

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CRISTIANE WING CHONG BORGES

**HIDRATAÇÃO DA SOJA BRS 257<sup>®</sup> E O SEU IMPACTO SOBRE A  
BIOCONVERSÃO DE ISOFLAVONAS  $\beta$ -GLICOSÍDICAS EM AGLICONAS**

CURITIBA- PR  
2017



CRISTIANE WING CHONG BORGES

**HIDRATAÇÃO DA SOJA BRS 257<sup>®</sup> E O SEU IMPACTO SOBRE A  
BIOCONVERSÃO DE ISOFLAVONAS  $\beta$ -GLICOSÍDICAS EM AGLICONAS**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Alimentos, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina Maria Matos.Jorge  
Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

CURITIBA

2017

---

B732h

Borges, Cristiane Wing Chong  
Hidratação da soja BRS 257® e o seu impacto sobre a bioconversão de isoflavonas-glicosídicas em agliconas / Cristiane Wing Chong Borges. – Curitiba, 2017.  
100 f. : il. color. ; 30 cm.

tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2017.

Orientadora: Regina Maria Matos Jorge.  
Coorientador: Luiz Mário de Matos Jorge.

1. Cinética de hidratação. 2. Modelo cinético. 3. Isoflavonas. 4. Soja. I. Universidade Federal do Paraná. II. Jorge, Regina Maria Matos. III. Jorge, Luiz Mário de Matos.  
IV. Título

CDD: 664

---

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Tese de Doutorado de **CRISTIANE WING CHONG BORGES**, intitulada: "**HIDRATAÇÃO DA SOJA BRS 257 E O SEU IMPACTO SOBRE A BIOCONVERSÃO DE ISOFLAVONAS  $\beta$ -GLICOSÍDICAS EM AGLICONAS**", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 31 de Agosto de 2017.



REGINA MARIA MATOS JORGE  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



ALVARO LUIZ MATHIAS  
Avaliador Interno (UFPR)



ARION ZANDONÁ FILHO  
Avaliador Externo (UFPR)



RAFAEL BRUNO VIEIRA  
Avaliador Externo (UFPR)



CRISTIANE VIEIRA HELM  
Avaliador Externo (EMBRAPA)

*Dedico este trabalho ao meu amado marido  
Gabriel Simoni Netto, e à minha família.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à Deus e à minha família com todo o meu carinho.

À Prof. Dra. Regina Maria de Matos Jorge, por todas as suas orientações, incentivos e correções, sempre com muita ternura. Principalmente por ter me conduzido a vencer todos os desafios, isso levarei para todo o sempre.

Ao estimado professor e coorientador Luiz Mario de Matos Jorge pela colaboração para a realização deste trabalho, com muito profissionalismo e simpatia.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR), Centro de Tecnologia, Departamento de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos (PPGEAL) pela oportunidade da realização do doutorado.

À todos os docentes do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos pelos ensinamentos e dedicação dispensados.

À todos os funcionários dos laboratórios e ao secretário do PPGEAL Luis Henrique Zamariolli pela atenção e boa vontade com que sempre me atenderam.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Centro Nacional de Pesquisa de Soja (EMBRAPA - PR) pelo fornecimento das amostras de soja e pela realização de ensaios laboratoriais, em especial os pesquisadores Vera de Toledo Benassi, José Marcos Gontijo Mandarino e Rodrigo Leite.

Aos amigos das turmas de Doutorado e Mestrado do PPGEAL, pela convivência e amizade; Ao grupo de pesquisa do LEPSP (Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados) - "Filhos da Regina" - David Chacon, Fernanda Mattioda, Geovana Marques, Guilherme Carvalho, Ithiara Dalponte, Rayssa Simoni, Thaisa Volpe, Viviane Botelho, Everton Rocha e Ana Gabriela Anthero, inesquecíveis para mim.

*"A possibilidade de realizarmos um sonho é o que torna a vida interessante."*

*Paulo Coelho*

## RESUMO

Dentre as principais commodities agrícolas, a soja ocupa uma posição de destaque e extraordinária expansão mundial. A produção de soja brasileira tem atingido crescentes números com a utilização de cultivares com características especiais. Para o presente estudo, selecionou-se a cultivar convencional BRS 257<sup>®</sup> obtida devido a sua excelente qualidade de sabor, pois é isenta das enzimas lipoxigenases, que causam o sabor adstringente à soja. Os experimentos de hidratação foram realizados nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C durante 480 minutos. A cultivar exibiu um comportamento característico da cinética de hidratação de leguminosas e grãos. A absorção de água foi maior e mais rápida nas temperaturas de 50 e 60°C, com valor médio para a umidade de equilíbrio de 62,26% em 180 minutos (3 h) de hidratação. Durante a avaliação da transferência de massa com o uso de traçador, verificou-se os mecanismos de absorção por capilaridade e por difusão ao longo do processo de hidratação. E nas imagens obtidas por MEV observou-se que a hidratação ocasionou rápida alteração no formato das células dos cotilédones e das redes proteicas. O volume dos grãos não apresentou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as temperaturas estudadas e a densidade apresentou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) a partir dos 180 minutos de hidratação. Através da modelagem matemática, verificou-se que o modelo que obteve a melhor representação dos dados experimentais para o teor de umidade foi o Modelo de Peleg generalizado com alto coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,99$ ) e baixo erro médio relativo ( $P < 2,5$ ). Para o ajuste dos teores experimentais das isoflavonas, verificou-se que o Modelo Cinético de 1° ordem obteve altos coeficientes de determinação para as isoflavonas  $\beta$ -glicosídicas, seguido das isoflavonas agliconas ( $R^2 = 0,96$ ) e das isoflavonas acetil-glicosídicas ( $R^2 = 0,82$ ) com erro médio relativo entre 4,41 e 17,35. E para as isoflavonas malonil-glicosídicas, o Modelo de Ordem Zero obteve melhor ajuste ( $R^2 = 0,73$ ) e erro médio relativo ( $P < 5,3$ ) do que o Modelo de 1° ordem. Ainda, a obtenção das propriedades termodinâmicas permitiram verificar a sensibilidade do processo quanto à variação da temperatura. E o maior percentual (55,96%) de conversão das isoflavonas  $\beta$ -glicosídicas em agliconas foi obtido durante a hidratação da cultivar na temperatura de 50°C após 420 minutos (7 h) de hidratação.

**Palavras-Chave:** Cinética de Hidratação; Modelo cinético; Isoflavonas; Soja (*Glycine max* Merrill);



## ABSTRACT

Among the main agricultural commodities, soybeans occupy a prominent position and extraordinary worldwide expansion. Brazilian soybean production has reached increasing numbers with the use of cultivars with special characteristics. For the present study, the conventional cultivar BRS 257<sup>®</sup> was chosen due to its excellent quality of flavor, since it is free of the lipoxygenases enzymes, which cause the astringent taste to the soybean. Hydration experiments were performed at temperatures of 30, 40, 50 and 60°C for 480 minutes. The cultivar exhibited a behavior characteristic of the hydration kinetics of legumes and grains. The water absorption was higher and faster at temperatures of 50 and 60 ° C, with a mean value for the equilibrium humidity of 62.26% in 180 minutes (3 h) of hydration. During the evaluation of mass transfer with the use of tracer, the mechanisms of absorption by capillarity and diffusion along the hydration process were verified. And in the images obtained by MEV, it was observed that hydration caused a rapid change in the shape of cotyledons and protein structure. The grain volume did not present significant difference ( $p < 0.05$ ) between the temperatures and the density showed a significant difference ( $p < 0.05$ ) from the 180 minutes of hydration. Through the mathematical modeling, it was verified that the model that obtained the best representation of the experimental data for the moisture content was the Generalized Peleg Model with high coefficient of determination ( $R^2 = 0.99$ ) and low relative mean error ( $P < 2.5$ ). In order to adjust the experimental levels of isoflavones, it was verified that the 1<sup>st</sup> order Kinetic Model obtained high determination coefficients for  $\beta$ -glycosidic isoflavones, followed by aglycone isoflavones ( $R^2 = 0.96$ ) and acetyl-glycosidic isoflavones ( $R^2 = 0.82$ ) with mean relative error between 4.41 and 17.35. And for malonyl-glycosidic isoflavones, the Zero Order Model obtained better fit ( $R^2 = 0.73$ ) and relative mean error ( $P < 5.3$ ) than the 1<sup>st</sup> order Kinetic Model. Also, obtaining the thermodynamic properties allowed to verify the sensitivity of the process regarding the temperature variation. And the highest percentage (55.96%) conversion of  $\beta$ -glycosidic isoflavones to aglycones was obtained during hydration of the cultivar at 50°C after 420 minutes (7 h) of hydration.

**Keywords:** Hydration Kinetics; Kinetic model; Isoflavones; Soybean (*Glycine max*) Merrill.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - CULTIVAR DE SOJA BRS257 <sup>®</sup> .....	25
Figura 2 - FRUTO E SEMENTES DE SOJA .....	25
Figura 3 - ESTRUTURA INTERNA.....	26
Figura 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DAS 12 FORMAS DE ISOFLAVONAS DA SOJA .....	33
Figura 5. ESTRUTURA QUÍMICA DAS ISOFLAVONAS.....	33
Figura 6 - CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DA SOJA BRS257 <sup>®</sup> .....	59
Figura 7 - IMAGENS DOS GRÃOS DA CULTIVAR DE SOJA BRS257 <sup>®</sup> OBTIDAS DURANTE A HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 30 E 60°C .....	62
Figura 8 - IMAGENS DOS COTILÉDONES DA CULTIVAR DE SOJA BRS257 <sup>®</sup> OBTIDAS DURANTE A HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 30 E 60°C.....	62
Figura 9 - VOLUME DOS GRÃOS DE SOJA DA CULTIVAR BRS257 <sup>®</sup> OBTIDOS DURANTE A HIDRATAÇÃO .....	63
Figura 10 - DENSIDADE DOS GRÃOS DE SOJA DA CULTIVAR BRS257 <sup>®</sup> OBTIDOS DURANTE A HIDRATAÇÃO.....	64
Figura 11 - ABSORÇÃO DE ÁGUA DURANTE A HIDRATAÇÃO .....	64
Figura 12 - IMAGENS OBTIDAS NOS EXPERIMENTOS COM SOLUÇÃO CORANTE.....	66
Figura 13 - MICROGRAFIAS DOS GRÃOS DE SOJA E COTILÉDONES DA CULTIVAR BRS 257 <sup>®</sup> (AUMENTO MÉDIO 1000X) .....	67
Figura 14 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O TEOR DE ISOFLAVONAS $\beta$ - GLICOSÍDICAS NOS GRÃOS DE SOJA DURANTE A HIDRATAÇÃO A 40°C E 50°C .....	71
Figura 15 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O TEOR DE ISOFLAVONAS MALONIL-GLICOSÍDICAS NOS GRÃOS DE SOJA DURANTE A HIDRATAÇÃO A 40°C E 50°C .....	71
Figura 16 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O TEOR DE ISOFLAVONAS ACETIL-GLICOSÍDICAS NOS GRÃOS DE SOJA DURANTE A HIDRATAÇÃO A 40°C E 50°C .....	72
Figura 17 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O TEOR DE ISOFLAVONAS AGLICONAS NOS GRÃOS DE SOJA DURANTE A HIDRATAÇÃO A 40°C E 50°C .....	72

Figura 18 - MODELO DE PELEG AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA AS TEMPERATURAS 30, 40, 50 E 60°C .....	74
Figura 19 - MODELO GENERALIZADO DE PELEG AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA AS TEMPERATURAS 30,40,50 E 60°C.....	74
Figura 20 -RESÍDUOS DO MODELO DE PELEG .....	76
Figura 21 - CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO DE PELEG .....	76
Figura 22 - RESÍDUOS DO MODELO GENERALIZADO DE PELEG.....	77
Figura 23 - CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO DE PELEG GENERALIZADO .....	77
Figura 24 - MODELO DE OMOTO-JORGE AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA AS TEMPERATURAS 30,40,50 E 60°C.....	78
Figura 25 - MODELO DE OMOTO-JORGE GENERALIZADO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA AS TEMPERATURAS 30,40,50 E 60°C .....	79
Figura 26 - RESÍDUOS DO MODELO DE OMOTO-JORGE .....	80
Figura 27 - RESÍDUOS MODELO DE OMOTO-JORGE GENERALIZADO .....	81
Figura 28 - CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO DE OMOTO-JORGE .....	81
Figura 29 - CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO DE OMOTO-JORGE GENERALIZADO.....	82
Figura 30 - MODELO DE DIFUSÃO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA AS TEMPERATURAS 30,40,50 E 60°C .....	83
Figura 31 - RESÍDUOS DO MODELO DE DIFUSÃO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA AS TEMPERATURAS 30, 40, 50 E 60°C .....	84
Figura 32 - CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO DE DIFUSÃO .....	84
Figura 33 - MODELO CINÉTICO DE 1° ORDEM AJUSTADO AO TEOR DAS ISOFLAVONAS $\beta$ -GLICOSÍDICAS PARA AS TEMPERATURAS 40 E 50°C.....	85
Figura 34 - MODELO CINÉTICO DE ORDEM ZERO AJUSTADO AO TEOR DAS ISOFLAVONAS MALONIL-GLICOSÍDICAS PARA AS TEMPERATURAS 40 E 50°C .....	86
Figura 35 - MODELO CINÉTICO DE 1° ORDEM AJUSTADO AO TEOR DAS ISOFLAVONAS ACETIL-GLICOSÍDICAS PARA AS TEMPERATURAS 40 E 50°C .....	86

Figura 36 - MODELO CINÉTICO DE 1º ORDEM AJUSTADO AO TEOR DAS ISOFLAVONAS AGLICONAS PARA AS TEMPERATURAS 40 E 50°C..... 87

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DAS CULTIVARES DE SOJA BRS284 E BMX .....	27
TABELA 2. TEORES DE ÁCIDOS GRAXOS EM CULTIVARES DE SOJA.....	28
TABELA 3. COMPOSIÇÃO DE MINERAIS NA CULTIVAR DE SOJA BRS257 <sup>®</sup> .....	30
TABELA 4. CONCENTRAÇÃO DE VITAMINAS NOS GRÃOS DE SOJA .....	30
Tabela 5 - TEORES DE ISOFLAVONAS TOTAIS EM DIFERENTES CULTIVARES DE SOJA BRASILEIRAS.....	33
Tabela 6 - APLICAÇÃO DO MODELO DE PELEG A CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DA SOJA.....	38
TABELA 7 - MÉTODOS UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DOS GRÃOS DE SOJA .....	47
Tabela 8 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA CULTIVAR BRS257 <sup>®</sup> .....	58
Tabela 9 - ABSORÇÃO DE ÁGUA NA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR DE BRS257 <sup>®</sup> .....	58
Tabela 10 - TEORES DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO $U_e$ OBTIDOS DURANTE A HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS257 <sup>®</sup> NAS TEMPERATURAS DE 30°C, 40°C, 50°C E 60°C.....	60
Tabela 11 - TEORES DE UMIDADE OBTIDOS DURANTE A HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS257 <sup>®</sup> NAS TEMPERATURAS DE 30°C, 40°C, 50°C E 60°C.....	61
Tabela 12 - TEORES DE ISOFLAVONAS NOS GRÃOS DE SOJA HIDRATADOS A 40°C EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	69
Tabela 13 - TEORES DE ISOFLAVONAS NOS GRÃOS DE SOJA HIDRATADOS A 50°C EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	69
Tabela 14 - PARÂMETROS E QUALIDADE DE AJUSTE DOS MODELOS DE PELEG E PELEG GENERALIZADO .....	75
Tabela 15 - PARÂMETROS OBTIDOS PELO MODELO DE PELEG EM ESTUDOS COM SOJA .....	75
Tabela 17 - PARÂMETROS OBTIDOS PELO MODELO DE OMOTO-JORGE EM ESTUDOS COM SOJA.....	79
Tabela 16 - PARÂMETROS E QUALIDADE DE AJUSTE DO MODELO DE OMOTO-JORGE .....	80

Tabela 18 - PARÂMETROS E QUALIDADE DE AJUSTE DO MODELO DE DIFUSÃO .....	83
Tabela 19 - PARÂMETROS E QUALIDADE DE AJUSTE DO MODELO CINÉTICO DE 1° ORDEM PARA AS ISOFLAVONAS $\beta$ -GLICOSÍDICAS.....	85
Tabela 20 - PARÂMETROS E QUALIDADE DE AJUSTE DO MODELO CINÉTICO DE ORDEM ZERO PARA AS ISOFLAVONAS MALONIL-GLICOSÍDICAS .....	86
Tabela 21 - PARÂMETROS E QUALIDADE DE AJUSTE DO MODELO CINÉTICO DE 1° ORDEM PARA AS ISOFLAVONAS ACETIL-GLICOSÍDICAS .....	87
Tabela 22 - PARÂMETROS E QUALIDADE DE AJUSTE DO MODELO CINÉTICO DE 1° ORDEM PARA AS ISOFLAVONAS AGLICONAS .....	87
Tabela 23 - PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS ESTIMADAS PELOS MODELOS .....	89

## LISTA DE SÍMBOLOS

$U_{b.u.}$	Umidade (base úmida)	$(g.g^{-1})$
$M_{wb}$	Peso úmido	$(g)$
$M_{db}$	Peso seco	$(g)$
$\rho$	Densidade do grão	$(g/cm^3)$
$V$	Volume	$(cm^3)$
$t$	Tempo de hidratação	$(min)$
$U(t)$	Concentração de umidade no tempo $t$	$(g.g^{-1})$
$U_0$	Concentração inicial de umidade	$(g.g^{-1})$
$K_1$	Parâmetro do modelo de Peleg - constante de transferência de massa	$(min.g.g^{-1})$
$K_2$	Parâmetro do modelo de Peleg - Máxima capacidade de absorção de água	$(g.g^{-1})$
$K_{ref}$	Constante de hidratação na temperatura de referência	$(g.g^{-1})$
$E_a$	Energia de ativação	$(kJ.mol^{-1})$
$R$	Constante universal dos gases	$(J.mol^{-1}.K^{-1})$
$T$	Temperatura de hidratação	$(K)$
$U_{eq}$	Umidade no equilíbrio	$(g.g^{-1})$
$\rho_{A0}$	Concentração inicial de água	$(g/cm^3)$
$\rho_{Aeq}$	Concentração de massa de água no equilíbrio	$(g/cm^3)$
$N_A$	Fluxo de massa de água	$(g.cm^{-2}.min^{-1}).$
$A$	Área externa do grão	$(cm)$
$r_0$	Raio	$(cm)$
$K_s$	Coeficiente aparente de transferência de massa	$(cm.min^{-1})$
$\Delta H$	Entalpia	$(kJ.mol^{-1})$
$\Delta S$	Entropia	$(kJ.mol^{-1}.K^{-1})$
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs	$(kJ.mol^{-1})$
$K_b$	Constante de Boltzmann	$(J.K^{-1})$
$h_p$	Constante de Planck	$(J.s)$

$\ln K_{ref}$	Intersecção ordinária obtida pela regressão linear	(g.g <sup>-1</sup> )
$D_{ef}$	Coeficiente de difusão efetivo	(m <sup>2</sup> /s)
$K_s$	Coeficiente de transferência de massa aparente	(cm.min <sup>-1</sup> )
R <sup>2</sup>	Coeficiente de determinação	%
RMSE	Raiz quadrada média do erro	%
SE	Estimativa do desvio padrão	
P	Valor do erro médio relativo	
GLR	Graus de liberdade do modelo	



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 OBJETIVOS.....	20
1.1.1 Objetivo Geral.....	20
1.1.2 Objetivos Específicos.....	20
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1 ORIGEM E CULTIVO DA SOJA.....	20
2.2 PRODUÇÃO DA SOJA.....	21
2.3 IMPORTÂNCIA DA SOJA NA ALIMENTAÇÃO HUMANA.....	22
2.4 MELHORAMENTO GENÉTICO.....	24
2.5 A CULTIVAR DE SOJA BRS257®.....	24
2.6 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA SOJA.....	26
2.6.1 Proteínas.....	27
2.6.2 Lipídeos.....	28
2.6.3 Carboidratos.....	29
2.6.4 Minerais e Vitaminas.....	29
2.6.5 Compostos fenólicos.....	30
2.6.5.1 Isoflavonas.....	31
2.6.5.2 Estabilidade térmica das isoflavonas e interação com as proteínas.....	34
2.7 HIDRATAÇÃO DOS GRÃOS DE SOJA.....	35
2.8 MODELAGEM MATEMÁTICA.....	36
2.8.1 Modelos empíricos.....	37
2.8.1.1 Modelo de Peleg.....	37
2.8.1.2 Modelo de Singh e Kulshrestha.....	39
2.8.1.3 Modelo de Pilosof, Boquet e Bartholomai.....	39
2.8.1.4 Modelo Cinético de Primeira Ordem.....	40
2.8.1.5 Modelo Cinético de Ordem Zero.....	40
2.8.1.6 Modelo Sigmoidal.....	40
2.8.2 Modelos Fenomenológicos.....	41
2.9 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO PROCESSO.....	44
2.9.1 Energia de Ativação.....	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1 MATÉRIA-PRIMA.....	47
3.2 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DOS GRÃOS DE SOJA.....	47
3.2.1 Determinação de umidade.....	48
3.2.2 Determinação de lipídeos.....	48

3.2.3 Determinação de proteínas .....	49
3.2.4 Determinação de cinzas - Resíduo por incineração .....	50
3.4 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E VOLUME DO GRÃO.....	51
3.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA DO GRÃO .....	52
3.5.1 Desidratação alcoólica e secagem ao ponto crítico.....	52
3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	52
3.6 EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ISOFLAVONAS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTO DESEMPENHO – UPLC.....	53
3.7 AVALIAÇÃO DO REGIME DE TRANSPORTE DE ÁGUA DURANTE A HIDRATAÇÃO	56
3.8 MODELAGEM MATEMÁTICA .....	56
3.9 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS .....	57
3.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	57
<i>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</i> .....	58
4.1 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA BRS 257® .....	58
4.2 CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO .....	58
4.3 AVALIAÇÃO DA DENSIDADE E VOLUME.....	63
4.4 REGIME DE ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	64
4.4.1 Absorção de água.....	64
4.4.2 Experimento de hidratação com solução corante.....	65
4.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA DO GRÃO .....	67
4.6 EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS ISOFLAVONAS.....	68
4.7 MODELAGEM MATEMÁTICA .....	73
4.7.1 Avaliação dos parâmetros e qualidade do ajuste dos modelos empregados.....	73
4.7.1.1 Modelo de Peleg .....	73
4.7.1.2 Modelo de Omoto-Jorge .....	78
4.7.1.3 Modelo de difusão.....	82
4.7.1.4 Modelo cinético de 1° ordem.....	85
4.8 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS .....	88
<i>5.0 CONCLUSÕES</i> .....	90
REFERÊNCIAS.....	92
ANEXOS.....	101

## 1 INTRODUÇÃO

As principais commodities agrícolas que atualmente alimentam o mundo, são o milho, o trigo, o arroz e a soja. Dentre os países que lideram a produção mundial de soja estão, os Estados Unidos (117,20 milhões de toneladas/ano), Brasil (113,9 milhões de toneladas/ano), Argentina (55,5 milhões de toneladas/ano), China (12,9 milhões de toneladas/ano) e Índia (11,5 milhões de toneladas/ano) (USDA, 2017).

No Brasil o cultivo da soja está concentrado principalmente nos estados do Mato Grosso, Paraná, Rio Grande do Sul, Goiás e Mato Grosso do Sul (CONAB 2017).

A produção de soja brasileira tem atingido crescentes números com a utilização das cultivares desenvolvidas pelos programas de melhoramento genético. O Centro Nacional de Pesquisa da Soja pertencente a EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), é responsável por viabilizar as pesquisas, desenvolvimento e inovação, gerando cultivares diferenciadas mais resistentes a pragas e mais produtivas, além de apresentarem importantes características como, teor de proteínas e aminoácidos, ácidos graxos, açúcares, ausência de enzimas lipoxigenases, grãos de tamanhos diferenciados, cor do hilo e tempo de cozimento (SILVA; CARRÃO-PANIZZI; PRUDÊNCIO, 2009).

