nusselt, Sherwood e Schmidt, respectivamente,  $\rho_\infty$ ,  $v_\infty$ ,  $\mu_\infty$  e  $k_\infty$  são a densidade ( $\text{kg/m}^3$ ), a velocidade ( $\text{m/s}$ ), a viscosidade ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) e a condutividade térmica da água ( $\text{W/m}\cdot\text{K}$ ), respectivamente, e  $d$  é o diâmetro do grão de cevada ( $\text{m}$ ).

O coeficiente de difusão mássica foi obtido por meio da solução analítica da Segunda Lei de Fick para geometria esférica apresentado na Equação 1.40 (CRANK, 1975).

$$MR = \frac{M_t - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}} = \frac{6}{\pi^2} e^{-\left(\frac{D\pi^2 t}{r^2}\right)} \quad (1.40)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão mássica ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $t$  é o tempo de hidratação ( $\text{s}$ ),  $MR$  é o conteúdo de umidade adimensional em função do tempo,  $M_t$  é a umidade no tempo  $t$  ( $\text{kg/kg}$ ),  $M_{eq}$  é a umidade de equilíbrio ( $\text{kg/kg}$ ),  $M_0$  é a umidade inicial ( $\text{kg/kg}$ ) e  $r$  é a coordenada radial ( $\text{m}$ ).

Os resultados obtidos para os coeficientes de transporte foram avaliados estatisticamente pelo teste de Tukey a 95% de nível de significância ( $p < 0,05$ ), utilizando o software Statística<sup>®</sup>, versão 8.0.

### 1.6.7 Considerações Termodinâmicas

Os valores da  $E_a$  permitem a determinação de diferentes parâmetros termodinâmicos tais como entalpia ( $\Delta H^*$ ), entropia ( $\Delta S^*$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^*$ ) de acordo com as Equações 1.41, 1.42 e 1.43 propostas por Jideani *et al.* (2002); Jideani e Mpotokwana (2009) que são correlacionados com a taxa de absorção de água de cada cultivar.

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (1.41)$$

$$\Delta S^* = R (\ln K_{ref} - \ln (k_b/h_p) - \ln T) \quad (1.42)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (1.43)$$

Onde R é a constante universal dos gases,  $\ln K_{ref}$  é a interseção na ordenada da reta obtida por regressão linear para o cálculo da  $E_a$  quando a regressão analisada é aplicada para a plotagem obtida no cálculo da  $E_a$ ,  $k_b$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $h_p$  é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ ) e T é a temperatura absoluta (K).

## 1.7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1.7.1 Composição Centesimal, Energia de Ativação e Índice de Germinação dos Grãos de Cevada

A composição química dos cultivares de cevada está apresentada nas Tabelas 1.1 e 1.2.

Tabela 1.1– Composição química dos grãos de cevada (Umidade, Lipídeos, Proteína e Amido)

Amostras	Umidade (g/100g)	Lipídeos (g/100g)	Proteína (g/100g)	Amido (g/100g)
BRS CAUE	11,96 ± 0,54 <sup>c</sup>	2,19 ± 0,06 <sup>a</sup>	9,64 ± 0,06 <sup>b</sup>	51,24 ± 0,61 <sup>a</sup>
BRS ELIS	11,89 ± 0,06 <sup>c</sup>	2,20 ± 0,04 <sup>a</sup>	9,38 ± 0,06 <sup>b</sup>	53,05 ± 0,81 <sup>a</sup>
BRS BRAU	13,49 ± 0,21 <sup>a</sup>	2,18 ± 0,05 <sup>a</sup>	9,62 ± 0,15 <sup>ab</sup>	51,58 ± 0,61 <sup>a</sup>
BRS BOREMA	12,38 ± 0,07 <sup>bc</sup>	2,49 ± 0,32 <sup>a</sup>	10,23 ± 0,40 <sup>a</sup>	50,77 ± 0,61 <sup>a</sup>
BRS 195	13,02 ± 0,02 <sup>ab</sup>	2,51 ± 0,19 <sup>a</sup>	10,56 ± 0,19 <sup>a</sup>	47,95 ± 0,60 <sup>a</sup>
BRS GRETA	12,70 ± 0,12 <sup>b</sup>	2,39 ± 0,28 <sup>a</sup>	9,55 ± 0,09 <sup>ab</sup>	50,50 ± 0,78 <sup>a</sup>

\*Média ± desvio padrão na mesma coluna, acompanhadas de letras minúsculas não diferem a  $p \leq 0,05$ .

Tabela 1.2– Composição química dos grãos de cevada (Amido, Cinzas e Fibras)

Amostras	Cinzas (g/100g)	Fibras (g/100g)	$\beta$ -glucana
BRS CAUE	1,73 ± 0,01 <sup>c</sup>	18,90 ± 0,00 <sup>b</sup>	4,35 ± 0,001 <sup>b</sup>
BRS ELIS	1,74 ± 0,08 <sup>c</sup>	17,32 ± 0,00 <sup>c</sup>	4,49 ± 0,002 <sup>a</sup>
BRS BRAU	1,86 ± 0,04 <sup>c</sup>	17,00 ± 0,01 <sup>c</sup>	3,86 ± 0,000 <sup>c</sup>
BRS BOREMA	2,14 ± 0,09 <sup>b</sup>	17,94 ± 0,00 <sup>c</sup>	4,36 ± 0,006 <sup>b</sup>
BRS 195	2,43 ± 0,04 <sup>a</sup>	19,61 ± 0,01 <sup>a</sup>	4,34 ± 0,04 <sup>b</sup>
BRS GRETA	2,47 ± 0,08 <sup>a</sup>	19,25 ± 0,01 <sup>a</sup>	3,72 ± 0,000 <sup>d</sup>

\*Média ± desvio padrão na mesma coluna, acompanhadas de letras minúsculas não diferem a  $p \leq 0,05$ .

Os cultivares estudados apresentaram os teores de lipídios e amido semelhantes, não havendo diferença significativa ( $p < 0,05$ ). Os cultivares BRS

BRAU e BRS 195 apresentaram maiores teores de umidade e o BRS CAUE e BRS ELIS menores valores. No entanto todos os cultivares estão com teor de umidade de no máximo 13,5% o que é desejável para os grãos, evitando assim a proliferação microbiana. Na análise de proteína os cultivares BRS BOREMA e BRS 195 apresentaram os maiores valores e para cinzas os cultivares BRS 195 e BRS GRETA tiveram maiores teores, diferindo significativamente dos demais cultivares. Na análise de fibra alimentar os cultivares BRS 195 e BRS GRETA apresentaram maiores valores, seguidos dos cultivar BRS CAUE que apresentou valor intermediário e os cultivares BRS BRAU, BRS ELIS e BRS BOREMA com valores menores. Os cultivares BRS ELIS e BRS GRETA apresentaram os maiores teores de  $\beta$ - glucana. Apesar da diferença encontrada entre os cultivares, podemos observar que é uma diferença relativamente pequena concluindo que os cultivares são semelhantes quanto à composição química. Essas diferenças podem ser associadas ao cultivo sujeito aos fatores climáticos e de solo semelhantes. Observa-se que todos os grãos foram produzidos no Sul do País e da safra de 2011 e estão sujeitos a fatores climáticos semelhantes (safra de 2011).

Observa-se que os resultados encontrados neste trabalho estão coerentes com os relatados na literatura, sendo que Oscarsson *et al.* (1996) e Andersson *et al.* (1999) encontraram valores que variaram entre 53-67% de amido, 14-25% de fibras e 9-14% de proteínas, 3-4% de lipídeos, 2-3% de cinzas. Já estudos realizados por, Izydorczyk *et al.* (2000), Quinde *et al.* (2004) encontraram maiores teores de amido variando de 65 a 68%, proteína de 10 a 17%, fibras alimentares de 11 a 34% e  $\beta$ - glucana de 4 a 9%. Valores similares foram descritos por Limberger-Bayer *et al.* (2014) e Fujita e Figueroa (2003) em cultivares de cevada brasileiros.

O cultivar BRS CAUE apresentou a maior energia de ativação e o segundo maior índice de germinação, que estão apresentados na Tabela 1.3 e a imagem dos grãos germinados na análise de índice de germinação na Figura 1.2. De modo geral todos os cultivares apresentam-se ativos e capazes de germinar durante o processo de maltagem. Os valores da energia de ativação não são suficientes, mas manifesta a profundidade da maturação pós-colheita e aceitabilidade de uma dada amostra de malte. Por essa razão, o índice de germinação é introduzido como característica da taxa de germinação. Segundo Francakova e Liskova (2009) o índice de germinação

é considerado o melhor indicador da profundidade da dormência. Altos valores de índice de germinação refere-se a alta qualidade e homogeneidade do malte.

Tabela 1.3 – Valores de Energia de Ativação e Índice de germinação

Cultivares	Energia de Ativação (%)	Índice de germinação (%)
BRS CAUE	88 ± 0,001 <sup>a</sup>	4,36 ± 0,007 <sup>b</sup>
BRS ELIS	78 ± 0,010 <sup>c</sup>	4,35 ± 0,001 <sup>ab</sup>
BRS BRAU	88 ± 0,006 <sup>b</sup>	4,23 ± 0,001 <sup>b</sup>
BRS BOREMA	60 ± 0,008 <sup>d</sup>	4,44 ± 0,020 <sup>a</sup>
BRS 195	60 ± 0,000 <sup>e</sup>	4,29 ± 0,003 <sup>ab</sup>
BRS GRETA	86 ± 0,060 <sup>f</sup>	3,87 ± 0,006 <sup>c</sup>



Figura 1.2 – Imagem dos grãos de cevada na análise de Índice de germinação, no primeiro e segundo dia de germinação

### 1.7.2 Ensaios Preliminares

Os ensaios preliminares foram realizados nas temperaturas de 25, 35 e 45° C. Estes resultados foram utilizados no estudo de modelagem empírica do Processo de Hidratação.

Baseado nos resultados dos ensaios preliminares observou-se que a velocidade de hidratação na temperatura de 45°C era muito alta, requerendo aproximadamente 7 horas de ensaio para atingir a umidade de equilíbrio, sendo que a duração total do ensaio foi de 24 horas. No entanto, observou-se visualmente que os grãos perderam a sua estrutura física e no final não germinavam, provavelmente devido a rápida absorção de água nesta temperatura. A partir do conhecimento deste fato, selecionaram-se temperaturas menores (10, 15, 20, 25, 30 e 35° C). Considerando-se ainda, com base na literatura Santos *et al.* (2010) e AMBEV (2012), que a faixa de temperatura explorada industrialmente nos processos de hidratação de cevada é de 15 a 20°C. A partir da observação da dinâmica do



processo de hidratação, identificada nos ensaios preliminares, observou-se a existência de três regiões, o que implicou na necessidade de fixar diferentes intervalos de aquisição de amostras (Figura 1.3). Assim, na primeira região que compreende as primeiras 4 horas, fixou-se a coleta de amostras a cada meia hora. Na segunda região, identificada da quarta à oitava hora, fixou-se a coleta a cada hora. E por fim, a terceira região identificada da oitava à trigésima segunda hora, fixou-se a coleta a cada duas horas.

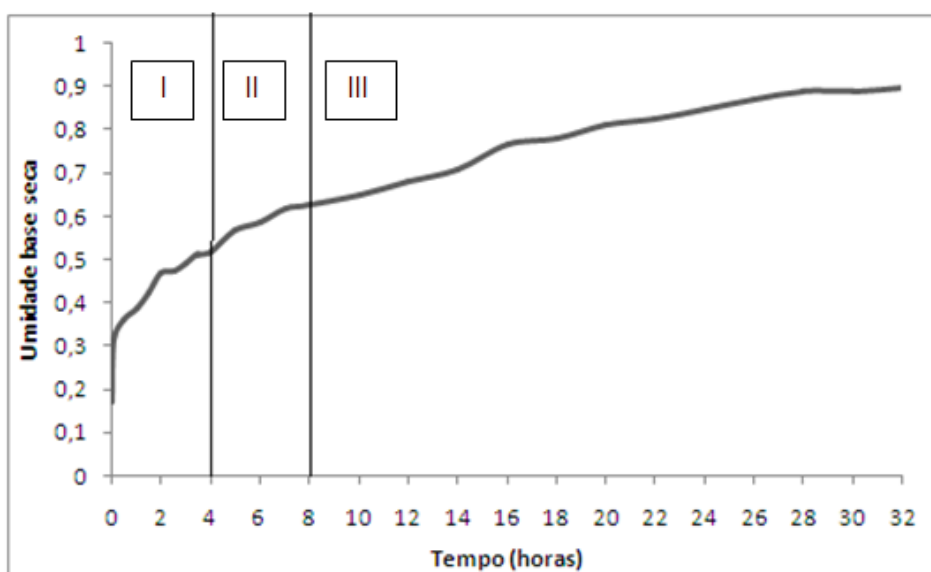


Figura 1.3 - Diagrama de identificação das regiões de coleta das amostras I, II e III

### 1.7.3 Hidratação

#### 1.7.3.1 Perda de sólidos, aumento de volume e concentração mássica de água do Cultivar BRS ELIS

A Tabela 1.4 ilustra os resultados de perda de sólidos, porcentagem de aumento de volume e concentração mássica de água dentro do grão do Cultivar BRS ELIS. Optou-se por apresentar os valores somente para um cultivar, devido ao fato que todos os cultivares apresentaram comportamento semelhante.

Tabela 1.4 – Porcentagem de perda de sólidos, aumento de volume e concentração mássica de água durante a hidratação

Temperatura (°C)		35	30	25	20	15	10
% de perda de sólidos	1	14,54 ± 0,008 <sup>d</sup>	13,18 ± 0,008 <sup>e</sup>	11,82 ± 0,011 <sup>d</sup>	12,91 ± 0,003 <sup>d</sup>	11,23 ± 0,004 <sup>e</sup>	10,59 ± 0,005 <sup>e</sup>
	4	21,97 ± 0,007 <sup>c</sup>	20,18 ± 0,005 <sup>d</sup>	18,40 ± 0,004 <sup>c</sup>	19,41 ± 0,022 <sup>c</sup>	17,59 ± 0,006 <sup>d</sup>	15,88 ± 0,004 <sup>d</sup>
	8	28,06 ± 0,052 <sup>b</sup>	24,76 ± 0,011 <sup>c</sup>	21,46 ± 0,031 <sup>c</sup>	21,82 ± 0,005 <sup>c</sup>	20,97 ± 0,006 <sup>c</sup>	18,60 ± 0,004 <sup>c</sup>
	12	30,96 ± 0,005 <sup>ab</sup>	29,54 ± 0,007 <sup>b</sup>	28,13 ± 0,009 <sup>b</sup>	26,32 ± 0,008 <sup>b</sup>	22,43 ± 0,014 <sup>c</sup>	22,67 ± 0,003 <sup>b</sup>
	24	34,34 ± 0,002 <sup>a</sup>	33,32 ± 0,002 <sup>a</sup>	32,29 ± 0,004 <sup>a</sup>	29,26 ± 0,010 <sup>a</sup>	26,82 ± 0,004 <sup>b</sup>	22,67 ± 0,003 <sup>b</sup>
	32	34,34 ± 0,002 <sup>a</sup>	34,05 ± 0,002 <sup>a</sup>	33,76 ± 0,004 <sup>a</sup>	30,86 ± 0,005 <sup>a</sup>	28,47 ± 0,004 <sup>a</sup>	26,92 ± 0,013 <sup>a</sup>
% de aumento do volume	1	45,0 ± 0,058 <sup>d</sup>	37,5 ± 0,086 <sup>d</sup>	30,0 ± 0,115 <sup>e</sup>	35,0 ± 0,100 <sup>d</sup>	20,0 ± 0,01 <sup>d</sup>	35,0 ± 0,1 <sup>b</sup>
	4	75,0 ± 0,173 <sup>c</sup>	60,0 ± 0,057 <sup>c</sup>	45,0 ± 0,057 <sup>d</sup>	50,0 ± 0,115 <sup>c</sup>	30,0 ± 0,11 <sup>cd</sup>	40,0 ± 0,1 <sup>b</sup>
	8	85,0 ± 0,058 <sup>bc</sup>	67,5 ± 0,086 <sup>c</sup>	50,0 ± 0,115 <sup>c</sup>	80,0 ± 0,001 <sup>b</sup>	40,0 ± 0,05 <sup>c</sup>	40,0 ± 0,086 <sup>b</sup>
	12	105,0 ± 0,058 <sup>b</sup>	97,5 ± 0,029 <sup>b</sup>	90,0 ± 0,007 <sup>b</sup>	80,0 ± 0,01 <sup>b</sup>	60,0 ± 0,04 <sup>b</sup>	60,0 ± 0,173 <sup>a</sup>
	24	135,0 ± 0,173 <sup>a</sup>	125,0 ± 0,082 <sup>a</sup>	115,0 ± 0,057 <sup>a</sup>	100,0 ± 0,01 <sup>a</sup>	80,0 ± 0,01 <sup>a</sup>	60,0 ± 0,057 <sup>a</sup>
	32	145,0 ± 0,058 <sup>a</sup>	130,0 ± 0,057 <sup>a</sup>	115,0 ± 0,057 <sup>a</sup>	100,0 ± 0,01 <sup>a</sup>	80,0 ± 0,115 <sup>a</sup>	60,0 ± 0,01 <sup>a</sup>
Concentração mássica	0	0,172 ± 0,000 <sup>†</sup>	0,156 ± 0,000 <sup>e</sup>	0,141 ± 0,000 <sup>g</sup>	0,177 ± 0,005 <sup>†</sup>	0,168 ± 0,012 <sup>e</sup>	0,150 ± 0,015 <sup>b</sup>
	1	0,360 ± 0,012 <sup>e</sup>	0,321 ± 0,006 <sup>d</sup>	0,281 ± 0,006 <sup>f</sup>	0,321 ± 0,003 <sup>e</sup>	0,301 ± 0,006 <sup>d</sup>	0,297 ± 0,026 <sup>a</sup>
	4	0,437 ± 0,012 <sup>d</sup>	0,402 ± 0,006 <sup>c</sup>	0,368 ± 0,006 <sup>e</sup>	0,418 ± 0,013 <sup>d</sup>	0,378 ± 0,014 <sup>c</sup>	0,332 ± 0,020 <sup>a</sup>
	8	0,543 ± 0,023 <sup>c</sup>	0,492 ± 0,011 <sup>b</sup>	0,442 ± 0,011 <sup>d</sup>	0,430 ± 0,002 <sup>d</sup>	0,425 ± 0,004 <sup>b</sup>	0,349 ± 0,032 <sup>a</sup>
	12	0,572 ± 0,029 <sup>b</sup>	0,544 ± 0,001 <sup>a</sup>	0,456 ± 0,000 <sup>c</sup>	0,508 ± 0,000 <sup>c</sup>	0,443 ± 0,002 <sup>b</sup>	0,358 ± 0,053 <sup>a</sup>
	24	0,572 ± 0,001 <sup>b</sup>	0,546 ± 0,001 <sup>a</sup>	0,519 ± 0,000 <sup>b</sup>	0,523 ± 0,000 <sup>b</sup>	0,481 ± 0,019 <sup>a</sup>	0,371 ± 0,073 <sup>a</sup>
	32	0,632 ± 0,001 <sup>a</sup>	0,549 ± 0,000 <sup>a</sup>	0,525 ± 0,000 <sup>a</sup>	0,561 ± 0,019 <sup>a</sup>	0,492 ± 0,003 <sup>a</sup>	0,403 ± 0,108 <sup>a</sup>

Quanto maior a temperatura do processo maior é a perda de sólidos. Na primeira hora a perda de sólidos na temperatura de 35°C foi 3,95% maior do que na de 10°C. A partir da vigésima quarta hora de hidratação a perda de sólidos estabiliza nas temperaturas de 35, 30, 25 e 20°C não havendo diferença significativa entre a vigésima quarta hora e a trigésima segunda, no entanto nas temperaturas de 15 e 10° C ainda ocorre perda de sólidos, pois a velocidade inicial de hidratação foi menor do que nas demais temperaturas, demorando mais tempo para estabilizar. No final do processo de hidratação nas temperaturas de 35, 30 e 25°C a perda de sólidos foi de aproximadamente 34% e nas demais temperaturas aproximadamente 28,7%. Na maior temperatura (35°C) a perda de sólidos foi 7,4% maior do que na menor temperatura (10°C) estudada, provavelmente porque os grãos passam a desintegrar algumas horas após atingir a umidade de equilíbrio.

Observa-se que tanto a expansão volumétrica como a concentração mássica de água no grão são influenciados pela temperatura de hidratação. Nos resultados da expansão volumétrica verifica-se que a dinâmica do processo é similar à das curvas de absorção de água, constatando-se que com o aumento da temperatura de imersão aumenta o volume de forma significativa. Na temperatura de 35°C o volume aumentou 145% da primeira hora para a trigésima segunda, e na temperatura de 10°C o aumento foi somente de 45% no mesmo período. A concentração mássica de água no instante inicial era de aproximadamente 16% nos grãos e no final do processo 63,2 e 40,3% nas temperaturas de 35° e 10°C respectivamente. A taxa de hidratação foi mais rápida nas quatro primeiras horas, e nas próximas horas foi diminuindo lentamente até atingir o equilíbrio.

Durante o processo de hidratação há pouca variação de densidade do grão conforme ilustrado na Figura 1.4, independente da temperatura do processo. A densidade média inicial dos grãos foi de 1,18 g/cm<sup>3</sup> e a densidade final de 1,19 g/cm<sup>3</sup> não havendo diferença significativa nos valores de densidade nas seis temperaturas estudadas ( $p \leq 0,05$ ).

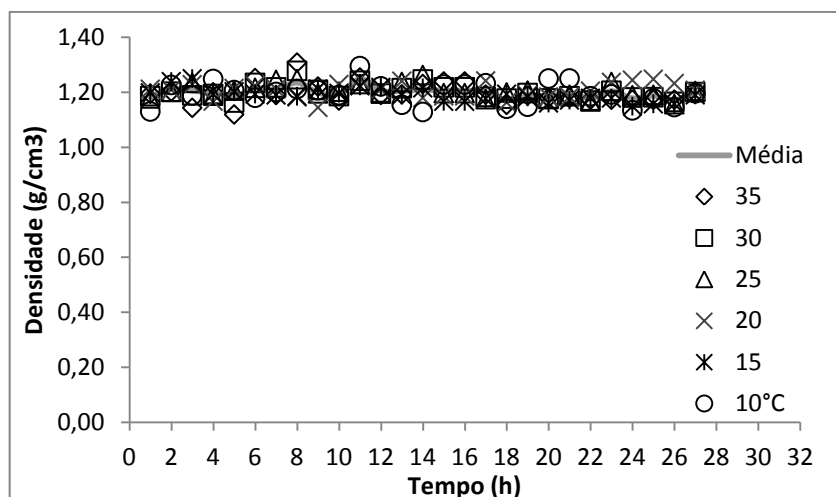


Figura 1.4 – Variação de densidade durante a hidratação

Baseado nestes resultados constata-se que há pouca variação na perda de sólidos, aumento de volume e concentração mássica entre o período de 24 e 32 horas. Assim, o tempo de hidratação de 24 horas é suficiente para que os grãos passem para o processo de germinação. Bryce *et al.* (2010) realizaram ensaios de hidratação de cevada a 16°C durante 8, 16 e 24 horas e demonstraram que a hidratação durante 24 horas resulta em malte de melhor qualidade, pois esse malte possui maior nível de desintegração. Afirmando que o tempo de hidratação também influencia o processo de maltagem.

O conteúdo de água na saturação é apresentado na Tabela 1.5. Pode-se observar uma clara tendência da umidade de saturação aumentar com o aumento da temperatura. A razão para a alta taxa de absorção de água inicial pode ser explicada pelo fenômeno da difusão. A taxa de absorção de água depende da diferença entre o conteúdo de umidade de saturação e o conteúdo de umidade em um dado tempo, que é a força motriz. O processo de hidratação aumenta o conteúdo de água, diminui a força motriz e conseqüentemente a taxa de absorção de água. O processo cessa quando os grãos atingem a umidade de saturação (RESIO *et al.*, 2006). As informações apresentadas na literatura sobre a variação da umidade de saturação são contraditórias. Para alguns cereais a umidade de saturação aumenta com o aumento da temperatura, como foi observado em grãos de soja por Sopade e Obekpa (1990) e Resio *et al.* (2006), no entanto é decrescente para grãos de ervilha relatados por Sing e Kulshrestha (1987). De acordo com Abu-Ghannan e McKenna (1997) a diminuição da umidade de saturação com o aumento da temperatura é devido a perda de sólidos durante a hidratação, que usualmente não é considerado

no cálculo do conteúdo de água do grão. Observou-se que a perda de sólidos aumenta com o aumento da temperatura, os grãos de cevada tenderam a inchar durante o processo de hidratação acelerando a liberação dos sólidos, sendo indesejável para o processo de maltagem.

Tabela 1.5 – Concentração de água (Ms) e perda de sólidos na saturação para diferentes temperaturas de hidratação

Temperatura (°C)	10	15	20	25	30	35
Ms (Kg água/Kg massa seca)	0,672	0,739	0,834	0,840	0,896	0,952
% de sólidos solúveis	26,92	28,47	30,86	33,76	34,05	34,34

### 1.7.3.2 Isotermas de Absorção de Água

As Figuras 8 e 9 mostram a evolução das isotermas de hidratação dos seis cultivares (BRS CAUE, BRS BRAU, BRS BOREMA, BRS 195 e BRS GRETA) nas temperaturas estudadas. Observa-se que em todas as temperaturas a absorção de água é mais rápida nos estágios iniciais, principalmente nas primeiras oito horas e diminuiu gradualmente à medida que o conteúdo de umidade se aproxima da saturação. Segundo Hsu (1983a) no caso de imersão de leguminosas, há uma alta taxa inicial de absorção de água, provavelmente devido aos capilares de enchimento localizados sobre a superfície dos revestimentos das sementes. Verificou-se um significativo efeito da temperatura ( $p \leq 0,05$ ) na hidratação dos seis cultivares.

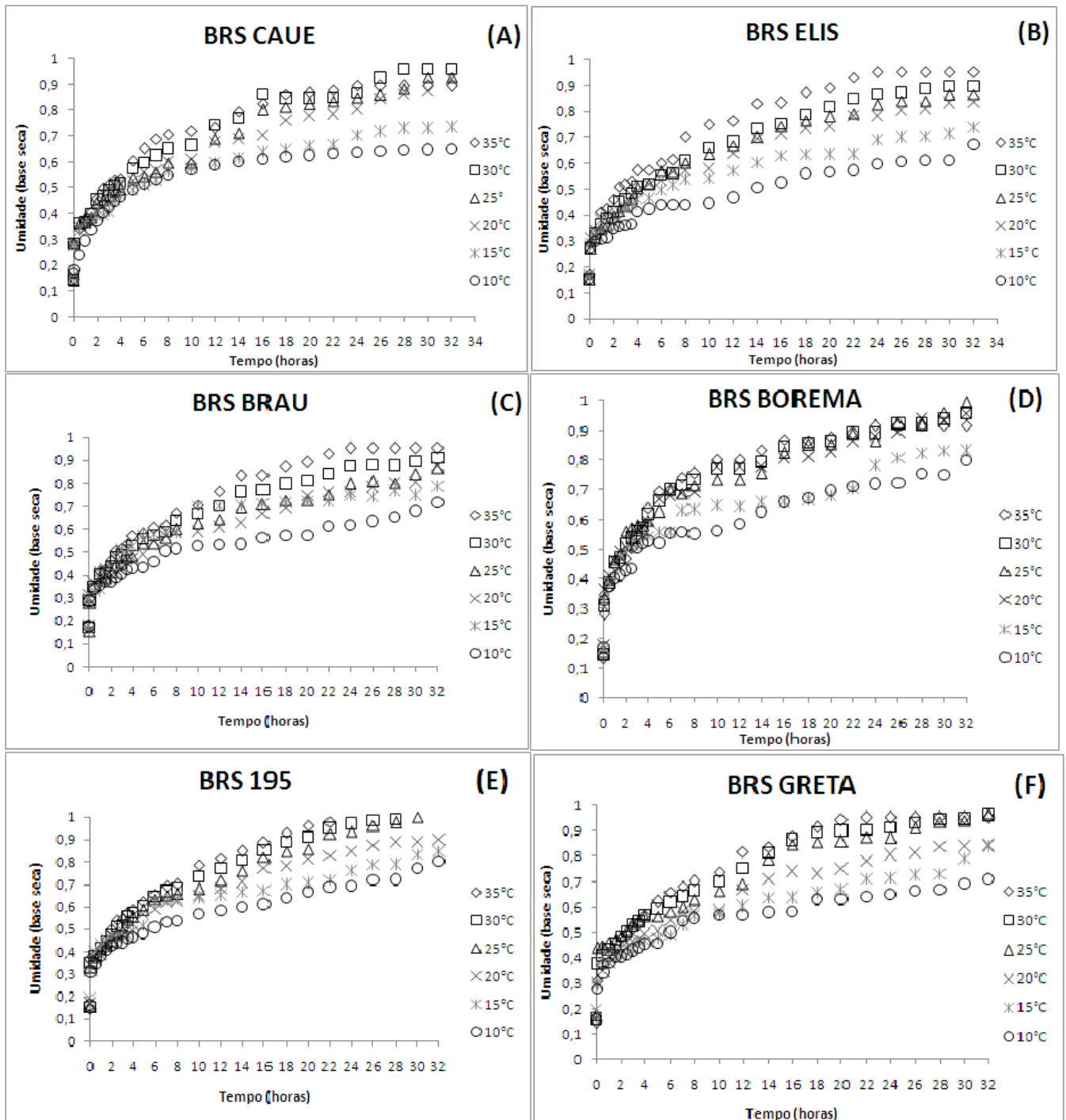


Figura 1.5 – Isotermas de hidratação dos seis cultivares (A) BRS CAUE, (B) BRS ELIS, (C) BRS BRAU, (D) BRS BOREMA, (E) BRS 195, (F) BRS GRETA nas temperaturas

As curvas de hidratação podem ser divididas em duas fases, a primeira fase compreendendo as oito primeiras horas, nesta etapa a velocidade média de absorção de água é 0,053 g/h conforme apresentado na Tabela 1.6. Na segunda fase o teor de umidade aumenta lentamente até atingir a umidade de equilíbrio, identificando o segmento linear ilustrado na Figura 1.5 e sua velocidade de

incorporação de água é de 0,009 g/h (Tabela 1.6). Estudos prévios realizados por Machado *et al*, (1998) e Sayar *et al*, (2001), confirmam esta tendência. Segundo Kashaninejad *et al*, (2007) e Khazaei e Mohammadi (2009) a inclinação dos dois segmentos lineares corresponde à primeira e à segunda fases de absorção de água denominadas de fase de difusão e fase de estabilização. De forma geral o tempo de duração da primeira fase para a segunda depende de fatores tais como o conteúdo de umidade inicial, temperatura da água e do produto.