Estima-se que 85% da colheita mundial de soja é utilizada para a produção do óleo de soja e resíduos da sua extração, apenas 10% da colheita é utilizada diretamente para a alimentação humana e os 5% restantes são usados como sementes ou para alimentação dos animais nas fazendas produtoras dos grãos.

O óleo de soja é principalmente dirigido para o consumo humano e ainda uma parte dele é usado para a produção de biodiesel.

O consumo de soja e derivados está diretamente associado aos hábitos alimentares de cada região. A população asiática é responsável por cerca de 95% do consumo mundial de soja na forma de alimentos e o ocidente não ultrapassa 0,5% (LIU, 2004). A população brasileira tradicionalmente não consome soja em suas refeições diárias.

Nos países orientais é tradição o consumo da soja na forma de produtos fermentados ou não, também preparados de forma artesanal, como por exemplo, o missô, tempeh, natto, tofu, farinha torrada, extrato solúvel, broto de soja e o

edamame. Já no ocidente é comum o consumo da soja como ingrediente das formulações de produtos industrializados. Porém nem sempre os processos de obtenção destes derivados mantém as importantes características nutricionais atribuídas à soja (LIU, 1999).

A soja possui uma composição atípica, quando comparada a outras leguminosas. Possui alto teor de proteínas e lipídeos e não contém amido. Seus carboidratos são essencialmente fibras e oligossacarídeos, com características insolúveis, além do teor de vitaminas, minerais e a presença de compostos bioativos, as isoflavonas.

Baseados em diferentes estudos e no consumo das populações orientais em que a soja constitui a base da alimentação, SETCHELL & CASSIDY (1999) consideraram que a ingestão de 30 a 50 mg de isoflavonas por dia seria suficiente para desencadear reações clínicas positivas. Então, diversos estudos tem sido realizados, considerando a bioconversão e a presença das isoflavonas bioativas, após a hidratação dos grãos de soja. (WARDHANI *et al.*, 2008; WANG & MURPHY, 1996).

A hidratação é uma importante etapa da fase inicial do processamento da soja. É realizada em temperaturas superiores à temperatura ambiente e em tempos variáveis. Possibilita a redução nos tempos de cozimento dos grãos, influenciando a sua aparência e o grau de desnaturação e digestibilidade das proteínas.(BAYRAM *et al.*, 2004).

A cinética de hidratação e a modelagem matemática têm sido utilizadas em estudos aplicados à hidratação de grãos. A sua aplicação permite avaliar as condições de tempo e temperatura estabelecidas para a etapa de hidratação, além das transformações que ocorrem nas propriedades termodinâmicas, químicas, morfológicas e sobre a bioconversão das isoflavonas. Estes estudos são de fundamental importância pois asseguram o desenvolvimento de processos que mantenham a qualidade nutricional da soja.

Diante do exposto este trabalho foi realizado com o intuito de avaliar a cinética de hidratação de grãos de soja da cultivar BRS 257<sup>®</sup>, mediante a aplicação de modelos matemáticos empíricos e fenomenológicos, a fim de obter as propriedades termodinâmicas do processo, avaliar a influência da hidratação sobre a conversão das isoflavonas  $\beta$ -glicosídicas em agliconas e ainda investigar as alterações da microestrutura da soja.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Estudar a hidratação de grãos de soja e avaliar o impacto da operação sobre a bioconversão das isoflavonas  $\beta$ -glicosídicas em agliconas.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Determinar a composição centesimal da cultivar de soja BRS257<sup>®</sup>.
- Ajustar modelos emíricos e fenomenológicos para o teor de umidade e para o teor das isoflavonas durante a hidratação da cultivar de soja BRS257<sup>®</sup>.
- Precisar o efeito da temperatura no processo de hidratação.
- Estabelecer as propriedades termodinâmicas do processo de hidratação.
- Avaliar a influência da hidratação sobre a microestrutura dos grãos de soja.
- Avaliar o mecanismo de transferência de massa durante o processo de hidratação com o uso de traçador.
- Estipular a influência da hidratação sobre a bioconversão das isoflavonas  $\beta$ -glicosídicas em agliconas.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 ORIGEM E CULTIVO DA SOJA

A mais antiga referência sobre a soja é atribuída ao imperador chinês Shennong ou Shen-nung, que teria vivido há cerca de 5.000 anos atrás. O Imperador ficou conhecido como o Imperador Yan ou, ainda, o Imperador dos Cinco Grãos: arroz, cevada, soja, trigo e milho.

A mitologia chinesa considera a soja como um grão sagrado. O grão crescia principalmente nas terras baixas e úmidas, junto aos juncos, nas proximidades dos lagos e rios da China central. Há 3.000 anos, a soja se espalhou pela Ásia, e começou a ser utilizada como alimento.

No Ocidente, a soja surgiu no final do Século XV e início do Século XVI, com a chegada dos navios europeus à Ásia. Permaneceu como curiosidade nos jardins botânicos da Inglaterra, França e Alemanha durante os quatro séculos que se

seguiram e foi somente no Século XVIII que pesquisadores europeus iniciaram estudos do feijão da soja como fonte de óleo e nutriente animal. Até a segunda década do Século XX, o ocidente ignorava o seu cultivo, enquanto que os Estados Unidos da América iniciavam a sua exploração comercial. E a partir de então, houve um rápido crescimento na produção com o desenvolvimento das primeiras cultivares comerciais (EMBRAPA, 2007).

No Brasil, a soja ingressou com os primeiros imigrantes japoneses. Em 1882 o seu cultivo iniciou na Bahia e em 1914 a cultura iniciou no Rio Grande do Sul como uma cultura de verão, nas áreas de cultivo do trigo (LIU, 2004). Entretanto, a expansão da produção de soja, ocorreu apenas nos anos 70, devido ao interesse da indústria do óleo e a demanda do mercado internacional.

## 2.2 PRODUÇÃO DA SOJA

As principais commodities agrícolas que atualmente alimentam o mundo, são o milho, o trigo, o arroz e a soja; Dentre os países que lideram a produção mundial de soja estão, os Estados Unidos (117,20 milhões de toneladas/ano), Brasil (113,9 milhões de toneladas/ano), Argentina (55,5 milhões de toneladas/ano), China (12,9 milhões de toneladas/ano) e Índia (11,5 milhões de toneladas/ano).

No Brasil o cultivo da soja está concentrado principalmente nos estados do Mato Grosso, Paraná, Rio Grande do Sul, Goiás e Mato Grosso do Sul (USDA, 2017; CONAB 2017). E o aumento da produção de soja deve-se principalmente a aplicação da biotecnologia ao cultivo. O elevado teor de proteínas e lipídeos torna a cultura da soja bastante atrativa e vantajosa em relação a outras espécies de leguminosas (LIU, 2004).

Estima-se que 85% da colheita mundial de soja é utilizada para a produção do óleo de soja e resíduos da sua extração, apenas 10% da colheita é utilizada diretamente para a alimentação humana e os 5% restantes são usados como sementes ou para alimentação dos animais nas fazendas produtoras dos grãos. O óleo de soja é principalmente dirigido para o consumo humano e ainda uma parte dele é usado para a produção de biodiesel.

A produção de soja brasileira tem atingido crescentes números com a utilização das cultivares desenvolvidas pelos programas de melhoramento genético. O Centro Nacional de Pesquisa da Soja pertencente a EMBRAPA (Empresa

Brasileira de Pesquisa Agropecuária), é responsável por viabilizar as pesquisas, desenvolvimento e inovação, gerando cultivares diferenciadas mais resistentes a pragas e mais produtivas, além de influenciarem importantes características como, teor de proteínas e aminoácidos, ácidos graxos, açúcares, ausência de enzimas lipoxigenases, grãos de tamanhos diferenciados, cor do hilo e tempo de cozimento (SILVA; CARRÃO-PANIZZI; PRUDÊNCIO, 2009).

### 2.3 IMPORTÂNCIA DA SOJA NA ALIMENTAÇÃO HUMANA

Segundo USDA (1992) a base da pirâmide alimentar humana é constituída por alimentos que devem ser consumidos com frequência (cereais, pão, arroz e massas), enquanto que no topo da pirâmide estão os alimentos que devem ser consumidos com moderação (gorduras, óleos e açúcares). Willet (2004) estabeleceu um novo modelo de pirâmide alimentar, chamada de Pirâmide de Harvard, na qual limita-se o consumo de açúcar, gorduras trans e grãos refinados, incentivando o consumo de frutas e verduras e a prática de exercícios regulares.

Em pouco mais de 50 anos, a soja ganhou imenso destaque no mercado mundial, devido a série de benefícios da sua utilização na alimentação humana e animal. É considerada uma ótima fonte nutricional e está relacionada com a prevenção de diversas doenças, graças aos compostos presentes nos grãos (CUNHA *et al.*, 2010).

Estima-se que as nações asiáticas sejam responsáveis por 95% do consumo mundial de soja na forma de alimentos. O consumo direto de soja no ocidente ainda não ultrapassa 0,5% (LIU, 2004).

Apesar de ser uma leguminosa, a soja possui maior teor de proteínas que os grãos e cereais (arroz, trigo e o milho) e ainda possui princípios bioativos que causam efeitos benéficos para a saúde humana. Estas características fazem da soja um dos alimentos básicos potenciais na luta contra a subnutrição e a fome no planeta. Nos últimos anos, os ocidentais passaram a considerar a soja como alimento funcional, além das funções nutricionais básicas, produz efeitos benéficos à saúde, que podem reduzir os riscos de algumas doenças crônicas e degenerativas (doenças cancerígenas, coronárias, sintomas de pré e pós menopausa, arteriosclerose e diabetes).

Os oligossacarídeos da soja também possuem atividades biológicas tais como ação antioxidante, atividade redutora de pressão arterial, potencial de redução do nível de glicose no sangue, além da capacidade de redução dos níveis de lipídeos no sangue em pacientes com hiperlipidemia (KARR-LILIENTHAL *et al.*, 2005). E as fibras auxiliam na digestão dos alimentos e ajudam a prevenir a incidência de câncer do cólon (ALVES *et al.*, 2012).

As quantidades de sódio e potássio presentes na soja, permitem a sua recomendação em dietas para pacientes com pressão arterial elevada. Em caso de dietas infantis, recomenda-se que haja suplementação de cálcio e zinco para crianças que não recebam uma dieta variada (CARRÃO-PANIZZI *et al.*, 1998).

Em 1999, os EUA através da agência federal do Departamento de Saúde e Serviços Humanos (FDA - Food and Drug Administration) reconheceu a potencialidade da proteína de soja, e constatou a relação entre o consumo da proteína e o nível de redução do colesterol LDL no sangue. A agência concluiu que 25 g de proteína de soja incluídos em uma dieta de baixo conteúdo de gordura saturada e colesterol pode reduzir o risco de doença cardíaca e autorizou o uso de alegações de saúde nas rotulagens de alimentos.

Segundo MANDARINO *et al.* (2010), a ingestão diária das proteínas da soja podem reduzir em até 30% os níveis do (LDL - mau colesterol), estimulando a produção do (HDL - bom colesterol).

Outro benefício associado ao consumo da soja, está na redução e prevenção dos sintomas da tensão pré-menstrual (TPM) e da menopausa, causadas por alterações hormonais, principalmente no nível do hormônio estrógeno no sangue que é reduzido durante o ciclo menstrual. No climatério, as taxas hormonais são bastante reduzidas, aparecendo problemas como sudorese, ondas de calor, pele seca, podendo ocorrer também o aparecimento da osteoporose.

Algumas verduras e a soja, também auxiliam na prevenção da osteoporose, pois a quantidade de cálcio presente na soja é superior a encontrada em outras sementes, apesar da ocorrência de fitatos e oxalatos, que atrapalham na biodisponibilidade desse mineral. Uma pequena quantidade de tofu proporciona a mesma quantidade de cálcio biodisponível contida em um copo de leite de vaca (ZHANG *et al.*, 2009).



A baixa incidência de câncer de mama e de câncer de próstata na população asiática é atribuída ao elevado consumo de soja, cerca de 100 mg de isoflavonas totais por dia (TAVARES *et al.*, 2000; ADLERCREUTZ *et al.*, 2000; BROUNS, 2002).

As isoflavonas, atuam como hormônios, não causam os efeitos colaterais dos hormônios sintéticos, porém possuem uma ação mais fraca (CARRÃO-PANIZZI *et al.*, 2002). O mecanismo de absorção das isoflavonas após a ingestão da soja, é explicado pela hidrólise promovida pelas enzimas  $\beta$ -glucosidases, provenientes das bactérias intestinais. As enzimas hidrolisam as formas conjugadas das isoflavonas, liberando as agliconas, daidzeína e genisteína, que são as formas com maior absorção pelo organismo e são consideradas biologicamente ativas (SETCHELL *et al.*, 1999).

Além de todos os benefícios relatados, o consumo da soja também possui efeito sobre a prevenção da diabetes, e pode ser utilizada na dieta de diabéticos como fonte de proteínas, energia e minerais (MESSINA, 2003).

## 2.4 MELHORAMENTO GENÉTICO

O melhoramento genético da soja tem contribuído para aumentar a adaptação desta cultura em diferentes regiões produtoras, além de melhorar a qualidade proteica e o sabor, tornando o grão mais apropriado para a alimentação humana. Estas melhorias tem demonstrado bons resultados no crescimento das vendas e de consumo no mercado brasileiro, como por exemplo, com a utilização das cultivares BRS213<sup>®</sup>, BRS257<sup>®</sup>, BRS258<sup>®</sup> e BRS267<sup>®</sup>, que podem ser produzidas em sistema orgânico ou convencional. É importante ressaltar que as cultivares BRS213<sup>®</sup> e BRS257<sup>®</sup> não apresentam as enzimas lipoxigenases, que são responsáveis pelo sabor adstringente atribuído à soja (BENASSI *et al.*, 2012).

## 2.5 A CULTIVAR DE SOJA BRS257<sup>®</sup>

A cultivar de soja BRS257<sup>®</sup>, Figura 1, é uma cultivar convencional, modificada por um processo de melhoramento genético tradicional, de cruzamento entre cultivares de soja. Foi lançada no ano de 2005; É uma matéria-prima de excelente qualidade e sabor superior, apresenta características especiais quanto à resistência as doenças e possui excelente potencial produtivo. Sua área de

adaptação concentra-se nos estados do Paraná, São Paulo e Santa Catarina. É isenta das enzimas lipoxigenases, com baixa formação de compostos voláteis que estão associados ao sabor indesejável presente na soja. Além de que, a ausência destas enzimas favorece o processamento industrial, reduzindo a necessidade de tratamentos térmicos para a inativação enzimática. Esta cultivar também pode ser utilizada para a obtenção de farinha de soja, leite de soja e tofu (CARRÃO-PANNIZZI *et al.*, 2009).

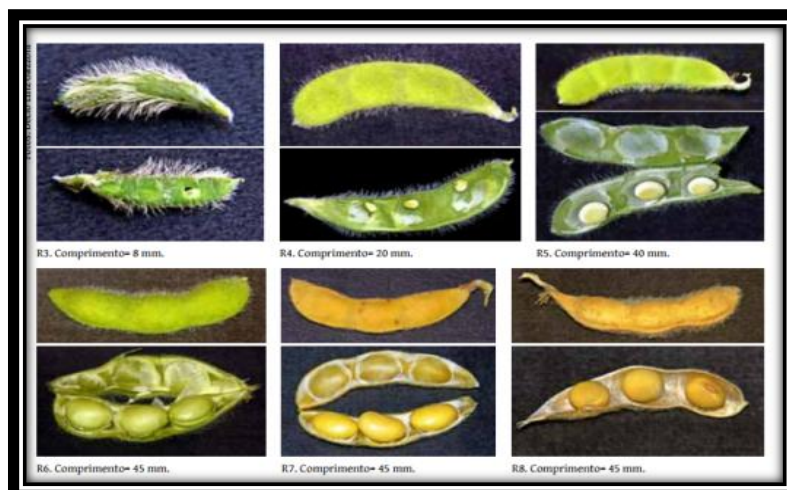
Figura 1 - CULTIVAR DE SOJA BRS257<sup>®</sup>



FONTE: O AUTOR (2017).

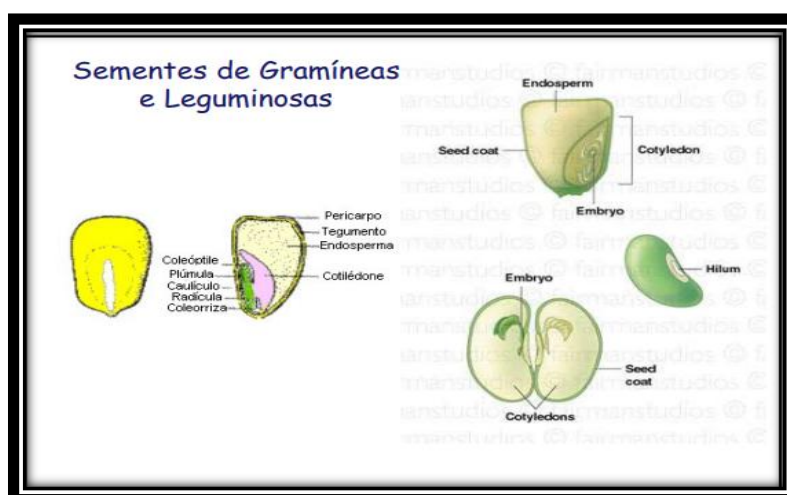
O fruto é um legume linear, ligeiramente arqueado, revestido de pêlos rudes e longos, pardo-avermelhados; possui de 8 a 45 mm de comprimento, de acordo com o estágio reprodutivo da soja e contém entre 2 a 4 sementes, Figura 3. A semente, irregularmente ovóide ou esférica, conforme a variedade, não tem a forma de rim, como os feijões comuns, ao contrário, é larga lateralmente e apresenta contorno uniforme e arredondado. Mede de 10 a 12 cm de comprimento, tem a pele (espermoderma) colorida de amarelo, vermelho, verde, parda, preto ou matizada de cores diferentes; hilo distinto de 3 a 4 mm de amplitude, com margens bem marcadas e estrofiolo apenas perceptível. Os cotilédones são grandes, ricos em proteínas e em matéria graxa e comumente isentos de amido (Figura 4). O grão é constituído, basicamente por 8% de casca, 90% de cotilédones e 2% de hipocótilo. (GAZZONI, 2017).

Figura 2 - FRUTO E SEMENTES DE SOJA



FONTE: GAZZONI, 2017.

Figura 3 - ESTRUTURA INTERNA



FONTE: WWW.FCAV.UNESP.BR/HOME/DEPARTAMENTOS/ZOOTECNIA.

## 2.6 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA SOJA

A soja contém elevado teor de proteínas e lipídeos, o que torna a sua cultura bastante vantajosa em relação a outras espécies de leguminosas. A composição centesimal média dos grãos de soja é 40% de proteínas, 20% de lipídios, 35% de carboidratos e 5% de cinzas. Essa composição varia de acordo com as características das cultivares, época da semeadura e localização geográfica (KUDOU *et al.*, 1991). Sua composição nutricional é considerada completa, devido a presença das proteínas, aminoácidos essenciais, ácidos graxos poliinsaturados, compostos fitoquímicos (isoflavonas, saponinas, fitatos), vitaminas do complexo B e

compostos inorgânicos (cobre, ferro, fósforo, potássio, magnésio e manganês). Associadamente também exibem alguns fatores antinutricionais, como inibidores de proteases, lectinas, saponinas, fitatos e taninos (SILVA *et al.*, 2009)

GONÇALVES *et al.*, 2014, analisaram a composição centesimal das cultivares de soja BRS284 e BMX (Safras 2011/2012) produzidas na região norte do Paraná, Tabela 1.

TABELA 1. COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DAS CULTIVARES DE SOJA BRS284 E BMX

	Teores (%)
Proteínas	33,24 - 34,74
Carboidratos	31,16 - 31,63
Lipídeos	21,72 - 22,54
Umidade	7,59 - 7,99
Cinzas	4,60 - 4,79
Fibras insolúveis	25,34 - 25,95
Fibras solúveis	1,11% - 2,00
Fibras totais	26,64 - 27,13

FONTE: GONÇALVES *et al.* (2014).

No estudo realizado por ALVES *et al.* (2012) com a cultivar de soja BRS257<sup>®</sup>, a composição centesimal obtida foi de 41,66% de proteínas; 30,58% de carboidratos; 21,17% de lipídeos; 6,60% de cinzas e 5,67% de umidade.

Segundo KUDOU *et al.* (1991) & EMBRAPA (2017), a composição centesimal da soja pode variar de acordo com as características das cultivares, com a época da semeadura e com a localização geográfica de plantio.

### 2.6.1 Proteínas

As proteínas são classificadas em dois tipos de acordo com sua função biológica, as proteínas metabólicas, que possuem atividade celular e as proteínas de reserva, que são fonte de nitrogênio e carbono para o desenvolvimento da planta. As proteínas de reserva estão presentes em maior quantidade no grão (glicinina e  $\beta$ -conglucina) e também estão presentes as enzimas lipoxigenases, inibidores de tripsina Kunitz, inibidores de protease de baixa massa molar, lectinas e ureases (MORAIS *et al.*, 2000). Quanto a solubilidade, as proteínas podem ser divididas em

albuminas (solúveis em água) e globulinas (solúveis em soluções salinas). As globulinas são predominantes e conhecidas como glicinina e conglicinina (LIU, 1999). Quanto ao teor de aminoácidos essenciais, a soja é rica em lisina e leucina, porém apresenta um teor reduzido dos aminoácidos sulfurados, metionina e cistina (CARRÃO- PANIZZI & BORDIGNON, 2000). A qualidade das proteínas é medida pelo seu valor biológico, as proteínas de soja correspondem a 80% do valor biológico das proteínas do leite de vaca. Apesar da soja apresentar proteínas de alta qualidade, contém alguns fatores antinutricionais. Os fatores antinutricionais são proteínas capazes de inibir a ação de algumas proteases, entre elas a tripsina, uma enzima secretada pelo pâncreas, responsável pela digestão das proteínas através da quebra de ligações peptídicas. O inibidor se liga à tripsina e impede a digestão das proteínas. Com o aumento da concentração de proteínas, o pâncreas é estimulado a produzir mais tripsina, causando uma hipertrofia pancreática. A maior parte do inibidor de tripsina pode ser inativado ou inibido através dos tratamentos térmicos (GENOVESE, LAJOLO, 2005).

## 2.6.2 Lipídeos

Os lipídeos da soja são considerados uma importante fonte energética para o metabolismo das proteínas e síntese de novos tecidos. O óleo de soja apresenta alta digestibilidade e não contém colesterol (VIEIRA *et al.*, 2005). A Tabela 2 apresenta os teores de ácidos graxos obtidos em análises de diversas cultivares de soja provenientes dos estados do Rio Grande do Sul, Paraná e São Paulo.

TABELA 2. TEORES DE ÁCIDOS GRAXOS EM CULTIVARES DE SOJA

	Teores (%)
Ácidos graxos insaturados, dentre os quais:	83,93 - 87,45
Ácido linoléico	42,46 - 57,19
Ácidos linolênico	4,64 - 7,69
Ácido oléico	21,15 - 39,93
Ácidos graxos saturados, dentre os quais:	11,78 - 15,31
Ácido mirístico	0,03-0,08
Ácido palmitico	8,06-11,84
Ácido palmitoléico	0,04 - 0,14
Ácido esteárico	2,87 - 4,52

FONTE: VIEIRA *et al.* (2005).

A reação de oxidação dos ácidos graxos origina a formação de compostos voláteis, os hidroperóxidos, que conferem o sabor adstringente à soja, também conhecido como "*beanny flavour*" ou "*sabor de feijão cru*". Este sabor é formado por diversos compostos voláteis, tais como, 1-octen-3-ol, 1-hexanol, hexanal, 1-pentanol, (E)-3-hexen-1-ol, 2-hepta-nona e 2-pentilfurano, que se formam por meio de oxidação de ácidos graxos insaturados, processo que é catalizado pela atividade das enzimas lipoxigenases (MORAIS; SILVA, 2000; LIU, 2004).

### 2.6.3 Carboidratos

Cerca de metade dos carboidratos presentes na soja são compostos por açúcares de baixo peso molecular, oligossacarídeos e pequenas quantidades de amido, enquanto a outra metade são polissacarídeos pécticos não digeríveis, como pectina, hemicelulose, e celulose (KARR-LILIENTHAL *et al.*, 2005). Estão divididos em carboidratos solúveis e insolúveis. A sacarose é o principal carboidrato solúvel presente nos grãos de soja e representa cerca de 5%. Os outros carboidratos solúveis são os oligossacarídeos: estaquiose (3,8%) e rafinose (1,2%), que possuem moléculas complexas, de difícil digestão, e causam sintomas de flatulência. A germinação, no caso da produção de brotos de soja, e a fermentação são processos que mobilizam esses açúcares, reduzindo os problemas de flatulência. A maceração e o cozimento também favorecem a solubilização dos oligossacarídeos. (CARRÃO-PANIZZI *et al.*, 1998). Dentre os carboidratos insolúveis estão a celulose, hemicelulose e lignina e podem ser encontrados na casca dos grãos. Estes constituem as fibras que auxiliam na digestão dos alimentos e ajudam a prevenir a incidência de câncer do cólon (ALVES *et al.*, 2012).

### 2.6.4 Minerais e Vitaminas

A soja contém aproximadamente 5% de minerais, com predominância do potássio, fósforo, cálcio e magnésio.

A Tabela 3 apresenta a composição de minerais na cultivar de soja BRS257<sup>®</sup>.

TABELA 3. COMPOSIÇÃO DE MINERAIS NA CULTIVAR DE SOJA BRS257<sup>®</sup>

Minerais	Concentração (g.kg <sup>-1</sup> )
Cálcio	2,10
Fósforo	5,69
Ferro	0,075
Potássio	20,35
Magnésio	3,20
Zinco	0,038
Cobre	0,015
Manganês	0,029

FONTE: RIGO *et al.*, (2015).

A Tabela 4 apresenta a concentração média de vitaminas presentes em grãos de soja in natura. Quanto ao conteúdo vitamínico, a soja é boa fonte das vitaminas do complexo B, com excessão da vitamina B12.

TABELA 4. CONCENTRAÇÃO DE VITAMINAS NOS GRÃOS DE SOJA

Vitaminas	Concentração (mg.100g <sup>-1</sup> )
A (ug.100g <sup>-1</sup> )	12,00
E	1,80
B1	0,83
B2	0,30
Niacina	2,20

FONTE: KAWAGA (1995).

### 2.6.5 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são metabólitos secundários sintetizados pelas plantas, durante o seu desenvolvimento normal e em resposta as condições de stress. São quimicamente constituídos por anéis aromáticos com um ou mais grupos hidroxilas substituintes e são classificados em diversas categorias, como fenóis simples, ácidos fenólicos (derivados dos ácidos benzóico e cinâmico), cumarinas, flavonóides, estilbenos, taninos condensáveis e hidrolisáveis, lignanas e ligninas.

Os compostos fenólicos são conhecidos devido a sua ação antioxidante, devido às suas propriedades redutoras e estrutura química. São pertencentes à categoria de antioxidantes primários. Os compostos fenólicos são muito efetivos em baixas concentrações, porém em altas concentrações, eles perdem sua atividade e se tornam pró-oxidantes. Nos alimentos os compostos fenólicos contribuem para o

amargor, adstringência, cor, sabor, odor e estabilidade oxidativa. Nos grãos de soja o teor de compostos fenólicos é variável.

XU & CHANG (2008) obtiveram teores que variaram de 3,73 a 6,18 mg equivalente de ácido gálico (EAG.g<sup>-1</sup>) em soja preta; Enquanto que, na soja amarela os teores variaram entre 2,27 a 2,62 mg EAG.g<sup>-1</sup>. Os autores observaram que ocorrem perdas de compostos fenólicos durante a hidratação (2-38%) e maiores perdas durante o cozimento (40-68%), estas perdas foram atribuídas a passagem dos compostos fenólicos para a água de hidratação e quebra destes compostos durante o processamento.

#### 2.6.5.1 Isoflavonas

As isoflavonas ou isoflavonóides são compostos fenólicos, pertencentes à classe dos fitoestrógenos. O grupo dos flavonóides, apresentam estrutura química composta por dois anéis benzenos ligados a um terceiro anel na posição do carbono 3. São conhecidos cerca de 20 tipos de fitoestrógenos, e as formas mais comuns encontradas em leguminosas são as isoflavonas, presentes em maior concentração na soja (BEDANI; ROSSI, 2005).

As isoflavonas (Figuras 4 e 5) podem ocorrer em quatro formas químicas, as agliconas (daidzeína, genisteína e gliciteína),  $\beta$ -glicosídicas (daidzina, genistina e glicitina), acetil-glicosídicas conjugadas (6''-O-acetildaidzina, 6''-O-acetilgenistina, 6''-O-acetilglicitina) e malonil-glicosídicas conjugadas (6''-O-malonildaidzina, 6''-O-malonilgenistina, 6''-O-malonilglicitina) totalizando 12 diferentes formas. As formas  $\beta$ -glicosídicas possuem uma molécula de glicose ligada na posição 7 do anel benzeno e as formas conjugadas são esterificadas no carbono 6 da molécula de glicose (LIU, 1997).

As formas de isoflavonas glicosiladas que possuem uma molécula de glicose em sua cadeia e são encontradas na maior parte dos alimentos à base de soja não são prontamente biodisponíveis. Durante a digestão dos alimentos ou pelo processo de fermentação, os glicosídeos são hidrolisados pela ação das enzimas  $\beta$ -glicosidases, formando as isoflavonas agliconas, que são as formas com maior biodisponibilidade (CASSIDY *et al.*, 2006; COWARD *et al.*, 1998). Dependendo da atividade da bactéria que coloniza o intestino humano, as agliconas podem ser assimiladas ou podem ser metabolizadas em equol, composto biologicamente ativo



(ROWLAND *et al.*, 2003). Tem sido observado que as isoflavonas agliconas estão ausentes ou em teores muito reduzidos nos grãos inteiros de soja provenientes de colheitas recentes (CARRÃO-PANIZZI *et al.*, 2004). E presume-se que, se houver algum dano nos grãos de soja e se houver umidade, tem-se condições propícias para formação de agliconas pela ação das enzimas. E nos grãos in natura, as agliconas estão sempre em quantidades reduzidas (SILVA *et al.*, 2012).

A forma conjugada malonil é termicamente instável e podem sofrer reações de de-esterificação das ligações éster entre o grupo carboxila-malonato e o grupo 6-hidroxila da glicose, produzindo  $\beta$ -glicosídeos, ou sofrer reações de descarboxilação dando origem aos respectivos conjugados acetil glicosídeos. Durante os processos térmicos e fermentativos, os compostos glicosilados, presentes nos grãos de soja, são transformados em suas formas agliconas, que são acumuladas no produto final (COWARD *et al.*, 1993).

BARNES *et al.* (1999) constataram que os conjugados malonil são termicamente instáveis e podem sofrer reações de desesterificação das ligações éster entre o grupo carboxila-malonato e o grupo 6-hidroxila da glicose, produzindo  $\beta$ -glicosídeos, ou sofrer reações de descarboxilação dando origem aos respectivos conjugados acetil glicosídeos. A forma de aquecimento empregada durante o processamento dos grãos de soja interfere significativamente na transformação das formas químicas de isoflavonas. CHEN *et al.* (2008) verificaram que sob aquecimento seco as formas conjugadas malonil são convertidas, preferencialmente, em acetil enquanto em aquecimento úmido a conversão se dá nas formas  $\beta$ -glicosídicas. Conjugados acetil não estão presentes em grãos de soja e alimentos derivados de soja minimamente processados, mas são detectados em alimentos submetidos a aquecimento durante sua produção.

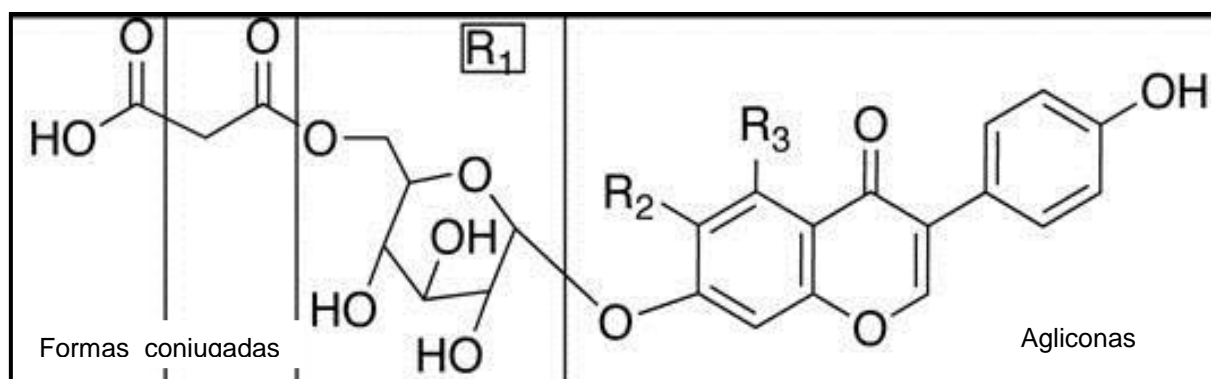
Outro fator que pode alterar o teor de isoflavonas é a alcalinidade do meio, que altera as cargas das moléculas de proteínas e as ligações com as isoflavonas. Segundo WANG & MURPHY (1996), isolados proteicos de soja apresentaram teor de isoflavonas menor do que o encontrado em suas matérias-primas devido às perdas ocasionadas durante a extração alcalina.

Figura 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DAS 12 FORMAS DE ISOFLAVONAS DA SOJA

Isoflavonas	R	R1	R2
Daidzeína	H	H	-
Genisteína	H	OH	-
Gliciteína	OCH3	H	-
Daidzina	H	H	H
Genistina	H	OH	H
Glicitina	OCH3	H	H
6"O-acetil-daidzina	H	H	COCH3
6"O-acetil-genistina	H	OH	COCH3
6"O- acetil-glicitina	OCH3	H	COCH3
6"O-malonil-daidzina	H	H	COCH2COOH
6"O-malonil-genistina	H	OH	COCH2COOH
6"O-malonil-glicitina	OCH3	H	COCH2COOH

FONTE: LIU (1997).

Figura 5. ESTRUTURA QUÍMICA DAS ISOFLAVONAS



FONTE: LIU (1999).

O teor de isoflavonas totais em diferentes cultivares de soja brasileiras são apresentados na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 - TEORES DE ISOFLAVONAS TOTAIS EM DIFERENTES CULTIVARES DE SOJA BRASILEIRAS

Autores	Cultivar	Teor de isoflavonas totais (mg.100g <sup>-1</sup> )
CARRÃO-PANIZZI <i>et al.</i> ,(2009)	BRS 257	140,35; 123,24; 93,33
SILVA <i>et al.</i> , (2009)	BRS 257	294,00 - 329,28
BENASSI <i>et al.</i> , (2011)	BRS 257	274,96
ALVES <i>et al.</i> , (2012)	Embrapa 48	287,57
ALVES <i>et al.</i> , (2012)	BRS 213	386,60
ALVES <i>et al.</i> , (2012)	BRS 216	334,86
ALVES <i>et al.</i> , (2012)	BRS 232	123,01
ALVES <i>et al.</i> , (2012)	BRS 257	329,28
ALVES <i>et al.</i> , (2012)	BRS 258	54,06
ALVES <i>et al.</i> , (2012)	BRS 267	148,73
ALVES <i>et al.</i> , (2012)	BRS 282	364,56
RIGO <i>et al.</i> , (2015)	BRS 257	470,41; 274,96
BORGES <i>et al.</i> , (2016)	BRS267	290,00

Nos derivados de soja, a quantidade e as formas químicas de isoflavonas presentes, dependem das condições de processamento, principalmente da temperatura na qual o produto foi processado. WANG; MURPHY, (1994a) analisaram produtos derivados de soja comerciais e obtiveram teores que variaram de 126 a 388 mg de isoflavonas totais.100 g<sup>-1</sup> de amostra em base seca.

Segundo CHEN *et al.*(2008) as formas agliconas representaram entre 2 - 19% das isoflavonas totais nos grãos de soja e entre 4-94% em produtos fermentados e MATSUDA *et al.* (1992) hidrataram grãos de soja a 20°C por 16 horas e observaram aumentos nos teores de agliconas que passaram de 3,3% para 12,4% do total de isoflavonas após a hidratação, havendo concomitantemente diminuição de  $\beta$ -glicosídeos. Apesar da baixa temperatura de hidratação, estas alterações são atribuídas à ação de  $\beta$ -glicosidases endógenas da soja, pois ao ser adicionado 0,5% glucona- $\delta$ -lactona (inibidor de  $\beta$ -glicosidase) à água de hidratação o teor de agliconas não se altera significativamente.

GÓES & FAVONI (2010) mantiveram grãos de soja sob hidratação a 45, 50, 55 e 60°C por 12 horas e observam que a 50°C ocorre o maior aumento de agliconas em relação aos grãos de soja não hidratados; 33,4 vezes, enquanto o teor dos conjugados  $\beta$ -glicosídeos e malonil glicosídeos diminuem, passando de 216,8 mg.100g<sup>-1</sup> nos grãos não hidratados para 73,9 mg.100g<sup>-1</sup> após a hidratação.

Segundo estudo realizado por WALLY (2008), em farinha desengordurada de soja hidratada por 12 horas a 40 e a 60°C, o teor de agliconas aumentou 43 e 24%, respectivamente. O efeito foi mais significativo na menor temperatura. E após 16 horas de tratamento houve decréscimo no teor de agliconas nas duas temperaturas estudadas.O decréscimo do teor de isoflavonas agliconas na farinha desengordurada em tempos maiores de 12 horas de tratamento possivelmente esteja associado à estabilidade térmica das agliconas em tempos maiores de exposição à temperatura.

#### 2.6.5.2 Estabilidade térmica das isoflavonas e interação com as proteínas

As condições de processamento térmico podem causar desnaturação e desdobramento das proteínas, afetando potencialmente a sua associação com as isoflavonas. Quando a proteína é desnaturada, ocorre desdobramento de sua conformação, permitindo maior dissociação das isoflavonas, o que as torna mais

propensas à degradação térmica, devido a sua capacidade de estabelecer pontes de hidrogênio. Devido à sua natureza fenólica, as isoflavonas interagem com o interior hidrofóbico das proteínas globulares de soja e, portanto, são escondidas da fase aquosa. Quanto maior é o teor de proteínas na soja e seus derivados, maior o potencial das isoflavonas em se associar com o interior hidrofóbico da proteína globular, tornando sua extração difícil de ocorrer. Acredita-se que esta associação seja função do teor de proteínas e do estado de desnaturação dessas, que, por sua vez, são dependentes das condições de processamento (CARRÃO-PANIZZI *et al.*, 2004).

## 2.7 HIDRATAÇÃO DOS GRÃOS DE SOJA

A hidratação é uma etapa importante realizada na fase inicial do processamento da soja em temperaturas superiores a temperatura ambiente e tempos pré-estabelecidos. Esta etapa propicia a redução nos tempos de cozimento dos grãos, melhorando sua aparência, além de influenciar o grau de desnaturação e digestibilidade da proteína. Em nível industrial ou doméstico, facilita a obtenção de bebidas, o preparo do nimame (grãos cozidos) e do edamame e colabora para reduzir os fatores antinutricionais e melhoria da qualidade proteica dos alimentos obtidos a partir dos grãos de soja (BAYRAM *et al.*, 2004).

As indústrias processadoras de soja adquirem a matéria-prima com base no peso e nos fatores relacionados à umidade, impurezas e avaria dos grãos, portanto não consideram a composição química, a aparência física e a qualidade sensorial das diferentes cultivares de soja. Entretanto, estes fatores estão sendo cada vez mais considerados, pois afetam diretamente a qualidade sensorial e nutricional dos produtos.

A absorção de água durante a hidratação é influenciada por fatores intrínsecos e extrínsecos. Dentre os fatores intrínsecos que mais influenciam na captação de água, estão a estrutura e a composição química do grão, porém, as características de permeabilidade do envoltório (casca), espessura e as propriedades dos colóides constituintes dos grãos devem ser consideradas. Dentre os fatores extrínsecos existentes, destacam-se as condições de estocagem e processamento realizado no período pós-colheita, o método de hidratação e as condições de processo como pressão, tempo e temperatura. Sendo, a temperatura o

fator responsável pelo maior efeito sobre a velocidade de hidratação dos grãos (KAPTSO *et al.*, 2008).

A temperatura é uma variável de controle de processo que pode ser utilizada para definir o tempo necessário para que o grão alcance a umidade desejada (CAVARIANI *et al.*, 2009). Várias pesquisas tem demonstrado que o aumento da temperatura do meio de imersão é uma excelente forma para acelerar a absorção de água de diversas sementes, reduzindo o tempo de processo. Por outro lado, temperaturas muito elevadas são indesejáveis no processo, pois não preservam a estrutura do grão, maximizam os sólidos lixiviados para a água de hidratação e aumentam a energia gasta no processo (MASKAN, 2001). O tempo do processo também é um fator crítico, pois períodos muito longos de hidratação também causam aumento na perda de sólidos lixiviados, favorecem o crescimento microbiano e aumentam os custos de produção (VERMA; PRASAD, 1999; COUTINHO *et al.*, 2005).

A distribuição de umidade no grão é regulada pelo potencial celular, ocorre por difusão e por capilaridade, sempre no sentido do maior para o menor potencial hídrico (BRAGA *et al.*, 2012). Segundo SOPADE *et al.*, (1992), o principal componente dos grãos que influenciam a absorção de água são as proteínas.

Outros componentes como as mucilagens, celulose, amido e substâncias pécicas também contribuem para a absorção de água. Na soja os principais componentes químicos afetados durante a hidratação e responsáveis pelo aumento de tamanho dos grãos, são as proteínas, e em menor intensidade, a celulose e substâncias pécicas. O amido e os lipídeos não apresentam efeito significativo neste processo (BECKER *et al.*, 1999).

## 2.8 MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática é uma ferramenta que pode ser utilizada para representar, interpretar e promover informações básicas e essenciais do processo de hidratação dos grãos. Diversos estudos tem sido realizados, a fim de verificar a relação existente entre a quantidade de umidade absorvida, com o tempo e a temperatura do processo de hidratação. A predição dos parâmetros que descrevem o comportamento do processo pode ser utilizada nas etapas de projeto de equipamentos, otimização e simulação de processos, e ainda, no controle e

investigação dos processos industriais. (PAN & TANGRATANAVALLE, 2003; RESENDE; CORRÊA, 2007).

Os modelos matemáticos são divididos em duas grandes categorias: Modelos Empíricos e Modelos Fenomenológicos, dentro os quais são ainda classificados em modelos fenomenológicos de parâmetros concentrados e de parâmetros distribuídos.

### 2.8.1 Modelos empíricos

Os modelos empíricos são obtidos a partir de simples correlações matemáticas dos dados experimentais e não são baseados em fundamentação teórica (BOTELHO *et al.*, 2010).

#### 2.8.1.1 Modelo de Peleg

Dentre os modelos empíricos aplicados ao fenômeno da hidratação em produtos alimentícios destaca-se o modelo proposto por Peleg no ano de 1988.

Peleg propôs uma equação não exponencial para a descrição da absorção da água em grãos e cereais. Este modelo foi aplicado pela primeira vez a fim de descrever a sorção de umidade em arroz e leite em pó, alcançando coeficientes de correlação da ordem de 0,95 a 0,99 (PELEG, 1988).

O maior benefício da utilização do Modelo de Peleg é a simplicidade, além da vantagem do ganho de tempo em prever a cinética de sorção de água, possibilitando o cálculo do teor de umidade de equilíbrio; propriedade de grande valor para a cinética de hidratação (GOWEN *et al.*, 2007b; SOPADE *et al.*, 2007).

A partir do seu desenvolvimento a equação de Peleg foi utilizada em diversos estudos de hidratação, todos alcançaram altos coeficientes de determinação. Destacando-se os trabalhos realizados com trigo (MASKAN, 2001), soja (PAN; TANGRATANAVALEE, 2003), feijão (RESENDE; CORRÊA, 2007), arroz (BELLO *et al.*, 2004), grão de bico (YILDIRIM; ÖNER; BAYRAM, 2010), cevada (MONTANUCI *et al.*, 2013) e milho (BOTELHO *et al.*, 2013; MARQUES, 2014).

O Modelo de Peleg (1998) é uma equação não exponencial com dois parâmetros, como indica a Equação 1.

$$U(t) = U_0 + \frac{t}{(K_1 + K_2 t)} \quad (1)$$

Onde  $U(t)$  ( $\text{g.g}^{-1}$ ) representa a concentração de umidade,  $U_0$  ( $\text{g.g}^{-1}$ ) a concentração inicial de umidade do grão,  $K_1$  ( $\text{min/g.g}^{-1}$ ) o parâmetro de transferência de massa do modelo, e está inversamente relacionado com a velocidade de absorção da água. E  $K_2$  ( $\text{g.g}^{-1}$ ) refere-se ao parâmetro da máxima capacidade de absorção de água.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros obtidos na aplicação do Modelo de Peleg em estudos de hidratação da soja.

Tabela 6 - APLICAÇÃO DO MODELO DE PELEG A CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DA SOJA

Trabalho	T (°C)	Tempo (h)	Parâmetros	R <sup>2</sup> médio (%)
WARDHANI <i>et al.</i> , 2008	30, 50 60, 85	9	$K_1 = 0.0296 - 0.0027 \text{ h.}\%^{-1}$ $K_2 = 0.0189 - 0.0199 \text{ }\%^{-1}$	99,70
FRACASSO <i>et al.</i> , 2014	25, 35, 45 55, 65	7,5	$K_1 = 46.42 - 49.77 \text{ min.}\%^{-1}$ $K_2 = 0.646 - 0.684 \text{ }\%^{-1}$	99,45
FRACASSO <i>et al.</i> , 2015	25, 35 45, 65	31	$K_1 = 56.35 - 22.73 \text{ min.}\%^{-1}$ $K_2 = 0.800 - 0.566 \text{ }\%^{-1}$	89,67
QUICAZÁN <i>et al.</i> , 2012	20, 40 80	10	$K_1 = 0.012 - 0.008 \text{ h.}\%^{-1}$ $K_2 = 0.0067 - 0.0064 \text{ }\%^{-1}$	99,77
SOPADE & OBEKPA (1990)	2, 25 40		$K_1 = 152,4 - 54,0 \text{ min.}\%^{-1}$ $K_2 = 0,851 - 0,592 \text{ }\%^{-1}$	98,33

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 2.

Linearizando a Equação 2 obtém-se a Equação 3, a partir da qual é possível calcular os valores de Energia de Ativação e assim obter a equação generalizada do Modelo de Peleg, Equação 4.

$$\frac{1}{K_1} = K_0 \exp \left[ \frac{-E_a}{RT} \right] \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{1}{K_1}\right) = \ln K_0 - \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

$$U(T, t) = U_0 + \frac{t}{[K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right)]^{-1} + K_2 t} \quad (4)$$

Onde:  $K_0$  refere-se 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.*, (2007b) e JIDEANI & MPOTOKWANA (2009), a temperatura de referência é a média das temperaturas utilizadas na hidratação. Neste estudo a  $T_{ref}$  é de 37,5°C.