Tabela 1.6 – Média da taxa de velocidade de absorção de água nas diferentes fases do processo de hidratação

Temperatura	Umidade inicial (g/g)	Umidade com 8h de hidratação (g/g)	Umidade final (g/g)	Velocidade de absorção de água média na primeira fase (g/h)*	Velocidade de absorção de água média na segunda fase (g/h)**
35	0,17	0,70	0,95	0,066	0,011
30	0,16	0,65	0,91	0,061	0,011
25	0,15	0,60	0,86	0,056	0,011
20	0,17	0,57	0,83	0,050	0,011
15	0,16	0,54	0,74	0,047	0,008
10	0,15	0,45	0,67	0,037	0,009
Média	0,16	0,58	0,82	0,053	0,009

Todos os resultados são expressos em base seca

\*Primeira fase – primeiras oito horas de hidratação

\*\*Segunda fase – da oitava hora até a trigésima segunda hora

Segundo Bayram *et al*. (2004) o processo geral de hidratação inicia com a transferência de água para a superfície do sólido, em seguida a água penetra e difunde-se no sólido e o sólido solúveis se dissolvem na água, finalmente o soluto é transferido para a solução. Esse processo de transferência do soluto para a solução é a perda de sólidos.

Também pode-se supor que a hidratação da cevada é realizada em camadas. Fica melhor exemplificado na Figura 1.6 que é a ampliação da cinética de hidratação do cultivar BRS ELIS nas temperaturas de 35 e 15°C, sendo necessário mais estudos para comprovar esse fato.

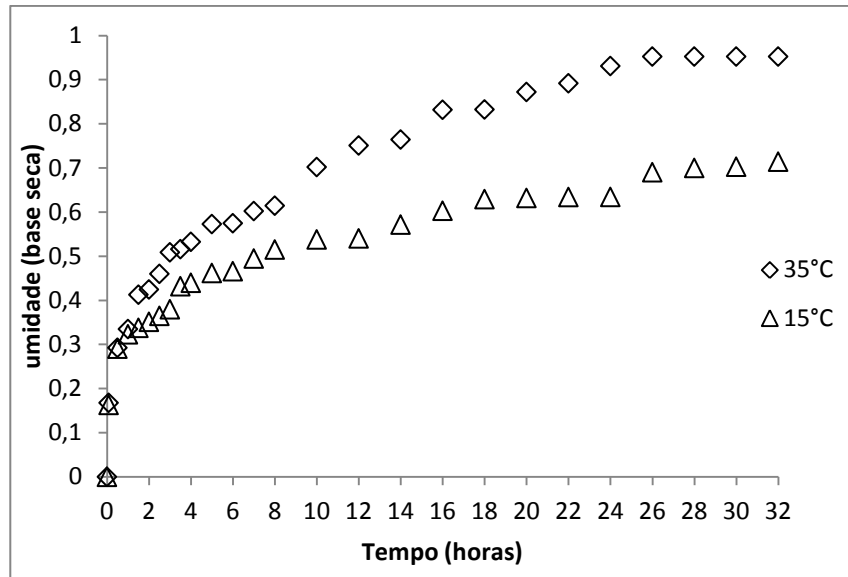


Figura 1.6 – Cinética de hidratação do cultivar BRS ELIS nas temperaturas de 35 e 15°C

Observou-se que quanto maior a temperatura, maior é a velocidade de absorção de água no processo de hidratação, concordando com Geankoplis (1983) que afirma que a velocidade de hidratação aumenta com o aumento da temperatura. Várias pesquisas já demonstraram que o aumento da temperatura do meio de imersão é uma excelente forma de acelerar a absorção de água de diversas sementes, reduzindo o tempo de imersão (QUAST e da SILVA, 1977; KON, 1979; SOPADE e OBEKPA, 1990; ABU-GHANNAM e MCKENNA, 1997a; TANG *et al.*, 1994; HUNG *et al.*, 1993, HSU *et al.*, 1983 e SEYHAN-GÜRTAS *et al.*, 2001; MASKAN, 2002). O teor de umidade dos grãos durante a hidratação pode ser relacionado diretamente a duas variáveis: o tempo e a temperatura. Conforme o tempo de hidratação aumenta, a quantidade de água absorvida aumenta (WANG *et al.*, 1979; SOPADE e OBEKPA, 1990).

O tempo ótimo de hidratação foi estimado a partir da equação quadrática gerada pela superfície de resposta para cada cultivar nas temperaturas estudadas, que estão apresentadas na Figura 1.7 As Equações de Superfície de Resposta estão na Tabela 1.7 e a otimização do tempo em horas na Tabela 1.8. O tempo de hidratação foi semelhante entre os cultivares ( $p > 0,05$ ), no entanto variou para cada temperatura ( $p \leq 0,05$ ). Quanto menor a temperatura menor foi o tempo de hidratação para atingir a umidade de equilíbrio, no entanto os valores de umidade de equilíbrio foram menores. Na maior temperatura que é de 35°C o tempo médio entre os cultivares foi de 30,41h e na menor de 10°C o tempo médio foi de 24,38 h,



demonstrando que em menores temperaturas a absorção de água é mais lenta, a umidade final é menor, só que as amostras atingem a umidade de equilíbrio mais rápido do que nas maiores temperaturas, sendo bom para o processo de maltagem. Na fase de hidratação os grãos precisam de umidade em torno de 42 a 45%, o processo pode ser mais rápido e em uma temperatura baixa em torno de 10 a 20°C podendo ser realizado até a temperatura ambiente.

Tabela 1.7 – Equações da Superfície de Resposta

Equações	
BRS CAUE	$M = 21,78 + 2,91*x + 0,75*y - 0,06*x^2 + 0,03*x*y - 0,01*y^2$
BRS ELIS	$M = 17,48 + 2,73*x + 0,91*y + 0,06*x^2 + 0,038*x*y - 0,012*y^2$
BRS BRAU	$M = 27,45 + 2,75*x + 0,32*y - 0,06*x^2 + 0,03*x*y - 0,002*y^2$
BRS BOREMA	$M = 17,23 + 3,28*x + 1,87*y - 0,07*x^2 + 0,02*x*y - 0,03*y^2$
BRS 195	$M = 23,68 + 2,90*x + 0,92*y - 0,06*x^2 + 0,03*x*y - 0,01*y^2$
BRS 225	$M = 20,36 + 2,82*x + 1,08*y - 0,06*x^2 + 0,03*x*y - 0,01*y^2$

M = Umidade, x = tempo, y = temperatura

Tabela 1.8 - Otimização do tempo de hidratação

Cultivares	Tempo de hidratação (horas)					
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
BRS CAUE	24,40	25,53	26,65	27,78	30,03	30,03
BRS ELIS	25,92	27,50	29,08	30,67	32,25	33,58
BRS BRAU	24,00	25,33	26,65	27,98	29,30	30,63
BRS BOREMA	23,93	24,70	25,46	26,22	26,98	27,74
BRS 195	25,41	26,83	28,32	29,78	31,23	32,69
BRS 225	24,15	25,50	26,86	28,22	29,58	30,94
Média	24,38	25,58	26,79	28,00	29,42	30,41

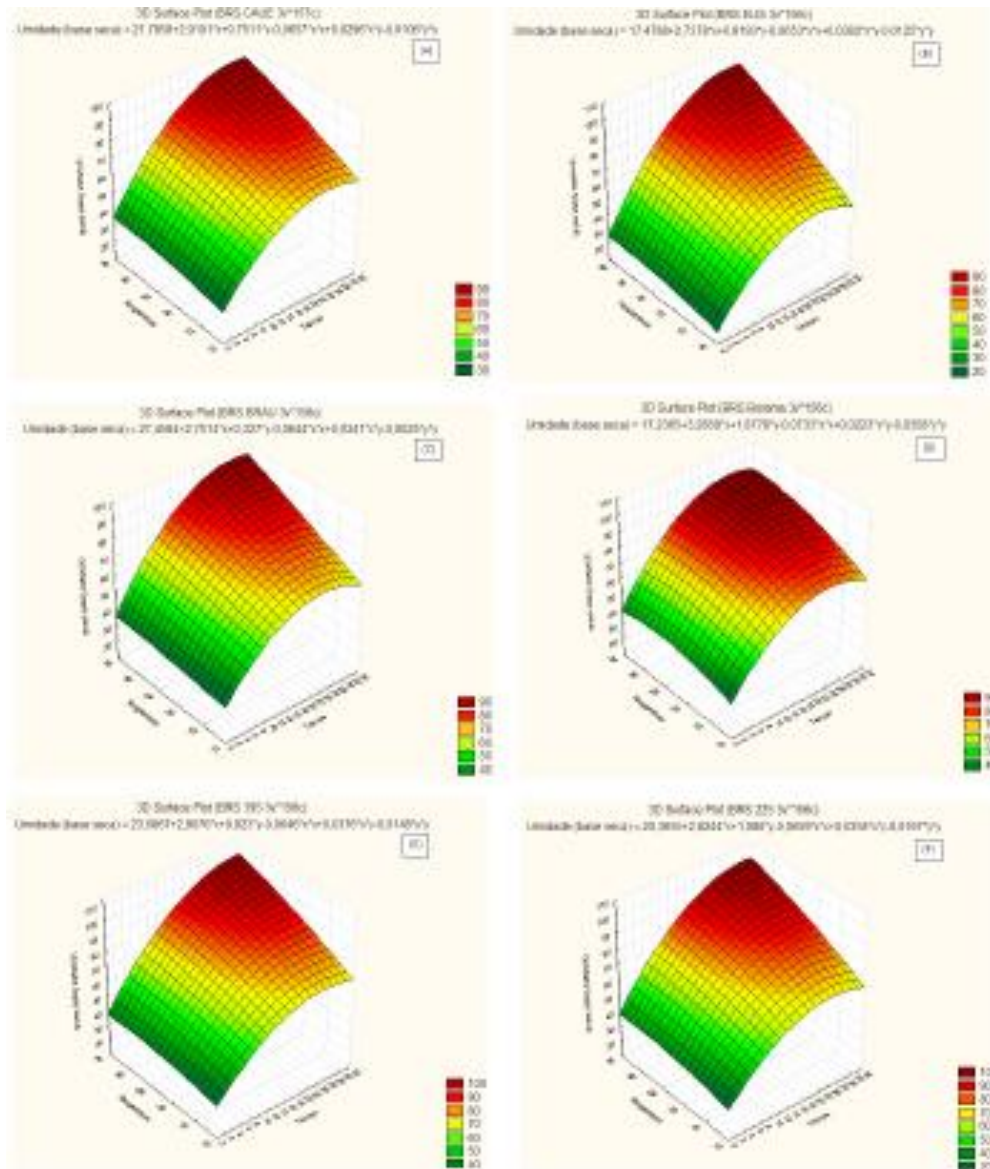


Figura 1.7 – Otimização da hidratação da cevada (A) BRS CAUE, (B) BRS BRAU, (C) BRS BOREMA, (D) BRS 195 e (E) BRS GRETA

#### 1.7.4 Modelos Empíricos

##### 1.7.4.1 Modelo de Peleg

Neste estudo empregou-se o modelo de Peleg, que apresenta os parâmetros  $K_1$  e  $K_2$ . Estes parâmetros foram obtidos a partir da linearização do modelo fornecido pela Equação 1.1. A qualidade do modelo frente aos dados experimentais é demonstrada na Figura 1.8 e seus valores são apresentados na Tabela 1.9.

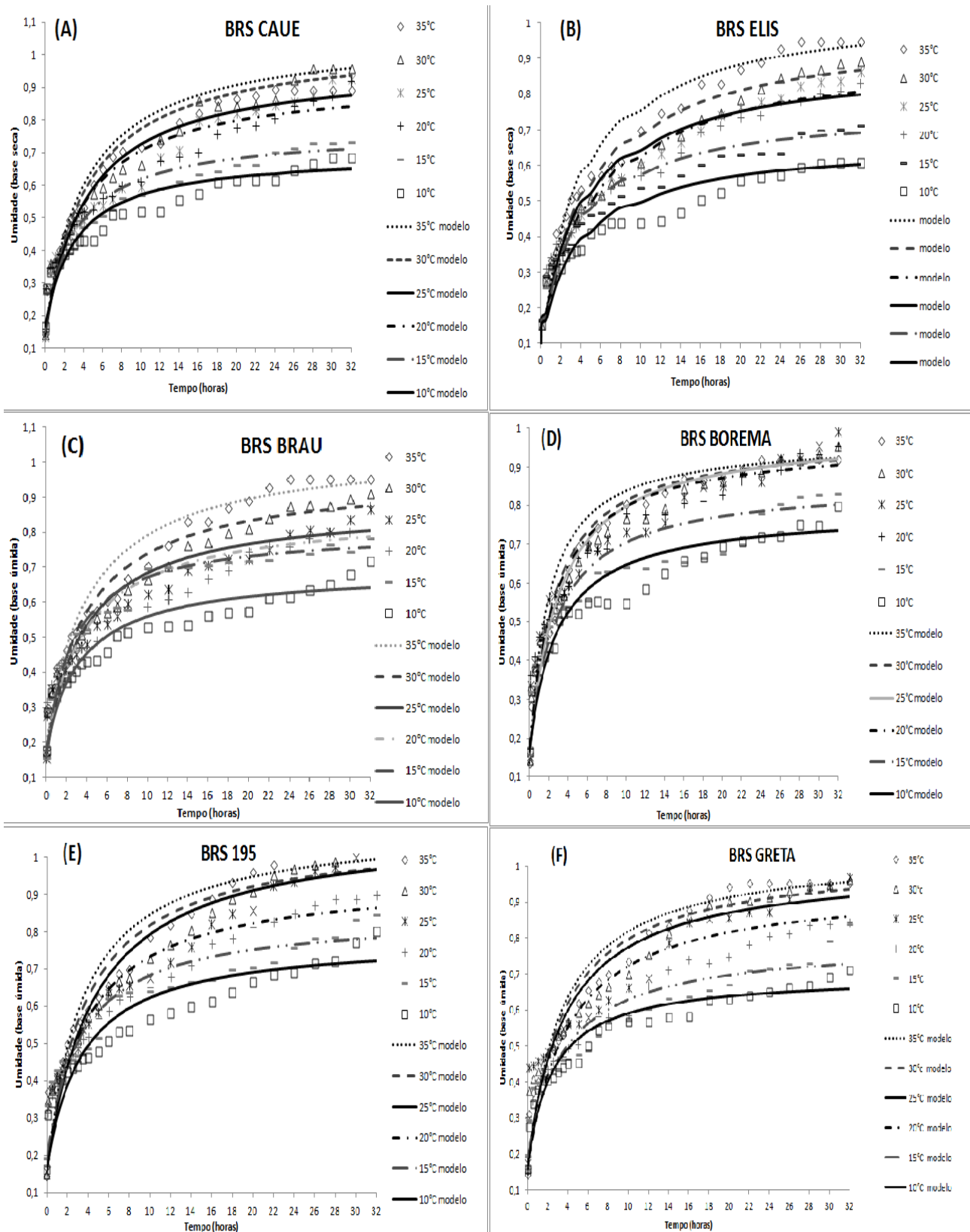


Figura 1.8 – Dados experimentais e predição do modelo de Peleg na hidratação de seis diferentes cultivares de cevada na temperatura entre 10 a 35°C

Tabela 1.9 – Valores das constantes da equação de Peleg dos seis cultivares de cevada

Cultivares	T	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	R <sub>0</sub> (kg de água, h <sup>-1</sup> )	M <sub>e</sub> (g/g base seca)	r <sup>2</sup>	RMS E (%)	X <sup>2</sup>
BRS CAUE	10°C	6,026	1,883	0,166	69,9	0,975	0,042	0,002
	15°C	5,164	1,627	0,194	76,6	0,980	0,042	0,002
	20°C	5,279	1,301	0,189	92,8	0,964	0,055	0,003
	25°C	5,075	1,195	0,197	97,6	0,963	0,065	0,005
	30°C	4,760	1,110	0,210	104,3	0,964	0,059	0,004
	35°C	4,445	1,090	0,225	106,3	0,964	0,055	0,003
Média				0,197				
BRS ELIS	10°C	7,558	1,971	0,132	67,2	0,962	0,043	0,002
	15°C	5,956	1,696	0,168	73,8	0,976	0,041	0,002
	20°C	5,830	1,400	0,171	83,4	0,970	0,050	0,003
	25°C	5,417	1,290	0,185	86,4	0,976	0,039	0,002
	30°C	5,270	1,223	0,190	89,6	0,971	0,051	0,003
	35°C	4,441	1,148	0,225	95,2	0,978	0,051	0,003
				0,178				
BRS BRAU	10°C	6,703	1,930	0,149	69,4	0,965	0,044	0,002
	15°C	4,051	1,539	0,247	80,8	0,990	0,039	0,002
	20°C	5,752	1,467	0,174	86,0	0,959	0,059	0,004
	25°C	5,165	1,380	0,194	90,3	0,973	0,051	0,003
	30°C	4,966	1,263	0,201	97,5	0,975	0,050	0,003
	35°C	4,796	1,164	0,209	102,9	0,974	0,052	0,003
Média				0,196				
BRS BOREMA	10°C	4,71	1,61	0,212	78,7	0,975	0,054	0,003
	15°C	4,02	1,49	0,249	83,0	0,967	0,067	0,005
	20°C	3,47	1,26	0,288	96,7	0,984	0,056	0,004
	25°C	3,65	1,19	0,274	99,5	0,981	0,063	0,004
	30°C	3,00	1,20	0,333	97,9	0,990	0,049	0,003
	35°C	2,73	1,19	0,367	97,2	0,994	0,058	0,004
Média				0,287				
BRS 195	10°C	5,59	1,61	0,179	78,3	0,965	0,054	0,003
	15°C	5,05	1,54	0,198	84,2	0,970	0,055	0,003
	20°C	4,88	1,29	0,205	94,6	0,974	0,053	0,003
	25°C	4,91	1,08	0,204	108,2	0,955	0,071	0,006
	30°C	4,07	1,10	0,246	106,3	0,972	0,066	0,005
	35°C	3,63	1,07	0,275	108,5	0,982	0,066	0,005
Média				0,218				
BRS GRETA	10°C	4,57	1,86	0,219	69,7	0,993	0,041	0,002
	15°C	6,20	1,68	0,161	79,1	0,989	0,169	0,032
	20°C	5,08	1,37	0,197	89,1	0,988	0,068	0,005
	25°C	4,60	1,21	0,218	100,2	0,990	0,084	0,008
	30°C	4,06	1,16	0,246	102,0	0,993	0,068	0,005
	35°C	3,66	1,12	0,273	103,9	0,994	0,056	0,004
Média				0,219				

Os valores dos coeficientes de determinação ( $r^2$ ) apresentados na Tabela 1.9, indicam a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais. Neste estudo os valores de  $r^2$  variaram de 0,955 a 0,994, confirmando que a equação é adequada para descrever a cinética de absorção de água dos grãos de cevada, em estudos que a influência da variação da temperatura é investigada. Neste estudo o modelo

de Peleg mostrou-se adequado para descrever a cinética de hidratação dos cultivares de cevada.

Estudos realizados por Sopade e Obekpa (1990) e Sopade *et al*, (1992) demonstram que a constante  $K_1$  é uma função da temperatura e é associada ao coeficiente de difusão de massa e  $K_2$  é um parâmetro de sorção do material estudado.

A constante  $K_1$  apresentou tendência decrescente com o aumento da temperatura, mostrando-se inversamente proporcional à temperatura. Vários estudos também apresentaram valores de  $K_1$  decrescendo como os de Peleg (1988); Sopade *et al*, (1992); Abu-Ghannam e McKenna (1997); Maskan (2002); Pan e Tangratanavalee (2003) e Resio *et al*, 2006, para grãos de milho, painço, sorgo, feijões vermelho, soja e amaranto.

A constante  $K_2$  também apresentou comportamento decrescente com o aumento da temperatura. Isso é devido ao aumento da capacidade de absorção de água dos grãos de cevada com o aumento da temperatura. A constante  $K_2$  é inversamente relacionada com a habilidade de absorção de água no equilíbrio dos alimentos, quanto menor o  $K_2$  maior a capacidade de absorção de água (KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009). Essa tendência também foi encontrada em estudos realizados por Resio *et al*, (2006) que estudaram a cinética de hidratação de grãos de amaranto e por Pan e Tangratanavalee (2003) que avaliaram a hidratação de grãos de soja. Segundo esses autores quando a umidade de equilíbrio não se altera com a temperatura o  $K_2$  é uma variável independente da temperatura, entretanto quando ocorre perda de sólidos e variação da umidade de equilíbrio durante o processo de hidratação, o  $K_2$  se torna dependente da temperatura, e os valores de  $K_2$  passam a diminuir com o aumento da temperatura.

A Tabela 1.10 mostra a perda de sólidos para cada cultivar para as diferentes temperaturas. Os dados tabelados mostram que o menor valor médio da perda percentual foi de 28,20 g/100g na temperatura de 10°C. Observou-se também que a perda de sólidos para a fase líquida aumenta em função da temperatura. Ao aumentar a temperatura de 10° para 35°C registrou-se perda média para os diferentes cultivares de 35,34 g/100g. Este aumento representa um aumento na perda de sólidos de 25,32 g/100g do valor registrado a 10°C. Nestes experimentos o

valor de  $K_2$  diminuiu com o aumento da temperatura, provavelmente devido à perda de sólidos que ofereceram resistência à transferência de água.

Tabela 1.10 – Porcentagem de perda de sólidos durante o processo de hidratação

Temperatura (°C)	Porcentagem de perda de sólidos (g de água/g de sólido seco)						Média
	BRS CAUE	BRS ELIS BRS BRAU	BRS BOREMA	BRS 195	BRS GRETA		
10	28,36	26,92	26,54	30,06	29,47	27,84	28,20
15	29,07	28,47	29,15	31,64	29,68	27,91	29,32
20	32,95	30,86	31,49	33,26	31,93	32,13	32,10
25	35,93	33,76	32,92	36,50	38,43	34,25	35,30
30	35,24	34,05	33,63	36,27	37,57	35,18	35,32
35	34,55	34,34	34,33	36,03	36,72	36,12	35,34

Segundo Sayar *et al.* (2001) a taxa de sorção de água pode ser explicada pelo fenômeno de difusão. No processo de hidratação, o conteúdo de água aumenta na direção da força motriz e pela velocidade de sorção. Com a diminuição da força motriz, os sólidos solúveis oferecem resistência à transferência de água. A capacidade de absorção de água depende da estrutura da parede celular, composição do grão e do grau de compactação das células na semente.

Alguns resultados apresentados na literatura para o  $K_2$  são divergentes do identificado no presente trabalho. Abu-Ghannam e McKenna (1997) estudando feijões vermelho, encontraram valores de  $K_2$  constantes com a temperatura. Resultados similares são reportados por Maskan (2002) durante o estudo com farinha de trigo. Abu-Ghannam e McKenna (1997) afirmam que os valores de  $K_2$  determinam o teor de umidade de equilíbrio e, portanto não se esperavam variação deste parâmetro em função da temperatura. Estudos realizados por Jideani e Mpotokwana (2009) sobre a absorção de água por feijões típicos da região da Botswana mostraram que os valores de  $K_2$  aumentaram com o aumento da temperatura demonstrando que a taxa de absorção de água aumenta e a capacidade de absorção diminuiu com o aumento da temperatura. Esta divergência no comportamento de  $K_2$  em função da temperatura confirma a tese de Sopade *et al.* (1992), de que  $K_2$  é um parâmetro de sorção específico do material.

Os valores da taxa inicial de absorção ( $R_0$ ) estão apresentados na Tabela 1.9. Se a uma dada temperatura, o  $K_1$  diminui a quantidade de água absorvida torna-se maior (ABU-GHANNAM e MCKENNA, 1997). A constante  $K_1$  diminuiu com aumento da temperatura de 10 para 35°C. Observa-se que os valores da taxa de absorção de água aumentam com o aumento da temperatura. O cultivar BRS ELIS apresentou o

menor valor de  $R_0$  de 0,132 kg de água  $h^{-1}$  na temperatura de 10°C e o BRS BOREMA apresentou o valor de  $R_0$  de 0,367 kg de água  $h^{-1}$  sendo o maior valor na temperatura de 35°C. O cultivar BRS BOREMA apresentou maior taxa de absorção média de 0,287 kg de água  $h^{-1}$  de água e o BRS ELIS a menor taxa de absorção média de 0,178 kg de água  $h^{-1}$  de água.

A umidade de equilíbrio final ( $M_e$ ) apresentada na Tabela 1.9 é crescente para cada temperatura. Também se observa que quanto maior a temperatura de hidratação maior o valor da umidade de equilíbrio. O cultivar BRS ELIS apresentou  $M_e$  de 67,2 (g/g) sendo o menor valor na temperatura de 10°C, e o cultivar BRS 195 o maior valor de 108,0 (g/g) na temperatura de 35°C. Estudos realizados por Resio *et al.* (2006) também encontraram valores de  $M_e$  aumentando com o aumento da temperatura na hidratação de grãos de amaranto.

Neste trabalho avaliou-se a dependência da constante  $K_1$  com a temperatura, Para este fim empregou-se a Equação de Arrhenius, sendo que os resultados são apresentados na Figura 1.9. A energia de ativação está relacionada com a inclinação da reta e representa, portanto a influência da temperatura na constante  $K_1$ . Na Tabela 1.11 apresenta-se a energia de ativação obtida por regressão, a taxa de hidratação na temperatura de referência ( $K_{ref}$ ) e o coeficiente de determinação  $r^2$ . Os cultivares BRS CAUE, BRS BRAU e BRS 195, apresentaram menores valores de  $E_a$ , 123,92 kcal/mol, 158,09 kcal/mol, 172,20 Kcal/mol do que os cultivares BRS ELIS, BRS BOREMA e BRS 195 que apresentaram valores 216,02 kcal/mol, 238,78 kcal/mol e 229,47 kcal/mol respectivamente. Este resultado sugere que a taxa de absorção de água dos cultivares BRS CAUE, BRS BRAU e BRS 195 são maiores quando comparadas às taxas dos demais cultivares. Jideani e Mpotokwana (2009) estudando grãos de feijões da Botswana encontraram valores de energia de ativação variando de 16,46 a 39,60 KJ/mol, dependendo da variedade de feijões nas temperaturas de hidratação de 25 a 100° C, confirmando que a energia de ativação também varia de acordo com o tipo de grão estudado.

Tabela 1.11 – Parâmetros da equação de Arrhenius para absorção de água durante a hidratação de cevada\*

Cultivar	Ea (kcal/mol)	Kref	R <sup>2</sup>
BRS CAUE	123,92	0,225	0,856
BRS ELIS	216,02	0,240	0,898
BRS BRAU	158,09	0,230	0,938
BRS BOREMA	238,78	0,324	0,864
BRS 195	172,20	0,219	0,698
BRS GRETA	229,47	0,299	0,933

\*Temperatura de referência ( $T_{ref}$ ) a 295,75 K (22,5°C); Ea = Energia de Ativação;  $K_{ref}$  = taxa constante de hidratação na temperatura de referência; R<sup>2</sup> = coeficiente de determinação.

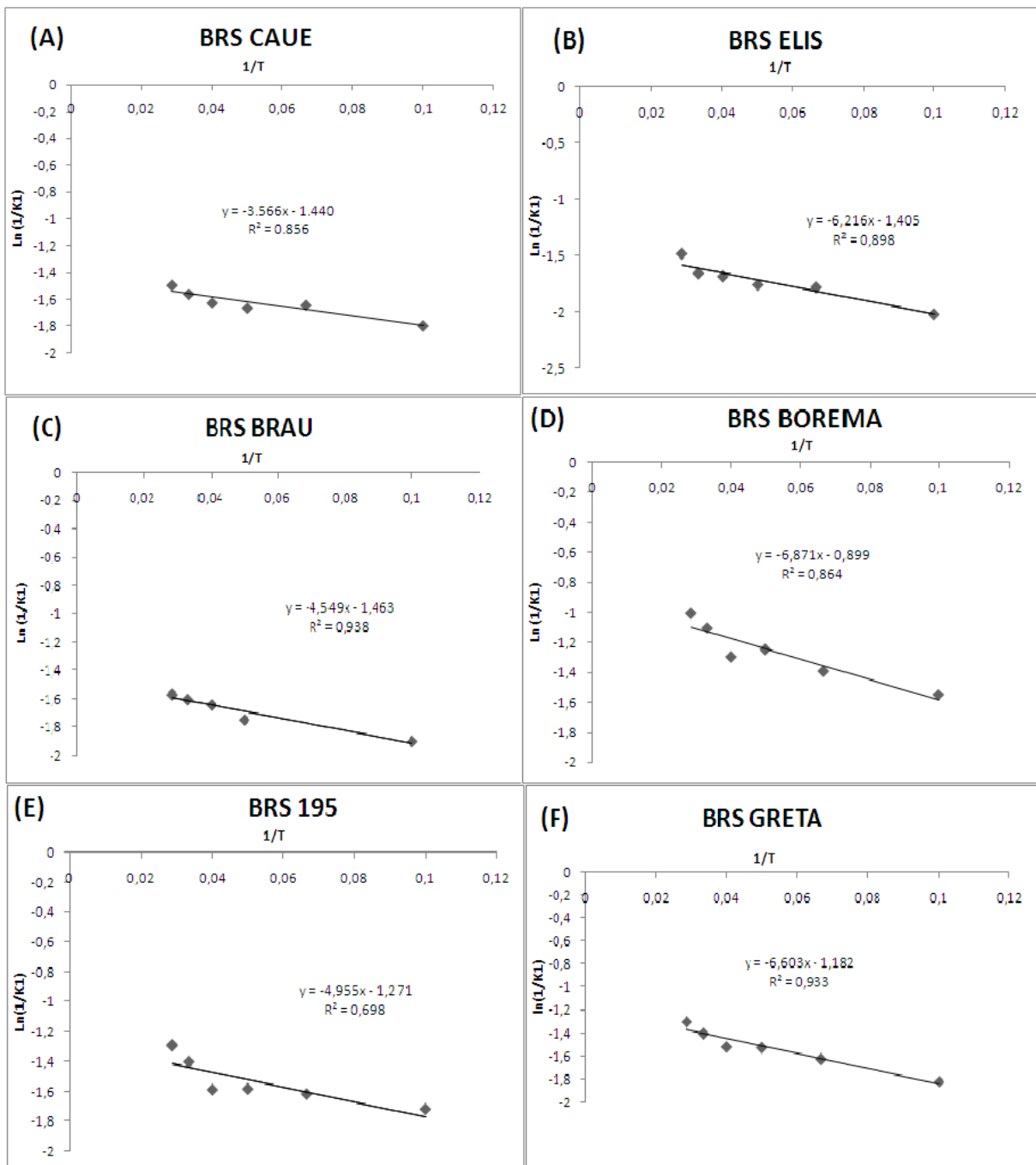


Figura 1.9 - Avaliação da dependência de K1 com a temperatura



#### 1.7.4.2 Modelo de Weibull

A forma do parâmetro  $\alpha$  da função de distribuição de Weibull está apresentada na Tabela 1.12, e a previsão do modelo versus os dados experimentais está apresentando na Figura 1.10. O inverso do parâmetro  $\alpha$  pode ser considerado um indicador da velocidade inicial do processo de hidratação (KHAZAEI e MOHAMMADI, 2009). Os dados reportados na Tabela 1.12 demonstram que os valores de  $\alpha$  aumentaram com o aumento da temperatura e os valores  $\beta$  diminuíram com o aumento da temperatura. Os valores  $\alpha$  da distribuição de Weibull para taxa de absorção são dependentes da temperatura. Uma mudança na temperatura irá variar a taxa de difusão aparente, mudando o comportamento global de absorção, Cunningham *et al.* (2007), relataram que o parâmetro de escala  $\beta$  representa o tempo necessário para realizar aproximadamente 63% do total de água absorvida.

Tabela 1.12 – Valores das constantes do modelo de distribuição de Weibull

Cultivares	Temperatura	$\alpha$ -	$\beta$ h	$r^2$ -	RMSE (%)	$\phi^2$ -
BRS CAUE	10°C	0,41	5,98	0,847	0,109	0,014
	15°C	0,49	4,64	0,886	0,081	0,008
	20°C	0,48	8,16	0,923	0,139	0,023
	25°C	0,46	7,72	0,852	0,078	0,007
	30°C	0,45	7,78	0,835	0,178	0,037
	35°C	0,56	4,32	0,907	0,085	0,008
BRS ELIS	10°C	0,41	8,87	0,878	0,119	0,016
	15°C	0,47	6,30	0,892	0,098	0,011
	20°C	0,54	5,83	0,830	0,081	0,007
	25°C	0,59	5,81	0,874	0,065	0,005
	30°C	0,60	5,66	0,863	0,072	0,006
	35°C	0,54	5,83	0,907	0,110	0,014
BRS BRAU	10°C	0,408	8,54	0,909	0,126	0,019
	15°C	0,516	4,21	0,91	0,083	0,008
	20°C	0,426	8,96	0,903	0,156	0,029
	25°C	0,486	7,01	0,919	0,093	0,010
	30°C	0,550	6,05	0,909	0,095	0,011
	35°C	0,547	6,21	0,904	0,111	0,014
BRS BOREMA	10°C	0,400	5,83	0,905	0,134	0,021
	15°C	0,403	4,71	0,851	0,137	0,022
	20°C	0,457	4,16	0,903	0,117	0,016
	25°C	0,432	5,38	0,933	0,108	0,014
	30°C	0,495	4,15	0,946	0,119	0,017
	35°C	0,533	3,47	0,942	0,096	0,011
BRS 195	10°C	0,404	7,80	0,893	0,144	0,025
	15°C	0,403	6,91	0,903	0,147	0,026
	20°C	0,532	5,59	0,877	0,095	0,011
	25°C	0,460	10,15	0,896	0,094	0,010
	30°C	0,489	6,60	0,88	0,142	0,024
	35°C	0,475	4,90	0,831	0,134	0,021
BRS GRETA	10°C	0,439	4,97	0,933	0,101	0,012
	15°C	0,412	11,05	0,935	0,164	0,032
	20°C	0,527	5,25	0,854	0,089	0,009
	25°C	0,412	5,88	0,769	0,116	0,016
	30°C	0,501	4,71	0,838	0,107	0,013
	35°C	0,487	5,07	0,8	0,133	0,021

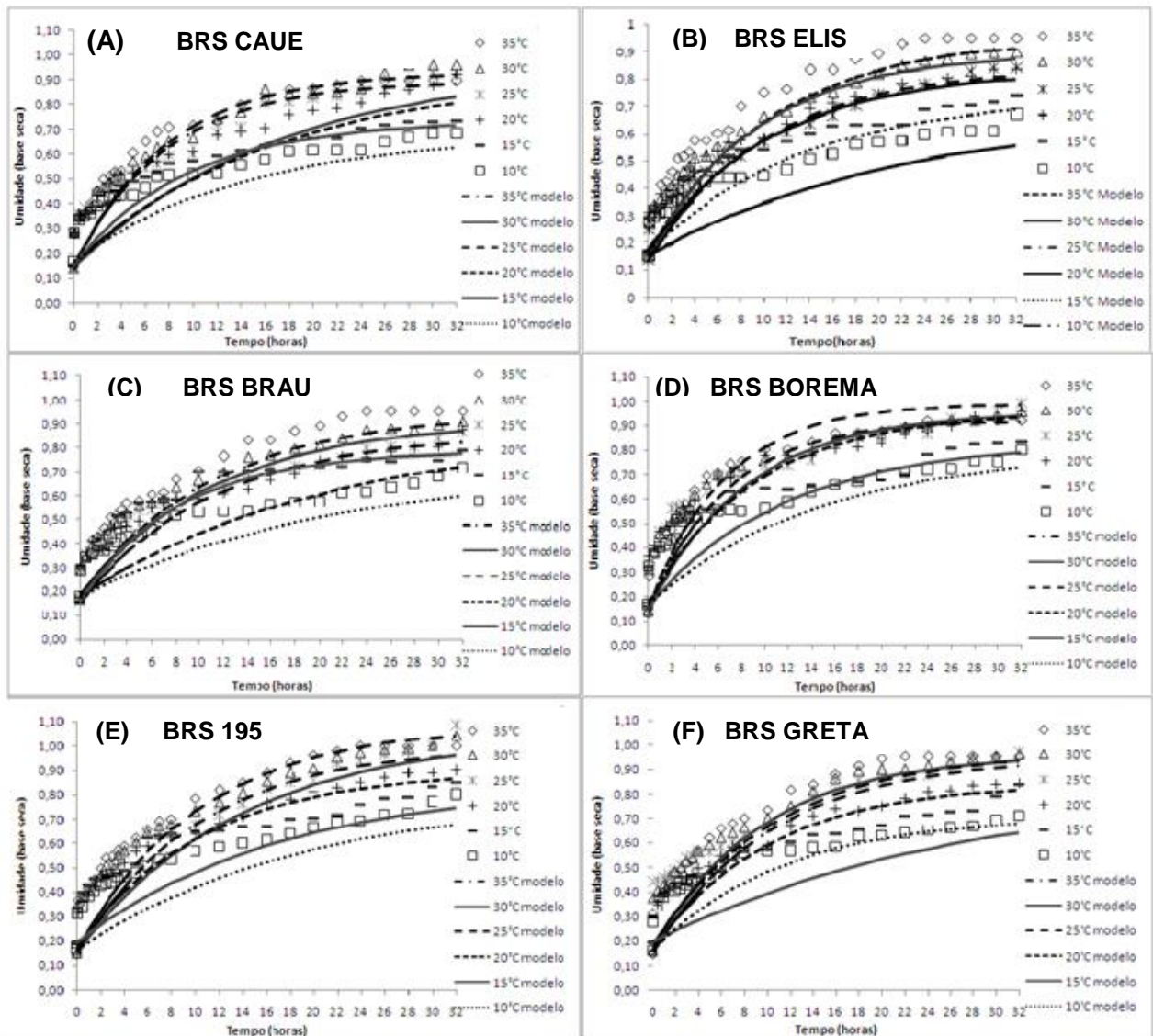


Figura 1.10 – Dados experimentais e previsão do modelo de distribuição de Weibull na hidratação de seis diferentes cultivares de cevada na temperatura entre 10 a 35°C

#### 1.7.4.3 Modelo cinético de 1° ordem

Os valores da constante do modelo cinético de 1° ordem estão apresentados na Tabela 1.13 e os dados experimentais versus a previsão do modelo na Figura 1.11.

Os valores de  $k$  do modelo cinético de 1° ordem aumentaram com o aumento da temperatura de 0,064 para 0,156 1/h. A maior taxa de hidratação foi observada na maior temperatura.

Tabela 1.13 - Valores das constantes do Modelo cinético de 1° ordem

Cultivares	Temperatura	k 1/h	r <sup>2</sup>	RMSE (%)	Φ <sup>2</sup>
BRS CAUE	10°C	0,145	0,986	0,050	0,003
	15°C	0,127	0,894	0,068	0,005
	20°C	0,075	0,974	0,107	0,013
	25°C	0,087	0,984	0,101	0,012
	30°C	0,094	0,951	0,101	0,011
	35°C	0,153	0,970	0,067	0,005
BRS ELIS	10°C	0,064	0,985	0,089	0,009
	15°C	0,086	0,968	0,085	0,008
	20°C	0,133	0,789	0,060	0,004
	25°C	0,137	0,814	0,053	0,003
	30°C	0,152	0,853	0,062	0,004
	35°C	0,156	0,953	0,071	0,006
BRS BRAU	10°C	0,062	0,951	0,100	0,011
	15°C	0,096	0,930	0,110	0,014
	20°C	0,064	0,984	0,117	0,015
	25°C	0,076	0,982	0,109	0,014
	30°C	0,104	0,970	0,080	0,007
	35°C	0,125	0,947	0,066	0,005
BRS BOREMA	10°C	0,07	0,976	0,132	0,020
	15°C	0,11	0,779	0,116	0,015
	20°C	0,094	0,931	0,135	0,021
	25°C	0,072	0,966	0,177	0,035
	30°C	0,096	0,978	0,149	0,025
	35°C	0,136	0,983	0,112	0,014
BRS 195	10°C	0,067	0,937	0,115	0,015
	15°C	0,079	0,867	0,032	0,001
	20°C	0,117	0,935	0,077	0,007
	25°C	0,065	0,988	0,131	0,019
	30°C	0,088	0,988	0,116	0,015
	35°C	0,133	0,959	0,092	0,010
BRS GRETA	10°C	0,08	0,96	0,110	0,014
	15°C	0,06	0,952	0,051	0,003
	20°C	0,16	0,904	0,070	0,006
	25°C	0,086	0,964	0,126	0,018
	30°C	0,111	0,984	0,102	0,012
	35°C	0,107	0,870	0,115	0,015

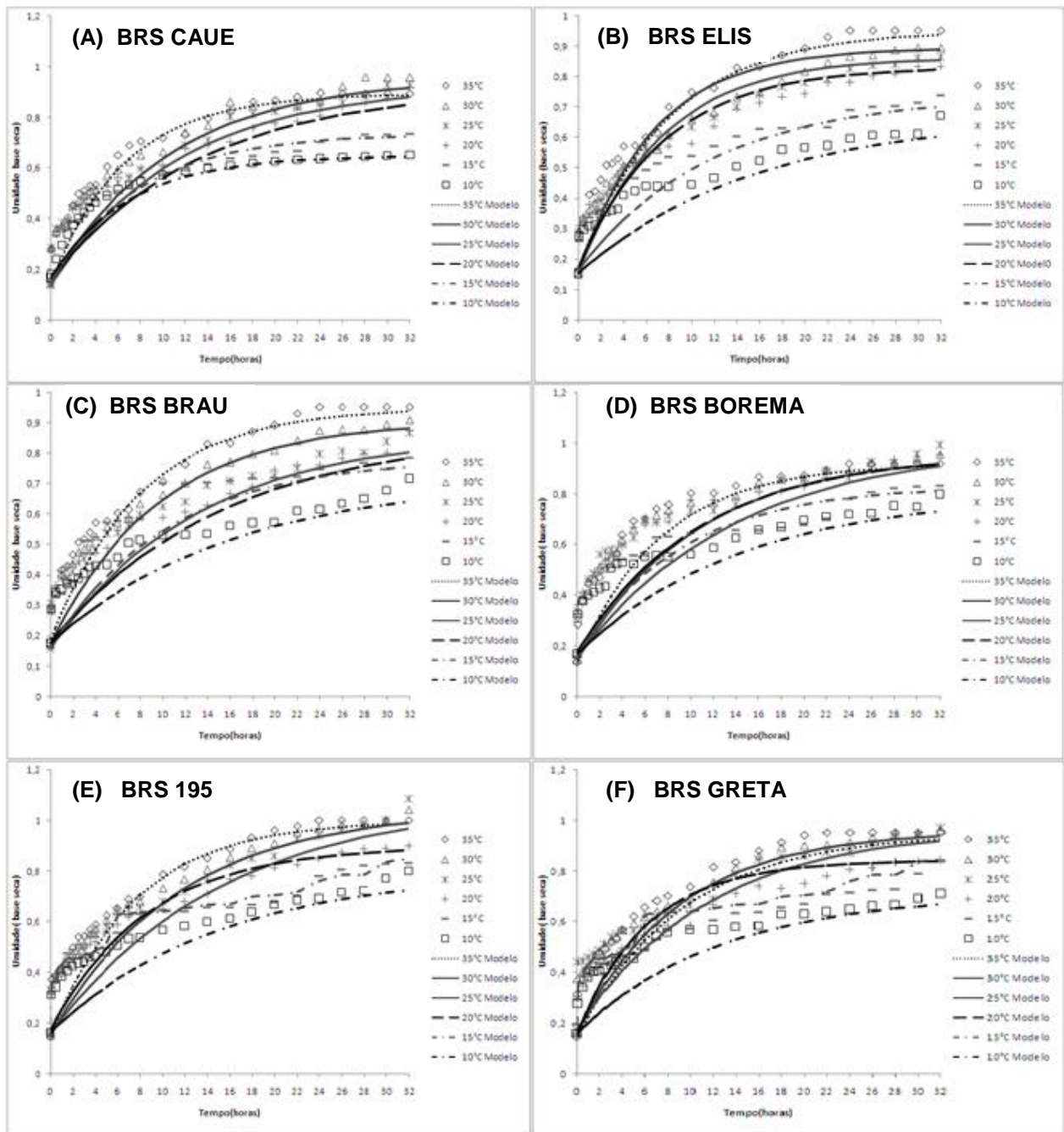


Figura 1.11 – Dados experimentais e predição do modelo de Cinético de 1º ordem na hidratação de seis diferentes cultivares de cevada na temperatura entre 10 a 35°C

De acordo com os valores de  $r^2$  que foram iguais ou maiores do que 0,8, RMSE menor que 0,11 e o  $\phi^2$  menor que 0,089. Ficou demonstrado que o modelo de Peleg e o cinético de 1º ordem foram os que melhor descreveram as características de absorção de água nas temperaturas investigadas. No entanto o modelo de Peleg

proporcionou melhores valores preditos que os demais e descreveu satisfatoriamente as características de hidratação dos grãos de cevada.

Nos três modelos observou-se que na maior temperatura uma grande proporção de água é absorvida na primeira fase do processo e o produto atinge o equilíbrio em um curto intervalo de tempo de hidratação. Nas menores temperaturas, menos água é incorporada na fase inicial e a absorção ocorre em maior extensão na segunda fase. As constantes  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $k$  e os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  dos modelos de Peleg, cinético de 1º ordem e distribuição de Weibull respectivamente confirmam essa tendência.

#### 1.7.5 Modelo de Difusão

A difusividade é uma propriedade de transporte importante, sendo o conhecimento desta propriedade necessário para o projeto e otimização de todos os processos que envolvem o movimento interno de umidade (PRASAD *et al.*, 2010). O gráfico de  $\ln [(X_t - X_e)/(X_0 - X_e)]$  versus tempo apresentado na Figura 1.12 gera uma reta a partir da qual pode ser calculado o valor do coeficiente de difusão efetivo. O gráfico será apresentado somente para o cultivar BRS ELIS, como exemplo.

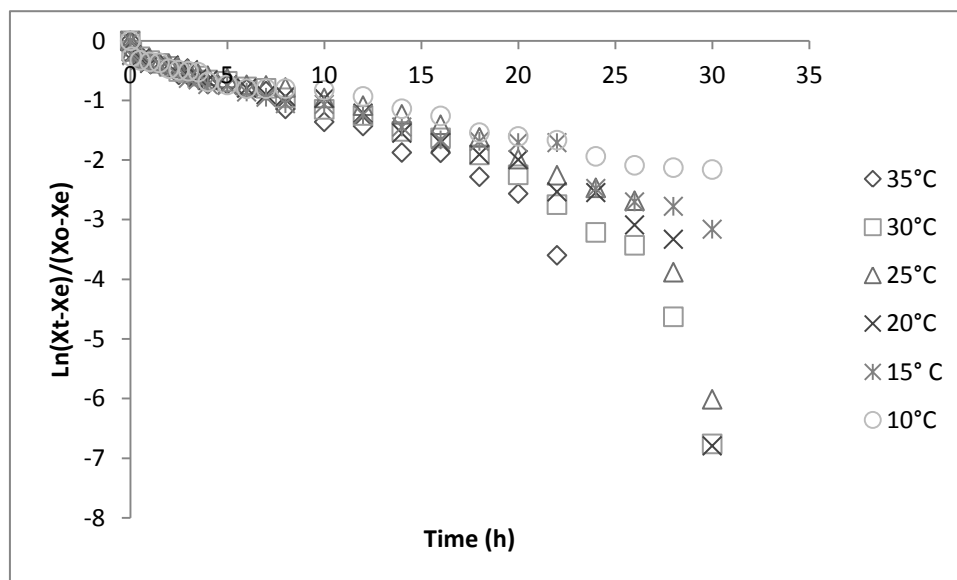


Figura 1.12 – Determinação do coeficiente de difusão dos grãos de cevada para o cultivar BRS ELIS

Os coeficientes de difusão efetivos apresentados na Tabela 1.14 variaram de  $5,14$  a  $10,8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  para os grãos de cevada, com diferença significativa entre os mesmos ( $p \leq 0,05$ ). De forma geral os valores apresentados pelos cultivares

foram semelhantes. Observa-se que o coeficiente de difusão aumentou com o aumento da temperatura até a temperatura de 25°C para os cultivares BRS ELIS, BRS 195 e BRS GRETA e nas demais temperaturas de 30 e 35°C ocorreu uma diminuição desses valores. Para os cultivares BRS CAUE, BRS BRAU e BRS BOREMA o maior coeficiente de difusão foi na temperatura de 15°C. Nas temperaturas maiores no tempo de 32 horas os grãos se desintegraram porque já tinham atingido a umidade de equilíbrio a partir do tempo de 24 horas, aumentando a perda de sólidos, provavelmente por isso o coeficiente de difusão diminuiu nestas temperaturas, observando-se que a faixa de temperatura de 30 e 35°C é muito alta para o processo de hidratação da cevada devido à alta velocidade de hidratação inicial, os grãos tendem a fragmentar-se em poucas horas de hidratação.

Segundo Prasad *et al.* (2010) o aumento da temperatura altera a taxa de difusão e afeta o comportamento da absorção. Um aumento excessivo da temperatura pode prejudicar a integridade da estrutura, promover a gelatinização do amido e afetar o comportamento de ganho de peso.

Estudos realizados por Mayolle *et al.* (2012) encontraram valores de coeficiente de difusão variando de 5,28 a 7,81 X 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/s para quatro cultivares de grãos de cevada inteiros e 35,2 a 49,5 X 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/s para o endosperma da cevada, Os dois experimentos foram realizados na temperatura de 22°C. Tagawa *et al.* (2003) encontraram valores de 3,5 a 3,9 X 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/s também para cevada na faixa de temperatura de 10 a 50°C. Neste artigo os valores do coeficiente de difusão formam superiores aos encontrados por Tagawa *et al.* (2003), e foram semelhantes aos estudos de Mayolle *et al.* (2012) para grãos inteiros. Em estudos realizados por Mayolle *et al.* (2012) com grãos de cevada inteiros e o endosperma da cevada, os autores constataram que a máxima absorção de água é de 5 a 10% menor nas amostras de endosperma comparada com os grãos inteiros sugerindo uma significativa contribuição da casca e do gérmen na captação de água global.

Tabela 1.14 – Difusividade Efetiva da cevada nas temperaturas entre 10 e 35°C

Cultivares	Temperatura	Coefficiente de Difusão X 10 <sup>-12</sup> (m <sup>2</sup> /s)
BRS CAUE	10°C	5,14
	15°C	10,20
	20°C	7,72
	25°C	5,40
	30°C	6,42
	35°C	6,58
BRS ELIS	10°C	5,14
	15°C	6,80
	20°C	10,3
	25°C	10,8
	30°C	8,57
	35°C	6,58
BRS BRAU	10°C	5,14
	15°C	10,20
	20°C	5,14
	25°C	5,40
	30°C	6,42
	35°C	6,58
BRS BOREMA	10°C	5,14
	15°C	10,20
	20°C	7,72
	25°C	5,4
	30°C	6,42
	35°C	6,58
BRS 195	10°C	5,14
	15°C	6,80
	20°C	7,72
	25°C	5,40
	30°C	6,42
	35°C	6,58
BRS GRETA	10°C	5,14
	15°C	6,80
	20°C	10,30
	25°C	8,11
	30°C	6,42
	35°C	4,94

Comparando o coeficiente de difusão da cevada com outros grãos, pode-se observar que este é dependente das características físico-químicas e estruturais dos grãos estudados. Prasad *et al.* (2010) encontraram valores de difusividade variando de 1,92 a 3,23 X 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s para grãos de bico nas temperaturas de 40 a 60°C. Resio *et al.* (2005) encontraram valores 0,27 a 3,70 X 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s para grãos de amaranto nas temperaturas de 30 a 90°C. Khazaei e Mohammadi (2009) encontraram valores de 4,16 a 6,97 X10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s para grãos de gergelim nas temperaturas de 27 a 60 °C.

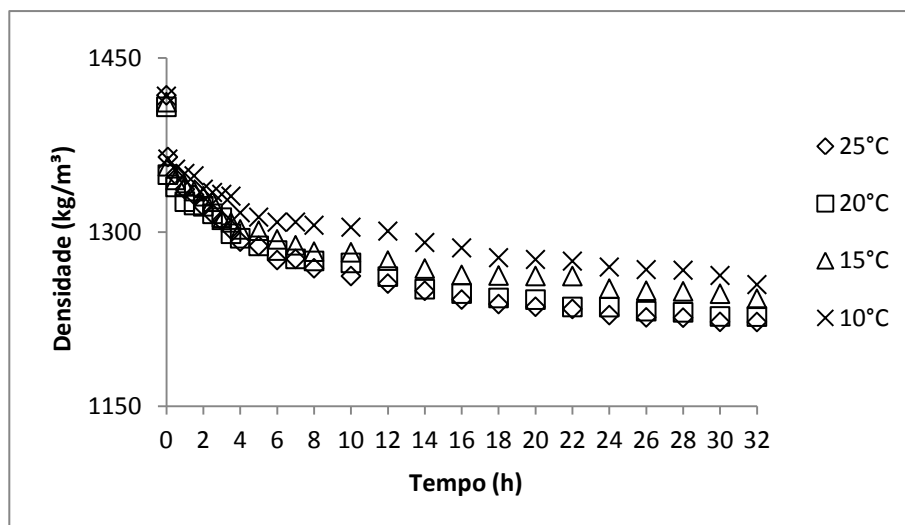


### 1.7.6 COMSOL

Foi utilizado o cultivar ELIS nas temperaturas de hidratação de 10, 15, 20 e 25°C, nas demais temperaturas (30 e 35°C) a perda de sólidos é significativa e o modelo foi gerado considerando-se que não há perda de sólidos.

#### 1.7.6.1 Propriedades termofísicas

Em decorrência do ganho de umidade, os teores em massa dos nutrientes da cevada diminuíram, influenciando nas propriedades termofísicas – densidade, calor específico, condutividade térmica e difusividade térmica -, conforme apresentado na Figura 1.13. A variação nos valores destas propriedades influencia diretamente nos fenômenos acoplados de transferência de calor e de massa. Por esta razão, foram utilizados os valores apresentados na Figura 1.13 nas simulações computacionais.