#### 2.8.1.2 Modelo de Singh e Kulshrestha

Este modelo foi proposto por Singh e Kulshrestha (1987) para descrever a absorção de água em grãos de soja e ghandu (*Cajanus cajan*) e obtiveram altos coeficientes de ajuste aos dados experimentais ( $R^2 = 0.99$ ). A Equação 5, descreve este modelo.

$$\frac{U_{eq} - U_t}{U_{eq} - U_0} = \frac{1}{(K_t + 1)} \quad (5)$$

Onde:  $U_{eq}$  é a umidade em base seca no equilíbrio;  $U_0$  é a umidade inicial em base seca;  $K_t$  é a taxa de absorção de água no tempo  $t$ .

#### 2.8.1.3 Modelo de Pilosof, Boquet e Bartholomai

Este modelo foi proposto por PILOSOF, BOQUET & BARTHOLOMAI (1985) e a Equação 6, descreve o modelo.

$$U_t = U_0 + \frac{K_3 t}{K_4 + t} \quad (6)$$

Onde:  $K_3$  e  $K_4$  são constantes do modelo,  $U_t$  é a umidade em base seca no tempo  $t$  e  $U_0$  é a umidade em base seca inicial.



#### 2.8.1.4 Modelo Cinético de Primeira Ordem

O modelo cinético de primeira ordem foi proposto por KROKIDA & MARINOS-KOURIS (2003); GOWEN *et al.* (2007) e consiste na Equação 7.

$$U = U_{eq} + (U_0 - U_{eq})e^{-K_r t} \quad (7)$$

Onde:  $K_r$  é a constante da taxa de hidratação

#### 2.8.1.5 Modelo Cinético de Ordem Zero

O modelo cinético de ordem zero foi proposto por LEVENSPIEL (2000) e consiste na Equação 8. Nas reações de ordem zero, a velocidade é uma constante, independente da concentração do reagente. São sempre reações não-elementares.

$$U = U_0 - Kt \quad (8)$$

Onde:  $K$  é a constante da taxa de hidratação

#### 2.8.1.6 Modelo Sigmoidal

O modelo Sigmoidal tem sido utilizado na descrição de processos de hidratação de feijão, lentilhas e grão-de bico com a obtenção de altos coeficientes de ajuste  $R^2$ . (OLIVEIRA *et al.*, 2013; KAPTSO *et al.*, 2008). O modelo consiste na Equação 9.

$$U_t = \frac{U_{eq}}{1 + \exp[-K_5 \cdot (t - \tau)]} \quad (9)$$

Onde:  $U_t$  é a umidade no tempo  $t$ ;  $U_{eq}$  é a umidade de equilíbrio;  $K_5$  é a constante da taxa de hidratação;  $\tau$  é o tempo necessário para alcançar 50% da saturação dos grãos (ponto de inflexão, relacionado à fase lag).

## 2.8.2 Modelos Fenomenológicos

Os modelos fenomenológicos consideram as etapas elementares de transferência de massa por difusão e/ou convecção. Estes modelos podem ser de parâmetros distribuídos ou concentrados e, geralmente, representam as principais tendências do processo, mesmo fora das condições experimentais em que foram validados (COUTINHO *et al.*, 2007).

Na hidratação de grãos, modelos fenomenológicos são obtidos por balanços de massa em um elemento diferencial do volume do grão, Equação 8. (CRANK, 1975). Logo, a descrição é feita por equações diferenciais quando se toma o limite do elemento diferencial do volume tendendo a zero.

### 2.8.2.1 Modelo de Parâmetros Distribuídos

Os modelos de parâmetros distribuídos normalmente representam variações espaciais das propriedades físicas do sistema. Entretanto, é difícil medir os perfis de umidade no interior dos grãos, o que dificulta a validação dos modelos de parâmetros distribuídos e limita a sua utilização (COUTINHO *et al.*, 2007).

BECKER (1960) primeiramente desenvolveu a análise quantitativa da difusão de água durante a hidratação, desenvolvendo um modelo matemático simplificado baseado na equação de difusão de Fick, onde também foi considerado que a difusão é acelerada pela ação dos capilares naturais, defeitos e fissuras estruturais do grão e a partir desses canais, a água se difunde e o fluxo é mantido pela ação do mecanismo de difusão.

Segundo HSU (1983a), a difusão é o principal mecanismo que controla o processo de absorção de água pelos grãos e a capilaridade contribui para a transferência de para o interior do grão. Pioneiramente este foi um dos primeiros modelos de parâmetros distribuídos, que considerou que o coeficiente de difusão (*Def*) varia exponencialmente com a umidade. Para isto, partiu de um balanço de massa diferencial num grão de soja, admitindo forma esférica com diâmetro constante resultando em uma equação diferencial parcial resolvida numericamente.

Em outro estudo, HSU (1983b) verificou a influência da temperatura na difusividade de acordo com a equação de Arrhenius. O modelo obteve boa representação dos dados experimentais de hidratação.

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D_{ef} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \right) \quad (10)$$

O raio  $r$  (m) foi obtido através da Equação 11, volume da esfera.

$$V = \frac{4\pi r^3}{3} \quad (11)$$

Assumindo os grãos esféricos, o volume da partícula constante, o coeficiente de difusão efetivo  $D_{ef}$  independente da concentração que a superfície do grão chega ao equilíbrio logo após sua imersão. O conteúdo de umidade da soja no tempo  $t$  (s) foi calculado seguindo as condições inicial e de contorno:

$$U|_{t=0} = U_0, \frac{\partial U}{\partial t}|_{r=0} = 0, U|_{r=r} = U_e$$

Assim, obteve-se a equação do modelo de difusão, Equação 12:

$$U_t = U_e + (U_0 - U_e) \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{D_{ef} n^2 \pi^2 t}{r^2}\right)}{n^2} \quad (12)$$

Onde:  $U_t$  (% b. u.) é a umidade no tempo  $t$  (s);  $U_0$  (% b. u.) é a umidade inicial;  $U_e$  (% b. u.) é a umidade de equilíbrio,  $D_{ef}$  (m<sup>2</sup>/s) é o coeficiente de difusão efetivo,  $r$  (m) é o raio inicial do grão.

#### 2.8.2.2 Modelos de parâmetros concentrados

Nos modelos de parâmetros concentrados as variações espaciais não são consideradas e o sistema é homogêneo em todo seu volume. Desta forma, a umidade do grão seria constante em determinado tempo de hidratação.

COUTINHO *et al.* (2005) desenvolveram e validaram um modelo de parâmetros concentrados na hidratação de grãos de soja nas temperaturas de 10, 15, 20, 30, 42 e 49 °C. O modelo foi obtido a partir de um balanço de massa para a água contida no grão de soja, contemplando a variação do diâmetro dos grãos e

considerando os grãos de soja com formato esférico. A relação da variação do diâmetro ao longo do tempo foi obtida experimentalmente, independente da temperatura de hidratação. Posteriormente, COUTINHO *et al.* (2007) desenvolveram outro modelo de parâmetros concentrados baseado em balanço de massa em regime transiente, onde admitiram que a variação do volume é diretamente proporcional a variação de massa ao longo da hidratação e consideraram que o coeficiente de transferência de massa aparente varia exponencialmente com a concentração de água na soja e com a variação de temperatura. Este modelo possui dois parâmetros que foram estimados através do ajuste do modelo aos experimentais. O modelo proposto também obteve bons ajustes.

OMOTO *et al.* (2009) desenvolveram um modelo para a hidratação de ervilhas, partindo de um balanço de massa em regime transiente no grão, e obtiveram bom ajuste às curvas de hidratação. O modelo de Omoto-Jorge foi obtido a partir do balanço de massa em um sistema transiente de hidratação. A geometria do grão foi considerada como uma esfera, com raio ( $r_0$ ) e volume constante durante o processo, a transferência de massa por convecção sendo a principal causa da migração das moléculas de água para o interior dos grãos. O fluxo de massa convectivo foi definido pela Equação (13).

$$N_A = K_s(\rho_{eq} - \rho_A) \quad (13)$$

O modelo apresenta dois parâmetros: O coeficiente de transferência de massa aparente ( $K_s$ ), ( $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) e a concentração de água nos grãos ao atingir o equilíbrio ( $\rho_{eq}$ ), ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), estimada a partir dos dados experimentais.

O cálculo da concentração de água nos grãos de soja ( $\rho_A$ ), a umidade  $U_{wb}$  e a densidade do grão ( $\rho$ ), foram obtidas através da Equação (14).

$$\rho_A = U_{wb} \cdot (\rho) \quad (14)$$

A variação da massa de água contida no grão de soja ( $\rho_A V$ ) no tempo ( $t$ ) é representada pela Equação (15). Onde  $A$  é a área externa do grão;  $V$  o volume and  $N_A$  o fluxo de massa de água ( $\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ).

$$\frac{d(\rho_A V)}{dt} = N_A A \quad (15)$$

$$\frac{d(\rho_A)}{dt} = \frac{3K_s}{r_0} (\rho_{Aeq} - \rho_A) \quad (16)$$

Os parâmetros são constantes para cada temperatura. Integrando a Equação (17), resulta na forma final da Equação do modelo de Omoto-Jorge, Equação (18).

$$\ln\left(\frac{\rho_{Aeq} - \rho_{A(t)}}{\rho_{Aeq} - \rho_{A0}}\right) = \frac{-3K_s}{r_0} \cdot t \quad (17)$$

$$\rho_{A(t)} = \rho_{eq} - (\rho_{eq} - \rho_{A0}) \cdot e^{\left(\frac{-3K_s}{r_0}\right) \cdot t} \quad (18)$$

O coeficiente de transferência de massa  $K_s$  varia com a temperatura do processo. Então, pode ser representado por uma equação tipo Arrhenius que permite obter a equação generalizada do modelo, Equação (19), capaz de prever a quantidade de água absorvida em qualquer temperatura e tempo do processo.

$$\rho_{A(T,t)} = \rho_{eq} - (\rho_{eq} - \rho_{A0}) \cdot e^{-3\left(\frac{K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right)}{r_0}\right) \cdot t} \quad (19)$$

## 2.9 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO PROCESSO

### 2.9.1 Energia de Ativação

A relação do coeficiente de transferência de massa com a temperatura pode ser representada pela equação de Arrhenius, conforme Equação (20), o que torna possível estimar a energia de ativação do processo de hidratação, conforme estudos realizados por diversos autores na literatura (SOPAIDE *et al.*, 1992; TURHAN *et al.*, 2002; MASKAN, 2002).

$$K_s = K_0 \exp\left(\frac{-E'}{T}\right) \quad (20)$$

Onde:  $K_0$  é uma constante,  $E' = E_a/R$ , sendo  $E_a$  a energia de ativação e  $R$  a constante universal dos gases (8,31 kJ/mol).

A constante  $K_1$  do modelo de Peleg é inversamente proporcional ao aumento da temperatura, então a dependência de  $1/K_1$  com a temperatura pode ser descrita pela equação de Arrhenius, conforme mostra a Equação 21.

$$\frac{1}{K_1} = K_0 \exp(-E'T) \quad (21)$$

JIDEANI *et al.*, (2002) e JIDEANI & MPOTOLWANA (2009) propuseram a obtenção da Entalpia ( $\Delta H$ ), Entropia ( $\Delta S$ ), Energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), através das Equações (22), (23) e (24), respectivamente.

$$\Delta H = -E_a - RT \quad (22)$$

$$\Delta S = R \left( \ln K_0 - \ln \left( \frac{K_b}{h_p} \right) - \ln T \right) \quad (23)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (24)$$

Onde:  $R$  é a constante universal dos gases,  $\ln K_0$  (g/g) é a linha de intersecção ordinária obtida pela regressão linear para o cálculo da  $E_a$ .  $K_b$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K), e  $h_p$  é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  J.s), e  $T$  a temperatura absoluta (K).

Segundo MORAN; SHAPIRO (2009) & OULAHNA *et al.* (2012) as propriedades termodinâmicas são definidas como:

A entalpia ( $\Delta H$ ) de hidratação é o calor liberado pela sorção de água pelo sólido à 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 solvente durante o processo de hidratação.

A entropia ( $\Delta S$ ) define o grau de organização do sistema água-solvente (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 uma medida relativa da desordem do sistema. De acordo com a segunda lei da termodinâmica, os fenômenos são reversíveis se a variação de entropia for igual a zero.

A energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) 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.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido nos laboratórios pertencentes ao PPGEAL- Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos- UFPR (LEPSP - Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados).

#### 3.1 MATÉRIA-PRIMA

Para os experimentos foram utilizados grãos de soja da cultivar BRS 257<sup>®</sup>, fornecidos pela EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, cultivados na região norte do Paraná, Brasil, safra 2013/2014, na região de Mauá da Serra- PR (Latitude 23° 54' 05" S, Longitude 51° 13' 46" W, a 1020 m de altitude, com temperatura média anual de 17,4 °C). As amostras foram armazenadas à temperatura ambiente e acondicionadas em sacos plásticos hermeticamente fechados.

#### 3.2 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DOS GRÃOS DE SOJA

A Tabela 7 apresenta as metodologias realizadas para a determinação da composição centesimal dos grãos de soja.

TABELA 7 - MÉTODOS UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DOS GRÃOS DE SOJA

<b>Análises</b>	<b>Princípio do método</b>	<b>Metodologia</b>
Umidade	Secagem em estufa 105 °C/24 h	ADOLFO LUTZ (1985)
Lipídeos	Extração direta em Soxhlet	AOAC (1995) MÉTODO 920.39,C
Proteínas	Método de Kjeldahl clássico	ADOLFO LUTZ (1985)
Cinzas	Resíduo por incineração em forno mufla a 550°C	AOAC (1996) MÉTODO 900.02
Carboidratos	Obtido por diferença	



### 3.2.1 Determinação de umidade

Material: Estufa, balança analítica, dessecador com sílica gel, capsula de porcelana ou de metal de 8,5 cm de diâmetro, pinça e espátula de metal.

Procedimento – Pesar de 2 a 10 g da amostra em cápsula de porcelana ou de metal, previamente tarada. Aquecer durante 3 horas. Resfriar em dessecador até a temperatura ambiente. Pesar. Repetir a operação de aquecimento e resfriamento até peso constante.

$$\text{Cálculo: } \frac{100 \times N}{P} = \text{Umidade a } 105^{\circ}\text{C por cento (m/m)}$$

$N$  = nº de gramas de umidade (perda de massa em g)

$P$  = nº de gramas da amostra

### 3.2.2 Determinação de lipídeos

Material: Aparelho extrator de Soxhlet, bateria de aquecimento com refrigerador de bolas, balança analítica, estufa, cartucho de Soxhlet ou papel de filtro de 12 cm de diâmetro, balão de fundo chato de 250 a 300 mL com boca esmerilhada, la desengordurada, algodão, espátula e dessecador com sílica gel.

Reagente: Éter etílico

Procedimento – Pesar 2 a 5 g da amostra em cartucho de Soxhlet ou em papel de filtro e amarrar com fio de lã previamente desengordurado. Transferir o cartucho ou o papel de filtro amarrado para o aparelho extrator tipo Soxhlet. Acoplar o extrator ao balão de fundo chato previamente tarado a  $105^{\circ}\text{C}$ . Adicionar éter em quantidade suficiente para um Soxhlet e meio. Adaptar a um refrigerador de bolas. Manter sob aquecimento em chapa elétrica, a extração continua por 8 (quatro a cinco gotas por segundo) ou 16 horas (duas a três gotas por segundo). Retirar o cartucho ou o papel de filtro amarrado, destilar o éter e transferir o balão com o resíduo extraído para uma estufa a  $105^{\circ}\text{C}$ , mantendo por cerca de uma hora. Resfriar em dessecador até a temperatura ambiente. Pesar e repetir as operações

de aquecimento por 30 minutos na estufa e resfriamento até peso constante (no máximo 2 h).

$$\text{Cálculo: } \frac{100 \times N}{P} = \text{Lipídeos ou extrato etéreo por cento m/m}$$

$N$  = n° de gramas de lipídeos

$P$  = n° de gramas da amostra

### 3.2.3 Determinação de proteínas

Material: Balança analítica, frascos de Kjeldahl de 500 a 800 mL, chapa elétrica ou manta aquecedora, balão de destilação, frasco Erlenmeyer de 500 mL, bureta de 25 mL, espátula, papel de seda, dedal e pipeta graduada de 25 mL ou pipetador automático.

Reagentes: Ácido sulfúrico, Ácido sulfúrico 0,05 M, Sulfato de cobre, Sulfato de potássio, Dióxido de titânio, Solução fenolftaleína, Vermelho de metila a 1% m/v, Zinco em pó, Hidróxido de sódio a 30% m/v, Hidróxido de sódio 0,1 M, Mistura catalítica – Dióxido de titânio anidro, sulfato de cobre anidro e sulfato de potássio anidro, na proporção 0,3:0,3:6.

Procedimento – Pesar 1 g da amostra em papel de seda. Transferir para o balão de Kjeldahl (papel+amostra). Adicionar 25 mL de ácido sulfúrico e cerca de 6 g da mistura catalítica. Levar ao aquecimento em chapa elétrica, na capela, até a solução se tornar azul-esverdeada e livre de material não digerido (pontos pretos). Aquecer por mais uma hora. Deixar esfriar. Caso o laboratório não disponha de sistema automático de destilação, transferir quantitativamente o material do balão para o frasco de destilação. Adicionar 10 gotas do indicador fenolftaleína e 1 g de zinco em pó (para ajudar a clivagem das moléculas grandes de proteínas). Ligar imediatamente o balão ao conjunto de destilação. Mergulhar a extremidade afilada do refrigerante em 25 mL de ácido sulfúrico 0,05 M, contido em frasco Erlenmeyer de 500 mL com 3 gotas do indicador vermelho de metila. Adicionar ao frasco que contém a amostra digerida, por meio de um funil com torneira, solução de hidróxido

de sódio a 30% até garantir um ligeiro excesso de base. Aquecer a ebulição e destilar até obter cerca de (250-300) mL do destilado. Titular o excesso de ácido sulfúrico 0,05 M com solução de hidróxido de sódio 0,1 M, usando vermelho de metila.

$$\text{Cálculo: } \frac{V \times 0,14 \times f}{P} = \text{Protídeos por cento m/m}$$

$V$  = diferença entre o n° de mL de ácido sulfúrico 0,05 M e o n° de mL de hidróxido de sódio 0,1 M gastos na titulação

$P$  = n° de g da amostra

$f$  = fator de conversão (6,25 para soja)

### 3.2.4 Determinação de cinzas - Resíduo por incineração

Material: Cápsula de porcelana ou platina de 50 mL, mufla, banho-maria, dessecador com cloreto de cálcio anidro ou sílica gel, chapa elétrica, balança analítica, espátula e pinça de metal.

Procedimento – Pesar 5 a 10 g da amostra em uma cápsula, previamente aquecida em mufla a 550°C, resfriada em dessecador até a temperatura ambiente e pesada. As cinzas devem ficar brancas ou ligeiramente acinzentadas. Em caso contrário, esfriar, adicionar 0,5 mL de água, secar e incinerar novamente. Resfriar em dessecador até a temperatura ambiente e pesar. Repetir as operações de aquecimento e resfriamento até peso constante.

$$\text{Cálculo: } \frac{100 \times N}{P} = \text{cinzas por cento m/m}$$

$N$  = n° de g de cinzas

$P$  = n° de g da amostra

### 3.3 HIDRATAÇÃO DOS GRÃOS DE SOJA

Nos ensaios de hidratação foram utilizados 01 banho termostático, (Solab, Modelo SL155/22); 01 estufa de secagem (Quimis, Modelo 17.B242) e 01 balança analítica (TDS Instrumental, Modelo FA 2104N).

As temperaturas pré-estabelecidas para cada ensaio foram de 30, 40, 50 e  $60 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . Em cada ensaio de hidratação foram submersas 300 gramas de grãos de soja em forma de alumínio contendo 1 litro de água destilada com solução de benzoato de sódio 0,1%. Amostras de 20 g foram retiradas nos tempos de hidratação equivalentes a 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420 e 510 minutos. As porções amostradas foram drenadas e secas superficialmente com uso de papel toalha. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

### 3.4 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E VOLUME DO GRÃO

$$\text{Cálculo: } \frac{M_{b.u.}}{V} = \rho_{soja}$$

$\rho_{soja}$  = densidade da soja

$M_{b.u.}$  = peso úmido de 20 grãos

$V$  = volume deslocado

O volume foi estimado a partir do deslocamento de 20 grãos de soja em proveta contendo 15 mL de água destilada. Após a introdução da amostra mediou-se o deslocamento do volume obtido em (mL) e foi possível determinar a concentração da massa de água no grão de soja.

$$\rho_A = M_{b.u.} \cdot \rho_{soja}$$

$\rho_A$  = concentração de massa de água

### 3.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA DO GRÃO

A análise morfológica foi realizada mediante aquisição de imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram obtidas de acordo com o método descrito por Dedavid *et al.* (2007).

#### 3.5.1 Desidratação alcoólica e secagem ao ponto crítico

Procedimento - Hidratar os grãos de soja durante 2 e 6 horas nas temperaturas de 30 e 60°C e cortar ao meio com o auxílio de uma lâmina de aço inox. Submergir as amostras de grãos de soja em solução de água:etanol, nas concentrações 50%, 70%, 80%, 90% e 100% durante 10 minutos. Transferir as amostras para a câmara do equipamento de secagem ao ponto crítico do CO<sub>2</sub> (CPD - critical point drying). Com a câmara isolada, em um volume de etanol absoluto, injetar o CO<sub>2</sub> líquido e efetuar várias substituições até remoção total do etanol, esta troca ocorre entre 0 e 5°C. A amostra deve permanecer sempre imersa na fase líquida. Elevar a temperatura dentro da câmara entre 40 e 45°C, reduzindo a densidade da fase líquida. Controlar o aumento da pressão para aproximadamente 73 atm. Quando se aproximar a temperatura crítica significa que as densidades da fase gasosa e líquida estão próximas. Logo, quando o ponto crítico é excedido, a fase gasosa e líquida apresentam a mesma densidade, garantindo que a temperatura está em torno de um valor crítico onde não há limites entre as fases, ou seja, o menisco de transição de fases desaparece. Nesta situação, a tensão superficial é igual a zero e todo o líquido se converteu em gás, assim se evita o efeito da tensão superficial sobre a amostra. Despressurizar a câmara até pressão atmosférica, e remover a amostra.

#### 3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Procedimento - Metalizar as amostras previamente desidratadas sobre um suporte metálico (stub) tornando-as condutoras de modo a gerar imagens com boa resolução na microscopia eletrônica de varredura. (GOLDSTEIN *et al.*, 1992). Utilizar Íons metálicos de ouro (Au) para o recobrimento. Colocar as amostras em uma

câmara com pressão em torno de 0,1 a 0,05 mbar e o alvo metálico é bombardeado com átomos de gás inerte argônio. Os cortes foram fixados com fita dupla face em base de cobre, sendo assim metalizados em ouro, para melhorar a condutividade térmica e elétrica.

Equipamento - Microscópio eletrônico de varredura - TESCAN Modelo Vega 3 (CME - Centro de microscopia eletrônica - UFPR).

Parâmetros da microscopia: Tensão aceleradora de 15 KV, distância de trabalho 10-15 milímetros e aumento de 1 Kx (1000x).

### 3.6 EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ISOFLAVONAS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTO DESEMPENHO – UPLC

Amostras: A extração e quantificação de isoflavonas foi realizada nos grãos in natura e nos grãos hidratados durante 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360 e 420 minutos, nas temperaturas de 50 e 60°C, de acordo com metodologia revisada pela Embrapa em setembro, 2016.