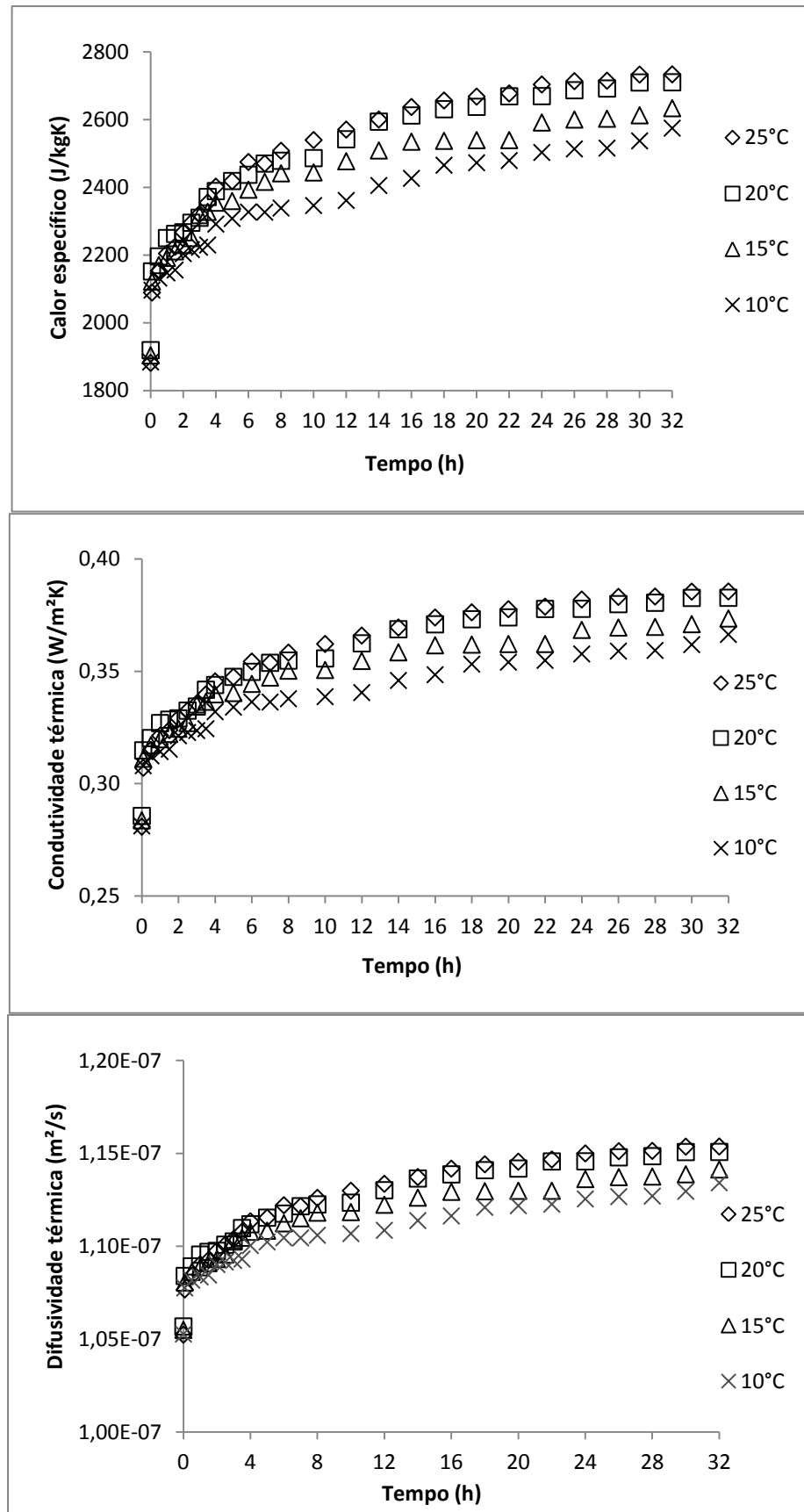


Figura 1.13 – Propriedades termofísicas da cevada durante a hidratação: (a) Densidade; (b) Calor específico; (c) Condutividade térmica; (d) Difusividade térmica

### 1.7.6.2 Modelagem e simulação

Os coeficientes de transporte apresentados na Tabela 1.15 indicam que, conforme apresentado na Figura 1.14, a temperatura de processo influencia na taxa de transferência de massa. Na faixa de valores testada, o aumento na temperatura da solução causou um acréscimo na absorção de água por difusão pela cevada, o que é indicado pelo coeficiente  $D$ , contudo não afetou o transporte convectivo, o qual é decorrente da convecção natural causada pelos gradientes de temperatura na solução de hidratação.

Tabela 1.15 – Coeficientes de transporte para a hidratação da cevada

Temperatura (°C)	$h$ (W/m <sup>2</sup> °C)	$h_m$ (m <sup>2</sup> /s)	$D$ (m <sup>2</sup> /s)
25	47,8 <sup>a</sup>	3,5E-05 <sup>bc</sup>	1,08E-11 <sup>a</sup>
20	43,9 <sup>a</sup>	3,9E-05 <sup>bc</sup>	1,03E-11 <sup>b</sup>
15	48,4 <sup>a</sup>	4,5E-05 <sup>ab</sup>	6,80E-12 <sup>c</sup>
10	49,6 <sup>a</sup>	5,1E-05 <sup>a</sup>	5,14E-12 <sup>d</sup>

<sup>a-f</sup> Valores diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os resultados.

Embora a modelagem e simulação da hidratação tenham sido realizadas para todas as temperaturas de processo, serão ilustrados apenas os resultados para 10°C e 25°C. Nas Figuras 1.15 e 1.16, verifica-se que a migração de umidade ocorre de forma lenta durante a hidratação, dada a natureza do mecanismo difusivo. Em 6 horas de hidratação a 25°C, a umidade média da cevada é de 0,64 kg/kg, variando entre 0,99 e 0,15 kg/kg de acordo com a posição no interior do grão (Figura 1.15a). Ao final das 32 h de processo, a umidade média é de 0,94 kg/kg (Figura 1.15b). No processo conduzido a 10°C (Figura 1.16), a hidratação foi mais lenta, atingindo uma média de 0,42 kg/kg em 6h e 0,67 kg/kg em 32 h de processo.

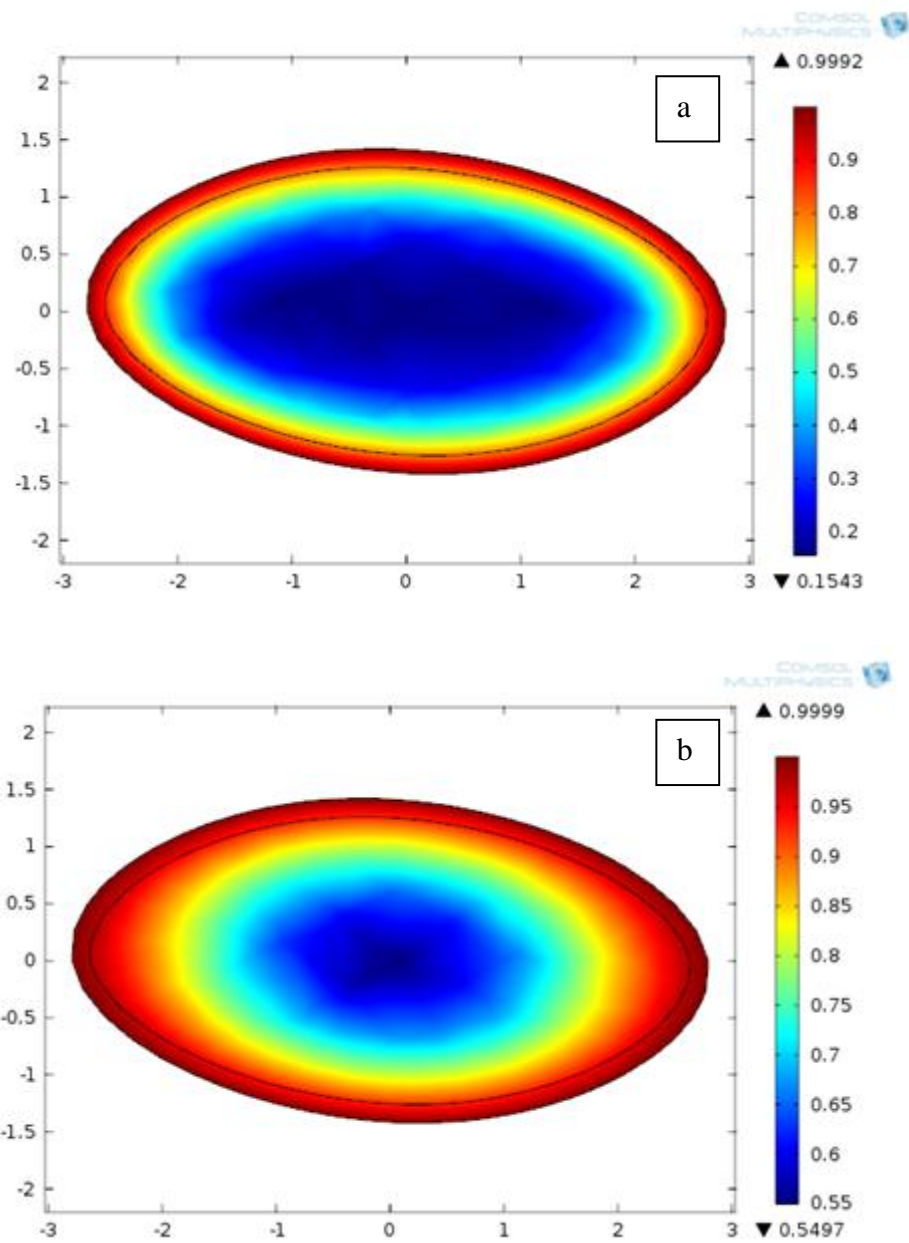


Figura 1.14 – Conteúdo de umidade da cevada na hidratação a 25°C após (a) 6 horas; (b) 32 horas

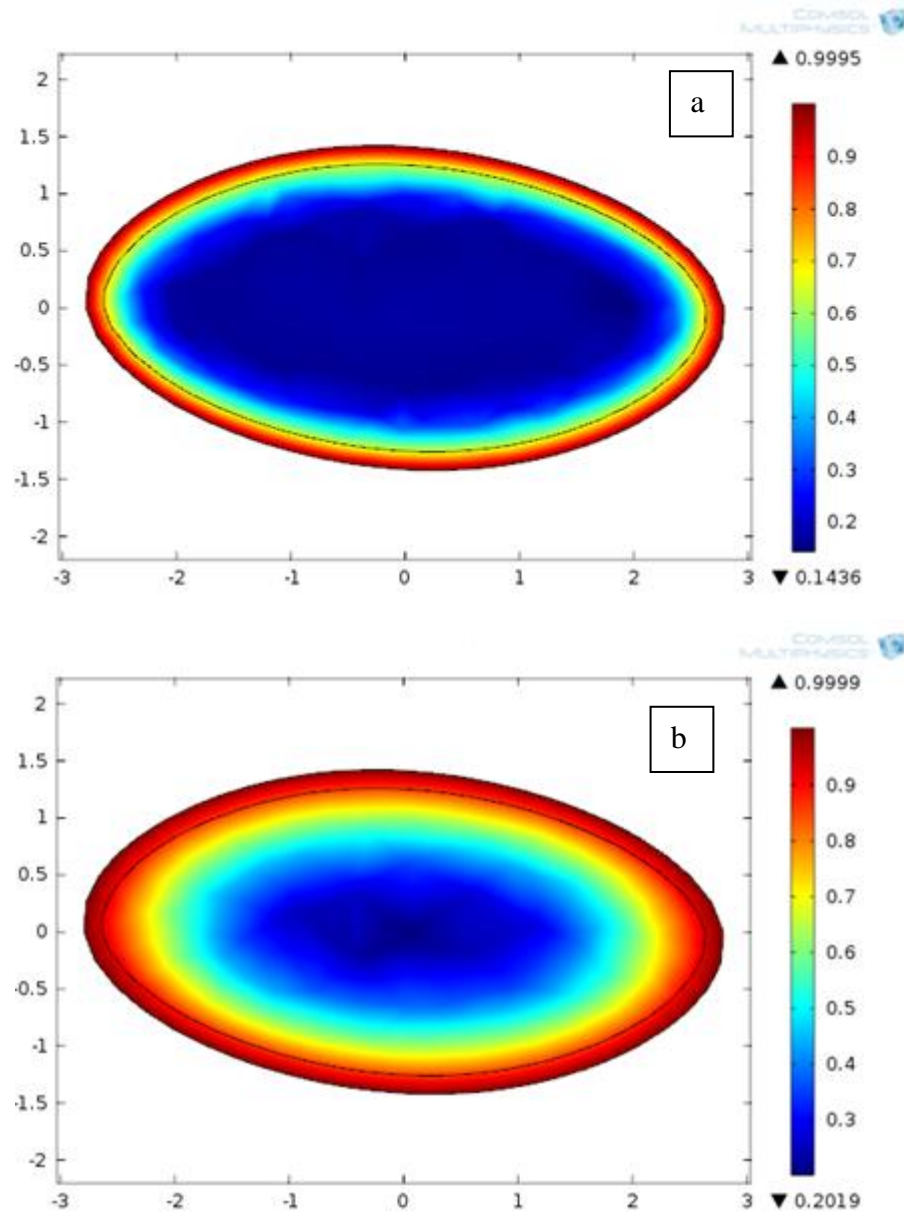


Figura 1.15 – Conteúdo de umidade da cevada na hidratação a 10°C após (a) 6 horas; (b) 32 horas

Na Figura 1.16 é apresentada a evolução da umidade média dos grãos ao longo da hidratação, tendo sido encontrada uma correlação satisfatória entre dados experimentais e numéricos.

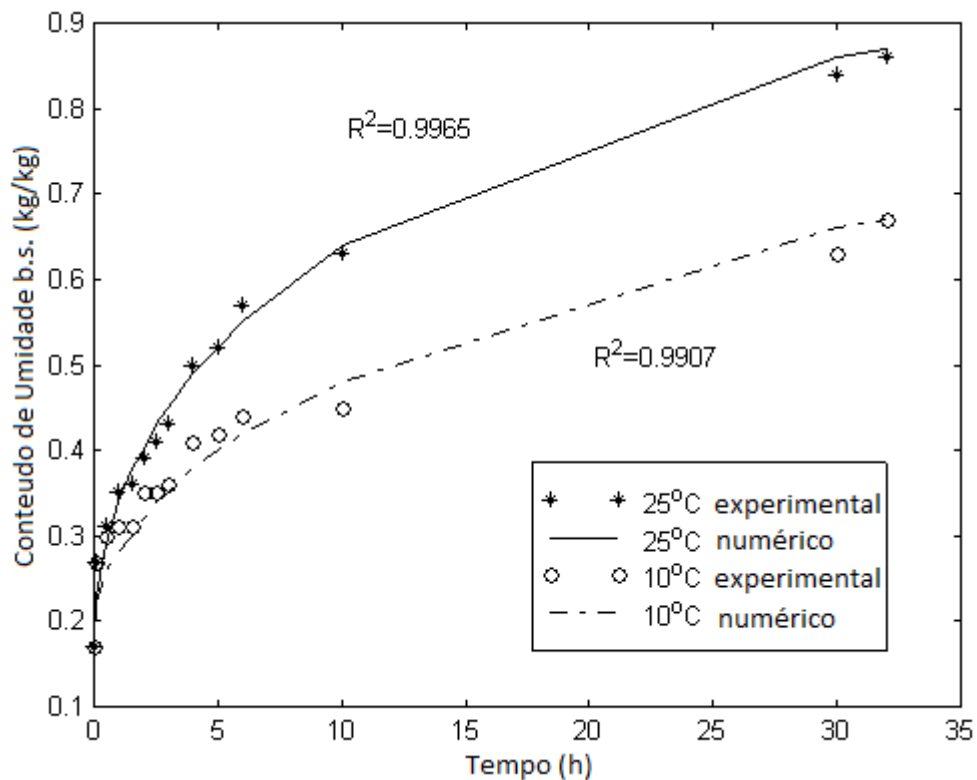


Figura 1.16 – Conteúdo de umidade da cevada durante a hidratação

Na indústria, objetiva-se hidratar os grãos de cevada até umidade média aproximada de 0,67 kg/kg (ou 40% b.u.) a fim de se obter o malte. Para tanto, aplicam-se temperaturas de hidratação próximas à temperatura ambiente por questões econômicas e de qualidade. Temperaturas maiores que 35°C causam cozimento dos grãos e perda de sólidos, com conseqüente redução do rendimento na malteação. Por outro lado, temperaturas abaixo de 10°C representam altos custos com resfriamento e baixas taxas de transferência de massa. Portanto, estudos da capacidade de hidratação da cevada são de extrema importância, podendo auxiliar na otimização do processo, seja em termos econômicos ou qualitativos. Os resultados deste trabalho indicam que o aumento da temperatura de hidratação conduz a significativa redução do tempo de processo. Para se obter grãos com 40% de umidade média, foram necessárias 12, 13, 23 e 32 horas para 25, 20, 15 e 10°C, respectivamente. Considerando-se a importância da redução de custos na indústria, sem prejuízo da qualidade do produto, justifica-se a relevância do presente estudo.

### 1.7.6.3 Considerações Termodinâmicas

A entalpia de hidratação é o calor liberado pela sorção de água pelo sólido a pressão constante. Refere-se à energia de ligação, ao desenvolvimento da força intermolecular entre o solvente e a superfície adsorvente e entre o solvente e as moléculas adsorventes. A natureza, homogeneidade e heterogeneidade da superfície adsorvente podem ser caracterizadas pela plotagem das “curvas de calor” representando a evolução da isoterma de aquecimento de sorção versus a taxa do solvente. Mudanças de entalpia fornecem medidas das variações de energia ocorrendo durante a mistura de moléculas de água com o sorvente durante o processo de hidratação (Oulahna *et al.* 2012). Os valores de entalpia ( $\Delta H^*$ ) apresentados na Tabela 1.16 foram negativos para todos os cultivares indicando que a hidratação da cevada são associadas com transformações exotérmicas e energeticamente favoráveis. Os valores da entalpia diferiram entre si ( $p \leq 0,05$ ). Estudos realizados por Jideani e Mpotokwana (2009) também encontraram valores negativos de energia de ativação na hidratação de variedades de feijões.

A entropia ( $\Delta S$ ) define o grau de organização do sistema água-sorvente (grão) e ajuda a entender os processos como, por exemplo, a dissolução, cristalização e umidificação (Mc Minn *et al.* 2003). A entropia está relacionada ao grau de liberdade do adsorvente, e é medida pela desordem do sistema. De acordo com a segunda lei da termodinâmica, os fenômenos são reversíveis se a variação de entropia for igual a zero. Neste trabalho os valores da entropia apresentados na Tabela 14 apresentaram valores negativos e foram semelhantes para todos os cultivares não diferindo significativamente ( $p > 0,05$ ). Segundo Dannenberg e Kessler (1988), na teoria do complexo ativado, as substâncias no estado de ativação somente podem apresentar  $\Delta S$  negativo se o grau de liberdade ou rotação for perdido durante a formação do complexo de ativação.

A energia de Gibbs é a força motriz a temperatura e pressão constante. As mudanças na energia livre são geralmente associadas à variação de entalpia e entropia. O sinal do  $\Delta G$  informa sobre a espontaneidade do processo, se  $\Delta G < 0$  o processo é espontâneo (Oulahna *et al.* 2012). Neste estudo os valores (Tabela 1.16) de  $\Delta G > 0$  demonstram que o processo não é espontâneo. Uma diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) foi encontrada entre os cultivares nas diferentes temperaturas. Houve aumento do  $\Delta G^*$  com o aumento da temperatura indicando que a hidratação

é influenciada pelo aumento da temperatura. Entretanto os baixos valores de  $E_a$  e os valores negativos de entropia encontrados nos cultivares BRS CAUE, BRS BRAU e BRS GRETA indicam que estes cultivares são termicamente mais estável e as mudanças durante a hidratação são pouco dependentes da temperatura.

Tabela 1.16 – Parâmetros Termodinâmicos da hidratação de cultivares de cevada

Cultivar		$E_a$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta S$ (kcal/mol K)	$\Delta G$ (kcal/mol)
BRS CAUE	10	123,92	-556,26	-61,22	16798,44
	15		-566,19	-61,25	17104,61
	20		-576,13	-61,28	17410,95
	25		-586,06	-61,32	17717,45
	30		-596,00	-61,35	18024,13
	35		-605,93	-61,38	18330,97
BRS ELIS	10	216,02	-575,69	-61,26	16793,65
	15		-560,92	-61,30	17124,78
	20		-570,86	-61,33	17431,38
	25		-580,79	-61,37	17738,14
	30		-590,73	-61,4	18045,07
	35		-600,67	-61,43	18352,17
BRS BRAU	10	158,09	-557,09	-61,37	16840,42
	15		-567,03	-61,40	17147,34
	20		-576,96	-61,44	17454,43
	25		-586,90	-61,47	17761,70
	30		-596,83	-61,50	18069,13
	35		-606,77	-61,53	18376,72
BRS BOREMA	10	238,78	-549,69	-60,22	16522,77
	15		-559,62	-60,26	16823,96
	20		-569,56	-60,29	17125,32
	25		-579,49	-60,32	17426,85
	30		-589,43	-60,36	17728,55
	35		-599,37	-60,39	18030,41
BRS 195	10	172,20	-553,50	-60,96	16728,53
	15		-563,43	-60,99	17033,41
	20		-573,37	-61,03	17338,47
	25		-583,30	-61,06	17643,70
	30		-593,24	-61,09	17949,09
	35		-603,17	-61,13	18254,65
BRS GRETA	10	229,47	-556,74	-61,14	16775,99
	15		-566,67	-61,17	17081,77
	20		-576,61	-61,21	17387,72
	25		-586,54	-61,24	17693,84
	30		-596,48	-61,27	18000,13
	35		-606,42	-61,31	18306,58

## 1.8 CONCLUSÃO

A composição química dos grãos de cevada foi semelhante à de outros cultivares de cevada cultivadas em regiões diferentes. As curvas de hidratação podem ser divididas em duas fases, a primeira com alta velocidade de incorporação de água e a segunda com menor velocidade até atingir a umidade de equilíbrio, e



quanto maior a temperatura de hidratação maior é a velocidade de absorção de água.

A temperatura e o tempo de hidratação tiveram influência significativa ( $p \leq 0,05$ ) na cinética de hidratação dos cultivares de cevada. A velocidade de hidratação, a perda de sólidos, o aumento do volume e a concentração mássica de água dentro do grão também são influenciados pela temperatura de hidratação. A taxa de hidratação foi mais rápida nas quatro primeiras horas, e depois foi diminuindo lentamente até atingir o equilíbrio. Constata-se que há pouca variação na perda de sólidos, aumento de volume e concentração mássica entre o período de 24 e 32 horas. Assim, o tempo de hidratação de 24 horas é suficiente para que os grãos passem para o processo de germinação. Sendo bom para o processo industrial, que quanto menor o tempo de hidratação melhor para indústria, pois pode-se otimizar o processo sem perda de qualidade.

O modelo de Peleg mostrou-se adequado para descrever a hidratação desses cultivares nas temperaturas de 10 a 35°C. Os valores de  $r^2$  indicam um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de Peleg. As constantes  $K_1$  e  $K_2$  diminuíram com o aumento da temperatura. A taxa inicial de absorção ( $R_0$ ) diminuiu com o aumento da temperatura e a quantidade de água absorvida tornou-se maior. O conteúdo de umidade no equilíbrio ( $M_e$ ) aumentou com o aumento da temperatura, indicando que quanto maior a temperatura estudada maior a taxa de umidade de equilíbrio. A energia de ativação foi menor para os cultivares BRS CAUE, BRS BRAU e BRS 195, sugerindo que a taxa de absorção de água destes cultivares é mais rápida quando comparada aos demais cultivares com maior energia de ativação. Os valores de entalpia e entropia foram negativos para todos os cultivares e o da energia livre de Gibbs positivo, registrando-se efeito significativo ( $p \leq 0,05$ ) da combinação tempo e temperatura.

O modelo de Peleg proporcionou melhores valores preditos que os demais e descreveu satisfatoriamente as características de hidratação dos grãos de cevada. O coeficiente de difusão aumentou com o aumento da temperatura até a temperatura de 25°C e nas demais temperaturas de 30 e 35°C observou-se valores menores devido à desintegração dos grãos, podendo-se concluir que a temperatura de 30 e 35°C é muito alta para o processo de hidratação da cevada, devido a alta velocidade de hidratação inicial os grãos tendem a desintegrar em poucas horas de

hidratação. Nos três modelos Peleg, Weibull e cinético de 1° ordem observou-se que na maior temperatura uma grande proporção de água é absorvida na primeira fase do processo e o produto atinge o equilíbrio em um curto intervalo de tempo de hidratação. Nas menores temperaturas, menor quantidade de água é incorporada na fase inicial e a absorção ocorre em maior extensão na segunda fase.

Utilizando o software COMSOL implementou-se o modelo para descrever a transferência de calor e de massa durante o processo. Este modelo, sendo fenomenológico e tendo sido validado pelos dados experimentais, pode ser usado para a predição e a otimização da hidratação da cevada, mesmo em condições diferentes das testadas no presente estudo. Confirmou-se que a taxa de absorção de água aumentou significativamente com a temperatura, na faixa de valores estudada, representando uma redução de aproximadamente 63% de tempo para se obter a umidade final desejada para a cevada ao aumentar a temperatura de processo de 10°C para 25°C.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

**ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC), Official methods of analysis of AOAC**, 16 ed.; Arlington, v.2, 1995.

ABU-GHANNAM, N. E., MCKENNA, B. Hydration kinetics of red kidney beans. **Journal of Food Science**, v,62, p, 520–523, 1997.

AMBEV. Disponível em < <http://www.ambev.com.br/pt-br/comunidades/valores-sociais/dia-de-campo-cevada>>, Acessado em 29/05/2012,

ANDERSSON, A. A. M.; ANDERSSON, R.; AUTIO, K.; AMAN, P. Chemical composition and microstructure of two naked waxy barleys. **Journal of Cereal Science**, v. 30, p.183–191, 1999.

BAKALIS, S., KYRITSI, A., KARATHANOS, V.T. & YANNIOTIS, S. Modeling of rice hydration using finite elements. **Journal of Food Engineering**, v. 94, p. 321-325, 2009.

BARREIRO, J. A.; FERNANDEZB, S.; SANDOVAL, A. J. Water sorption characteristics of six rowbarley malt (*Hordeum vulgare*). **Lebensm,-Wiss, U,-Technology**, v. 36, p. 37–42, 2003.

BAYRAM, M.; KAYA, A.; ONER, M. D. Changes in properties of soaking water during production of soy-bulgur. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 221–230, 2004.

BECKERT. O. P.; MIGUEL. M. H.; MARCOS FILHO. J. Absorção de água e potencial fisiológico em sementes de soja de diferentes tamanhos. **Scientia Agricola**, v. 57, p. 671-675, 2000.

BELLO, M.; TOLABA, M.; SUAREZ, C. Factors affecting water uptake of rice grain during soaking. **Lebensm.-Wiss. u.-Technology**, v. 37, n. 8, p. 811–816, 2004.

BRYCE, J. H.; GOODFELLOW, V.; AGU, R. C.; BROSNAN, J. M.; BRINGHURST, T. A.; JACK, F. R. Effect of Different Steeping Conditions on Endosperm Modification and Quality of Distilling Malt. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 116, n. 2, p. 125-133, 2010.

CHOPRA. R.; PRASAD. D. N. Standardization of soaking conditions for soybean seeds/cotyledons for improved quality of soymilk. **Indian Journal of Animal Sciences**, v. 64, p. 405–410, 1994.

COUTINHO. M. R.; CONCEIÇÃO. W. A. S.; OMOTO. E. S.; ANDRADE. C. M. G.; JORGE. L. M. M. Novo modelo de parâmetros concentrados aplicado à hidratação de grãos. **Ciência e Tecnologia Alimentos**, v. 27, p. 451-455, 2007.

CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford: Oxford University Press, Ely House, London Press, 1975.

CUNHA, L. M.; OLIVEIRA, F. A. R.; OLIVEIRA, J. C. Optimal Experimental Design for Estimating the Kinetic Parameters of Processes Described by the Weibull Probability Distribution Function. **Journal of Food Engineering**, v. 37, n. 2, p.175-191, 1998.

CUNNINGHAM S E, MCMINN W A M, MAGEE T R A & RICHARDSON P S. Modelling water absorption of pasta during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 82, n. 4, p. 600–607, 2007.

FAN. L. T.; CHU. P. S.; SCHELLENBERGER. I. A. Volume increase of kernels of corn and sorghum accompanying absorption of liquid water. **Biotechnology. and Bioengineering**, v. 4, p. 311–322, 1962.

FERRAZ, M, B, M, **Determinação de cinética de hidratação de ervilhas pisum sativum desidratadas**, Campinas, SP, 2008, 125 p, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

FRANČÁKOVÁ H., LÍŠKOVÁ M. Dormancy of malting barley in relation to physiological parameters of barley grain. **Acta Fytotechnica et Zootechnica**, v. 12, p. 20–23, 2009.

FUJITA, A. H.; FIGUEROA, M. O. R. Composição centesimal e teor de b-glucans em cereais e derivados. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, v. 23, p. 116–120, 2003.

GEANKOPLIS, C.J. *Transport Processes: Momentum, Heat and Mass* (Allyn and Bacon series in engineering. 350p, 1983.

GOWEN, A.; ABU-GHANNAM, N.; FRIAS, J. & OLIVEIRA, J. Influence of pre-blanching on the water absorption kinetics of soybeans. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 965–971, 2007.

HSU. K. H. A Diffusion Model with a Concentration-Dependent Diffusion Coefficient for Describing Water Movement in Legumes During Soaking. **Journal of Food Science**. v. 48, p. 618-622, 1983 a.

HSU. K. H. Effect of Temperature on Water Diffusion in Soybean. **Journal of Food Science**, v. 48, p. 1364-1365, 1983,b.

HUNG. T. V.; LIU. L. H.; BLACK. R. G.; TREWHELLA. M. A. Water absorption in chickpea and field pea cultivars using the Peleg model. **Journal of Food Science**, v. 58, p. 848–852, 1993.

IZYDORCZYK, M. S.; STORSLEY, J.; LABOSSIERE, D.; MACGREGOR, A. W. & ROSSNAGEL, B. G. Variation in total and soluble b-glucan content in hullless barley: effects of thermal, physical, and enzymic treatments. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.48, n. 4, p. 982–989, 2000.

JIDEANI, V. A.; NKAMA, I.; AGBO, E. B.; JIDEANI, I.A. Mathematical modeling of odor deterioration of millet (*Pennisetum glaucum*) dough (*fura*) as affected by time–temperature and product packaging parameters. **Cereal Chemistry**, v.79, n. 5, p. 710–714, 2002.

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

KASHANINEJAD, M.; MAGHSOUDLOU, Y.; RAFIEE, S.; KHOMEIRI, M. Study of hydration kinetics and density changes of rice (TaromMahali) during hydrothermal processing. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 4, p.1383 –1390, 2007.

KHAZAEI, J.; MOHAMMADI, N. Effect of temperature on hydration kinetics of sesame seeds (*Sesamum indicum* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 4, p. 542–552, 2009.

KON. S. Effect of soaking temperature on cooking and nutritional quality of beans. **Journal of Food Science**, v. 44, p. 1329-1334, 1979.

LIMBERGER-BAYER, V. M.; FRANCISCO, A.; CHAN, A.; ORO, T.; OGLIARI, P. J.; BARRETO, P. L. M. Barley b-glucans extraction and partial characterization. **Food Chemistry**, v, 154, p. 84–89, 2014.

MACHADO. M. F.; OLIVEIRA. F. A. R.; GEKAS. V.; SINGH. R. P. Kinetics of moisture uptake and soluble-solids loss by puffed breakfast cereals immersed in water. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 33, p. 225–237, 1998.

- MASKAN. M. Effect of maturation and processing on water uptake characteristics of Wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 47, p. 51-57, 2001.
- MASKAN. M. Effect of processing on hydration kinetics of three wheat products of the same variety. **Journal of Food Engineering**, v. 52, p. 337–341, 2002.
- MAYOLLE A. J. E.; LULLIEN-PELLERIN. V.; CORBINEAU B. F.; BOIVIN. P.; GUILLARD. V. Water diffusion and enzyme activities during malting of barley grains: A relationship assessment. **Journal of Food Engineering**, v. 109, p. 358–365; 2012.
- MCMINN, W. A. M.; AL-MUHTASSIB, A. H. & MAGEE, T. R. A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, v. 38, p. 505–510, 2003.
- MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Kinetic, thermodynamic properties, and optimization of barley hydration. **Food Science and Technology** v. 33, n. 4, p.690-698, 2013.
- MONTANUCI, F. D.; PERUSSELLO, C. A.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Experimental analysis and finite element simulation of the hydration process of barley grains. **Journal of Food Engineering**, v. 131: p. 44–49, 2014a.
- MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Effect of time and temperature on the hydration process of barley grains. **Heat and Mass Transfer**, disponível online em agosto de 2014b.
- OMOTO, E.S. **Modelagem da Hidratação de Grãos de Ervilha Segundo a Hipótese de Volume Constante**, Maringá, 2006, 124 p, Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual do Paraná – UEM.
- OMOTO. E.S.; ANDRADE. C.M.G.; JORGE. R.M.M.; COUTINHO. M.R.; PARAÍSO. P.R.; JORGE. L.M.M. Modelagem matemática e análise da hidratação de grãos de ervilha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, p. 12-18, 2009.
- OSCARSSON. M.; ANDERSSON. R.; SALOMONSSON. A.C; AMAN. P. Chemical composition of barley samples focusing on dietary fibre components. **Journal of Cereal Science**, v. 24, p. 161-170, 1996.
- OULAHNA, D.; HEBRARD, A.; CUQ, B.; ABECASSIS, J. & FAGES, J. Agglomeration of durum wheat semolina: Thermodynamic approaches for hydration properties measurements. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 3, p. 619–626, 2012.
- PAN. Z. e TANGRATANAVALEE. W. Characteristics of soybean as affected by soaking conditions. **Lebensm, –Wiss, U,- Technol**, v. 36, p. 143-151, 2003.
- PELEG. M. An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1216-1217, 1988.

PRASAD, K.; VAIRAGAR, P. R.; BERA, M. B. Temperature dependent hydration kinetics of *Cicerarietinum* splits. **Food Research International**, v. 43, n. 2, p. 483–488, 2010.

QUAST. D. G. E DA SILVA. S. D. Temperature dependence of hydration rate and effect of hydration on the cooking rate of dry legumes. **Journal of Food Science**, v. 42, p. 1299–1303, 1977.

QUINDE, Z.; ULLRICH, S.E.; BAIK, B. K. Genotypic variation in colour and discolouration potential of barley-based food products. **Cereal Chemistry**, v. 81, n. 6, p. 752–758, 2004.

RESIO, A. C.; AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C. Hydration kinetics of amaranth grain. **Journal of Food Engineering**, v.72, n. 3, p.247–253, 2006.

SANTOS. I. J.; SANTOS. Y. L.; OLIVEIRA. M. G. A.. SILVA. P. H. A. Expressão da alfa e beta amilase durante a germinação de cevada. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.12, n. 1, p. 67-73, 2010.

SAYAR, S.; TURHAN, M. & GUNASEKARAN, S. Analysis of chickpea soaking by simultaneous water transfer and water-starch reaction. **Journal of Food Engineering**, v. 50, n. 2, p. 91-98, 2001.

SINGH. B. P. N.; KULSHRESTHA. S. P. Kinetics of water sorption by soybean and pigeonpea grains. **Journal of Food Science**, v. 52, p. 1538 -1541, 1987.

SEYHAN-GÜRTAS. F.; AK. M. M. e EVRANUZ E. O. Water diffusion coefficients of selected legumes grown in turk as affected by temperature and variety. **Turkish Journal of Agriculture and Forestry**, v. 25, p. 297-304, 2001.

SOPADE. P. A.; OBEKPA. J.A. Modelling Water Absorption in Soybean. Cowpea and Peanuts at Three Temperatures Using Peleg's Equation. **Journal of Food Science**, v. 55, p. 1085-1087, 1990.

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

SHANTHILAL, J. & ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Computational and numerical modeling of rice hydration and dehydration: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v.31, p. 100-117, 2013.

TAGAWA A, MURAMATSU Y, NAGASUNA T, YANO A, IIMOTO M & MURATA S. Water absorption characteristics of wheat and barley during soaking. **Transactions of the ASAE** v.46, p. 361–366, 2003.

TANG. J.; SOKHANSANJ. S.; SOSULSKI. F. W. Moisture-absorption characteristics of Laird lentils and hard shell seeds. **Cereal Chemistry**, v. 71, p. 423- 428, 1994.

WANG. H. L.; SWAIN. E. W.; HESSELTINE. C. W.; HEATH. H. D. Hydration of whole soybeans affects solids losses and cookint quality. **Journal of Food Science**, v. 44, p. 1510-1513, 1979.

WANG, X., YUE, H., LIU, G. & ZHAO, Z. The application of COMSOL Multiphysics in Direct Current Method Forward Modeling, **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 3, p. 266-272, 2011.

## CAPÍTULO 2 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DA $\beta$ -GLUCANA, NO DESENVOLVIMENTO DAS ENZIMAS $\alpha$ -AMILASE E $\beta$ -AMILASE DURANTE O PROCESSO DE MALTAGEM E INFLUÊNCIA NAS CARACTERÍSTICAS DO MALTE

### RESUMO

O processo de maltagem é muito importante para a qualidade final do malte. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do tempo e temperatura de hidratação no processo de maltagem, na degradação da  $\beta$ -glucana e no desenvolvimento das enzimas  $\alpha$  e  $\beta$  - amilase. Foi realizada análise de energia de germinação e índice de germinação dos grãos, velocidade de degradação e formação da  $\beta$ -glucana e das enzimas  $\alpha$  e  $\beta$  – amilase durante o processo de hidratação e germinação. No malte foi analisado proteína, quantificação do teor de açúcar, índice de absorção de água, índice de solubilidade, atividade antioxidante, compostos fenólicos, todos segundo metodologias da AOAC. Os níveis de  $\beta$ -glucana diminuíram com o aumento da temperatura e tempo de hidratação, os teores de  $\alpha$  e  $\beta$ -amilase aumentaram e foram da ordem de 5,37 a 1,50 e 1,44 a 3,52 respectivamente, e a velocidade média de degradação foi de 0,012 e 0,006 Units/h respectivamente. Nas análises de índice de absorção de água, e proteínas houve diferença significativa entre as amostras. O índice de solubilidade aumentou de acordo com o tempo e a temperatura de hidratação. As amostras com hidratação a 10°C por 24 horas e 20°C por 12 horas apresentaram maiores valores de açúcares totais que as demais amostras. Na análise de componentes principais observou-se que as amostras 20°C 12h e 10°C 24 h são as mais correlacionadas com os atributos de açúcares,  $\beta$ -glucana,  $\beta$ -amilase e  $\alpha$ -amilase. Podendo-se concluir que a temperatura de 20°C por 12 horas e 10°C durante 24 horas são os melhores tratamentos para produzir o malte.

**Palavras chaves:** malte, modelo cinético, enzimas, índice de solubilidade.

### ABSTRACT

The malting process is critical for the final quality of malt. The aim of this study was to evaluate the influence of hydration time and temperature in the malting process in terms of degradation of  $\beta$ -glucan and development of  $\alpha$  and  $\beta$ -amylase enzymes. During the processes of hydration and germination, the energy and rate of germination of the grains, the rates of degradation and formation of  $\beta$ -glucans and the content of enzymes  $\alpha$  and  $\beta$ -amylase were analyzed. The malt was submitted to the quantification of protein, sugar, water absorption and solubility rates, antioxidant activity and phenolic compounds, according to the AOAC method. The levels of  $\beta$ -glucan decreased with a rise on temperature and hydration time. The levels of  $\beta$  and  $\alpha$ -amylase increased from approximately 1.50 to 5.37 and 1.44 to 3.52, respectively, and the average degradation rates were of 0.012 and 0.006 units h, respectively. There were significant differences of water absorption rate and protein content



between samples. The solubility rate increased with hydration time and temperature. The grains submitted to the hydration conditions of 10°C for 24 hours and 20°C for 12 hours had higher total sugars than the other samples. The principal component analysis revealed that these samples are the most correlated with the attributes of sugars,  $\beta$ -glucan and  $\beta$  and  $\alpha$ -amylase. Therefore, these conditions are the best treatments to produce malt.

**Key words:** malt, kinetic model, enzymes, solubility rate.

## 2.1 INTRODUÇÃO

A cevada é transformada em malte através do processo de maltagem, que é um mecanismo de conversão de amido e proteína presente nas sementes de cevada em aminoácidos e carboidratos fermentáveis que serão utilizados no processo de fermentação pelas leveduras e produção de outros componentes que contribuem com as características sensoriais do malte. Nessa etapa são ativadas as enzimas alfa e beta-amilase que são responsáveis pela degradação do amido e formação de açúcares.

Durante todo o processo de malteação as enzimas  $\beta$ -glucanase hidrolisam a  $\beta$ -glucana. As conversões da atividade da  $\beta$ -glucana e  $\beta$ -glucanase na cevada durante o processo de maltagem são importantes para a indústria de malte, ambas são associadas ao rendimento e qualidade do malte. Também ocorre a ativação da  $\beta$ -amilase e formação da  $\alpha$ -amilase que vão transformar o amido e proteínas em açúcares.

O objetivo específico deste capítulo foi verificar a influência da temperatura e do tempo de hidratação na degradação da  $\beta$ -glucana, na expressão da  $\alpha$ -amilase e  $\beta$ -amilase e estudar a influência do tempo e temperatura de hidratação nas características físico-químicas do malte.

## 2.2 MALTE

A espécie de cevada destinada à produção de malte deve apresentar maior conteúdo de açúcares simples do que a cevada convencional. Geralmente a cevada de dois ramos são mais utilizadas para maltagem, pois produzem malte com bom extrato, cor clara e menor conteúdo enzimático do que as cevadas de seis ramos. A

cevada deve conter o mínimo de grãos quebrados e ser livre de microrganismos contaminantes (BARREIRO *et al.*, 2003).

A qualidade do malte está associada aos processos de hidratação e germinação, durante os quais ocorre a hidrólise de carboidratos e proteínas. A cevada é transformada em malte através do processo de maltagem, que consiste na hidratação, germinação do cereal, sob condições de temperatura, umidade e aeração controladas e secagem na temperatura de 60 a 80°C. Na produção de cerveja, o processo de maltagem é um mecanismo de conversão de amido e proteína presentes nas sementes de cevada em aminoácidos e carboidratos fermentáveis que serão utilizados no processo de fermentação pelas leveduras e produção de outros componentes que contribuem com as características sensoriais do malte. (SCHMITT e MARINAC, 2007).

Para a produção do malte, inicialmente os grãos são adicionados à água, aumentando a sua umidade em base úmida até 44 %, etapa conhecida como maceração ou hidratação (BARREIRO *et al.*, 2003). Nesta etapa os grãos que estão em estágio de dormência são ativados. Após a ativação dos fitormônios, as enzimas proteolíticas e amilolíticas são liberadas da camada aleurona. Essas enzimas degradam amido, proteínas e as paredes celulares do endosperma. O produto da hidrólise passa pelas células e conduzido para o embrião, sendo usado para o crescimento e respiração (GORZOLKAA *et al.* 2012). A absorção de água pela cevada é influenciada por alguns fatores, tais como constituição da cevada, estrutura do grão, temperatura da água de maceração e método de maceração. O fornecimento de oxigênio à cevada macerada se faz necessário, devido ao aumento do teor de umidade do grão, o que leva à respiração intensa. Mesmo sob condições ideais de fornecimento de oxigênio, os grãos de cevada sofrem uma leve fermentação alcoólica, até que se desenvolvam ramificações, rompendo as cascas, em seguida a produção de álcool começa a desaparecer. Segundo Nielsen (2003) é conhecido que a textura do endosperma dos grãos de cevada influencia no processo de modificação do malte por afetar a absorção de água do grão e conseqüentemente a síntese de enzimas e sua movimentação dentro do endosperma.

Após a maceração os grãos são retirados da água para a etapa de germinação, onde são colocados em ambiente com temperatura e umidade

controladas por alguns dias. O processo de maltagem envolve a quebra das células do endosperma junto com a hidrólise de proteínas e amido. O principal objetivo é modificar o endosperma da cevada melhorando a extração dos conteúdos do endosperma durante a fermentação, enquanto minimiza perdas devido ao crescimento do embrião, produzindo grãos com alta atividade enzimática. Durante esse processo  $\alpha$  e  $\beta$ -amilases são sintetizadas e/ou ativadas (BARREIRO *et al.*, 2003; SCHMITT e MARINAC, 2007). Enzimas intactas, disponibilidade do amido e viabilidade das sementes são critérios para produção de malte de qualidade. O objetivo da germinação é obter a máxima produção de enzimas, sem perda de muita energia durante o crescimento e no metabolismo do embrião (GORZOLKA *et al.* 2012).

Finalizada a germinação, segue-se para a etapa de secagem, com o objetivo de interromper a germinação, produzir produtos armazenáveis com baixa atividade de água ( $a_w$ ), produzir sabor e aroma e definir a cor do malte (BARREIRO *et al.* 2003; GORZOLKAA *et al.* 2012). O processo de secagem deve ser controlado para evitar superaquecimento e conseqüentemente danos às enzimas. Como resultado do processo de malteação, há aumento de atividade enzimática, proteínas solúveis, e quebra do amido em açúcar simples, desenvolvendo cor e aromas característicos do malte (BARREIRO *et al.* 2003).

A secagem inicial consiste na secagem do malte verde (grão germinado) a baixas temperaturas (50 a 60°C) até atingir teor de umidade próximo de 10%. Este estágio ocorre em estufas com temperatura controlada. Maltes claros e escuros são submetidos a diferentes tempos de pré-secagem. A secagem final (torrefação) inicia-se quando se aquece até 60° C para os maltes claros, e até 105° C nos maltes escuros e mantém-se a temperatura até atingir a umidade final de 4 - 5% nos maltes claros e 1,5 - 2% nos maltes escuros, conforme mostra a Figura 2.1 (BARREIRO *et al.* 2003).

Na Figura 2.2 Gorzolkaa *et al.* (2012) apresentam imagens dos grãos de cevada durante o processo de maltagem. A Figura 2.2A corresponde ao tempo em horas da maltagem. Neste estudo o tempo de maltagem foi de 28 horas, seguida de germinação até 144 horas e secagem por 48 horas a 80°C. Na Figura 2.2B é apresentado o desenvolvimento embrionário dos grãos. Nas primeiras 28 horas os grãos incham e há rompimento da casca, de 48 até 144 horas os grãos germinam

desenvolvendo brotos que aumentam com o passar das horas e no tempo de 192 horas é o grão seco, ocorrendo o encolhimento deste broto. Na Figura 2.2C o autor mostra a parte interna do grão com o desenvolvimento do embrião, durante a hidratação há o rompimento da casca, durante a germinação o broto cresce e na secagem o broto encolhe.

Alguns fatores podem influenciar a qualidade do malte, os mais importantes são os componentes químicos (proteínas e amido), estrutura morfológica (dois ou seis ramos), espessura da casca, tamanho do grão e os polissacarídeos presentes na parede das células (LI *et al.*, 2008).



Figura 2.1 – Tipos de malte (claros e escuros)  
Fonte: EMBRAPA, 2014.

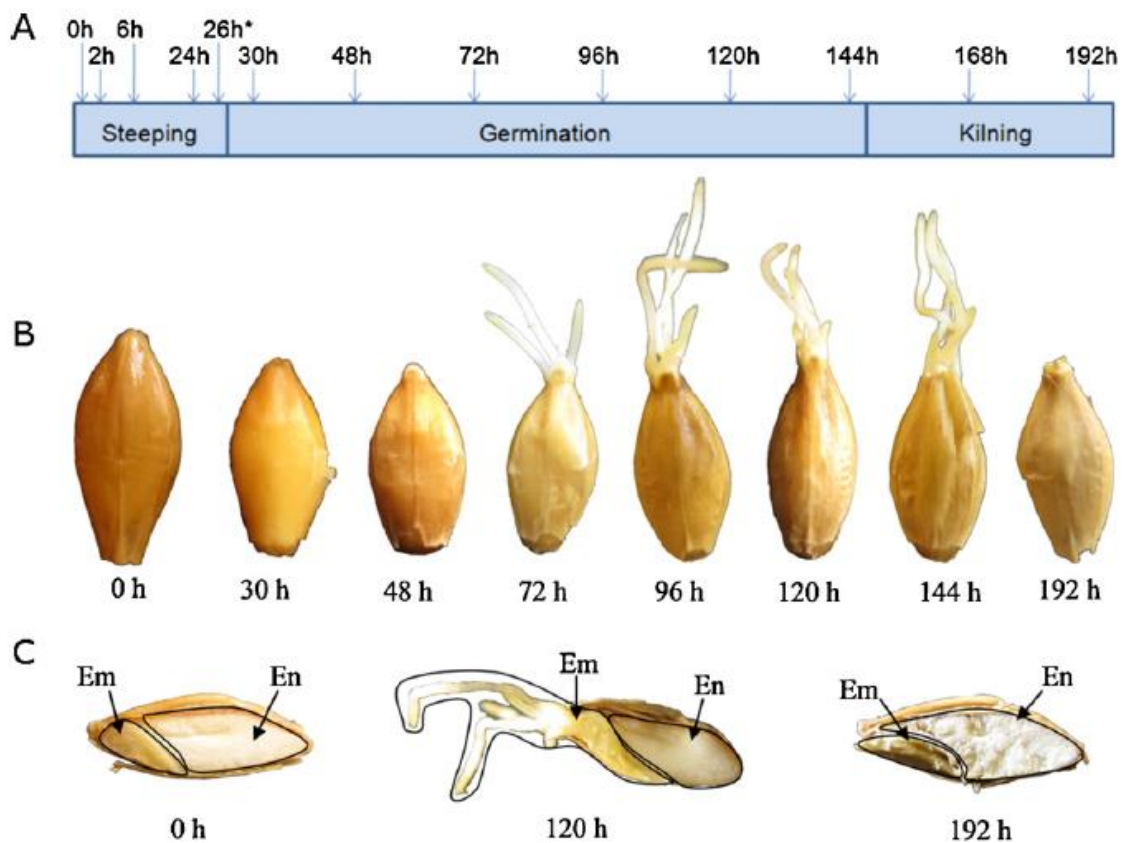


Figura 2.2 – Tempo de amostragem e imagens das sementes durante a maltagem da cevada cultivar Braemar

- (A) Esquema da escala de tempo durante a maltagem com amostragem de tempo  
 (B) Grão de Cevada durante a germinação e secagem  
 (C) secção dos grãos sem germinação, após 120 horas de germinação e o grão seco.  
 Fonte: Gorzolkaa *et al.* (2012)

O poder diastático, ou seja, a atividade enzimática de degradação do amido da cevada em glicose durante a malteação é considerada um importante parâmetro de qualidade para o malte. A hidrólise do amido da cevada em açúcar fermentável é catalisada primeiramente por quatro enzimas:  $\alpha$ -amilase,  $\beta$ -amilase, dextrinase e  $\alpha$ -glucosidase. A  $\beta$ -amilase libera maltose das cadeias não redutoras e acaba gelatinizando o amido e substratos correlacionados, é considerada a enzima mais importante com poder diastático e sua atividade é altamente correlacionada com o seu poder diastático (QI *et al.*, 2006).

Durante a hidratação ou maceração (24 a 36 horas) e na germinação (4 dias) grãos de cevada sofrem hidrólise enzimática com a  $\beta$ -glucanase e  $\beta$ -amilase que conduz as modificações na estrutura, com importante impacto na qualidade do malte. Durante todo o processo de malteação as enzimas  $\beta$ -glucanase hidrolisam a  $\beta$ -glucana (MAYOLLE *et al.*, 2012).

$\beta$ -glucana é o nome dado ao polímero de glicose (1-3) (1-4)  $\beta$ -D-glucana, o mais abundante componente da fração de fibras solúveis da cevada. É muito estudado, devido sua estrutura e propriedades (LIMBERGER-BAYER, *et al.* 2014). As conversões da atividade da  $\beta$ -glucana e  $\beta$ -glucanase na cevada durante o processo de maltagem são importantes para a indústria de malte, ambas são associadas ao rendimento e qualidade do malte. A  $\beta$ -glucana é uma parede celular de polissacarídeo com aproximadamente 70% de células do endosperma da cevada. Na indústria cervejeira, o alto conteúdo de  $\beta$ -glucana na cevada pode levar a uma insuficiente degradação das células da parede, dificultando a difusão das enzimas na germinação e a mobilização das reservas do grão, conseqüentemente reduz o extrato do malte. A  $\beta$ -glucana residual pode provocar alta viscosidade do mosto, dificultando a filtração nas cervejarias e causando turvação. A degradação das paredes celulares e conseqüentes mudanças nos níveis de  $\beta$ -glucana durante a maltagem são devido à grande extensão relatada pela atividade da  $\beta$ -glucanase, com despolimerização da  $\beta$ -glucana. Entretanto melhores performances do malte são associados com baixos níveis de  $\beta$ -glucana nos grãos e altos níveis de  $\beta$ -glucanase no malte. Baixas quantidades de  $\beta$ -glucana são o melhor indicador da qualidade do malte. Sendo importante associar ambos, a relativa quantidade de  $\beta$ -glucana e a habilidade de desenvolver altos níveis de  $\beta$ -glucanase (WANG *et al.*, 2004).

$\beta$ -glucanase é predominantemente sintetizada na aleurona, germinada e secretada nas células do endosperma. Assim, durante a maltagem o conteúdo de  $\beta$ -glucana mostra um declive substancial acompanhado pelo aumento da atividade da  $\beta$ -glucanase (WANG *et al.*, 2004).

Embora algumas das enzimas necessárias para converter a cevada em malte já estão presentes nos grãos, outras ainda precisam ser sintetizadas, essa síntese ocorre na camada aleurona ou no embrião durante a germinação, onde são liberados aminoácidos e formadas novas enzimas como, por exemplo,  $\alpha$ -amilases e proteases. Por exemplo, a produção de giberelina (hormônio relacionado ao crescimento) durante a germinação promove a formação de enzimas e a síntese de inúmeras hidrólises, entre elas a hidrólise de carboidratos e proteínas. Muitas das novas enzimas sintetizadas são secretadas no endosperma onde pode ocorrer ataque às reservas de amido e proteínas (SCHMITT e MARINAC, 2007).

A  $\alpha$ -amilase é um exemplo de enzima que é formada durante a maltagem. As  $\alpha$ -amilases são endoenzimas, de ação retentora responsável em especial por reduzir rapidamente a massa molecular média de polímeros de amido, que hidrolisam aleatoriamente ligações  $\alpha$  (1-4) do amido. Os produtos finais típicos são  $\alpha$ -dextrinas e malto-oligossacarídeos de 2 a 12 unidades de glicose, que pode ser glicose, maltose ou dextrinas (XIAO *et al.*, 2006; GEORG-KRAEMER *et al.*, 2001, FENNEMA *et al.*, 2010) sua quantidade pode variar de acordo com a concentração do substrato, bem como a quantidade de enzima utilizada (MURALIKRISHNA e NIRMAL, 2005). A viscosidade do amido é reduzida com rapidez devido à natureza randômica da hidrólise, diminuindo em pouco tempo a massa molecular média das cadeias de amilose/ amilopectina (FENNEMA, *et al.* 2010).

Encontra-se predominância de  $\alpha$ -amilase durante a germinação devido à síntese desta na camada aleurona e menores quantidades nos grãos (GEORG-KRAEMER *et al.*, 2001). Portanto a enzima  $\alpha$ -amilase possui importante papel no desenvolvimento do metabolismo do amido e na germinação dos cereais. A velocidade da hidrólise é controlada pela estrutura dos grãos de amido (MURALIKRISHNA e NIRMAL, 2005). Estudos relatados por Muralikrishna e Nirmal (2005) observaram que a degradação do amido começa com formação de pequenos túneis no grânulo para finalmente conseguir digerir a parte central.

Enquanto a  $\alpha$ -amilase é ativada principalmente durante a germinação, a  $\beta$ -amilase já está presente em quantidades maiores na cevada, quando comparada à  $\alpha$ -amilase. Depois de uma diminuição inicial, a quantidade de  $\beta$ -amilase tem aumentos consideráveis no segundo e terceiro dia de germinação. A  $\beta$ -amilase não é originada na camada aleurona, e sim ativada no endosperma. As enzimas formadas se deslocam em direção ao endosperma decompondo o amido presente (SCHMITT e MARINAC, 2007).