Material: Tubos tipo Falcon de 15mL com tampa rosqueável; Micropipetas 1mL e mL; Microtubo tipo *vial* 1,5mL com septa; Agitador de tubos tipo Vórtex; Balança analítica; Espátula em aço; Cromatógrafo Líquido com detector PDA e coluna C18; Microcentrífuga refrigerada; Dispersor ultrassônico; Tubos tipo Eppendorf; Seringa de vidro para filtração; Membrana de filtração 0,45 µm; Sistema de filtração à vácuo; Provetas de vidro para 500 mL; Papel filtro quantitativo FAIXA PRETA.

Reagentes: Hexano grau HPLC/UV; Ácido Acético Glacial; Ácido Trifluoroacético TFA); Metanol grau HPLC; Água Ultrapura; Etanol grau HPLC/UV.

Preparo da solução extratora – Etanol 70% com 0,1% de ácido acético glacial : Com auxílio de uma proveta pré-lavada com água deionizada, transferir 700 mL de Etanol grau HPLC para um balão de volumétrico de 1000 mL. Em seguida, com a mesma proveta, adicionar ao etanol um volume de 300 mL de água ultrapura.

Com uma micropipeta, adicionar 1 mL de Ácido Acético Glacial HPLC. Homogeneizar. Estocar em frasco âmbar etiquetado previamente, em temperatura ambiente por até 6 meses.

Preparo da Fase móvel A - Metanol HPLC com 0,025% TFA: Em um balão volumétrico de 1000 mL, adicionar o metanol até aproximadamente a metade do volume. Adicionar com pipeta volumétrica, lentamente, 0,250 mL de ácido trifluoroacético. Completar o volume com o metanol até o menisco. Tampar e homogeneizar. Em seguida, filtrar a solução sob vácuo, através de membrana com porosidade 0,22 µm, coletando o filtrado em frasco âmbar previamente higienizado e seco. Antes de utilizar a solução no HPLC, ultrassonificar sob vácuo durante 40 minutos para eliminar moléculas gasosas.

Preparo da Fase móvel B – Água Ultrapura com 0,025% TFA : Em um balão volumétrico de 1000mL, adicionar a água ultrapura até aproximadamente a metade do volume. Adicionar com pipeta volumétrica, lentamente, 0,250 mL de ácido trifluoroacético. Completar o volume com a água ultrapura até o menisco. Tampar e homogeneizar. Em seguida, filtrar a solução sob vácuo, através de membrana com porosidade 0,22 µm, coletando o filtrado em frasco âmbar previamente higienizado e seco. Antes de utilizar a solução no HPLC, ultrassonificar sob vácuo durante 40 minutos para eliminar moléculas gasosas.

Preparo da amostra para a extração: Redução do teor de lipídios: a) Moer as amostras ,quando necessário, em micro moinho refrigerado. Tamisar o farelo obtido, passando-o através de uma malha 40 mesh (abertura 0,42mm). Acondicionar o material tamisado em frasco com tampa. Pesar aproximadamente 5 gramas da amostra tamisada, e transferir para erlenmeyer de 125 mL. Adicionar 75 mL de hexano grau HPLC. Deixar as amostras sob agitação constante por 16 horas (overnight), para extração da fase etérea. Em seguida, filtrar sob vácuo, com papel filtro faixa preta. Secar o material retido no papel em temperatura ambiente por 4 horas, para evaporação do hexano residual. Raspar o material do papel filtro, transferindo para frasco com tampa.

Extração e quantificação das isoflavonas: Pesar cuidadosamente 100 mg da amostra desengordurada previamente, transferindo para tubo tipo Falcon de 10 mL e tampando em seguida. Adicionar com micropipeta 4 mL da solução extratora, tampar e proceder a extração, agitando os tubos (5 segundos) a cada 15 minutos durante 1 hora, em agitador vórtex. Transferir a estante com os tubos para o banho ultrassônico, afim de reduzir bolhas e auxiliar na extração. Proceder agitação durante 30 minutos ininterruptos. Transferir cuidadosamente parte do sobrenadante para microtubos tipo Eppendorf, previamente identificado. Centrifugar a 14.000 rpm (aproximadamente 21.000 G), sob refrigeração a 4°C, durante 15 minutos. Filtrar o sobrenadante com seringa de vidro, acoplada a membrana filtrante 0,45 µm, coletando o filtrado em microtubos tipo “vial”. Tampar com septa e organizar os vials no carrossel para injeção.

Análise cromatográfica: Analisar as amostras em cromatógrafo líquido UPLC Waters - Modelo Acquity, equipado com coluna de fase reversa YMC-Pack ODS-AM (C-18) S-5 µm, diâmetro 250 x 4,6 mm, auto-injetor de amostras, bomba binária e detector de arranjo de fotodiodos (PDA).

Programar a corrida por gradiente de eluição:

TEMPO (minutos)	FASE A - METANOL (%)	FASE B – ÁGUA (%)
0	20	80
35	90	10
35,01	100	0
40	100	0
40,01	100	0
60	20	80

Quantificação das isoflavonas: Realizada por padronização externa obtendo-se o cromatograma e o espectro de absorvância correspondente a cada amostra. A calibração foi efetuada externamente com padrões individuais para cada um dos isômeros avaliados. De posse dos espectros-padrão das isoflavonas, obtidos previamente durante a calibração, foram comparados os tempos de retenção e as faixas de absorvância para identificação dos picos de interesse. Procedeu-se a integração manual dos picos identificados nas amostras. Com os valores das áreas



integradas de cada pico, massas iniciais, volume de extração e de injeção, e utilizando os fatores de calibração gerados na calibração, foram convertidas as áreas obtidas em teores das respectivas isoflavonas.

Resultados: Foram expressos em  $\text{mg.100g}^{-1}$  de amostra seca e desengordurada.

### 3.7 AVALIAÇÃO DO REGIME DE TRANSPORTE DE ÁGUA DURANTE A HIDRATAÇÃO

O mecanismo de transporte durante o processo de hidratação foi investigado mediante a utilização de um corante como traçador da molécula de água durante a hidratação. Procedimento análogo foi descrito por MIANO *et al.* (2015).

Procedimento - Os grãos de soja foram hidratados em solução de corante Azul de Metileno P.A. (Alphatec) na concentração de  $0,0015 \text{ g.mL}^{-1}$  de água destilada em banho termostático (SOLAB/SL-155/22/Brazil) na temperatura de  $50 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . As amostras foram retiradas a cada 10 minutos nos primeiros 240 minutos de hidratação e a cada 30 minutos até completar os 510 minutos de hidratação. O excesso da solução de corante foi removido com papel toalha para posterior captura das imagens em câmara fotográfica CANON (modelo EOS Rebel T5i 18 MP).

### 3.8 MODELAGEM MATEMÁTICA

Os Modelos de Peleg, Peleg Generalizado, Modelo de Omoto-Jorge, Omoto-Jorge Generalizado e o Modelo de Difusão foram ajustados aos dados experimentais da umidade analisada durante a hidratação da cultivar de soja BRS257<sup>®</sup> nas temperaturas de 30, 40, 50 e  $60^\circ\text{C}$  durante 480 minutos:

E os modelos cinéticos de 1<sup>o</sup> ordem e de ordem zero foram ajustados aos dados experimentais do teor das isoflavonas  $\beta$ -glicosídicas, malonil-glicosídicas, acetil-glicosídicas e agliconas analisadas durante a hidratação da soja nas temperaturas de 40 e  $50^\circ\text{C}$  durante 420 minutos.

Todas as equações foram descritas no item 2.8 Modelagem Matemática e o ajuste foi realizado pelo programa Origin Pro versão 8.6.

### 3.9 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Os valores da energia de ativação ( $E_a$ ) permitem a determinação dos diferentes parâmetros termodinâmicos tais como, entalpia ( $\Delta H$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ). A relação do coeficiente de transferência de massa com a temperatura foi representada pela equação de Arrhenius, sendo possível estimar a energia de ativação do processo de hidratação. As equações utilizadas na determinação das propriedades termodinâmicas foram descritas no item 2.9.

### 3.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados experimentais, tais como umidade, volume, densidade, foram avaliados estatisticamente ao nível de 95% de confiança pelo Teste de Análise de Variância (ANOVA), fator único e Teste de Tukey com nível de 5% de significância. A qualidade do ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais foi averiguada segundo magnitude do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), a raiz quadrada média do erro (RMSE), a estimativa do desvio padrão (SE) e o valor do erro médio relativo (P), pelo método de mínimos quadrados.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum(E - \hat{E})^2}{n}} \quad (27)$$

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|E - \hat{E}|}{E} \quad (28)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum(E - \hat{E})^2}{GLR}} \quad (29)$$

Onde:  $E$  o valor observado experimentalmente.  $\hat{E}$  o valor predito pelo modelo,  $n$ , o número de dados observados e  $GLR$  o grau de liberdade do modelo, estimado pela diferença entre a quantidade de dados observados e o número de parâmetros do modelo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA BRS 257<sup>®</sup>

A Tabela 8 apresenta a composição centesimal da cultivar BRS 257<sup>®</sup>. Em estudo anterior, ALVES *et al.* (2012) obiveram 41,66% de proteína, 30,58% de carboidratos; 21,17% de lipídeos; 6,60% de cinzas e 5,67% de umidade, para a mesma cultivar. As variações observadas podem ser atribuídas com a época da sementeira e com a localização geográfica de plantio (KUDOU *et al.*, 1991; EMBRAPA,2017).

Tabela 8 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA CULTIVAR BRS257<sup>®</sup>

	Teores médios (%)
Umidade	12,79 (b.u.)
Lipídeos	19,30 ± 0,86 (b.s.)
Proteínas	41,33 ± 2,52 (b.s.)
Carboidratos	34,86 ± 2,75 (b.s.)
Cinzas	4,50 (b.s.)

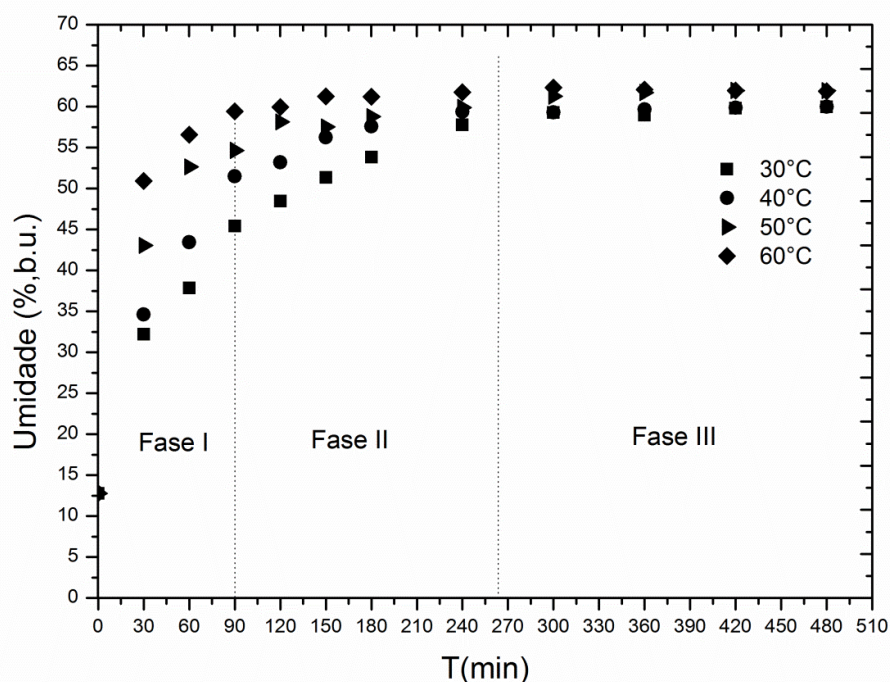
### 4.2 CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO

A Tabela 9 e a Figura 6 apresentam os dados da cinética de hidratação da cultivar BRS257<sup>®</sup>, realizada nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C durante 480 minutos de hidratação. Verificou-se três fases distintas de absorção de umidade.

Tabela 9 - ABSORÇÃO DE ÁGUA NA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR DE BRS257<sup>®</sup>

Fases	Intervalo de tempo (min)	Absorção média (30- 60°C)	Comportamento
I	0 - 90	255,20 – 364,43%	Fluxo transiente
II	120 - 240	3,03 – 19,23%	Fase de transição
III	300 - 480	1,16 – 2,23%	Fase de estabilização

Figura 6 - CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DA SOJA BRS257®



O teor de umidade inicial obtido para esta cultivar foi de 12,79% (b.u.) foram selecionados os dados obtidos nas temperaturas de 30 e 60°C, para a discussão dos percentuais de absorção de umidade obtidos em cada fase da cinética de hidratação, uma vez que não houve diferença significativa na umidade de equilíbrio, quando comparadas com as temperaturas de 40 e 50°C, respectivamente.

A Fase (I) compreendida no intervalo entre 0 e 90 minutos, indicou um período de fluxo transiente com alta absorção de umidade, tabela 9. Nesta fase, o ganho de umidade foi rapidamente atingido nas primeiras horas, devido ao alto gradiente de umidade entre o grão e o meio externo de hidratação. Durante esta fase os percentuais de absorção de umidade variaram entre 255,20% a 364,43%, respectivamente. O valor médio obtido foi de 312,37%, que representou 96,79% da quantidade total de água absorvida durante todo o experimento. Esta tendência de comportamento foi atribuída à crescente vibração das moléculas de água causadas pelo aumento da temperatura.

Na Fase (II) compreendida no intervalo entre 120 e 240 minutos, denominada de fase de transição, foi possível observar que a velocidade de absorção de água foi menor que na fase anterior. Os percentuais de absorção de umidade variaram entre 3,03% a 19,23%. O valor médio obtido foi de 9,24%, que

representou 2,86% da quantidade total de água absorvida durante o experimento e caracterizou um fluxo de absorção de menor intensidade. Este mesmo comportamento foi verificado por FRACASSO *et al.* (2014) em estudo da cinética de hidratação de 2 cultivares de soja transgênicas (A7321 e CD231) e 2 cultivares de soja convencional, CD206 e BRS232.

E a Fase (III) compreendida no intervalo entre 300 e 480 minutos, demonstrou a estabilização de absorção de umidade e o alcance da condição de equilíbrio em todas as temperaturas. Nesta fase os percentuais de absorção de umidade variaram entre 1,16% a 2,23%. O valor médio obtido foi de 1,10%, que representou 0,34% da quantidade total de água absorvida durante o experimento, com a menor taxa de absorção de umidade de toda a cinética de hidratação, conforme verificado por BOTELHO *et al.* (2013) em estudo do processo de absorção de água em sementes de milho da variedade AG 1510.

Com relação a influência da temperatura sobre a umidade de equilíbrio ( $U_e$ ), observou-se que não houve diferença significativa entre as umidades de equilíbrio obtidas nas temperaturas de 30 e 40°C, assim como também não houve diferença entre 50°C e 60°C, conforme demonstrado na Tabela 10. Porém, o teor de umidade de equilíbrio foi maior nas temperaturas mais altas (50 e 60°C), confirmando a influência da temperatura sobre o teor de umidade absorvida.

E também foi possível observar a influência da temperatura sobre o tempo de hidratação. A Tabela 11 apresenta os teores de umidade obtidos ao longo da cinética para cada temperatura estudada. Não foi observado diferença significativa a partir de 240 minutos de hidratação para 30 e 40°C, assim como a partir de 300 minutos para 50°C e a partir de 150 minutos para 60°C, confirmando a influência da temperatura sobre o tempo de hidratação.

Tabela 10 - TEORES DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO ( $U_e$ ) OBTIDOS DURANTE A HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS257<sup>®</sup> NAS TEMPERATURAS DE 30°C, 40°C, 50°C E 60°C.

Temperatura (°C)	Teores de ( $U_e$ ) (g.100 g <sup>-1</sup> )
30	59,96 b
40	60,00 b
50	62,63 a
60	61,88 a

Tabela 11 - TEORES DE UMIDADE OBTIDOS DURANTE A HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS257<sup>®</sup> NAS TEMPERATURAS DE 30°C, 40°C, 50°C E 60°C.

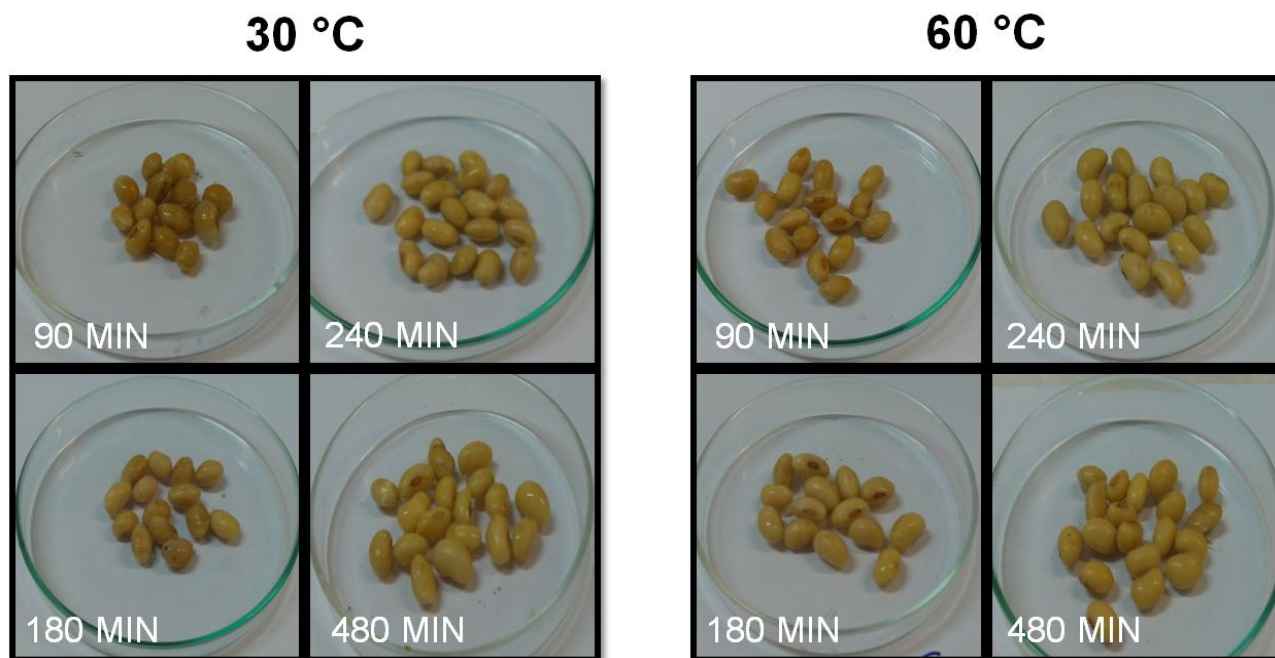
Tempo (min)	Teores de umidade (g.100g <sup>-1</sup> ,b.u)			
	30°C	40°C	50°C	60°C
0	12,79 aI	12,79 aG	12,79 aG	12,79 aF
30	32,18 dH	34,62 cF	43,05 bF	50,91 aE
60	37,84 dG	43,44 cE	52,65 bE	56,57 aD
90	45,43 dF	51,47 cD	54,66 bE	59,40 aC
120	48,46 dE	53,20 cD	58,13 bCD	59,93 aBC
150	51,36 cD	56,24 bC	57,53 bD	61,26 aABC
180	53,83 cC	57,59 bBC	58,78 bCD	61,22 aABC
240	57,79 cB	59,39 bcAB	59,89 bBC	61,77 aAB
300	59,27 bAB	58,98 bAB	61,27 aAB	62,32 aA
360	58,97 bAB	59,65 bAB	61,73 aAB	62,06 aA
420	59,82 bAB	59,86 bA	61,96 aAB	61,96 aAB
480	59,96 bA	60,00 bA	62,63 aA	61,88 aAB

\* As médias seguidas pela mesma letra não diferiram estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. As letras maiúsculas comparam entre as linhas e as letras minúsculas comparam entre colunas.

A Figura 7 apresenta as imagens dos grãos da cultivar BRS257<sup>®</sup> obtidas durante a cinética de hidratação nas temperaturas de 30 e 60°C. Não foi possível observar variação significativa no volume dos grãos nas duas temperaturas de hidratação estudadas.

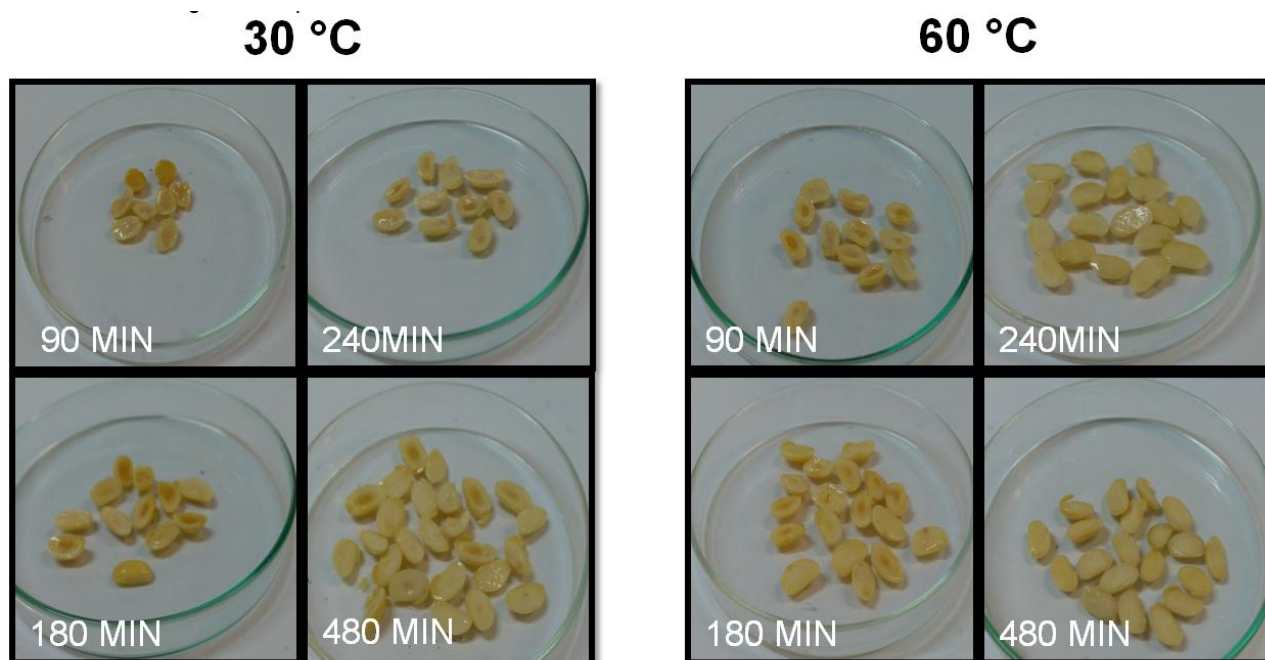
A Figura 8 apresenta as imagens dos cotilédones de soja da cultivar BRS257<sup>®</sup> obtidas durante a cinética de hidratação nas temperaturas de 30 e 60°C. Observou-se que ao final da cinética de hidratação os cotilédones hidratados a 30°C apresentaram coloração bege escuro na região central, indicando um teor de umidade não homogêneo e que os grãos não atingiram o equilíbrio de umidade. E na temperatura de 60°C os cotilédones apresentaram uma coloração amarela leve e homogênea, o que sugeriu um teor homogêneo de umidade ao final da hidratação. Portanto, houve maior homogeneidade da distribuição de umidade no interior dos grãos na temperatura de 60°C, porém a concentração de umidade não foi homogênea em todo o volume do grão.