A  $\beta$ -amilase hidrolisa ligações 1-4  $\alpha$ -D-glucan, é uma enzima exoglicosidase  $\alpha$ - $\beta$  inversora, que libera unidades de maltose a partir de extremidades não redutoras de cadeias de amilose (FENNEMA, *et al.* 2010). É considerada a principal enzima responsável pelo poder diastático. Essa enzima catalisa a liberação de  $\beta$ -maltose a partir de extremidades não redutoras. A  $\beta$ -amilase é sintetizada e acumulada durante o desenvolvimento do grão, de duas formas como complexo de proteínas insolúveis associadas aos grãos de amido periféricos, e na forma solúvel ou livre,

em soluções aquosas. A síntese de  $\beta$ -amilase durante a formação dos grãos pode ser regulada pelas fontes de nitrogênio, quanto maior a quantidade de  $\beta$ -amilase maior o teor de proteína. Essa associação positiva implica em risco potencial na produção de grãos com teor de proteína acima do desejado para a fabricação de cerveja, porque a  $\beta$ -amilase pode ser melhorada através da genética e técnicas agrônômicas (GEORG-KRAEMER *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 2003).

Em estudos realizados por Ma *et al.* (2000) constatou-se que há mais  $\beta$ -amilase presente nos grãos do que é requerido para a hidrólise do amido. O padrão de expressão da  $\beta$ -amilase assemelhou-se a da proteína hordeína, isto levou a conclusão que a  $\beta$ -amilase tem importante papel no armazenamento das proteínas. Além disso, a  $\beta$ -amilase não tem efeito significativo sobre a hidrólise do amido cru, portanto as diferenças de afinidade para o amido solúvel são susceptíveis a impactos fisiológicos em termos de degradação do amido durante a germinação e desenvolvimento do grão. A atividade da  $\beta$ -amilase no malte verde é fraca e inibida competitivamente pela hidrólise dos produtos, maltose. A inibição da  $\beta$ -amilase pela maltose pode também influenciar a produção de açúcares fermentáveis durante a maceração.

O teor de  $\beta$ -amilase presente nos grãos e no malte é uma medida de adequação do grão para o processo cervejeiro, e a identificação da  $\beta$ -amilase pode servir para identificar cultivares adequados para este processo (QI *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2003).

## 2.3 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.3.1 Processo de Produção do Malte

Para o processo de maltagem foi utilizada cevada do cultivar BRS CAUE que apresentou maior energia de germinação, doado pela Embrapa- Trigo de Passo Fundo-RS. A hidratação ou maceração foi realizada em banho ultra termostático (marca Solab) nas temperaturas de 10°, 20° e 30°C. Foram feitos ensaios nos tempos de 12 e 24 horas, de cada ensaio foram coletadas amostras em duplicata. A germinação foi feita em câmaras com temperatura controlada de 16°C, em potes de 2L fechados, e a cada 24 horas foram irrigados com 30 mL de água, durante o



período de quatro dias. Após os quatro dias de germinação as amostras foram secas em estufa a 60°C por 12 horas, em seguida foram moídas e peneiradas com peneiras granulométricas de 0,72 e 0,425mm as amostras retidas a 0,425 mm foram armazenadas em embalagem de polietileno, fechadas a vácuo e armazenadas sobre refrigeração, até a realização das análises.

### 2.3.2 Determinação da energia de germinação da cevada e do malte

Os ensaios foram realizados em triplicata, pelo método do EBC (1998). Cem grãos foram selecionados e germinados em placas de petri de 90 mm com duas camadas de papel filtro molhada com 4 mL de água. A amostra foi colocada em ambiente com temperatura controlada a 16°C e na ausência de luz durante três dias. Os grãos germinados foram contados nos tempo de 24h, 48h e 72h. A contagem total no tempo de 72 horas estima a energia de germinação do grão, conforme a Equação 2.1.

$$EG (\%) = (n_{24} + n_{48} + n_{72}) \quad (2.1)$$

$n_{24}, n_{48}, n_{72}$  números de grãos germinados no tempo de 24h, 48h e 72h.

### 2.3.3 Cálculo do índice de germinação

O índice de germinação foi calculado a partir dos resultados da energia de germinação, pelo método do EBC (1998) apresentado na Equação 2.2.

$$IG = 10 * (n_{24} + n_{48} + n_{72}) / (n_{24} + 2n_{48} + 3n_{72}) \quad (2.2)$$

$n_{24}, n_{48}, n_{72}$  números de grãos germinados no tempo de 24h, 48h e 72h.

### 2.3.4 Quantificação da $\beta$ -glucana durante o processo de produção do malte

A quantificação da  $\beta$ -glucana foi realizada pelo Kit enzimático Mixed-linkage beta-glucan (K-BGLU) (Megazyme) nos tempos 0, 4, 8, 12, 16, 24, 48, 60, 72, 96 e 120 horas, durante o processo de maltagem.

### 2.3.5 Quantificação da expressão das enzimas $\alpha$ -amilase e $\beta$ -amilase durante o processo de maltagem

A enzima  $\alpha$ -amilase foi determinada pelo método enzimático Ceralpha Method (K-CERA) (Megazyme) e a  $\beta$ -amilase pelo Kit enzimático Beta-Amylase (K-BETA3) (Megazyme). As amostras foram coletadas a cada 12 horas durante a hidratação e a cada 24 horas durante o processo de germinação e no produto final que é o malte seco.

### 2.3.6 Cinética

#### 2.3.6.1 Método das Velocidades Iniciais

Para a determinação da velocidade de degradação da  $\beta$ -glucana e formação da  $\alpha$  e  $\beta$  amilase foi utilizado o método das velocidades iniciais (FOGLER, 2012). Quando uma reação é irreversível, é possível em muitos casos determinar a ordem da reação e a constante de velocidade específica, por diferenciação numérica dos dados de concentração em função do tempo. Este método é aplicável quando as condições de reação são tais que a velocidade é essencialmente, uma função da concentração de apenas um reagente. Nas Equações 2.3, 2.4 e 2.5 estão apresentadas as fórmulas para a velocidade da reação e sua integral.

$$-r_a = kC_A^\alpha \quad (2.3)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^n \quad (2.4)$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} C_A^n dC_A = \int_{t_0}^t k(T) dt \quad (2.5)$$

O tempo de meia vida de uma reação,  $t_{1/2}$  é definido como o tempo necessário para que a concentração do reagente seja reduzida à metade do seu valor inicial. Estabelecendo-se o tempo de meia-vida da reação como uma função da concentração inicial, pode-se determinar a ordem da reação e sua velocidade específica. A Equação 2.6 apresenta a fórmula para o cálculo de meia-vida e Equação 2.7 é a forma linearizada.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{(\alpha-1)} - 1}{k(\alpha-1)} \left( \frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}} \right) \quad (2.6)$$

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{(\alpha-1)} - 1}{k(\alpha-1)} + (1 - \alpha) \ln C_{A0} \quad (2.7)$$

### 2.3.7 Caracterização físico-química do malte

Foram realizadas as análises de teor de umidade pelo método de secagem em estufa a 105° C; proteína pelo método de Kjeldahl utilizando fator de conversão 6,25, açúcares (sacarose, glicose e frutose) por cromatografia líquida usando a coluna de troca iônica com cálcio na temperatura de 80°C, empregando a metodologia da AOAC (1995). Também foram realizadas análises de índice de absorção de água, índice de solubilidade, atividade antioxidante e compostos fenólicos.

A capacidade de absorção de água foi avaliada pelo método citado por Sharma *et al.* (2011) adaptado. Em um tubo de centrifuga com tampa foram introduzidos 1,25g de amostra, adicionados 15 mL de água e após agitação por 30 minutos, a solução foi centrifugada a 3000 rpm durante 10 minutos. O líquido sobrenadante foi recolhido em béquer tarado e colocado na estufa a 105°C por 24 horas. O gel remanescente no tubo da centrifuga foi pesado. Determinou-se o índice de absorção de água (IAA) expresso em grama de gel por grama de matéria seca, a partir do resíduo da evaporação do sobrenadante segundo a Equação 2.8.

$$IAA (g/g) = \frac{PRC}{PA - PRE} \quad (2.8)$$

Onde PRC é o massa do resíduo da centrifugação(g), PA é o massa da amostra (g) e PRE é o massa do resíduo da evaporação(g).

O índice de solubilidade (ISA) em água foi determinado pela relação entre peso do resíduo da evaporação e o peso seco da amostra, conforme a Equação 2.9.

$$\% ISA = \frac{PRE}{PA} \quad (2.9)$$

A atividade antioxidante foi avaliada segundo a metodologia de Sharma e Gurjal (2010), 100mg de farinha ou malte foi extraída com 1 mL de metanol por 2 horas e centrifugada a 3000rpm por 10 minutos. O sobrenadante (100µL) foi reagido com 3,9 mL de solução de DPPH  $6.10^{-5}$  mol/L. A absorbância a 515 nm foi lida nos tempos de 0 e 30 minutos usando-se metanol como branco. A atividade antioxidante foi calculada como a porcentagem de descoloração em µg de DPPH/mL, apresentada na Equação 2.10.

$$\% \text{ de Atividade Antioxidante} = 1 - \left( \frac{\text{leitura da amostra no } t=30}{\text{leitura da amostra no } t=0} * 100 \right) \quad (2.10)$$

Os compostos fenólicos também foram avaliados segundo a metodologia de Sharma e Gurjal (2010), 200 mg de farinha de cevada ou malte foi tratada com 4 mL de metanol acidificado (HCl/ metanol/ água, 1:80:10, v/v/v) a temperatura ambiente por 2 horas. Uma alíquota de 200µL foi misturada com 1,5 mL do reagente de Folin (10fold, 10mL/100mL de água). A mistura foi deixada em repouso por cinco minutos para entrar em equilíbrio e então misturada com 1,5 mL de solução de carbonato de sódio (60g/L). Após incubação por 90 minutos a absorbância foi lida a 725 nm no espectrofotômetro marca pró-análise Modelo uv 1600 Espectrophotometer. O metanol acidificado foi usado como branco. Os resultados foram expressos com µg de ácido ferúlico por grama de malte ou farinha. Segundo Shahidi *et al.* (2004), o ácido ferúlico é o ácido fenólico majoritário encontrado nas variedades de grãos, eles são relatados por ter ligação com polissacarídeos na parede celular dos grãos.

### 2.3.8 Análise Estatística

Os experimentos foram realizados em triplicata na caracterização físico-química da cevada e do malte, e em duplicata na determinação de β-glucana, e expressão da β-amilase e α-amilase, devido à precisão do método. Os dados foram submetidos à Análise de Variância, teste de comparação de médias Tukey, com nível de significância de 5% e Análise de Componentes Principais (ACP), utilizando o programa Statistica 8.0.

## 2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.4.1 Processo de maltagem, degradação da $\beta$ -glucana e formação da $\alpha$ -amilase e $\beta$ -amilase

Na Figura 2.3 são apresentadas imagens de grãos de cevada durante o processo de maltagem. Inicialmente na Figura 2.3(a) a cevada possuía umidade de 12% em base úmida, durante o processo de hidratação os grãos incharam e houve rompimento da casca, passando para 47% de umidade em base úmida (Fig 2.3b), em seguida os grãos passaram para a etapa de germinação e foram colocados em potes fechados, com temperatura e umidade controladas durante 4 dias, no primeiro dia de germinação Figura 2.3c começa aparecer os brotos, no segundo, terceiro e quarto dia de germinação Figura 2.3d, 2.3e, 2.3f os brotos se desenvolvem cada vez mais, após secagem os brotos diminuem de tamanho (Figura 2.3g) depois são moídos e armazenados em embalagem a vácuo (Figura 2.3h). Os grãos de cevada do cultivar BRS CAUE apresentaram energia de ativação de 88 % e índice de germinação de 4,36%, sendo considerado um bom índice para o desenvolvimento da germinação. Francakova *et al.* (2012) encontraram valores de energia de germinação de 99% e índice de germinação de 4 a 9%. Segundo Francakova e Liskova (2009) o índice de germinação é considerado o melhor indicador da profundidade de dormência. Altos valores de índice de germinação referem-se à alta qualidade e homogeneidade do malte.



Figura 2.3 - Imagem experimental dos grãos de cevada Cultivar CAUE

(a) grãos de cevada, (b) cevada hidratada, (c) 24 horas de germinação, (d) 48 horas de germinação, (e) 72 horas de germinação, (f) 96 horas de germinação, (g) malte seco, (h) malte moído.

Durante o processo de maltagem, a  $\beta$ -glucana se degrada devido à ação da  $\beta$ -glucanase que hidrolisa as moléculas de  $\beta$ -glucana, na Tabela 2.1 são apresentados os valores de  $\beta$ -glucana durante o processo de maltagem. Inicialmente o teor é de 4,35 g/100g, durante o período de 12 horas de hidratação o teor diminui para 1,25 a 1,16 g/100g variando de acordo com a temperatura de hidratação e 24 horas de hidratação passa a ser de 1,19 a 0,86 g/100g. No processo de germinação no primeiro dia os grãos apresentam teor de  $\beta$ -glucana em torno de 1,08 a 0,64 g/100g, no último dia de 0,90 a 0,49 g/100g, e no malte de 0,55 a 0,30 g/100g. A porcentagem de degradação média no final do processo foi de 88,8%. Segundo Wang *et al.* (2003) aproximadamente 80% da  $\beta$ -glucana presente nos grãos é degradada durante o processo de maltagem, entretanto há grandes influência dos cultivares e da localização de cultivo sobre a proporção de degradação.

Segundo Wang *et al.*, (2003) a degradação das paredes celulares e consequente mudanças nos níveis de  $\beta$ -glucana durante a maltagem é devido à grande extensão da  $\beta$ -glucanase, mediante despolimerização da  $\beta$ -glucana. A  $\beta$ -glucana residual aumenta a viscosidade do mosto, dificultando a filtração nas cervejarias e causando turvação. Portanto melhores performances do malte são associadas a baixos níveis de  $\beta$ -glucana nos grãos e altos níveis de  $\beta$ -glucanase no malte. Baixas quantidades de  $\beta$ -glucana são o melhor indicador da qualidade do malte.

Pode-se observar na Tabela 2.1 que nas maiores temperaturas o malte apresentou menores teores de  $\beta$ -glucana final, assim como o tempo de 24 horas de hidratação para todas as temperaturas apresentou menores valores do que o tempo de 12 horas, no entanto não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre os teores de  $\beta$ -glucana no tempo de 120 horas (malte seco).

Tabela 2.1 - Quantificação da degradação da  $\beta$ -glucana durante a maltagem

Teor de $\beta$ -glucana (g/100g)									
12 horas de Hidratação					24 horas de Hidratação				
Tempo (horas)		10°C	20°C	30°C	Tempo (horas)		10°C	20°C	30°C
0	Hidratação	4,35	4,35	4,35	0	Hidratação	4,35	4,35	4,35
4		2,88	3,17	2,97	4		2,88	3,17	2,97
8		1,42	1,99	1,59	8		1,42	1,99	1,59
12		1,16	1,25	1,12	12		1,16	1,25	1,12
16	Germinação	1,14	1,20	0,99	16	Germinação	1,14	1,20	0,99
24		0,95	1,19	0,86	24		0,95	1,19	0,86
48		0,82	1,18	0,81	48		0,64	1,08	0,76
72		0,66	1,09	0,74	72		0,59	1,07	0,74
96		0,58	0,90	0,74	96		0,49	0,86	0,71
120		0,55	0,64	0,52	120		0,37	0,44	0,38
% Degradada		87,3	85,3	88,0	% Degradada		91,5	89,8	91,3

A velocidade de degradação da  $\beta$ -glucana para os ensaios a 10°C e 20°C foi de ordem 2 (Tabela 2.2), a amostra hidratada na temperatura de 30° C durante 12 horas apresentou ordem de 1,48 e a hidratada durante 24 horas obteve ordem 2,58. A cinética da velocidade de degradação variou de 0,158 a 0,042 g/h. A maior e a menor média foi apresentada pela amostra hidratada a 30°C. A velocidade média de degradação foi de 0,086 g/h. Os valores de  $r^2$  indicam a qualidade do ajuste que foi entre 0,92 e 0,76, indicando bom ajuste dos dados.

Tabela 2.2 - Degradação da  $\beta$ -glucana durante o processo de maltagem

$\beta$ -glucana	n (grau)	k (velocidade) (g/h)	$r^2$
10°C e 12h	1,93	0,084	0,86
10°C e 24h	1,93	0,083	0,86
20°C e 12h	1,88	0,070	0,76
20°C e 24h	2,08	0,102	0,86
30°C e 12h	1,48	0,158	0,88
30°C e 24h	2,58	0,042	0,92
Média		0,086	

A enzima  $\alpha$ -amilase é formada durante o processo de maltagem, os valores são apresentados na Tabela 2.3. Baixas taxas foram observadas durante as primeiras 12 horas de hidratação, média de 23,0 Units/g, durante o processo de germinação esses índices vão aumentando e no final do processo de maltagem o malte apresenta média de 160,0 Units/g. Pode-se observar que o desenvolvimento da  $\alpha$ -amilase foi maior no processo de hidratação a 10°C no tempo de 12 e 24 horas e 20°C com 12 h de hidratação. A amostra que foi hidratada a temperatura de 30°C por 24 horas não é adequada para o desenvolvimento da enzima, apresentando pouco aumento da quantidade de enzima no processo, inicialmente o valor era de 37,8 Units/g e no final era de 48,4 Units/g.

Georg-Kraemer *et al.* (2001) encontraram valores iniciais de  $\alpha$ -amilase de 82,7 a 398,2 Units/g em 16 cultivares de cevada. Neste estudo os autores constataram que os níveis de  $\alpha$ -amilase variam de acordo com cada cultivar, e que as enzimas  $\alpha$ -amilase se desenvolvem principalmente no processo de germinação. Segundo Mayolle *et al.* (2012) a atividade da  $\alpha$ -amilase foi insignificante nos grãos de cevada, atingindo média de 100 a 300 Units/g no malte verde após três dias de germinação.



Tabela 2.3 - Expressão da  $\alpha$ -amilase durante a maltagem

		$\alpha$ -amilase (Units/g)					$\alpha$ -amilase (Units/g)		
		12 horas de Hidratação					24 horas de Hidratação		
Tempo (horas)		10°C	20°C	30°C	Tempo (horas)		10°C	20°C	30°C
12	Hidratação	27,7	6,8	30,9	12		27,7	6,8	37,8
24		32,4	7,2	32,3	24	Hidratação	32,4	7,2	38,8
36		32,8	8,6	37,7	36		33,2	8,0	39,3
48		34,3	17,5	40,7	48		34,3	20,4	40,7
60		36,9	19,9	42,6	60		34,8	44,1	42,2
72	Germinação	49,6	56,2	58,2	72	Germinação	56,1	47,8	42,6
84		62,8	56,2	63,0	84		64,0	48,4	44,7
96		67,1	84,1	75,6	96		127,8	56,2	44,1
108		172,6	112,0	77,4	108		163,3	82,3	48,2
120		206,2	179,5	128,5	120		294,0	104,9	48,4

Na Tabela 2.4 é apresentada a ordem do processo de reação de formação da  $\alpha$ -amilase, a velocidade inicial e o valor de  $r^2$ . A formação da  $\alpha$ -amilase apresentou ordem variando de 5,37 a 1,50, sendo que os maiores valores foram encontrados na amostra hidratada a 30°C por 24 horas e 10°C por 24 horas e os menores valores foram para as amostras hidratadas a 20°C. A velocidade média de formação da enzima foi de 0,012 Units/h. Os valores de  $r^2$  variaram de 0,97 a 0,88. Não foram encontrados resultados publicados para estes parâmetros: ordem, velocidade inicial e velocidade média de produção.

Tabela 2.4 - Formação da  $\alpha$ -amilase

$\alpha$ -amilase	n (grau)	k (velocidade) (Units/h)	$r^2$
10°C e 12h	1,89	0,016	0,93
10°C e 24h	5,15	0,008	0,88
20°C e 12h	1,50	0,018	0,91
20°C e 24h	1,66	0,015	0,96
30°C e 12h	3,38	0,010	0,97
30°C e 24h	5,37	0,005	0,94
Média		0,012	

A  $\beta$ -amilase já está presente originalmente nos grãos de cevada, sendo intensificada ou ativada a sua produção no processo de maltagem, a expressão da enzima durante o processo de maltagem é apresentada na Tabela 2.5. A quantidade de enzima inicial média foi de 12,9 Units/g, e no final do processo média foi de 53,3 Units/g. O processo de hidratação a 10°C por 24h apresentou o maior nível de desenvolvimento de  $\beta$ -amilase, apresentando 78,1 Units/g no final do processo (malte). Os valores de  $\beta$ -amilase encontrados neste estudo foram menores do que o encontrado por outros autores, como por exemplo, Georg-Kraemer *et al.* (2001) que

encontraram valores de  $\beta$ -amilase 812 a 1470 Units/g. Neste estudo foram analisados 16 cultivares de cevada e constatou-se que a variação entre os cultivares é grande, o que não varia entre os cultivares é o aumento dos níveis de  $\beta$ -amilase durante a etapa de germinação.

Tabela 2.5 – Expressão da  $\beta$ -amilase durante a maltagem

		$\beta$ -amilase (Units/g)							
		12 Horas de Hidratação			24 Horas de Hidratação				
Tempo (horas)		10°C	20°C	30°C	Tempo (horas)		10°C	20°C	30°C
0		16,0	12,4	12,4	0		12,7	11,7	12,4
12	Hidratação	17,2	13,0	16,2	12		14,6	12,5	16,2
24	Germinação	17,6	13,6	17,9	24	Hidratação	17,3	12,6	17,9
36		19,2	18,1	24,7	36	Germinação	17,6	13,6	24,7
48		20,2	18,9	25,4	48		19,2	16,0	25,4
60		20,8	19,8	25,6	60		20,8	17,3	25,6
72		27,0	20,6	28,0	72		23,2	18,6	28,0
84		40,0	23,4	45,1	84		24,1	21,0	40,8
96		44,4	27,2	40,8	96		47,8	36,6	45,1
108		49,7	31,9	46,0	108		62,9	41,9	48,2
120		55,0	36,6	51,3	120		78,1	47,3	51,3

A ordem da reação, a velocidade da reação e o valor de  $r^2$  durante a formação da enzima  $\beta$ -amilase estão apresentados na Tabela 2.6. A formação da enzima  $\beta$ -amilase apresentou ordem de 1,44 a 3,52 e velocidade média de 0,006 Units/h e  $r^2$  variando de 0,98 a 0,82.

Tabela 2.6 – Formação da  $\beta$ -amilase

$\beta$ -amilase	n (grau)	k (velocidade) (Units/h)	$r^2$
10°C e 12h	1,68	0,010	0,82
10°C e 24h	3,52	0,001	0,98
20°C e 12h	2,07	0,005	0,96
20°C e 24h	1,44	0,011	0,93
30°C e 12h	2,19	0,005	0,93
30°C e 24h	2,00	0,007	0,95
Média		0,006	

#### 2.4.2 Malte

O processo de maltagem aumenta a capacidade de absorção de água e o índice de solubilidade das amostras, conforme apresentado na Tabela 2.7. Segundo Mariotti *et al.* (2006) o aumento da capacidade de absorção de água e do índice de solubilidade pode ser atribuído a alteração devido a gelatinização e formação de

estrutura porosa no endosperma que absorve e retém a água por ação de capilaridade.

Tabela 2.7 – Valores de Índice de absorção e Índice de solubilidade

Amostra	Índice de absorção de água (g/g)	Índice de solubilidade (%)
BRS CAUE	222,10 ± 1,03 <sup>b</sup>	5,83 ± 0,24 <sup>b</sup>
Malte 12h H a 10°C	268,2 ± 1,69 <sup>a</sup>	13,45 ± 6,13 <sup>a</sup>
Malte 24h H a 10°C	240,09 ± 1,68 <sup>ab</sup>	17,45 ± 0,14 <sup>a</sup>
Malte 12h H a 20°C	271,01 ± 8,53 <sup>a</sup>	13,04 ± 1,49 <sup>a</sup>
Malte 24h H a 20°C	252,75 ± 7,72 <sup>ab</sup>	11,59 ± 1,16 <sup>a</sup>
Malte 12h H a 30°C	231,73 ± 5,56 <sup>ab</sup>	7,27 ± 0,21 <sup>a</sup>
Malte 24h H a 30°C	262,47 ± 2,86 <sup>a</sup>	7,14 ± 0,17 <sup>a</sup>

Os valores de proteína apresentados na Tabela 2.8 tiveram um pequeno aumento após o processo de maltagem, apresentando diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ). Os valores de açúcar aumentaram devido à ação das enzimas que hidrolisam as moléculas de amido produzindo açúcares. As amostras com hidratação a 10°C por 24 horas e 20°C por 12 horas apresentaram maiores valores de açúcares totais que as demais amostras. Observa-se o aumento do teor de açúcares para todas as amostras, o processo de hidratação a 10°C por 12 horas foi a que apresentou menor aumento devido à baixa temperatura de hidratação e menor tempo. Também pode-se observar que o tempo de 12 horas apresentou maiores valores de açúcares do que o tempo de 24 horas para as temperaturas de hidratação de 20 e 30°C.

Tabela 2.8 – Proteína e Açúcares no Malte

Amostra	Proteína (g/100g)	Açúcares (µg/mL)			Total de açúcares
		Sacarose	Glicose	Frutose	
Branco	9,64 ± 0,01 <sup>c</sup>	607,06 ± 0,00 <sup>g</sup>	59,62 ± 0,00 <sup>f</sup>	63,88 ± 0,00 <sup>e</sup>	730,49
10°C e 12h	9,87 ± 0,05 <sup>bc</sup>	851,88 ± 0,38 <sup>f</sup>	26,00 ± 1,35 <sup>f</sup>	27,02 ± 0,46 <sup>g</sup>	905,37
10°C e 24h	9,58 ± 0,11 <sup>c</sup>	7522,00 ± 0,56 <sup>b</sup>	4480,68 ± 1,71 <sup>b</sup>	327,23 ± 4,39 <sup>b</sup>	12.329,92
20°C e 12h	10,11 ± 0,15 <sup>b</sup>	9021,84 ± 1,30 <sup>a</sup>	5396,56 ± 7,67 <sup>a</sup>	488,73 ± 0,62 <sup>a</sup>	14.907,14
20°C e 24h	10,55 ± 0,06 <sup>a</sup>	3768,24 ± 20,19 <sup>d</sup>	2480,81 ± 6,57 <sup>d</sup>	122,02 ± 0,91 <sup>d</sup>	6.371,07
30°C e 12h	10,90 ± 0,03 <sup>a</sup>	6548,20 ± 30,85 <sup>c</sup>	2989,00 ± 0,63 <sup>c</sup>	157,92 ± 1,94 <sup>c</sup>	9.695,13
30°C e 24h	9,67 ± 0,03 <sup>bc</sup>	3374,00 ± 9,38 <sup>e</sup>	881,03 ± 3,69 <sup>e</sup>	55,32 ± 1,22 <sup>f</sup>	4.310,74

O processo de maltagem não diminui os valores de compostos fenólicos e atividade antioxidante da cevada, conforme apresentado na Tabela 2.9. Segundo Zhao *et al.*, (2008) o abundante conteúdo de compostos fenólicos na cevada revela que ela serve como uma excelente fonte de dieta de antioxidantes naturais com potenciais anti-radical e para prevenção de doenças e promoção da saúde.

Tabela 2.9 – Valores de Compostos Fenólicos e Atividade Antioxidante

Amostras	Compostos fenólicos (ug de ácido ferúlico/mL)	Atividade antioxidante (ug de DPPH/mL)
BRS CAUE	107,26 ± 5,02 <sup>c</sup>	18,95 ± 3,59 <sup>a</sup>
Malte 12h H a 10°C	181,20 ± 6,57 <sup>a</sup>	12,41 ± 5,24 <sup>a</sup>
Malte 24h H a 10°C	161,80 ± 7,04 <sup>ab</sup>	11,87 ± 1,79 <sup>a</sup>
Malte 12h H a 20°C	175,33 ± 2,05 <sup>a</sup>	10,80 ± 0,86 <sup>a</sup>
Malte a 24h H a 20°C	165,87 ± 14,35 <sup>ab</sup>	7,15 ± 0,71 <sup>a</sup>
Malte a 12h H a 30°C	134,40 ± 7,58 <sup>bc</sup>	16,22 ± 3,00 <sup>a</sup>
Malte a 24h H a 30°C	106,67 ± 2,15 <sup>c</sup>	11,18 ± 1,05 <sup>a</sup>

### 2.4.3 Análise de Componentes Principais

Os resultados das análises físico-químicas do malte também estão representados pelos gráficos de análise dos componentes principais (ACP). A Figura 2.4a mostra as projeções das análises físico-químicas sobre os componentes principais (CP1 X CP2), enquanto que a Figura 2.4b mostra a alocação das amostras para os mesmos planos.

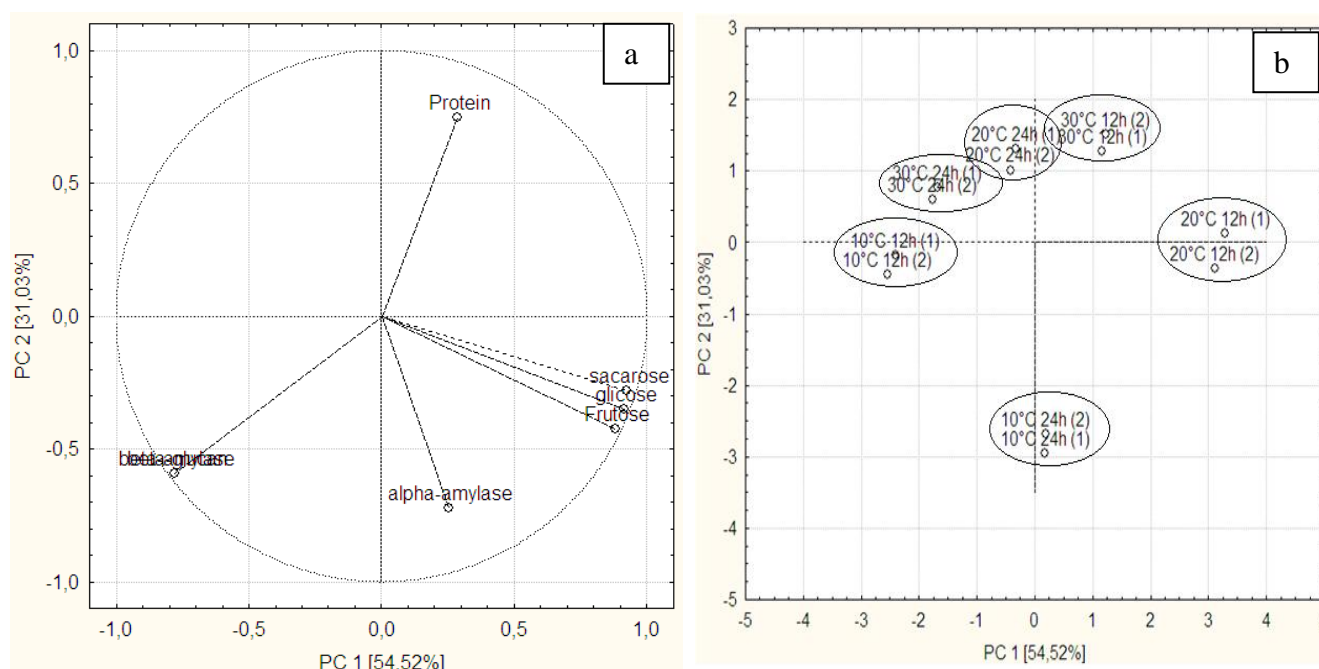


Figura 2.4 - Projeções das análises físico-química (2a) e temperaturas e tempos de hidratação (tratamentos) (2b) sobre o plano fatorial (CP1X CP2)

O primeiro componente principal (CP1) explicou 54,52 % da variabilidade total contida nas variáveis originais e o segundo (CP2) 31,03 %, cujos autovalores foram iguais ou superiores a 1, totalizando 85,5 % de explicação. Segundo Lawless e Heymann (1998) é recomendável seguir o critério de Kaiser para determinar o número de dimensões a serem consideradas. Este critério considera que

componentes principais com autovalores superiores a 1 devem ser mantidos e interpretados. Já Rosenthal (1999) afirma que um resultado adequado é aquele em que no mínimo 70 a 80 % da variação entre as formulações sejam explicadas nos três primeiros componentes principais. Desta forma, neste trabalho foram utilizados os dois primeiros componentes principais, por estar de acordo com os autores mencionados.

Na ACP os descritores (análises físico-químicas) são representados por vetores (Figura 2.4a), sendo que os vetores que se apresentam longos, ao serem decompostos em um eixo de componente principal (CP), apresentam alta correlação com o eixo explicando a variabilidade entre as amostras naquele CP. Tais fatos podem ser confirmados pelos valores de correlações das análises com os eixos CP (Tabela 2.10) e indicam a importância ou o poder de cada análise em cada componente principal. Foram considerados valores superiores a 0,7 (em módulo) como importantes. As análises com correlação negativa localizam-se à esquerda e aquelas com correlação positiva estão à direita no eixo horizontal (CP1), ou mais abaixo (correlação negativa) e mais acima (correlação positiva) no eixo vertical (CP2) da Figura 2.4.

Tabela 2.10 - Correlações das análises físico-químicas com os eixos dos componentes principais (CP)\*

Análises	CP1	CP2
$\beta$ -glucana	<b>-0,797</b>	-0,572
$\beta$ -amilase	<b>-0,798</b>	-0,570
$\alpha$ -amilase	0,240	<b>-0,730</b>
Sacarose	<b>0,911</b>	-0,316
Glicose	<b>0,898</b>	-0,383
Frutose	<b>0,864</b>	-0,454
Proteína	0,391	<b>0,741</b>

No primeiro CP, em ordem decrescente de importância (contribuição discriminante) e com correlação negativa com eixo CP1 encontram-se as análises de  $\beta$ -amilase e  $\beta$ -glucana no malte que se sobrepõem, e com correlação positiva sacarose, glicose e frutose. No segundo CP, o principal parâmetro foi  $\alpha$ -amilase com correlação negativa com o eixo e proteína com correlação positiva.

Quando os vetores estão próximos um do outro indicam correlação positiva entre as análises, quando são ortogonais, possivelmente não há correlação linear

entre as análises e quando estão num ângulo de 180° entre si indicam correlação negativa. Na Figura 2.4a observa-se que os vetores de sacarose, glicose e frutose são próximos e apresentam correlação positiva.

Na Figura 2.4b, a temperatura e tempo de hidratação estão representados por uma elipse, onde cada vértice corresponde ao valor médio em cada repetição. Os vértices estão próximos significando que houve repetibilidade da avaliação.

O primeiro componente principal acima separou as amostras 10°C 12h, 20°C 24h e 30°C 24h, o segundo componente principal acima as amostras 30°C 12h, 20°C 12h e abaixo 10°C 12h.

Na ACP quando as amostras estão próximas entre si (Figura 2.4b), significa que são semelhantes em relação aos resultados das análises avaliadas e quando posicionadas num ângulo de 180° tem características opostas. Cada amostra se localiza na região próxima ao vetor (descriptor) que a caracteriza (Figura 2.4a). Dessa forma, analisando-se as Figuras 2.4a e 2.4b em conjunto, verifica-se que as amostras 20°C 12h e 10°C 24 h são as mais correlacionadas com os atributos de açúcares,  $\beta$ -glucana,  $\beta$ -amilase e  $\alpha$ -amilase. Podendo-se concluir que a temperatura de 20°C por 12 horas e 10°C durante 24 horas são os melhores tratamentos para se obter o malte, de forma mais rápida e com melhores características.

## 2.5 CONCLUSÃO

A porcentagem de degradação média da  $\beta$ -glucana no final do processo foi de 88,8 %. Nas maiores temperaturas o malte apresentou menores teores de  $\beta$ -glucana final, assim como o tempo de 24 horas de hidratação para todas as temperaturas apresentou menores valores do que no de 12h. A velocidade de degradação da  $\beta$ -glucana para os ensaios a 10°C e 20°C foi de ordem 2. Pode-se observar que o desenvolvimento da  $\alpha$ -amilase foi maior no processo de hidratação a 10°C no tempo de 12 e 24 horas e 20°C com 12 h de hidratação. A velocidade média de formação da enzima foi de 0,012 Units/h. A quantidade de enzima inicial média foi de 12,9 Units/g, e no final do processo média foi de 53,3 Units/g. O processo de hidratação a 10°C por 12h apresentou o maior nível de desenvolvimento de  $\beta$ -amilase, apresentando 78,1 Units/g no final do processo (malte). A formação da enzima  $\beta$ -amilase apresentou ordem de 1,44 a 3,52 e velocidade média de 0,006 Units/h. As amostras com hidratação a 10°C por 24 horas e 20°C por 12 horas apresentaram

maiores valores de açúcares totais que as demais amostras. Observa-se o aumento do teor de açúcares para todas as amostras, o processo de hidratação a 10°C por 12 horas foi a que apresentou menor aumento. O processo de maltagem não diminuiu os valores de compostos fenólicos e atividade antioxidante da cevada. O primeiro componente principal e o segundo totalizaram 85,5% de explicação, na análise de componentes principais, verificou-se que as amostras 20°C 12h e 10°C 24h são as mais correlacionadas com os atributos de açúcares,  $\beta$ -glucana,  $\beta$ -amilase e  $\alpha$ -amilase. Podendo-se concluir que a temperatura de 20°C por 12 horas e 10°C por 24 horas são os melhores tratamentos para se obter o malte com maiores teores de açúcares, menor teor de  $\beta$ -glucana e maiores teores de  $\alpha$  e  $\beta$ -amilase.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC)**, Official methods of analysis of AOAC, 16 ed.; Arlington, v.2, 1995.

BARREIRO, J. A.; FERNANDEZB, S.; SANDOVAL, A. J. Water sorption characteristics of six rowbarley malt (*Hordeum vulgare*). *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, v. 36, p. 37–42, 2003.

EBC (1998): Analytica- EBC, EBC-Analysis. **European Brewery Convention. Fachverlag Hans Carl**, Nurnberg.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em <<http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/cevada/cultivares/folder.pdf>>. Acessado em 08/02/2014.

FENNEMA, O. R.; SRINIVASAN, D.; PARKIN, K. L. Química de Alimentos de Fennema, 4º ed, Porto Alegre, editora Artmed, 900p., 2010.

FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas - 4ª Ed. Editora LTC- livros técnicos e científicos, 2012.

FRANČÁKOVÁ H., LÍŠKOVÁ M. Dormancy of malting barley in relation to physiological parameters of barley grain. **Acta Fytotechnica et Zootechnica**, v. 12, p. 20–23, 2009.

FRANČÁKOVÁ, H.; LÍŠKOVÁ, M.; BOJŇANSKÁ, T.; MAREČEK, J. Germination Index as an Indicator of Malting Potential. **Czech Journal of Food Sciences**. v. 30, n. 4, p. 377–384, 2012.

GEORG-KRAEMER, J. E.; MUNDSTOCK, E. C.; CAVALI-MOLINA, S. Developmental expression of amylases during barley malting. **Journal of Cereal Science**, v.33, p. 279–288, 2001.

GORZOLKAA, K.; LISSEL, M.; KESSLERB, N.; LOCH-AHRINGC, S.; NIEHAUSA, K. Metabolite fingerprinting of barley whole seeds, endosperms, and embryos during industrial malting. **Journal of Biotechnology**, v. 159, p. 177– 187, 2012.

LAWLESS, H.T.; HEYMANN, H. **Sensory evaluation of food: principles and practices**. 1998. 819p.

LI. Y.; SCHWARZ. P. B.; BARR. J.M.; HORSLEY. R. D. Factors predicting malt extract within a single barley cultivar. **Journal of Cereal Science**, v. 48, p. 531-538, 2008.

LIMBERGER-BAYER, V. M.; FRANCISCO, A.; CHAN, A.; ORO, T.; OGLIARI, P. J.; BARRETO, P. L. M. Barley b-glucans extraction and partial characterization. **Food Chemistry**, v, 154,p. 84–89, 2014.

MA, Y.; STEWART, D. C.; EGLINTON, J. K.; LOGUE, S. J.; LANGRIDGE, P.; EVANS D. E. Comparative Enzyme Kinetics of Two Allelic Forms of Barley (*Hordeum vulgare* L.) Beta-amylase. *Journal of Cereal Science*, v. 31, p. 335–344, 2000.

MARIOTTI, M., ALAMPRESE, C., PAGANI, M. A., & LUCISANO, M. Effect of puffing on ultrastructure and physical characteristics of cereal grains and flours. **Journal of Cereal Science**, v. 43, p. 47-56, 2006.

MAYOLLE A. J. E.; LULLIEN-PELLERIN. V.; CORBINEAU B. F.; BOIVIN. P.; GUILLARD. V. Water diffusion and enzyme activities during malting of barley grains: A relationship assessment. **Journal of Food Engineering**, v. 109, p. 358–365; 2012.

MURALIKRISHNA, G.; NIRMAL, M. Cereal  $\alpha$ -amylases—an overview. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p.163–173, 2005.

NIELSEN, J. P. Evaluation of malting barley quality using exploratory data analysis. II. The use of kernel hardness and image analysis as screening methods. *Journal of Cereal Science*, v. 38, p. 247–255, 2003.

QI. J. C.; ZHANG. G.P.; ZHOU. M. X. Protein and hordein content in barley seeds as affected by nitrogen level and their relationship to beta-amylase activity. **Journal of Cereal Science**, v. 43, p. 102-107, 2006.

ROSENTHAL, A.J. **Food Texture: measurement and perception**. Aspen Publishers, 311p, 1999.

SHARMA. P; GUJRAL. H. S. Milling behavior of hulled barley and its thermal and pasting properties. **Journal of Food Engineering**, v. 97, p. 329-334, 2010.



SHARMA. P.; GUJRAL. H. S.; ROSELL. C. M. R. Effects of roasting on barley b-glucan. thermal. textural and pasting properties. **Journal of Cereal Science**, v. 53, p. 25-30, 2011.

SCHMITT, M. R.; MARINAC, L. Beta-amylase degradation by serine endoproteinases from green barley malt. **Journal of Cereal Science**, v. 47, p. 480–488, 2007.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. Cereal, legumes, and nuts. **Phenolics in food and nutraceuticals**. p. 17-82, 2004.

XIAO. Z.; STORMS. R.; TSANG. A. A quantitative starch–iodine method for measuring alpha-amylase and glucoamylase activities. **Analytical Biochemistry**, v. 351, p. 146–148, 2006.

ZHAO, H.; FAN, W.; DONG, J.; LU, J.; CHEN, J.; SHAN, L.; LIN, Y.; KONG, W. Evaluation of antioxidant activities and total phenolic contents of typical malting barley varieties. **Food Chemistry**, v. 107, p. 296–304, 2008.

WANG. J.; ZHANG. G.; CHEN. J.; SHEN. Q.; WU. F. Genotypic and environmental variation in barley beta-amylase activity and its relation to protein content. **Food Chemistry**, v. 83, p. 163–165, 2003.

WANG, J.; ZHANG, G.; CHEN, J.; WU, F. The changes of b-glucan content and b-glucanase activity in barley before and after malting and their relationships to malt qualities. **Food Chemistry**, v. 86, p. 223–228, 2004.

### **CAPÍTULO 3 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TORRA DA CEVADA NAS CARACTERÍSTICAS DO PÓ E NA PREPARAÇÃO DAS BEBIDAS TIPO CHÁ**

#### **RESUMO**

O processo de torra melhora a palatabilidade dos grãos de cevada, e o pó produzido após a torra é muito utilizado para elaborar bebidas tipo chá. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da temperatura de torra nos grãos de cevada e no pó de cevada torrada, também avaliar a cinética de liberação de sólidos solúveis na hidratação do pó a 80°C para produzir as bebidas tipo chá e avaliar a influência da temperatura de torra e a temperatura de reidratação na composição física das bebidas e liberação de sólidos solúveis. Após o processo de torra os grãos foram moídos e peneirados, o pó na peneira de 425mm foi utilizado nas análises. Após o processo de torra o teor de proteína aumentou de 10,56 para 12,88 em média. O teor de açúcares diminuiu de 730 µg/mL do branco para 12,99 µg/mL na amostra torrada devido a alta temperatura de torra. Os compostos fenólicos também tiveram aumento nos seus valores de 105,33 para 253,07 µg de ácido ferúlico/mL da amostra sem torra para a torrada a 240°C respectivamente e a atividade antioxidante diminuiu com o aumento da temperatura de torra de 11,60 para 5,30 µg de DPPH/mL. Na produção de bebidas tipo chá quanto maior a temperatura de torra maior a extração de sólidos solúveis na água.

**Palavras chave:** torra, bebidas tipo chá, reidratação.

#### **ABSTRACT**

The roasting process improves the palatability of barley grains. After roasting, the powder is widely used to elaborate beverages like coffee and tea. The objective of this research was to evaluate the influence of roasting in the characteristics of barley grains and the derived powder. The kinetics of release of soluble solids during the powder hydration at 80°C, performed in order to produce drinks like tea, was also determined. In addition, the influence of roasting and rehydration temperatures on the physical composition of the beverages and on the release of soluble solids was investigated. After roasting, barley was ground and sieved. The dust retained in the 425 mm sieve was used in the analyzes. Due to the roasting process, the average protein content of barley increased from 10.56 to 12.88 g/100 g and the sugar content decreased from 730 mg/mL to 12.99 mg/mL, because of the high temperature of roasting. The phenolic compounds increased from 105.33 to 253.07 mg of ferulic acid/mL between the non processed sample and the one roasted at 240°C, respectively. The antioxidant activity decreased with the roasting temperature rise from 11.60 to 5.30 µg of DPPH/mL. In the production of beverages like tea, higher roasting temperatures lead to a greater release of soluble solids in water.

**Keywords:** roasting, beverages like tea, rehydration.

### 3.1 INTRODUÇÃO

O processo de torra da cevada é muito utilizado para produção de bebidas tipo Sattu. Os grãos inteiros são torrados em fornos, por curto período de tempo e depois moídos. A torra melhora a palatabilidade dos produtos e elimina os fatores antinutricionais. Como o processo de torra ainda é bastante artesanal, os grãos podem ser torrados em diferentes temperaturas, dependendo do tipo de tostador. Neste trabalho foi desenvolvido um torrador com agitação e com a variação da temperatura de torra.

O objetivo específico deste trabalho foi avaliar a influência da temperatura de torra nos grãos de cevada e no pó de cevada torrada, também avaliar a cinética de liberação de sólidos solúveis na hidratação do pó a 80°C para produzir as bebidas tipo chá e avaliar a influência da temperatura de torra e a temperatura de hidratação na composição física das bebidas e liberação de sólidos solúveis.

### 3.2 CEVADA TORRADA

A torra é um processo simples e rápido que utiliza calor por curtos períodos de tempo. O grão torrado exibe melhora na textura, maior crocância e volume devido ao inchaço. Grãos torrados apresentam melhora na digestibilidade, cor, vida de prateleira, sabor e reduz os fatores antinutricionais dos grãos. Além disso, a torragem dos grãos leva à gelatinização do amido e a desnaturação de proteínas, que melhoram a digestibilidade desses grãos (HOKE *et al.*, 2007; SHARMA *et al.*, 2011). Vários fatores podem interferir nas características dos grãos torrados como grau de torragem, tipo de tostador, variedade, maturidade e teor de umidade dos grãos que serão torrados (MENDES, *et al.* 2001; YOUN e CHUNG, 2012).

Na Índia a cevada torrada é largamente consumida, sendo conhecida por Sattu. Os grãos inteiros são torrados em fornos na temperatura de 250 a 300°C por curto período de tempo que causa o inchaço e expansão no grão dividindo a casca. A casca é removida e o grão torrado é moído, como farinha que é misturada com água e açúcar, sendo uma bebida popular e considerada um alimento que traz benefícios à saúde, além de ser uma bebida refrescante (SHARMA *et al.*, 2011).

A produção de cevada torrada ainda é uma operação artesanal, em que os operadores ajustam a temperatura e deixam aquecer, observando as mudanças de cor visualmente. Excesso de torra pode resultar em formação de produtos insolúveis e pode ocorrer a combustão do grão (ROBBINS e FRYER, 2003). Por isso é importante controles precisos de sabor e cor na indústria de alimentos, para isso tem-se utilizados modelos matemáticos para compreender o processo de torra.

Segundo Ozdemir e Devres (2000) durante a torragem as alterações nos grãos são devidas a secagem e reações de escurecimento não enzimático. A possibilidade do escurecimento enzimático é pequena, porque as enzimas responsáveis pelo escurecimento enzimático são degradadas devido às altas temperaturas utilizadas (>100°C) no processo de torra. As reações não enzimáticas começam com a reação entre o grupo de carbono reduzindo açúcares em moléculas livres, modificando o grupo amino em aminoácidos ou proteínas com a perda de uma molécula de água. Entretanto reações não enzimáticas causam diminuição no valor nutritivo devido à diminuição da digestibilidade da proteína e a perda de alguns aminoácidos essenciais. Produtos das reações não enzimáticas também possuem atividade antioxidante e antinutricional. Propriedades antioxidantes são associadas com a formação de estruturas de fenólicos e propriedades quelantes do metal em melanoidinas.

Acredita-se que o tratamento térmico nos grãos de cevada modifica as características do amido e o conteúdo e as propriedades termodinâmicas da  $\beta$ -glucana, que tem uma grande influência na forma de utilizar a cevada em alimentos (SHARMA *et al.*, 2011, GURJAL *et al.*, 2011).

### 3.3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.3.1 Processo de Torra

A cevada utilizada neste experimento foi do Cultivar BRS 195 devido seu alto teor de proteína, doada pela Cooperativa Agroindustrial Agrária. A composição físico-química dos grãos está apresentada na Tabela 3.1. Os grãos foram torrados em um tostador conforme apresentado na Figura 3.1. As amostras foram torradas nas temperaturas de 160, 180, 200, 220 e 240°C durante 5 minutos, misturadas continuamente por uma pá giratória a 60 rpm. Em todos os casos, observou-se uma rampa de aquecimento de 15 minutos. Após o processo de torra as amostras foram

retiradas do tostador, espalhadas em uma superfície plana e deixadas esfriar à temperatura ambiente.

Tabela 3.1 – Composição físico-química da cevada	
Cevada BRS 195	g/100g
Umidade	13,02 ± 0,02
Lipídeos	2,51 ± 0,19
Proteína	10,56 ± 0,19
Amido	47,95 ± 0,60
Cinzas	2,43 ± 0,04
Fibras	19,61 ± 0,01
β-glucana	4,34 ± 0,04

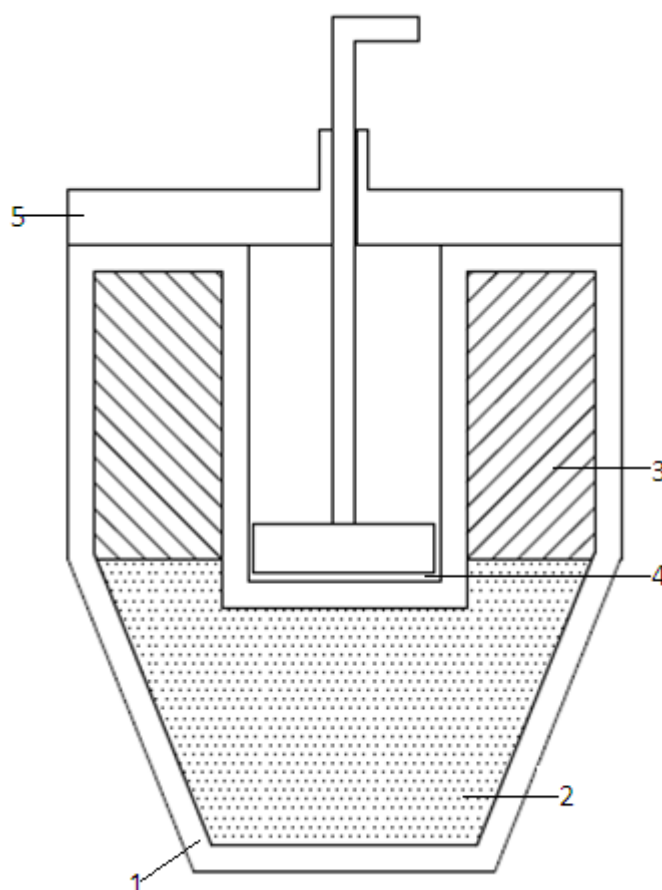


Figura 3.1 - Imagem do tostador utilizado no processo de torra

- 1- Lamina de alumínio
- 2- Manta térmica
- 3- Revestimento de Lã (isolante térmico)
- 4- Haste com uma pá na extremidade
- 5- Tampa de alumínio com revestimento interno de lã térmica

As amostras de grãos torrados foram analisadas quanto à umidade, densidade e cor, segundo a metodologia da AOAC (1995). Após o processo de torra os grãos foram moídos em peneiras granulométricas de 0,72 e 0,425mm as amostras retidas a 0,425 mm foram armazenadas em embalagem de polietileno, fechadas a vácuo e armazenadas sobre refrigeração, até a realização das análises.

### 3.3.2 Composição Físico-Química do pó de cevada torrado

Foram realizadas as análises de proteína pelo método de Kjeldahl utilizando fator de conversão 6,25. Açúcares (sacarose, glicose e frutose) por cromatografia líquida usando coluna de troca iônica com cálcio na temperatura de 80°C. Quantificação da  $\beta$ -glucana realizada pelo Kit enzimático Mixed-linkage beta-glucan (K-BGLU) (Megazyme). Determinação de cor pelo sistema Hunter, o colorímetro MiniSacan XE Plus forneceu diretamente os parâmetros  $L^*$  (luminosidade),  $a^*$  (componente vermelho-verde) e  $b^*$  (componente amarelo-azul). Também foram realizadas análises de índice de absorção de água, índice de solubilidade, atividade antioxidante e compostos fenólicos. Todas as análises foram realizadas segundo a metodologia da AOAC (1995).

O índice de absorção de água foi realizada pelo método de Sharma *et al.* (2011) adaptado. Em um tubo de centrifuga com tampa foram pesados 1,25g de amostra, adicionados 15 mL de água e após agitação por 30 minutos, a solução foi centrifugada a 3000 rpm durante 10 minutos. O líquido sobrenadante foi recolhido em béquer tarado e colocado na estufa a 105°C por 24 horas. O gel remanescente no tubo da centrifuga foi pesado. Determinou-se o índice de absorção de água (IAA) expresso em grama de gel por grama de matéria seca, a partir do resíduo da evaporação do sobrenadante segundo a Equação 3.1.

$$IAA (g/g) = \frac{PRC}{PA-PRE} \quad (3.1)$$

Onde PRC é massa do resíduo da centrifugação(g), PA é massa da amostra (g) e PRE é massa do resíduo da evaporação(g).

O índice de solubilidade (ISA) em água foi determinado pela relação entre peso do resíduo da evaporação e o peso seco da amostra, conforme a Equação 3.2.

$$\% ISA = \frac{PRE}{PA} \quad (3.2)$$

A atividade antioxidante foi realizada segundo a metodologia de Sharma e Gurjral (2010), 100mg de farinha ou malte foi extraída com 1 mL de metanol por 2 horas e centrifugada a 3000rpm por 10 minutos. O sobrenadante (100 $\mu$ L) reagiu com 3,9 mL de solução de DPPH 6.10<sup>-5</sup> mol/L. A absorbância a 515 nm foi lida no tempo 0 e 30 minutos usando metanol como branco. A atividade antioxidante foi calculada como a porcentagem de descoloração em  $\mu$ g de DPPH/mL, apresentada na Equação 3.3.

$$\% \text{ de Atividade Antioxidante} = 1 - \left( \frac{\text{leitura da amostra no } t=30}{\text{leitura da amostra no } t=0} \right) * 100 \quad (3.3)$$

Os compostos fenólicos também foram quantificados segundo a metodologia de Sharma e Gurjral (2010), 200 mg de farinha de cevada ou malte foi extraída com 4 mL de metanol acidificado (HCl/ metanol/ água, 1:80:10, v/v/v) a temperatura ambiente por 2 horas. Uma alíquota de 200 $\mu$ L foi misturada com 1,5 mL do reagente de Folin (10fold, 10mL/100mL de água). A mistura foi deixada em repouso por cinco minutos para entrar em equilíbrio e então misturada com 1,5 mL de solução de carbonato de sódio (60g/L). Após incubação por 90 minutos a absorbância foi lida a 725 nm. O metanol acidificado foi usado como branco. Os resultados foram expressos com  $\mu$ g de ácido ferúlico por grama de malte ou farinha. Segundo Shahidi e Naczk (2004), o ácido ferúlico é o ácido fenólico majoritário encontrado nas variedades de grãos, eles são relatados por ter ligação com polissacarídeos na parede celular dos grãos.