Figura 7 - IMAGENS DOS GRÃOS DA CULTIVAR DE SOJA BRS257<sup>®</sup> OBTIDAS DURANTE A HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 30 E 60°C



Fonte:O Autor (2017)

Figura 8 - IMAGENS DOS COTILÉDONES DA CULTIVAR DE SOJA BRS257<sup>®</sup> OBTIDAS DURANTE A HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 30 E 60°C



Fonte:O Autor (2017)

### 4.3 AVALIAÇÃO DA DENSIDADE E VOLUME

O volume dos grãos da cultivar BRS257<sup>®</sup> variou entre 0,91667 - 1,1020 g.cm<sup>-3</sup>, representados pela Figura 9. Foi possível observar que as variações ocorridas entre as temperaturas de hidratação, não foram significativas, de acordo com a aplicação do teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. E a densidade dos grãos da cultivar variou entre 0,2293 - 0,3173 g.cm<sup>-3</sup>, representados pela Figura 10. As variações ocorridas somente foram significativas a partir dos 180 minutos (3 h) de hidratação para todas as temperaturas, de acordo com a aplicação do teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Figura 9 - VOLUME DOS GRÃOS DE SOJA DA CULTIVAR BRS257<sup>®</sup> OBTIDOS DURANTE A HIDRATAÇÃO

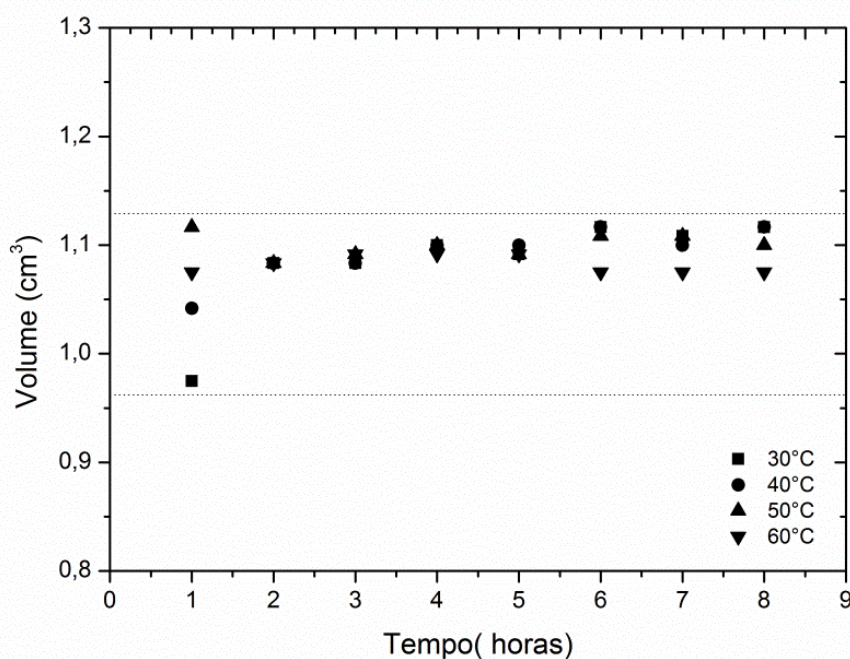
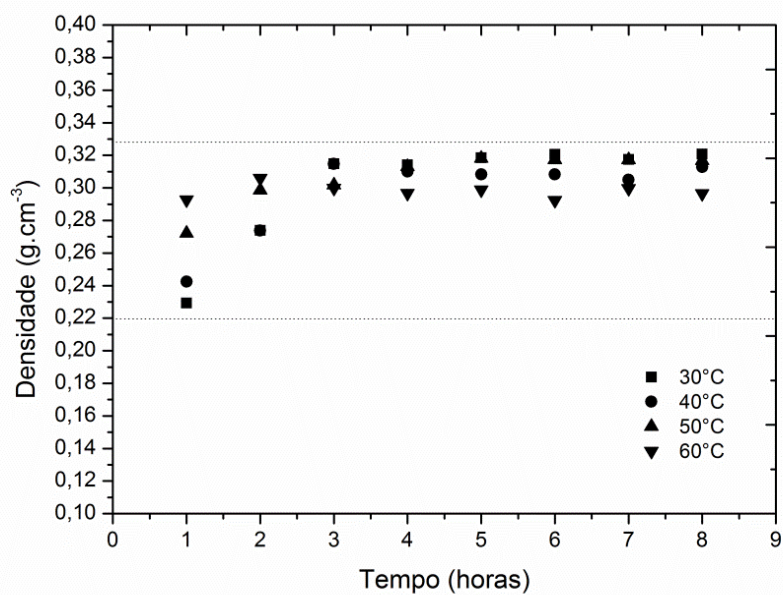




Figura 10 - DENSIDADE DOS GRÃOS DE SOJA DA CULTIVAR BRS257<sup>®</sup> OBTIDOS DURANTE A HIDRATAÇÃO

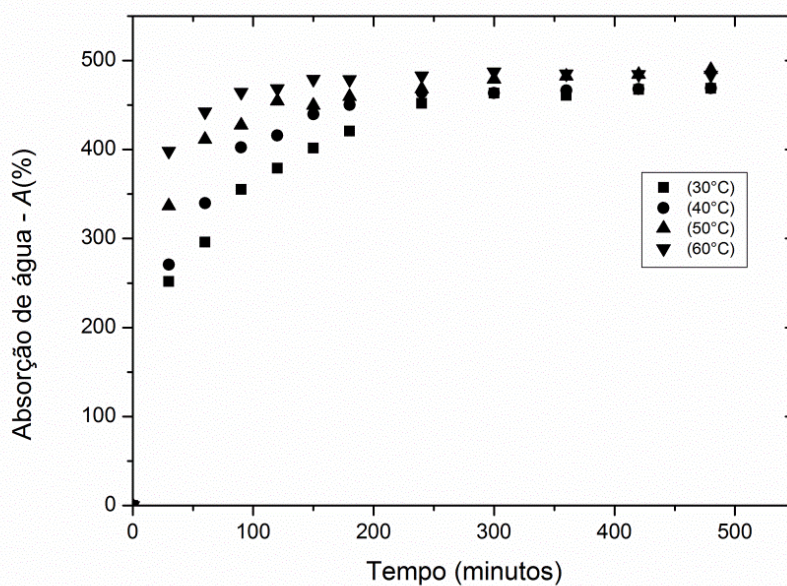


#### 4.4 REGIME DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

##### 4.4.1 Absorção de água

A absorção de água ( $A$ , %) foi representada pela Figura 11 para todas as condições experimentais realizadas.

Figura 11 - ABSORÇÃO DE ÁGUA DURANTE A HIDRATAÇÃO



PAN & TANGRATANAVALLE (2003) obtiveram em estudo de hidratação de grãos de soja, comportamento similar, porém em temperaturas menores que as aplicadas neste estudo. Os autores relataram o atingimento de 120% de absorção de água em 60 minutos (1 h) de hidratação na temperatura de 40°C.

O presente estudo apresentou uma variação de absorção de água ( $A$ ) entre 401,57% - 468,63% na faixa de temperatura explorada, durante os 180 minutos (3 h) de hidratação, conforme mostrado na Figura 11. Essa tendência de comportamento pode ser atribuída à crescente vibração das moléculas de água, causada pelo aumento da temperatura, conforme relatado por OLIVEIRA *et al.*, (2013) e MONTANUCI *et al.*, (2013). O processo de absorção de água foi rápido nas primeiras horas, devido ao alto gradiente de umidade entre o alimento e o meio de hidratação. À medida que o processo de hidratação ocorreu e a umidade se aproximou de sua condição de equilíbrio, o gradiente de umidade entre a superfície e o centro do grão diminuiu (KASHIRI *et al.*, 2010; PRASAD *et al.*, 2010; OLI *et al.*, 2014). Assim, os testes estabelecidos neste estudo indicaram que a absorção de água foi maior e mais rápida nas temperaturas de 50 e 60°C, atingindo um valor médio de umidade de equilíbrio de 62,26% após 180 minutos (3 h) de hidratação.

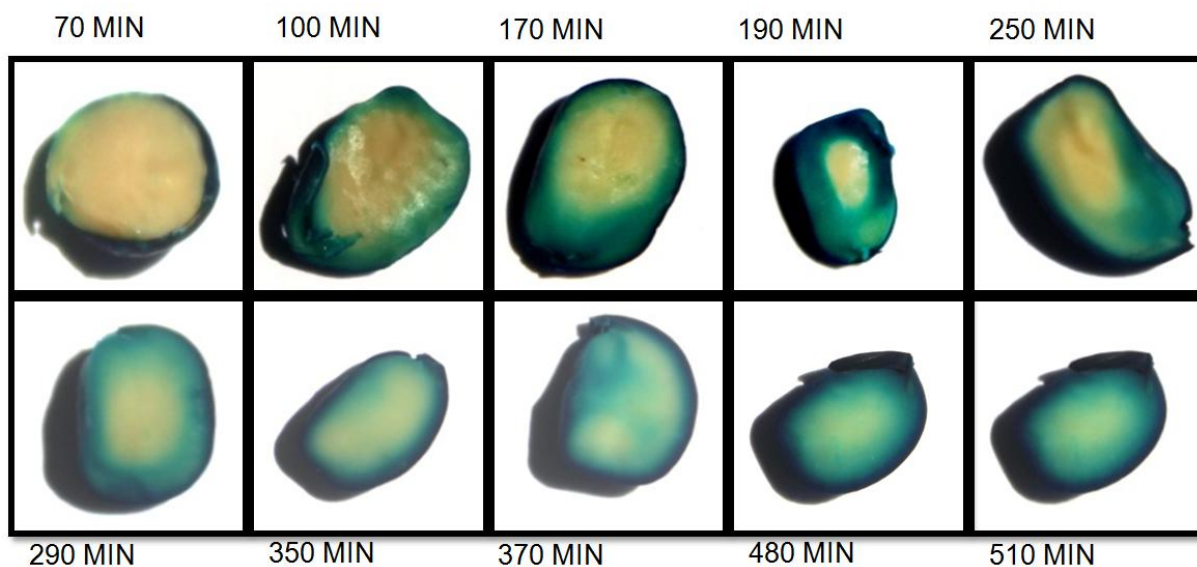
#### 4.4.2 Experimento de hidratação com solução corante

A Figura 12, apresenta as imagens obtidas durante os experimentos de hidratação com solução de corante Azul de Metileno ( $0,0015 \text{ g.mL}^{-1}$ ). Foi possível observar que nos primeiros instantes de hidratação o grão apresentou uma alta taxa de absorção da solução de corante, na direção radial a partir das paredes celulares periféricas para o interior dos cotilédones. Quanto maior o tempo de hidratação, maior quantidade de água penetrou para o interior das células. Este comportamento pode ser atribuído aos processos de difusão e capilaridade, conforme observado nos seguintes estudos: MIANO *et al.* (2015), observaram que a solução de corante entrou pela fissura do hilo dos grãos de Lupin Andino com maior velocidade do que a entrada de água por difusão. SMITH & NASH (1961) observaram que a entrada de água ocorreu a partir da superfície da soja, que por sua vez, também atuou como barreira. ARECHAVA LETA & SNYDER (1981) observaram que inicialmente a água entrou no grão de soja pela superfície oposta ao hilo e que a camada de cutícula

cerosa presente no grão causou impermeabilidade ao grão. JACKSON & VARRIANO (1981) em estudo de hidratação de feijão preto, os autores verificaram que a penetração de água ocorreu a partir do hilo para a periferia do cotilédone através da absorção pelas células do parênquima.

No presente estudo verificou-se que a partir de 170 minutos (2,8 h) de hidratação, a taxa de absorção de água apresentou uma redução, que pode ser atribuída a redução do efeito de absorção de água por capilaridade, permanecendo o transporte por difusão. Porém ao final de 510 minutos (8,5 h) de experimento o centro do grão não apresentou total penetração da solução de corante.

Figura 12 - IMAGENS OBTIDAS NOS EXPERIMENTOS COM SOLUÇÃO CORANTE



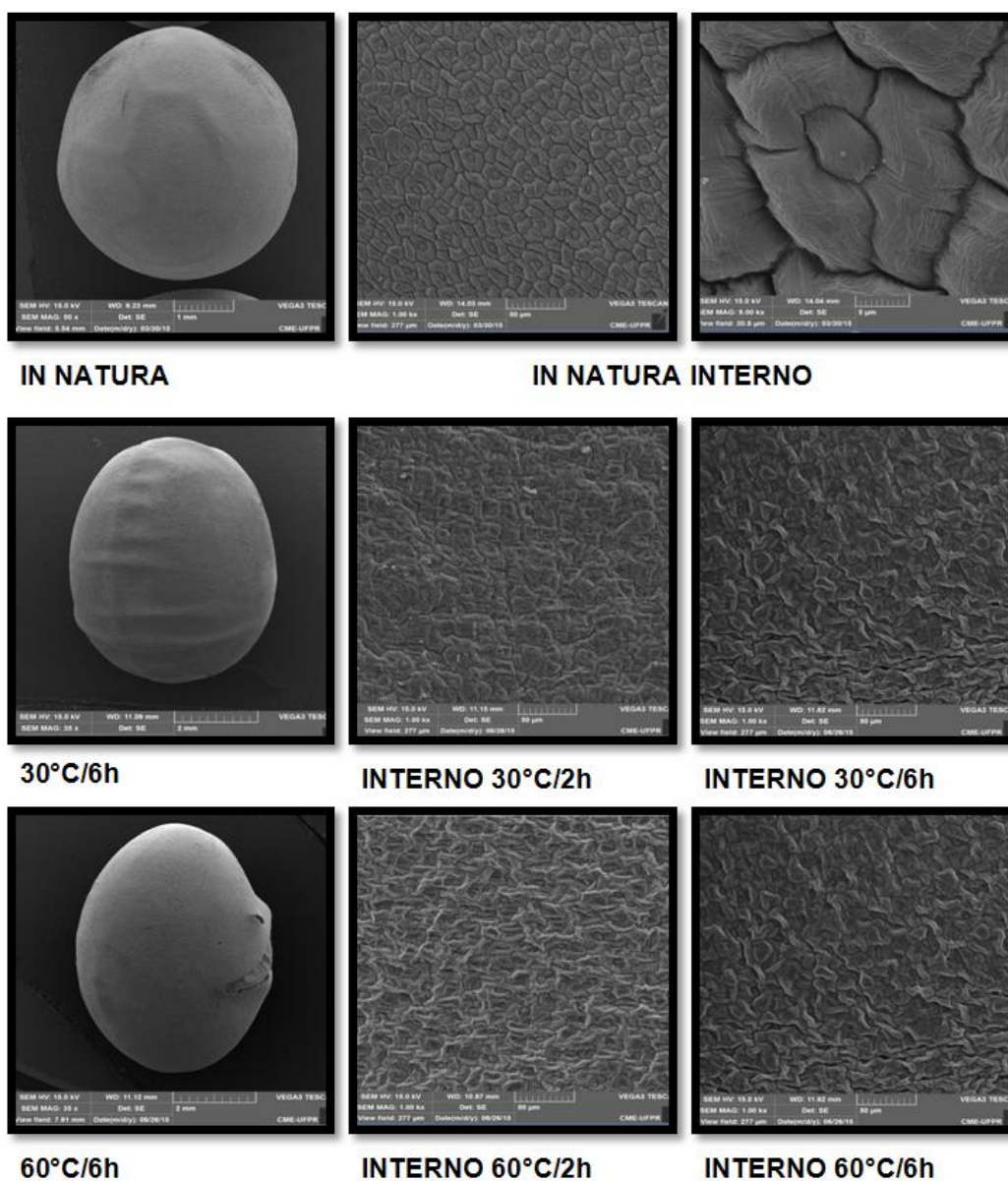
Fonte: O Autor (2017)

#### 4.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA DO GRÃO

A análise morfológica foi realizada mediante aquisição de imagens em Microscópio Eletrônico de Varredura (CME, UFPR).

A Figura 13 apresenta as micrografias obtidas dos grãos e dos cotilédones in natura e hidratados nas temperaturas de 30 e 60°C durante 2 e 6 horas.

Figura 13 - MICROGRAFIAS DOS GRÃOS DE SOJA E COTILÉDONES DA CULTIVAR BRS 257<sup>®</sup> (AUMENTO MÉDIO 1000X)



Fonte:O Autor (2017)

A partir das imagens dos grãos de soja in natura, foi possível observar uma estrutura composta por células intactas de formato oval, com semelhança entre as imagens obtidas durante os dois experimentos.

Já nas imagens obtidas a partir das amostras hidratadas verificou-se que as células arredondadas tornaram-se lineares com o tempo e temperatura aplicadas. Este resultado confirma o relatado por ARECHAVA LETA & SNYDER (1981), onde os autores demonstraram que a estrutura do cotilédone sofreu alteração da estrutura granular para homogênea após 1 hora de hidratação com variação na superfície das sementes de soja, indicadas por formatos como poços com fissuras na superfície dos grãos.

Os autores SILVA *et al.*, 2007 avaliaram os danos causados pela secagem de sementes de soja com diferentes teores de umidade e concluíram que além dos processos de secagem, o teor de umidade altera a estrutura da membrana celular. As imagens obtidas pelos autores apresentaram semelhança com a estrutura celular apresentada no presente estudo.

#### 4.6 EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS ISOFLAVONAS

A influência da temperatura de hidratação sobre o perfil das isoflavonas  $\beta$ -glicosídicas, Malonyl-glicosídicas, Acetil-glicosídicas e Agliconas foram analisadas nas amostras da cultivar BRS257<sup>®</sup> in natura e hidratadas nas temperaturas de 40 e 50°C durante 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360 e 420 minutos. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12 - TEORES DE ISOFLAVONAS NOS GRÃOS DE SOJA HIDRATADOS A 40°C EM FUNÇÃO DO TEMPO

Tempo (min)	0	30	60	90	120	150	180	240	300	360	420
Isoflavonas: (mg.100g <sup>-1</sup> )											
Total β-glicosídicas	161,28	133,13	95,19	89,37	59,23	55,41	51,69	34,20	13,11	17,07	14,53
Total Malonyl-glicosídicas	80,07	92,62	82,16	87,27	73,56	76,93	79,91	71,87	72,69	60,43	62,35
Total Acetil-glicosídicas	2,39	6,04	6,58	8,08	8,81	7,9	8,88	8,91	11,27	9,57	11,87
Total Agliconas	45,35	96,73	109,07	127,81	133,52	146,51	165,55	170,5	209,55	197,15	212,91
Daidzeína	20,22	38,20	41,63	48,33eB	48,02eB	54,23	60,41cB	60,57cB	74,83aB	70,50	74,79aB
Gliciteína	1,17	12,71	14,17	15,98	21,89	21,02	22,01	22,5bcD	21,9bcD	23,66	28,13
Genisteína	23,96	45,81	53,19	63,49gA	63,60gA	71,25	83,12	87,36	112,74	102,98	109,98

\* As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Tabela 13 - TEORES DE ISOFLAVONAS NOS GRÃOS DE SOJA HIDRATADOS A 50°C EM FUNÇÃO DO TEMPO

Tempo (min)	0	30	60	90	120	150	180	240	300	360	420
Isoflavonas: (mg.100g <sup>-1</sup> )											
Total de β-glicosídicas	161,28	98,41	72,43	51,03	33,90	26,99	19,22	16,34	23,18	8,60	9,65
Total de Malonyl-glicosídicas	80,07	83,80	85,55	83,77	76,02	77,13	70,27	69,34	66,83	61,45	65,78
Total de Acetil-glicosídicas	2,39	6,84	8,70	9,26	9,66	11,21	10,02	12,02	9,25	11,11	12,56
Total Agliconas	45,35	106,46	133,28	156,68	167,82	187,36	180,21	192,16	181,85	196,75	222,39
Daidzeína	20,22	41,10	48,51	56,66	60,33	65,43	64,58dB	67,13	64,97dB	69,58	79,64
Gliciteína	1,17	14,4	17,14	20,38eE	21,07eE	23,90	23,13dD	25,46	23,22dD	26,03	31,97
Genisteína	23,96	50,95	67,63	79,63	86,41	98,01	92,50dA	99,57	93,65dA	101,14	110,77

\* As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de significância

A cultivar de soja BRS257<sup>®</sup> in natura apresentou um teor de isoflavonas totais igual a 289,09 mg.100g<sup>-1</sup>, sendo que 55,79% das isoflavonas totais foram representadas pelas formas  $\beta$ -glicosídicas; 27,7% pelas formas malonil-glicosídicas; 0,82% pelas formas acetil-glicosídicas e 15,69% pelas agliconas. Diversos autores analisaram o teor de isoflavonas totais para a mesma cultivar de soja e os valores obtidos variaram entre 93,33 a 470,41 mg.100g<sup>-1</sup> (CARRÃO-PANIZZI *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2009; ALVES *et al.*, 2012; RIGO *et al.*, 2015). As variações entre os dados obtidos e os relatados na literatura, podem ser atribuídas às diferenças nas condições de cultivo, plantio, armazenamento dos grãos e metodologias de análises empregadas.

No estudo realizado a 40°C, o teor de isoflavonas totais obtidos ao final de 420 minutos (7 h) de experimentos foi de 301,66 mg.100g<sup>-1</sup>. Onde, 4,82% das isoflavonas totais presentes foram representadas pelas formas  $\beta$ -glicosídicas; 20,67% pelas formas malonil-glicosídicas; 3,93% pelas formas acetil-glicosídicas e 70,57% pelas agliconas. Ainda, verificou-se que a aglicona genisteína representou a maior fração das agliconas (51,6%), seguida da daidzeína (35,13%) e da gliciteína (13,21%). O teor de  $\beta$ -glicosídicas diminuiu 50,97% em relação ao teor inicial nos grãos de soja, sendo que 44% desta redução ocorreu nos primeiros 90 minutos (3 h) e o aumento no teor das isoflavonas agliconas foi de 54,88% após 420 minutos (7 h) de hidratação.

Já no estudo realizado a 50°C, o teor de isoflavonas totais obtidos ao final de 420 minutos (7 h) de experimentos foi de 310,39 mg.100 g<sup>-1</sup> de isoflavonas totais. Onde, 3,11% das isoflavonas totais presentes foram representadas pelas formas  $\beta$ -glicosídicas; 21,19% pelas formas malonil-glicosídicas; 4,05% pelas formas acetil-glicosídicas e 71,65% pelas agliconas. Da mesma forma, verificou-se que a aglicona genisteína representou a maior fração das agliconas (49,81%), seguida da daidzeína (35,81%) e da gliciteína (14,38%). O teor de  $\beta$ -glicosídicas diminuiu 52,68% em relação ao teor inicial nos grãos de soja, sendo que 68% desta redução ocorreu nos primeiros 90 minutos (3 h) e o aumento no teor das isoflavonas agliconas foi de 55,96% após 420 minutos (7 h) de hidratação.

GÓES-FAVONI (2002) obtiveram 54% de aumento no teor de agliconas a 50°C porém em 24 horas de hidratação, tempo superior ao obtido no presente estudo. Portanto, a partir destes resultados, confirmou-se que durante a hidratação, a concentração das isoflavonas  $\beta$ -glicosídicas decrescem de acordo com a

formação das agliconas e recomenda-se que a soja seja hidratada na temperatura de 50°C por 7 horas, condição na qual houve a maior formação das isoflavonas agliconas.

Figura 14 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O TEOR DE ISOFLAVONAS  $\beta$ -GLICOSÍDICAS NOS GRÃOS DE SOJA DURANTE A HIDRATAÇÃO A 40°C E 50°C

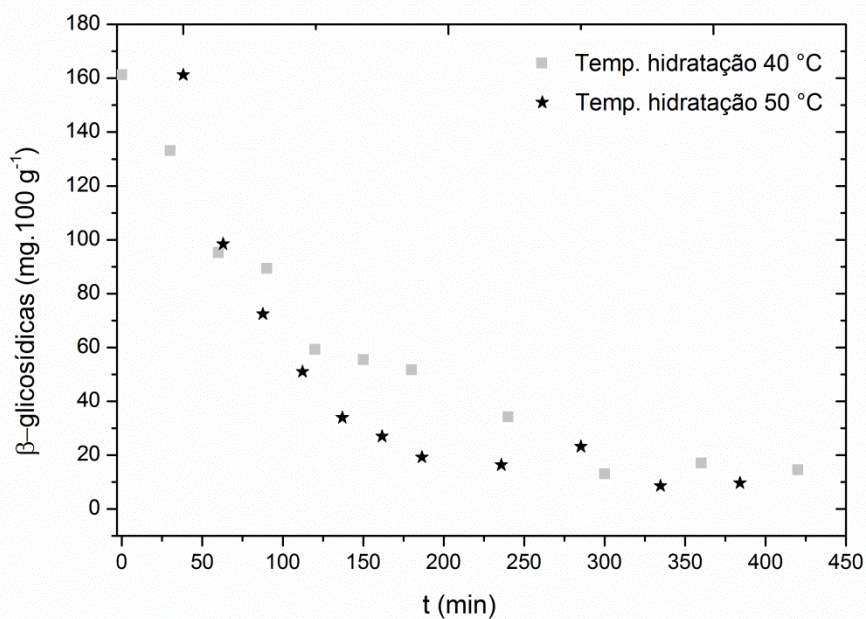


Figura 15 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O TEOR DE ISOFLAVONAS MALONIL-GLICOSÍDICAS NOS GRÃOS DE SOJA DURANTE A HIDRATAÇÃO A 40°C E 50°C

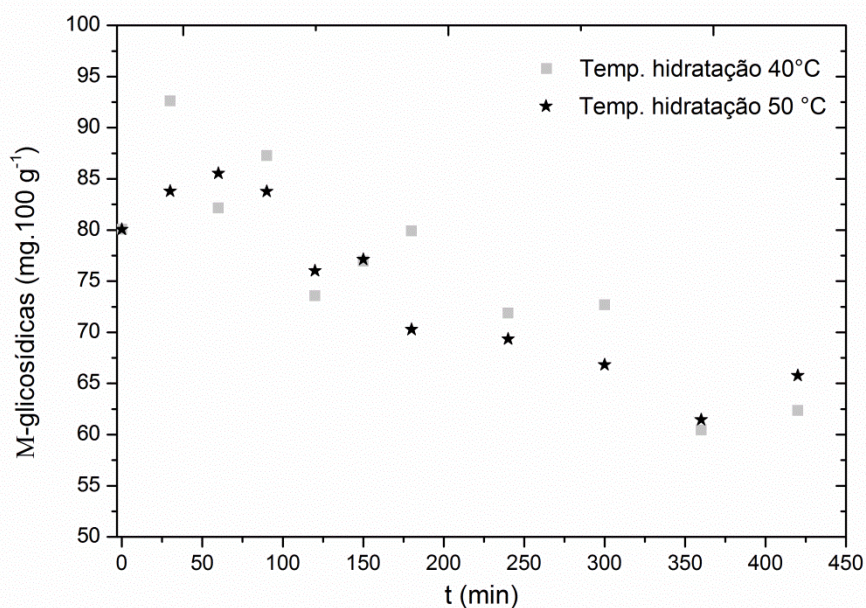




Figura 16 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O TEOR DE ISOFLAVONAS ACETIL-GLICOSÍDICAS NOS GRÃOS DE SOJA DURANTE A HIDRATAÇÃO A 40°C E 50°C

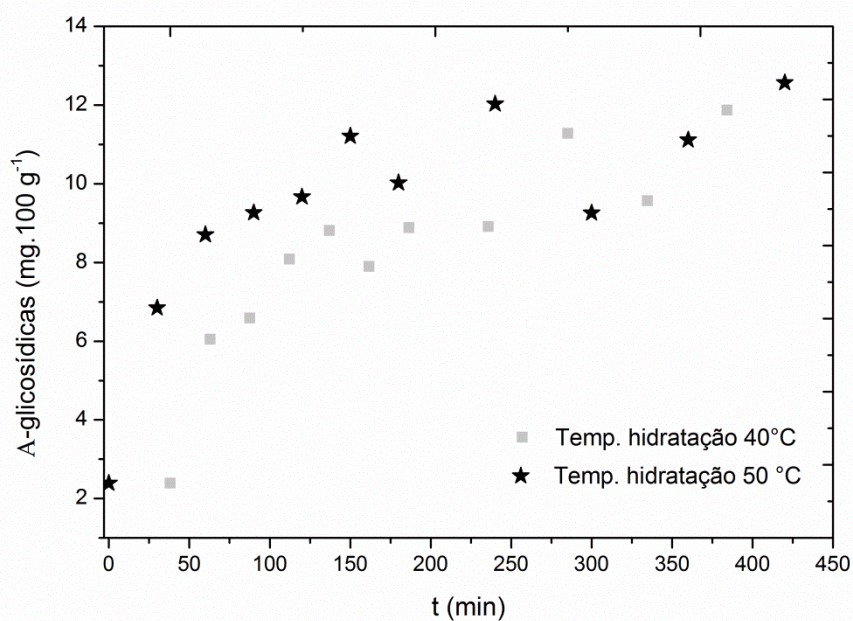
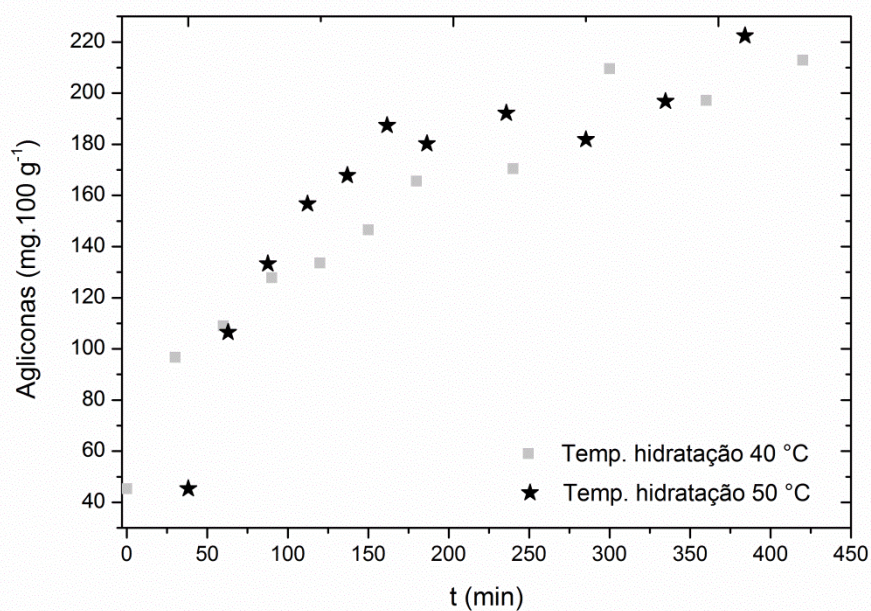


Figura 17 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O TEOR DE ISOFLAVONAS AGLICONAS NOS GRÃOS DE SOJA DURANTE A HIDRATAÇÃO A 40°C E 50°C



## 4.7 MODELAGEM MATEMÁTICA

### 4.7.1 Avaliação dos parâmetros e qualidade do ajuste dos modelos empregados

#### 4.7.1.1 Modelo de Peleg

Os parâmetros do modelo Peleg foram determinados ( $K_1$  e  $K_2$ ) para cada temperatura explorada. A Tabela 14 apresenta os valores obtidos para os parâmetros e a qualidade de ajuste do modelo. Verificou-se que os erros obtidos foram inferiores aos parâmetros do modelo.

O parâmetro  $K_1$  apresentou maior valor a 30°C, caracterizando a redução na taxa de absorção de água com aumento da temperatura. O parâmetro  $K_2$  foi constante para todas as temperaturas.

O ajuste do modelo de Peleg e o ajuste do modelo de Peleg generalizado aos dados experimentais de hidratação da soja nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C foram representados pelas Figuras 18 e 19, respectivamente. Os modelos foram adequadamente ajustados aos dados experimentais da hidratação da soja com ótimos coeficientes de ajuste  $R^2$  que variaram entre 0,9912 e 0,9989, erro relativo (P) entre 0,7490 e 2,4857, desvio (RMSE) entre 0,5983 e 1,4516, Tabela 14, para os dois modelos aplicados. Entretanto, o Modelo de Peleg generalizado apresentou a melhor descrição do processo para se adequar aos dados experimentais com um erro relativo (P) de 1,0362 a 2,0621 e coeficiente de determinação médio  $R^2$  igual a 0,99.

As diferenças observadas entre os dados experimentais e os dados estimados pelo modelo foram avaliadas a partir da obtenção do gráfico dos resíduos, Figuras 20 e 22. Os resíduos foram distribuídos aleatoriamente em torno da identidade da linha (zero) com valores no intervalo entre -3,0 e +2,5 para o Modelo Peleg e o Modelo Generalizado Peleg, respectivamente. A correlação entre os dados experimentais e o predito pelo modelo foi representada pela Figuras 21 e 23, onde pode-se observar que o erro máximo obtido foi de 8,0% para todas as condições de hidratação.

Figura 18 - MODELO DE PELEG AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA AS TEMPERATURAS 30, 40, 50 E 60°C

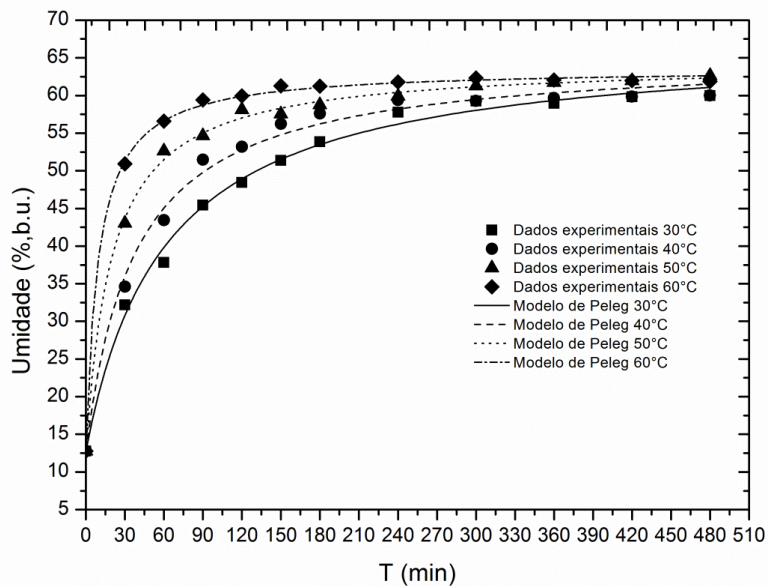


Figura 19 - MODELO GENERALIZADO DE PELEG AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA AS TEMPERATURAS 30,40,50 E 60°C

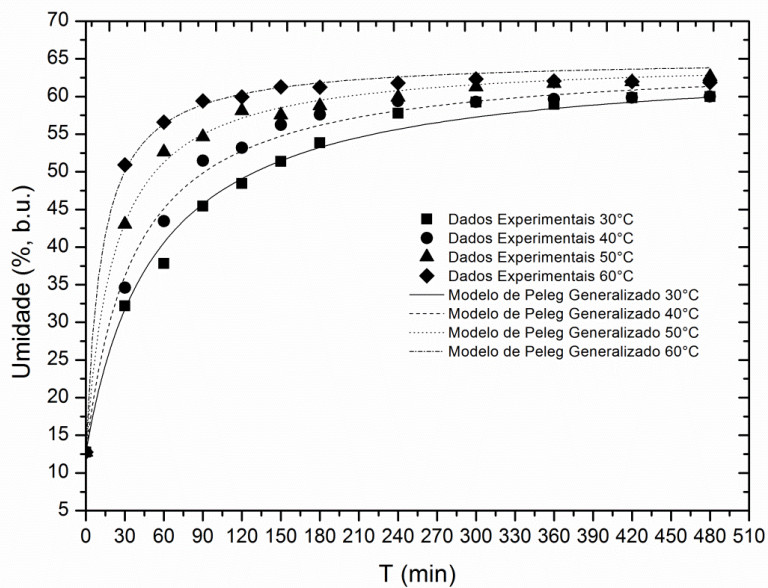


Tabela 14 - PARÂMETROS E QUALIDADE DE AJUSTE DOS MODELOS DE PELEG E PELEG GENERALIZADO

Parâmetros do Modelo de Peleg				
Temp. (°C)	$K_1$ (min/g.g <sup>-1</sup> )	Erro $K_1$	$K_2$ (g.g <sup>-1</sup> )	Erro $K_2$
30	1,11	0,06	0,02	0,00
40	0,71	0,05	0,02	0,00
50	0,38	0,02	0,02	0,00
60	0,18	0,01	0,02	0,00
Parâmetros do Modelo Generalizado de Peleg				
Temp. (°C)	$K_0$ (min/g.g <sup>-1</sup> )	Erro $K_0$		
30	1,73E-04	0,00		
40	1,81E-04	0,00		
50	1,47E-04	0,00		
60	1,27E-04	0,00		
Ajuste do Modelo de Peleg				
Temp. (°C)	R <sup>2</sup>	RMSE	P(%)	SE
30	0,99	1,03	1,47	1,13
40	0,99	1,45	2,48	1,59
50	0,99	0,82	1,11	0,89
60	0,99	0,59	0,74	0,65
Ajuste do Modelo Generalizado de Peleg				
Temp.(°C)	R <sup>2</sup>	RMSE	P(%)	SE
30	0,99	1,22	1,74	1,33
40	0,99	1,20	2,06	1,32
50	0,99	0,70	1,03	0,77
60	0,99	0,94	1,23	1,03

De acordo com RESIO *et al.* (2003); KHAZAEI *et al.* (2009) e BOTELHO *et al.* (2013) um modelo é considerado aceitável quando o valor de P é menor do que 10% e quando é inferior a 5%, é atribuído um ótimo ajuste a este modelo.

A Tabela 15 apresenta estudos prévios realizados com soja que também obtiveram altos coeficientes de determinação ao aplicar o Modelo de Peleg à hidratação da soja.

Tabela 15 - PARÂMETROS OBTIDOS PELO MODELO DE PELEG EM ESTUDOS COM SOJA

Autores	Temperatura	$K_1$ (h.% <sup>-1</sup> )	$K_2$ (% <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
WARDHANI <i>et al.</i> (2008)	30 °C a 85°C	0,0296 - 0,0027	0,0189 a 0,0199	0,99
FRACASSO <i>et al.</i> (2014)	25°C a 65°C	1,708 0,3078	0,658 a 0,675	0,99
FRACASSO <i>et al.</i> (2015)	25°C a 65°C	0,9391 - 0,3788	0,800 a 0,566	0,99
QUICAZÁN <i>et al.</i> (2012)	20°C a 80°C	0,0124 - 0,0086	0,0067 a 0,0064	0,98

Figura 20 - RESÍDUOS DO MODELO DE PELEG

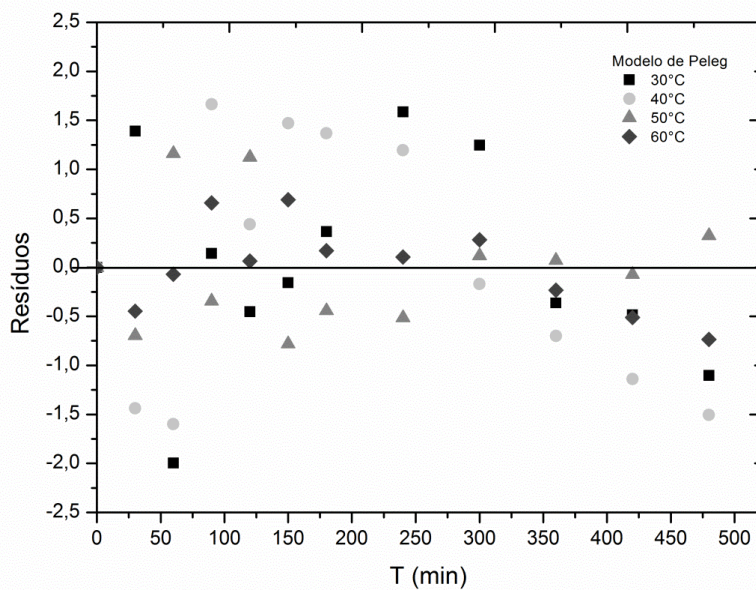


Figura 21 - CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO DE PELEG

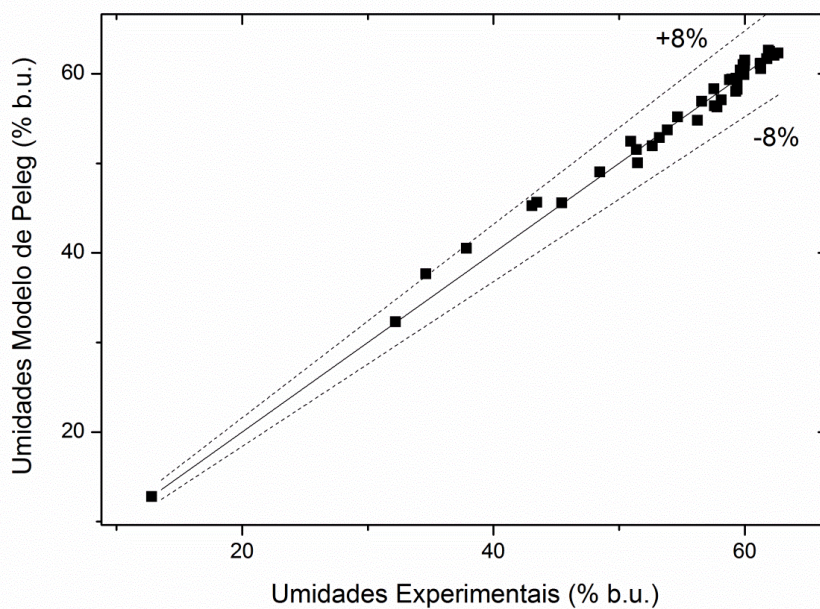


Figura 22 - RESÍDUOS DO MODELO GENERALIZADO DE PELEG

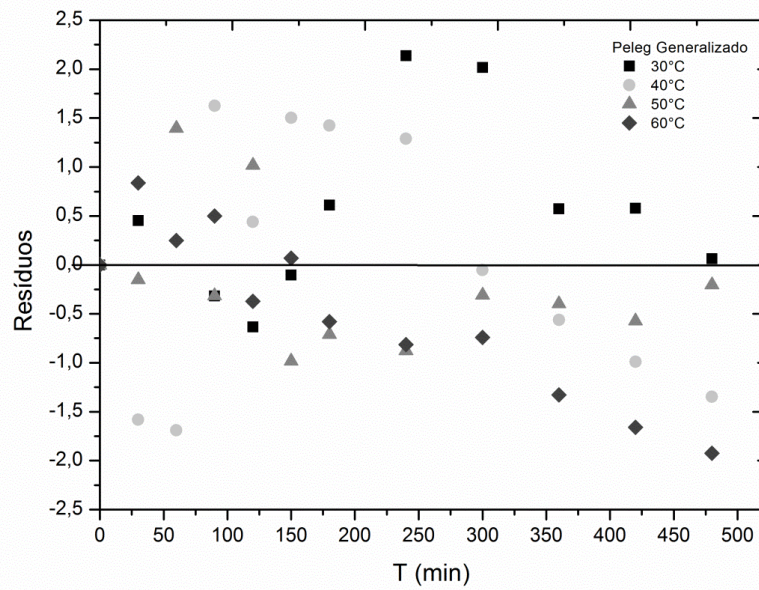
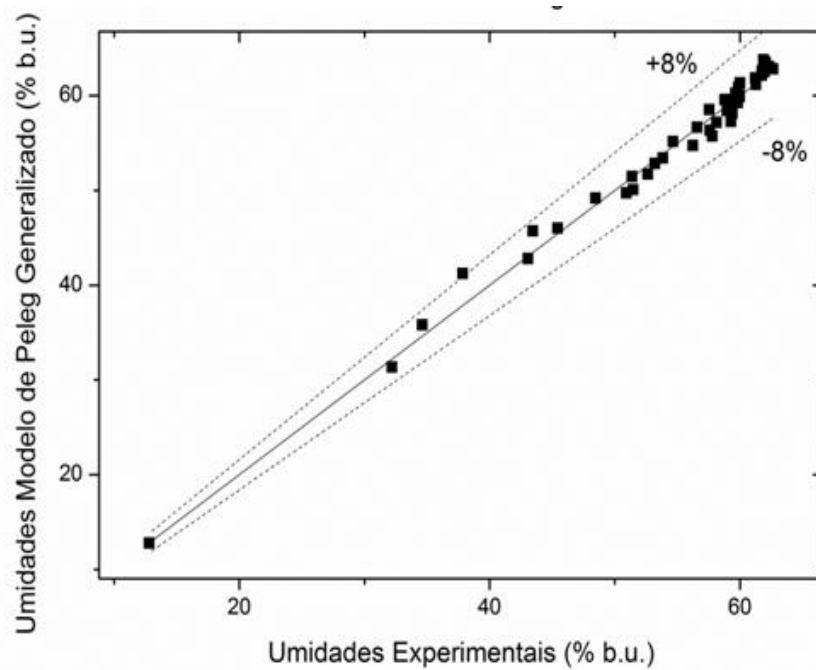


Figura 23 - CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO DE PELEG GENERALIZADO



#### 4.7.1.2 Modelo de Omoto-Jorge

O parâmetro do modelo de Omoto-Jorge ( $K_s$ ) foi determinado para cada temperatura explorada. A Tabela 16 apresenta os valores obtidos para o parâmetro e a qualidade de ajuste do modelo. Verificou-se que os erros obtidos foram inferiores ao parâmetro do modelo.

O coeficiente de transferência de massa por convecção,  $K_s$  do modelo Omoto-Jorge variou entre 0,00145 e 0,00518  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , nas temperaturas de 30 e 60  $^{\circ}\text{C}$ , demonstrando a dependência deste parâmetro em função da temperatura.

No presente estudo o modelo de Omoto-Jorge foi adequadamente ajustado aos dados experimentais da hidratação de soja com ótimos coeficientes de ajuste  $R^2$  que variaram entre 0,9785 e 0,9963, erro relativo (P) entre 0,0918 e 2,0854, desvios (RMSE) entre 0,0077 e 0,0192.

O ajuste do modelo de Omoto-Jorge e o ajuste do modelo de Omoto-Jorge generalizado aos dados experimentais de hidratação da soja nas temperaturas de 30,40,50 e 60 $^{\circ}\text{C}$  foi representado pelas Figuras 24 e 25, respectivamente.