### 3.3.3 Extração e Composição das bebidas de cevada

Produziu-se bebidas de cevada de todas as amostras torradas realizando-se infusão na temperatura de 80°C durante 60 minutos, para verificar a quantidade de compostos solúveis extraída do pó e a composição físico-química das bebidas. As bebidas foram preparadas na proporção de 1:90 (pó/água) como se fosse um chá.

Da bebida foi analisado a quantidade de sólidos solúveis na fase líquida através da coleta de uma alíquota da bebida seguida de secagem em estufa a 105°C por 24 horas, e na fase sólida o sachê que continha o pó de cevada após a hidratação foi seco, também foi analisado pH, conteúdo de sólidos solúveis (°Brix), absorvância a 550nm com leitura em refratômetro, e condutividade e cor ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), segundo a metodologia da AOAC (1995). Segundo Bayram *et al.* (2004), a medida de pH pode ser usada para determinar os compostos ácidos dissolvidos; absorvância pode ser empregada para medir a turbidez e substâncias dissolvidas como amido, proteínas, a refratometria para medir o teor de sólidos solúveis e os compostos orgânicos e inorgânicos solúveis e a cor para medir os pigmentos solúveis, vitaminas e corantes orgânicos.

#### 3.3.4 Extração Exaustiva

Foi realizada uma extração extensiva das amostras de pó de cevada, para verificar a capacidade máxima de extração de sólidos solúveis. A extração foi realizada com amostras na proporção de 1:90 (pó/água) com a água na temperatura de ebulição durante 5 horas, a medida que a água foi evaporando ela era repostada para sempre manter a mesma proporção de água.

#### 3.3.5 Análise Estatística

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, os dados foram submetidos à Análise de Variância e teste de comparação de médias de Tukey, com nível de significância de 5%, utilizando os programas Statistica 8.0.

#### 3.3.6 Planejamento Experimental

A influência da temperatura de torra e a temperatura de hidratação na composição física das bebidas e da liberação de sólidos solúveis, foi analisado por um planejamento experimental, os experimentos foram delineados inteiramente ao acaso com esquema fatorial  $2^2$  igual a 4 experimentos + 3 ponto central totalizando 7 experimentos. Os ensaios no ponto central podem fornecer informações úteis sobre o comportamento das respostas entre os níveis inicialmente atribuídos aos fatores, além de evidenciar a qualidade de repetibilidade do processo. A situação ideal é



aquela na qual podemos repetir ensaios nos pontos fatoriais e, além disso, realizar alguns ensaios no ponto central. A temperatura de torra da amostra e a temperatura de hidratação das bebidas correspondem aos valores de  $X_1$  e  $X_2$  e estão apresentados na Tabela 3.2 e o delineamento experimental na Tabela 3.3.

Tabela 3.2 – Valores de  $X_1$  e  $X_2$

	-1	0	1
$X_1$ = temperatura de torra	200°C	220°C	240°C
$X_2$ = temperatura de hidratação	40°C	60°C	80°C

Tabela 3.3 - Delineamento Experimental

Experimentos	$X_1$	$X_2$	T de torra e T de hidratação
1	-1	-1	200°C e 40°C
2	+1	-1	240°C e 40°C
3	-1	+1	200°C e 80°C
4	+1	+1	240°C e 80°C
5	0	0	220°C e 60°C
6	0	0	220°C e 60°C
7	0	0	220°C e 60°C

### 3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.4.1 Caracterização dos grãos de cevada torrada

Os grãos de cevada torrado apresentaram diminuição da umidade, densidade, valores de  $L^*$  e  $b^*$  e aumento dos valores de  $a^*$ , conforme apresentado na Tabela 3.4. A umidade diminuiu devido à perda de água durante ao aquecimento, e a densidade devido à perda de massa que tornou os grãos mais leves. Segundo Sharma *et al.* (2011) após a torra é normal a diminuição da densidade e expansão do diâmetro do grão devido a desorganização da estrutura do amido do endosperma e expansão das cavidades presentes no endosperma.

Os valores de  $L^*$  diminuíram devido ao escurecimento das amostras tendendo ao preto na escala Hunter, os valores de  $a^*$  foram positivos tendendo ao vermelho e tiveram pouca participação do verde, os valores de  $b^*$  foram de uma intensidade de amarelo se direcionado para a escala azul devido ao escurecimento da amostra, pode-se observar que a amostra antes da torra era amarelada apresentando leitura de 12,57 e na temperatura de torra de 240°C passou a ter leitura de 3,52 estando na escala de azul. Mudanças na cor são atribuídas às reações de Maillard e reações de

escurecimento que produzem pigmento marrom com baixo e alto peso molecular no estado avançado da reação de escurecimento (HOFMANN, 1998; SHARMA *et al.*, 2011).

Tabela 3.4 – Análise dos grãos de cevada torrado

Torra	Umidade* g/100g	Densidade (g/m <sup>3</sup> )	L*	Cor	
				a*	b*
Branco	13,2 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,09 ± 0,00 <sup>a</sup>	20,39 ± 0,05 <sup>c</sup>	2,93 ± 0,00 <sup>f</sup>	12,57 ± 0,00 <sup>d</sup>
160° C	7,4 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,91 ± 0,01 <sup>b</sup>	24,78 ± 0,05 <sup>a</sup>	4,18 ± 0,01 <sup>d</sup>	15,03 ± 0,01 <sup>b</sup>
180° C	2,0 ± 0,01 <sup>c</sup>	0,77 ± 0,03 <sup>c</sup>	21,11 ± 0,05 <sup>b</sup>	4,43 ± 0,05 <sup>b</sup>	16,40 ± 0,00 <sup>a</sup>
200° C	2,6 ± 0,02 <sup>c</sup>	0,76 ± 0,04 <sup>c</sup>	18,64 ± 0,05 <sup>d</sup>	4,29 ± 0,08 <sup>c</sup>	13,74 ± 0,02 <sup>c</sup>
220° C	0,5 ± 0,01 <sup>d</sup>	0,63 ± 0,01 <sup>d</sup>	8,40 ± 0,00 <sup>e</sup>	4,81 ± 0,00 <sup>a</sup>	8,33 ± 0,03 <sup>e</sup>
240° C	0,8 ± 0,00 <sup>d</sup>	0,63 ± 0,02 <sup>d</sup>	8,33 ± 0,01 <sup>e</sup>	3,98 ± 0,01 <sup>e</sup>	3,52 ± 0,01 <sup>f</sup>

\*a umidade foi expressa em base seca

### 3.4.2 Caracterização físico-química do pó de cevada

Na Tabela 3.5 estão apresentados os valores de proteína,  $\beta$ -glucana e cor do pó de cevada. O teor de proteína aumentou após o processo de torra apresentando diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ), os valores de  $\beta$ -glucana diminuíram 58,8% da amostra sem torra (branco) para a amostra torrada a 240°C. A cor assim como nos grãos apresentaram diminuição dos valores L\* e b\* e aumento dos valores de a\*, existe uma pequena diferença entre os valores de cor dos grãos e do pó porque o pó foi peneirado na peneira de 0,42mm e parte das cascas foi separada nos mesh maiores e no pó ficou a parte interna do grão.

Tabela 3.5 – Valores de Proteína,  $\beta$ -glucana e Cor da cevada torrada e moída

Torra	Proteína (g/100g)	$\beta$ -glucana (g/100g)	L*	Cor	
				a*	b*
Branco	10,56 ± 0,00 <sup>c</sup>	4,35 ± 0,32 <sup>ab</sup>	23,14 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,52 ± 0,00 <sup>c</sup>	6,01 ± 0,01 <sup>e</sup>
160° C	11,78 ± 0,18 <sup>b</sup>	3,93 ± 0,21 <sup>abc</sup>	24,3 ± 0,05 <sup>b</sup>	2,45 ± 0,01 <sup>bc</sup>	8,76 ± 0,02 <sup>c</sup>
180° C	12,26 ± 0,06 <sup>b</sup>	4,10 ± 0,10 <sup>a</sup>	21,25 ± 0,00 <sup>c</sup>	2,77 ± 0,01 <sup>bc</sup>	9,28 ± 0,00 <sup>b</sup>
200° C	12,20 ± 0,08 <sup>b</sup>	2,42 ± 0,59 <sup>cd</sup>	18,21 ± 0,03 <sup>d</sup>	3,1 ± 0,08 <sup>abc</sup>	9,81 ± 0,06 <sup>a</sup>
220° C	13,94 ± 0,03 <sup>a</sup>	2,33 ± 0,15 <sup>d</sup>	11,83 ± 0,00 <sup>e</sup>	3,52 ± 0,03 <sup>ab</sup>	7,41 ± 0,00 <sup>d</sup>
240° C	14,25 ± 0,29 <sup>a</sup>	2,56 ± 0,27 <sup>bcd</sup>	5,46 ± 0,00 <sup>f</sup>	4,94 ± 0,01 <sup>a</sup>	5,01 ± 0,01 <sup>f</sup>

Na Tabela 3.6 são apresentados os teores de açúcares. De forma geral esses teores diminuíram, a amostra sem torra apresentava 730  $\mu\text{g/mL}$  de açúcares e quanto maior a temperatura de torra maior foi a diminuição do teor de açúcares.

Tabela 3.6 – Teores de Açúcares na cevada torrada e moída

Amostra	Sacarose(µg/mL)	Glicose (µg/mL)	Frutose (µg/mL)	Total de açúcares
Branco	607,06 ± 0,50 <sup>a</sup>	59,62 ± 0,00 <sup>a</sup>	63,88 ± 0,00 <sup>a</sup>	730,56 ± 0,00 <sup>a</sup>
160° C	143,04 ± 0,93 <sup>b</sup>	-	3,36 ± 0,01 <sup>d</sup>	146,40 ± 0,92 <sup>c</sup>
180° C	146,88 ± 0,19 <sup>b</sup>	-	19,56 ± 0,57 <sup>b</sup>	166,44 ± 0,38 <sup>b</sup>
200° C	101,51 ± 2,31 <sup>c</sup>	-	19,43 ± 0,70 <sup>b</sup>	120,94 ± 3,03 <sup>d</sup>
220° C	-	-	14,86 ± 0,21 <sup>c</sup>	14,86 ± 0,21 <sup>e</sup>
240° C	-	-	12,99 ± 0,26 <sup>c</sup>	12,99 ± 0,26 <sup>e</sup>

Na Tabela 3.7 os valores de índice de solubilidade não apresentaram diferença significativa da amostra sem torra até a amostra torrada a 200°C, entretanto nas temperaturas de 220 e 240°C o aumento do índice de solubilidade foi de 288,01 e 261,84% respectivamente. Já o índice de absorção de água aumentou em todas as temperaturas de torra. Segundo Mariotti *et al.* (2006) o aumento da capacidade de absorção de água e do índice de solubilidade pode ser atribuído a alteração devido a gelatinização e formação de estrutura porosa no endosperma que absorve e retém a água por ação de capilaridade.

Os compostos fenólicos também tiveram aumento nos seus valores de 105,33 para 253,07 µg de ácido ferúlico/mL da amostra sem torra para a torrada a 240°C respectivamente e a atividade antioxidante diminuiu com o aumento da temperatura de torra de 11,60 para 5,30 µg de DPPH/mL. Segundo Zhao *et al.*, (2008) e Zhao e Moghadasian (2008) o abundante conteúdo de compostos fenólicos na cevada revela que a cevada serve como uma excelente fonte da dieta de antioxidantes naturais com potenciais antirradical e para prevenção de doenças e promoção da saúde.

A amostra torrada a 200°C foi a que apresentou teor de proteína intermediário entre as temperaturas de torra, alta degradação de β-glucana e não apresentou um decaimento tão grande do teor de açúcares como as amostras torradas a 220 e 240°C, e também apresentou uma cor intermediária entre o pó quase branco e o pó totalmente escuro (preto). Em relação a atividade antioxidante apresentou pouca diminuição do teor em comparação com o branco e apresentou um aumento dos compostos fenólicos. Para esse tostador desenvolvido a temperatura de 200°C seria a mais adequada avaliando as características do pó de cevada.

Tabela 3.7 - Resultados de Índice de Solubilidade, Índice de Absorção de Água, Compostos Fenólicos e Atividade Antioxidante

Torra	Índice de solubilidade (%)	Índice de absorção de água (g/g)	Compostos Fenólicos ( $\mu\text{g}$ de ácido ferúlico/mL)	Atividade Antioxidante ( $\mu\text{g}$ de DPPH/mL)
Branco	$6,84 \pm 0,04^b$	$287,59 \pm 3,75^f$	$105,33 \pm 7,36^c$	$11,60 \pm 1,18^a$
160° C	$6,00 \pm 0,77^b$	$318,07 \pm 3,20^e$	$101,80 \pm 2,20^c$	$9,75 \pm 0,56^a$
180° C	$5,82 \pm 0,28^b$	$394,46 \pm 10,5^b$	$128,27 \pm 1,61^b$	$8,45 \pm 1,43^{ab}$
200° C	$5,88 \pm 0,23^b$	$363,30 \pm 3,85^c$	$133,33 \pm 1,15^b$	$10,76 \pm 0,89^a$
220° C	$19,70 \pm 0,65^a$	$469,07 \pm 4,63^a$	$252,87 \pm 10,63^a$	$7,18 \pm 0,17^{ab}$
240° C	$17,91 \pm 0,22^a$	$493,50 \pm 1,24^a$	$253,07 \pm 11,09^a$	$5,30 \pm 0,57^b$

### 3.4.3 Bebidas de cevada tipo chá

Na preparação das bebidas observou-se que quanto maior a temperatura de torra maior a liberação de sólidos solúveis na água, como pode ser observado na Figura 3.2, essa liberação de sólidos é associada ao aumento do índice de solubilidade da cevada em pó após o processo de torra.

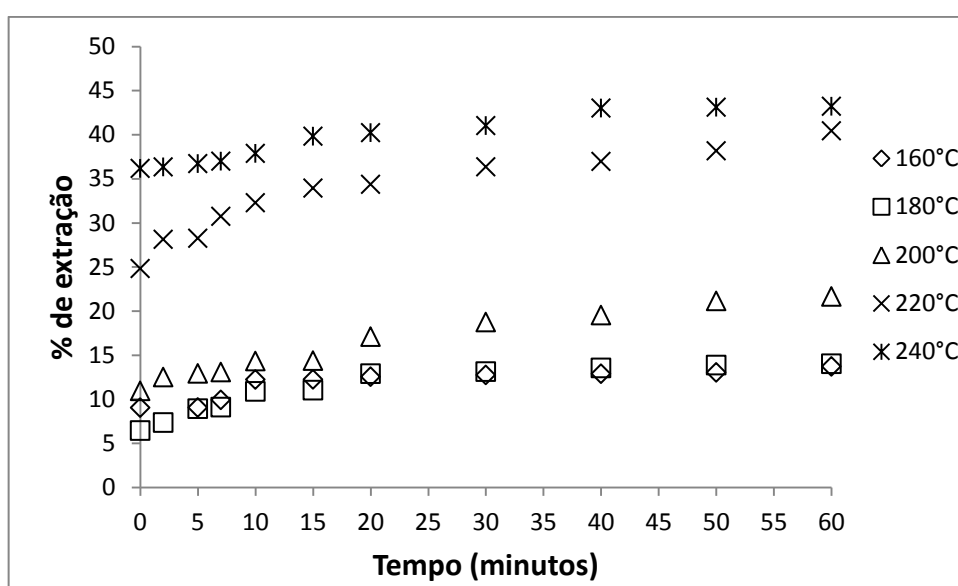


Figura 3.2 – Porcentagem de sólidos solúveis extraída na água durante o processo de extração a 80°C

A composição das bebidas de cevada torrada hidratadas na temperatura de 80°C durante 60 minutos estão apresentadas na Tabela 3.8. Pode-se observar que os valores de pH e absorvância diminuíram com o aumento da temperatura de torra das amostras, os valores de sólidos solúveis por Brix não apresentaram diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ). Os valores de absorvância foram de 0,043 a 0,067 nas amostras sem torra e torradas a 160 e 180°C, e de 0,514 a 0,552 nas amostras torradas a 200, 220 e 240°C. Neste momento percebeu-se que as bebidas

produzidas com as amostras torradas a 160 e 180°C não apresentaram as características de bebidas, elas apresentaram uma aparência muito límpida e clara, demonstrando a ausência de sólidos dos pós de cevada. Por esse motivo na segunda fase que é a influência da temperatura da água de hidratação nas amostras optou-se por somente estudar as amostras torradas a 200, 220 e 240°C.

Os valores de L diminuíram com o aumento da temperatura de torra devido a diminuição da luminosidade, os valores de a\* aumentaram devido a maior participação do vermelho e os de b\* aumentaram devido a maior participação do amarelo.

Tabela 3.8 – Composição das bebidas de cevada torrada a 80°C

Torra	pH	Brix	Absorbância	L	Cor	
					a	b
Branco	6,38 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,8 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,043 ± 0,00 <sup>e</sup>	15,76 ± 0,13 <sup>a</sup>	0,76 ± 1,42 <sup>bc</sup>	1,68 ± 1,31 <sup>e</sup>
160° C	6,01 ± 0,01 <sup>b</sup>	0,8 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,059 ± 0,00 <sup>d</sup>	16,07 ± 0,17 <sup>a</sup>	0,32 ± 0,06 <sup>c</sup>	1,56 ± 0,01 <sup>f</sup>
180° C	5,96 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,8 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,067 ± 0,00 <sup>c</sup>	10,56 ± 0,20 <sup>c</sup>	0,37 ± 0,00 <sup>c</sup>	3,02 ± 0,07 <sup>d</sup>
200° C	5,84 ± 0,01 <sup>b</sup>	0,9 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,547 ± 0,00 <sup>a</sup>	13,92 ± 0,14 <sup>b</sup>	0,15 ± 0,06 <sup>c</sup>	4,04 ± 0,44 <sup>c</sup>
220° C	5,51 ± 0,00 <sup>e</sup>	1,0 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,514 ± 0,00 <sup>b</sup>	3,39 ± 0,2 <sup>d</sup>	4,49 ± 0,01 <sup>ab</sup>	4,83 ± 0,22 <sup>b</sup>
240° C	5,59 ± 0,00 <sup>d</sup>	1,0 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,552 ± 0,00 <sup>a</sup>	4,18 ± 0,11 <sup>d</sup>	5,11 ± 0,13 <sup>a</sup>	5,16 ± 0,22 <sup>a</sup>

A Tabela 3.9 apresenta uma comparação entre a extração exaustiva que é o rendimento máximo da extração e a porcentagem extraída nas bebidas produzidas a 80°C. Na fase sólida foi retido em média 27,25% da capacidade máxima de extração. Na fase líquida quanto maior a temperatura de torra, maior foi a porcentagem de extração de sólidos solúveis, as amostras torradas a 220 e 240°C conseguiram 79,53 e 76,18% de extração sendo considerado um alto valor de extração.

Tabela 3.9 - Extração exaustiva (% de rendimento máximo), extração das bebidas a 80°C e porcentagem

Torra	Extração Exaustiva		Extração das bebidas a 80°C		Rendimento	
	Fase sólida (%)	Fase líquida (%)	Extração* (fase sólida)	Extração (fase líquida)	% retida na amostra	% extraída
Branco	60,63	39,68	82,49	17,57	36,05	44,28
160° C	72,62	27,27	86,68	13,72	19,36	50,31
180° C	67,04	32,85	86,73	14,02	29,37	42,68
200° C	63,21	36,56	78,73	21,65	24,55	59,22
220° C	49,49	50,86	60,45	40,45	22,15	79,53
240° C	43,50	57,18	57,45	43,56	32,07	76,18

### 3.4.4 Influência da Temperatura de Torra e da Temperatura de Hidratação na Preparação das Bebidas

Pode-se observar na Figura 3.3, que quanto maior a temperatura de torra maior porcentagem de sólidos solúveis é liberada na água, a amostra torrada a 240°C hidratada a 80°C, seguida das amostras torrada a 220°C e hidratada a 60°C foram as que liberaram maior teor de sólidos solúveis na bebida (chá). Podemos concluir que quanto maior a temperatura de torra e maior a temperatura de hidratação para preparar as bebidas maior porcentagem de sólidos solúveis é liberada. No entanto a hidratação a 60°C também obteve boa porcentagem de extração.

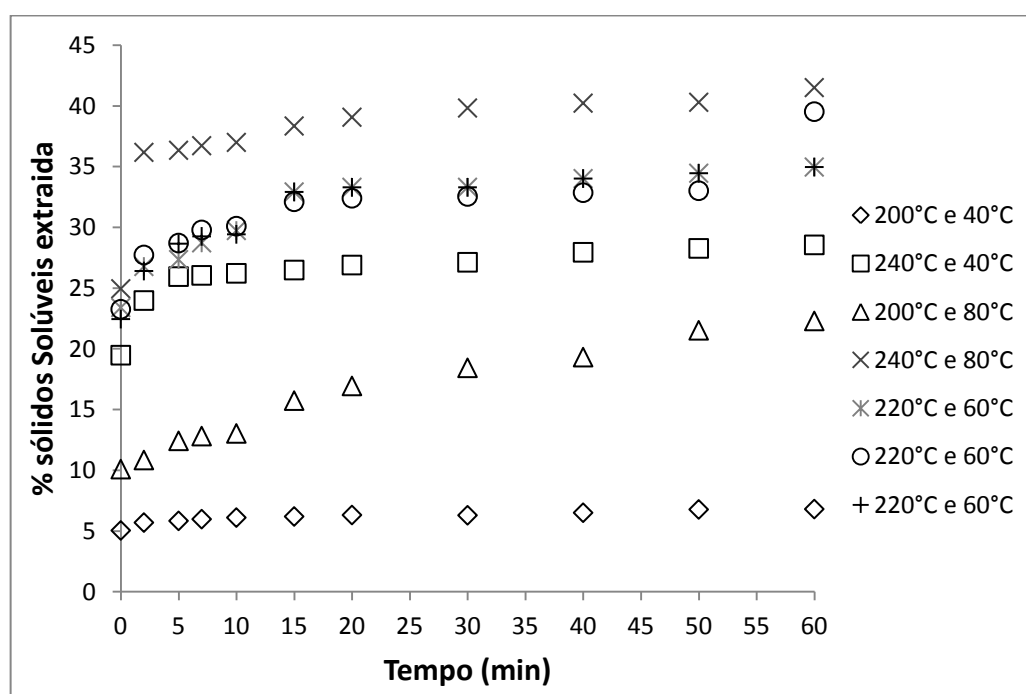


Figura 3.3 – Influência da temperatura de torra e da temperatura de reidratação na extração de sólidos solúveis

## 3.5 CONCLUSÃO

Os grãos de cevada torrada apresentaram diminuição da umidade, densidade, valores de  $L^*$ ,  $b^*$  e aumento dos valores de  $a^*$ , quanto maior a temperatura de torra menor a luminosidade e maior tendência para o azul. O teor de proteína do pó de cevada aumentou e os valores de  $\beta$ -glucana diminuíram 58,8% da amostra sem torra para a amostra torrada a 240°C. O teor de açúcares diminuiu de 730 para 12,49  $\mu\text{g/L}$  com o aumento da temperatura de torra. As amostras torradas

apresentaram maior índice de solubilidade e índice de absorção de água do que a amostra sem torra. Os compostos fenólicos também tiveram aumento nos seus valores de 105,33 para 253,07 µg de ácido ferúlico/mL e a atividade antioxidante diminuiu com o aumento da temperatura de torra de 11,60 para 5,30 µg de DPPH/mL. Na preparação das bebidas observou-se que quanto maior a temperatura de torra maior a liberação de sólidos solúveis na água. Podemos concluir que quanto maior a temperatura de torra e maior a temperatura de hidratação para preparar as bebidas maior porcentagem de sólidos solúveis é liberada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC), Official methods of analysis of AOAC**, 16 ed.; Arlington, v.2, 1995.

BAYRAM, M.; KAYA, A.; ONER, M. D. Changes in properties of soaking water during production of soy-bulgur. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 221–230, 2004.

GUJRAL, H. S.; SHARMA, P.; RACHNA, S. Effect of sand roasting on beta glucan extractability, physicochemical and antioxidant properties of oats. **Journal of Cereal Science**, v. 53, p. 25-30, 2011.

HOFMANN, T. Studies on the relationship between molecular weight and the color potency of fractions obtained by thermal treatment of glucose amino acid and glucose/protein solutions by using ultracentrifugation and color dilution technique. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 3891–3895, 1998.

HOKE, K., HOUSKA, M., PRUCHOVA, J., GABROVSKA, D., VACULOVA, K., PAULICKOVA, I. Optimisation of puffing naked barley. **Journal of Food Engineering** v.80, p. 1016–1022, 2007.

MARIOTTI, M., ALAMPRESE, C., PAGANI, M. A., & LUCISANO, M. Effect of puffing on ultrastructure and physical characteristics of cereal grains and flours. **Journal of Cereal Science**, v. 43, p. 47-56, 2006.

MENDES, L. C., DE MENEZES, H. C., APARECIDA, M., & DA SILVA, A. P. Optimization of the roasting of robusta coffee (*C. canephora conillon*) using acceptability tests and RSM. **Food Quality and Preference**, v.12, p.153-162, 2001.

ROBBINS, P. T., FRYER, P. J. The spouted-bed roasting of barley: development of a predictive model for moisture and temperature. **Journal of Food Engineering**, v. 59 p. 199–208, 2003.

SHARMA, P.; GUJRAL, H. S. Milling behavior of hulled barley and its thermal and pasting properties. **Journal of Food Engineering**, v. 97, p. 329-334, 2010.

SHARMA. P.; GUJRAL. H. S.; ROSELL. C. M. R. Effects of roasting on barley b-glucan. thermal. textural and pasting properties. **Journal of Cereal Science**, v. 53, p. 25-30, 2011.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. Cereal, legumes, and nuts. **Phenolics in food and nutraceuticals**. p. 17-82, 2004.

OZDEMIR, M., DEVRES, O. Analysis of color development during roasting of hazelnuts using response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 45, p. 17-24, 2000.

ZHAO, H.; FAN, W.; DONG, J.; LU, J.; CHEN, J.; SHAN, L.; LIN, Y.; KONG, W. Evaluation of antioxidant activities and total phenolic contents of typical malting barley varieties. **Food Chemistry**, v. 107, p. 296–304, 2008.

ZHAO, Z.; MOGHADASIAN, M. H. Chemistry, natural sources, dietary intake and pharmacokinetic properties of ferulic acid: A review. **Food Chemistry**, v.109, p.691–702, 2008.

YOUN,K.S.; CHUNG, H. S. Optimization of the roasting temperature and time for preparation of coffee-like maize beverage using the response surface methodology. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, p. 305-310, 2012.



## CONCLUSÃO GERAL

A utilização de modelos empíricos e fenomenológicos permitiu o estudo da cinética de hidratação dos grãos de cevada, assim como a simulação utilizando o software COMSOL nos permitiu avaliar a entrada de água dentro do grão em cada temperatura. A temperatura de hidratação influenciou a velocidade de absorção de água. Também identificamos as variações de densidade, volume e absorção de água durante a hidratação. Com o uso do software COMSOL constatou-se que para obter grãos com 40% de umidade média, foram necessárias 12, 13, 23 e 32 horas para 25, 20, 15 e 10°C.

Com relação à perda de sólidos constatou-se que o tempo de hidratação de 24 horas mostrou-se adequado para seguir com o processo de germinação nas temperaturas de 35°, 30°, 25° e 20°C, otimizando-se o tempo de hidratação e a perda de sólidos.

Durante o processo de hidratação foi possível o mapeamento da degradação da  $\beta$ -glucana, constatando que quanto maior a temperatura de hidratação maior porcentagem degradada. Nas maiores temperaturas o malte apresentou menores teores de  $\beta$ -glucana final, assim como o tempo de 24 horas de hidratação para todas as temperaturas apresentou menores valores do que no de 12 horas. No processo de maltagem analisamos a ativação e o desenvolvimento das enzimas  $\alpha$  e  $\beta$  -amilase que se desenvolveram melhor na temperatura de 10°C.

Através da análise de componentes principais constatou-se que as amostras hidratadas na temperatura de 10°C 24h e 20°C 12h foram as que apresentaram maiores teores de açúcares, menor teor de  $\beta$ -glucana e maior desenvolvimento das enzimas  $\alpha$  e  $\beta$ -amilase.

As diferentes temperaturas de torra influenciaram nas características do pó e na etapa de reidratação para produzir as bebidas. Os compostos fenólicos tiveram aumento nos seus valores, e a atividade antioxidante diminuiu com o aumento da temperatura de torra. Concluiu-se que quanto maior a temperatura de torra e maior a temperatura de hidratação no preparo das bebidas, maior é a quantidade de sólidos solúveis extraída na água.