Figura 24 - MODELO DE OMOTO-JORGE AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA AS TEMPERATURAS 30,40,50 E 60 $^{\circ}\text{C}$

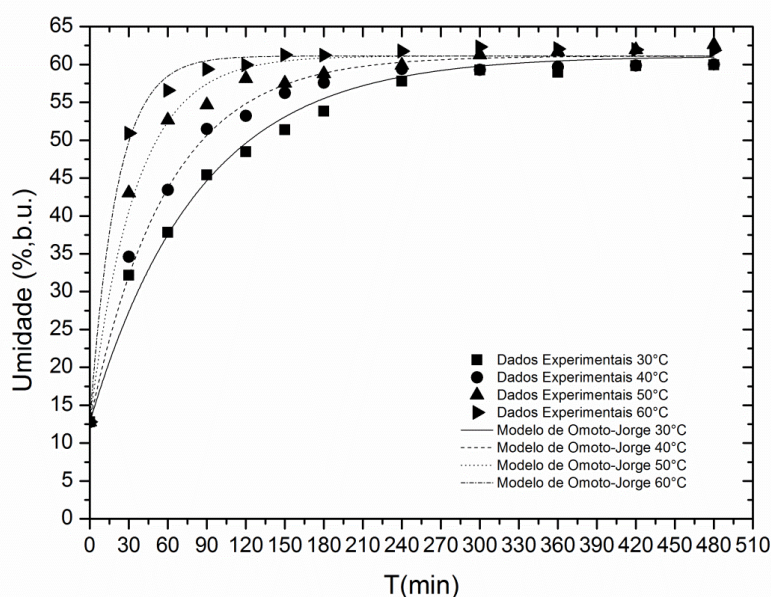
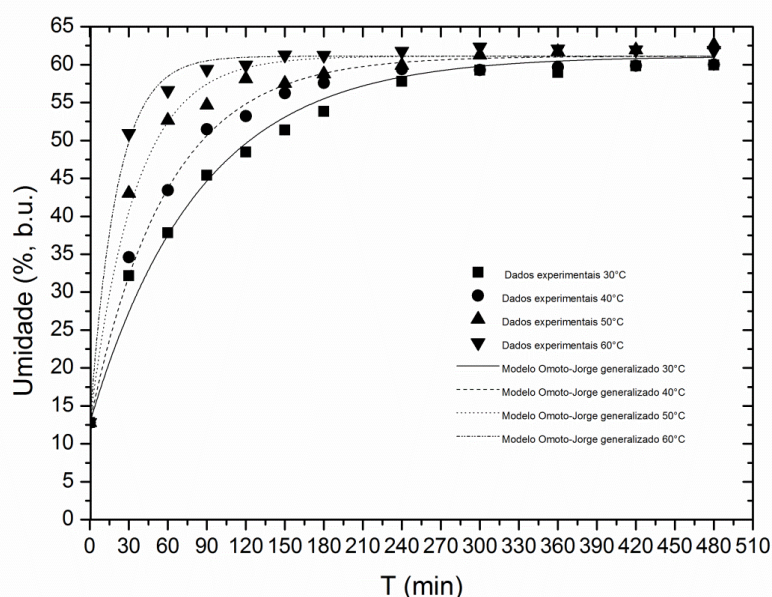


Figura 25 - MODELO DE OMOTO-JORGE GENERALIZADO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA AS TEMPERATURAS 30,40,50 E 60°C



Segundo COUTINHO *et al.* (2007) e OMOTO *et al.* (2009), além da temperatura, as características dos grãos também possuem influência significativa sobre o  $K_s$ . Os autores levaram em consideração o fluxo por convecção, a variação do coeficiente de transferência de massa versus a concentração de água nos grãos, o tamanho do grão e o volume constante.

No entanto, apesar da qualidade do ajuste do modelo Omoto-Jorge os resíduos deste modelo apresentaram tendências sistemáticas ao longo do tempo. A correlação entre os dados experimentais e o predito pelo modelo foi representada pela Figura 28, onde pode-se observar que o erro máximo obtido foi de 14,0% para todas as condições de hidratação.

A Tabela 17 apresenta estudos prévios realizados com soja que também obtiveram altos coeficientes de determinação ao aplicar o Modelo de Omoto-Jorge à hidratação da soja.

Tabela 16 - PARÂMETROS OBTIDOS PELO MODELO DE OMOTO-JORGE EM ESTUDOS COM SOJA

Autores	Temperatura	$K_s$	$R^2$
FRACASSO <i>et al.</i> (2015)	25°C a 65°C	0,00128 e 0,00668 ( $m.s^{-1}$ )	0,99
NICOLIN <i>et al.</i> (2014)	10 e 50°C	0,1 - 0,4 ( $cm.h^{-1}$ )	0,99



Tabela 17 - PARÂMETROS E QUALIDADE DE AJUSTE DO MODELO DE OMOTO-JORGE

Parâmetros do Modelo de Omoto-Jorge				
Temp.(°C)	$K_s$ (cm.min <sup>-1</sup> )	Erro $K_s$		
30	0,001	0,00006		
40	0,002	0,00005		
50	0,003	0,0002		
60	0,005	0,0002		
Modelo de Omoto-Jorge				
Temp.(°C)	R <sup>2</sup>	RMSE	P(%)	SE
30	0,99	0,01	2,08	0,01
40	0,99	0,007	1,23	0,008
50	0,98	0,01	0,09	0,002
60	0,99	0,01	1,29	0,01
Modelo de Omoto-Jorge Generalizado				
Temp.(°C)	R <sup>2</sup>	RMSE	P(%)	SE
30	0,98	0,014	2,08	0,015
40	0,99	0,007	1,23	0,008
50	0,97	0,019	0,09	0,002
60	0,99	0,010	1,29	0,010

De acordo com RESIO *et al.* (2003); KHAZAEI *et al.* (2009) e BOTELHO *et al.* (2013) um modelo é considerado aceitável quando o valor de P é menor do que 10% e quando é inferior a 5%, é atribuído um ótimo ajuste a este modelo.

Figura 26 - RESÍDUOS DO MODELO DE OMOTO-JORGE

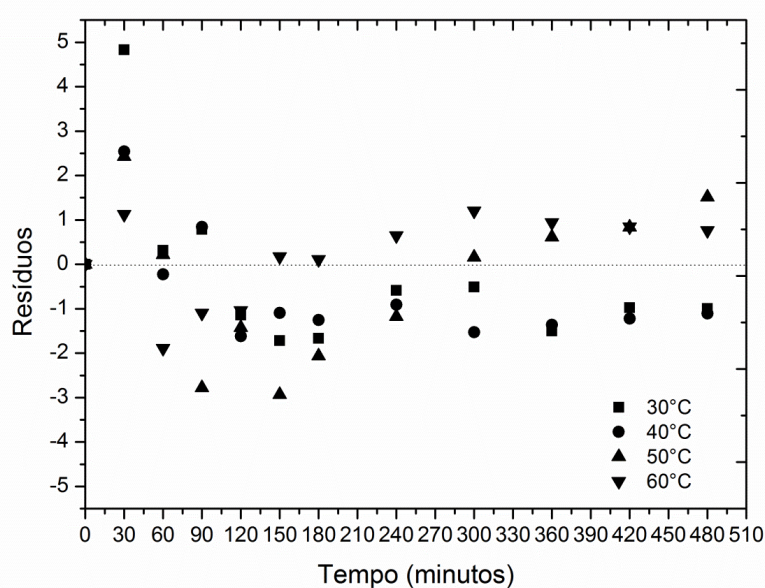


Figura 27 - RESÍDUOS MODELO DE OMOTO-JORGE GENERALIZADO

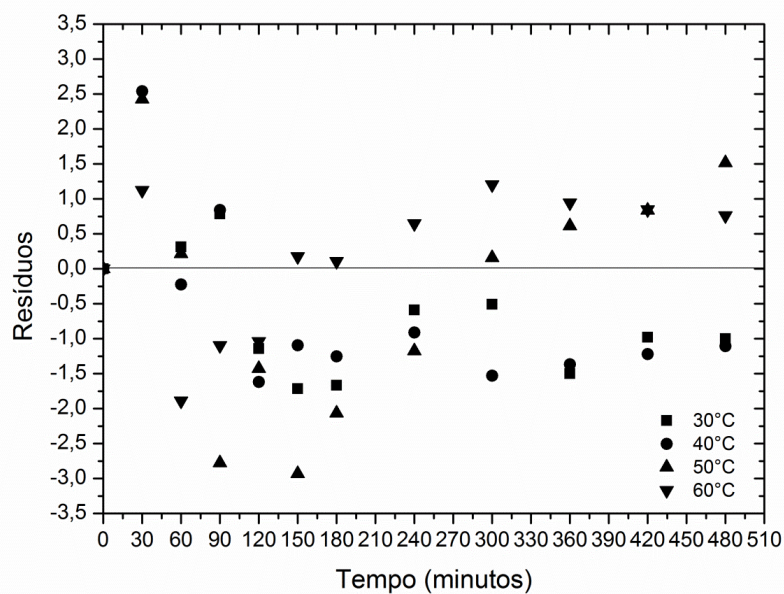


Figura 28 - CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO DE OMOTO-JORGE

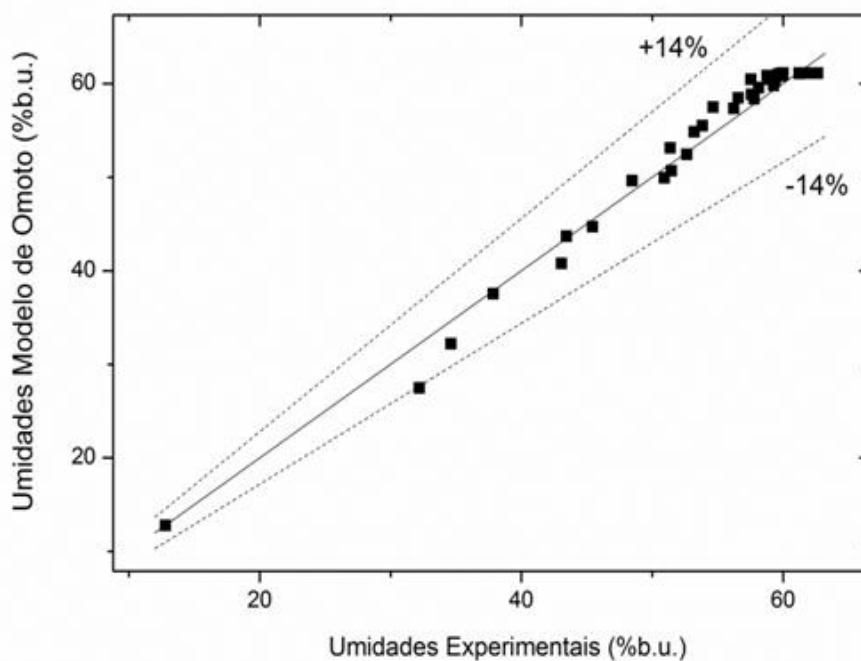
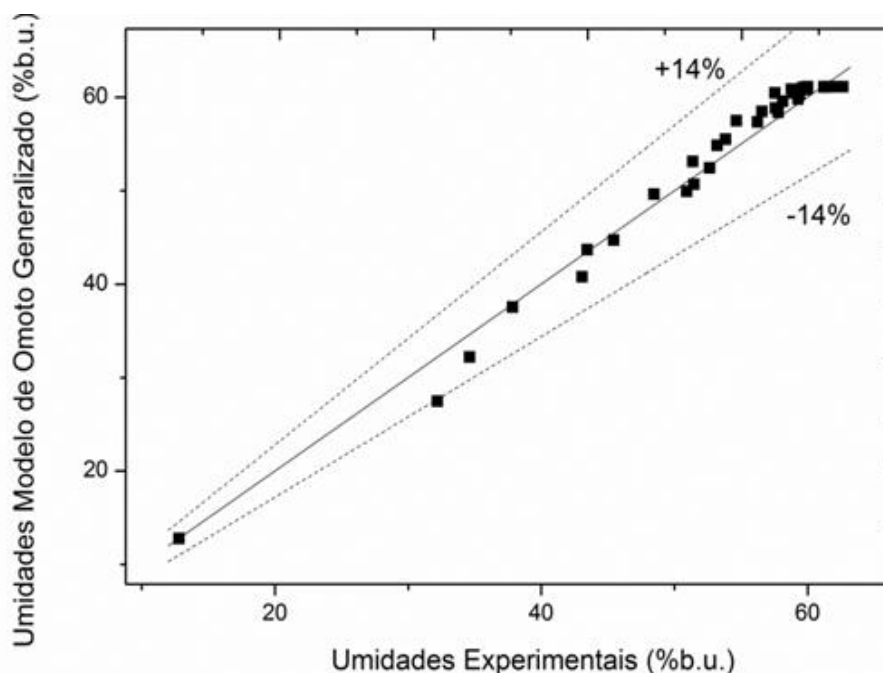


Figura 29 - CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO DE OMOTO-JORGE GENERALIZADO



#### 4.7.1.3 Modelo de difusão

O parâmetro do modelo de difusão ( $D_{ef}$ ) foi determinado para cada temperatura explorada. A Tabela 18 apresenta os valores obtidos para o parâmetro e a qualidade de ajuste do modelo. Verificou-se que os erros obtidos foram inferiores ao parâmetro do modelo.

O maior coeficiente de difusão ( $D_{ef}$ ) obtido foi na temperatura de 60°C, caracterizando o aumento da difusão de água no grão com o aumento da temperatura. NICOLIN *et al.* (2016) obtiveram o mesmo comportamento em estudo de hidratação de soja ( $D_{ef}$ ) =  $5,028 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s (30°C),  $6,176 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s (40°C) e  $11,632 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s (50°C). BELLO *et al.* (2004) usaram o modelo de difusão para descrever a hidratação de grãos de arroz entre 25-65 °C, KANG & DELWICH (1999) utilizaram para hidratação de trigo a 22 °C e GOWEN *et al.* (2007) para hidratação de soja entre 25 e 60 °C. Todos obtiveram ajustes satisfatórios.

O ajuste do modelo de difusão aos dados experimentais de hidratação da soja nas temperaturas de 30,40,50 e 60°C foi representado pela Figura 30.

No presente estudo o modelo de difusão foi adequadamente ajustado aos dados experimentais da hidratação de soja com bons coeficientes de ajuste  $R^2$  que variaram entre 0,9808 - 0,9908, erro relativo (P) entre 3,3194 - 4,9435, desvio

(RMSE) entre 1,2778 - 1,8676 e a estimativa de erro (SE) entre 1,3346 - 1,9507, Tabela 18.

As diferenças entre os valores observados experimentalmente e estimados pelos modelos foram avaliadas a partir dos resíduos, Figura 31. Os resíduos foram distribuídos aleatoriamente em torno da identidade da linha (zero). Os maiores resíduos foram concentrados no início do processo de hidratação. Além disso, a correlação entre os dados experimentais e o predito pelo modelo foi representada pela Figura 32, onde pode-se observar que o erro máximo obtido foi de 8,0% para todas as condições de hidratação.

Figura 30 - MODELO DE DIFUSÃO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA AS TEMPERATURAS 30,40,50 E 60°C

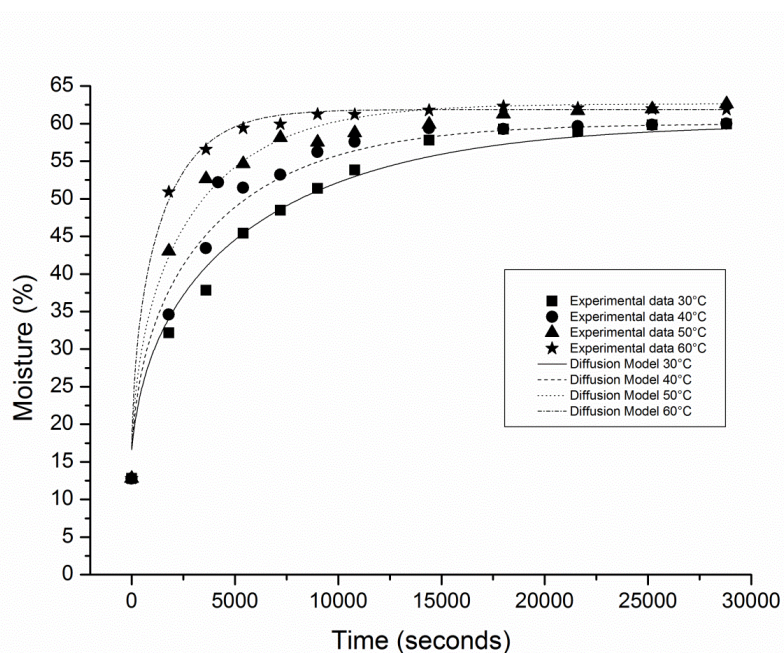


Tabela 18 - PARÂMETROS E QUALIDADE DE AJUSTE DO MODELO DE DIFUSÃO

Modelo de Difusão						
Temp.(°C)	$(D_{ef})$ ( $10^{-9}m^2/s$ )	Erro( $D_{ef}$ ) ( $10^{-10}$ )	R <sup>2</sup>	RMSE	P(%)	SE
30	0,71	0,49	0,98	1,86	4,94	1,95
40	1,03	0,74	0,98	1,72	4,54	1,80
50	1,38	1,08	0,98	1,74	4,40	1,81
60	2,75	2,35	0,99	1,27	3,31	1,33

De acordo com RESIO *et al.* (2003); KHAZAEI *et al.* (2009) e BOTELHO *et al.* (2013) um modelo é considerado aceitável quando o valor de P é menor do que 10% e quando é inferior a 5%, é atribuído um ótimo ajuste a este modelo.

Figura 31 - RESÍDUOS DO MODELO DE DIFUSÃO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA AS TEMPERATURAS 30, 40, 50 E 60°C

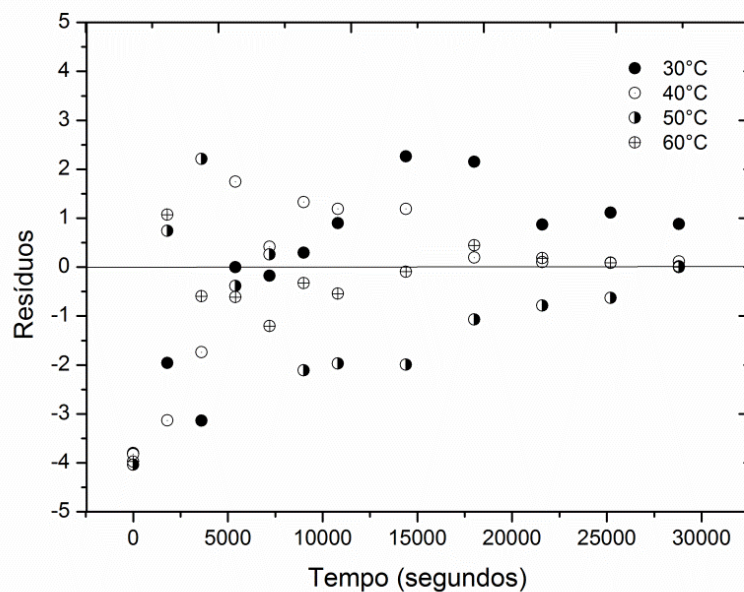
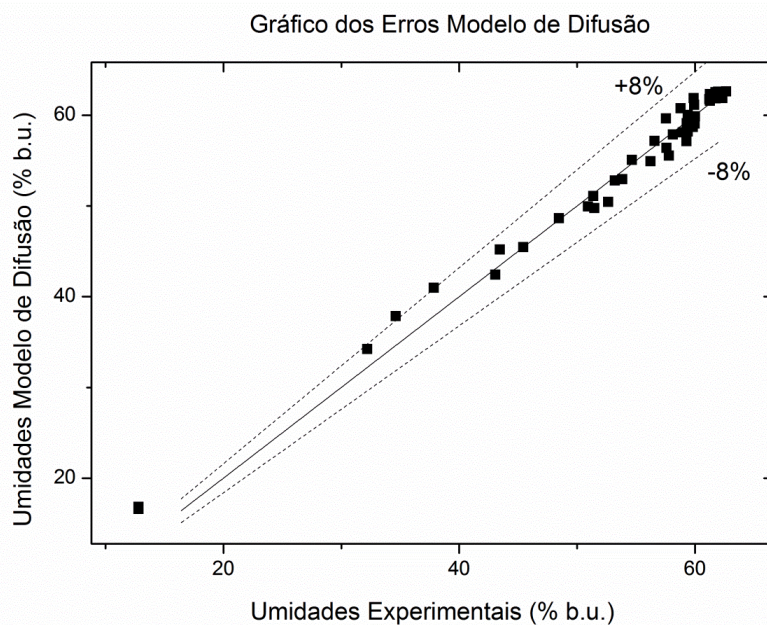


Figura 32 - CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO DE DIFUSÃO



#### 4.7.1.4 Modelo cinético de 1° ordem

O modelo cinético de 1° ordem foi ajustado aos dados experimentais dos teores das isoflavonas obtidos durante os experimentos de hidratação nas temperaturas de 40 e 50°C, e foram representados pelas Figuras 33, 35 e 36.

Os parâmetros do modelo e a qualidade de ajuste foram apresentados nas Tabelas 19, 21 e 22.

Figura 33 - MODELO CINÉTICO DE 1° ORDEM AJUSTADO AO TEOR DAS ISOFLAVONAS  $\beta$ -GLICOSÍDICAS PARA AS TEMPERATURAS 40 E 50°C

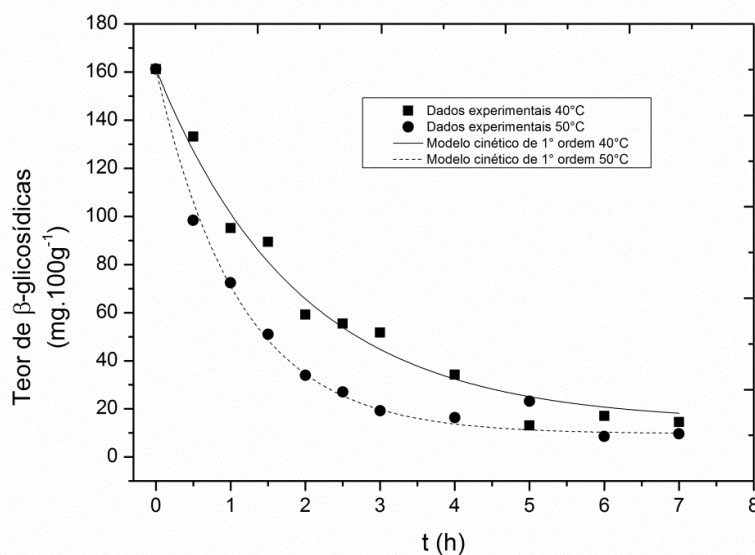


Tabela 19 - PARÂMETROS E QUALIDADE DE AJUSTE DO MODELO CINÉTICO DE 1° ORDEM PARA AS ISOFLAVONAS  $\beta$ -GLICOSÍDICAS

Temp.(°C)	$K$ (h <sup>-1</sup> )	Erro( $K$ )	R <sup>2</sup>	RMSE	P(%)	SE
40	0,52	0,02	0,98	6,10	17,35	6,39
50	0,90	0,03	0,99	4,43	15,25	4,65

Figura 34 - MODELO CINÉTICO DE ORDEM ZERO AJUSTADO AO TEOR DAS ISOFLAVONAS MALONIL-GLICOSÍDICAS PARA AS TEMPERATURAS 40 E 50°C

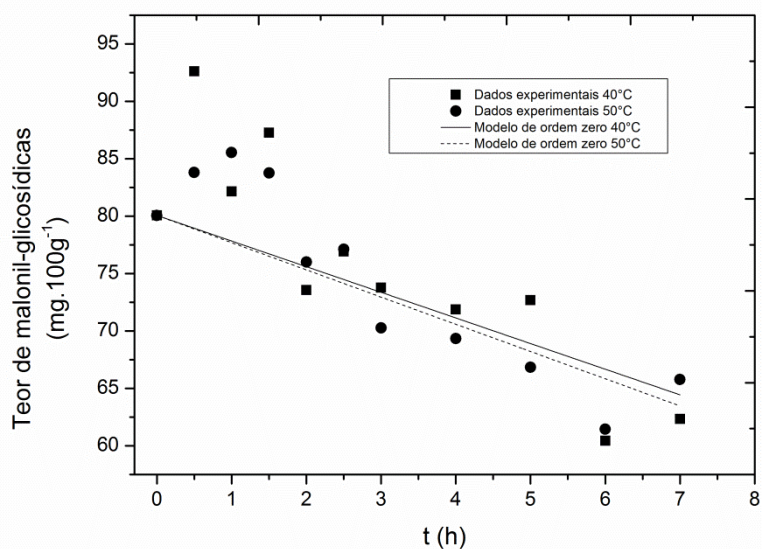


Tabela 20 - PARÂMETROS E QUALIDADE DE AJUSTE DO MODELO CINÉTICO DE ORDEM ZERO PARA AS ISOFLAVONAS MALONIL-GLICOSÍDICAS

Temp.(°C)	$K$ ( $h^{-1}$ )	Erro( $K$ )	$R^2$	RMSE	P(%)	SE
40	2,23	0,51	0,58	5,92	5,32	6,21
50	2,37	0,35	0,73	4,08	4,41	4,28

Figura 35 - MODELO CINÉTICO DE 1° ORDEM AJUSTADO AO TEOR DAS ISOFLAVONAS ACETIL-GLICOSÍDICAS PARA AS TEMPERATURAS 40 E 50°C

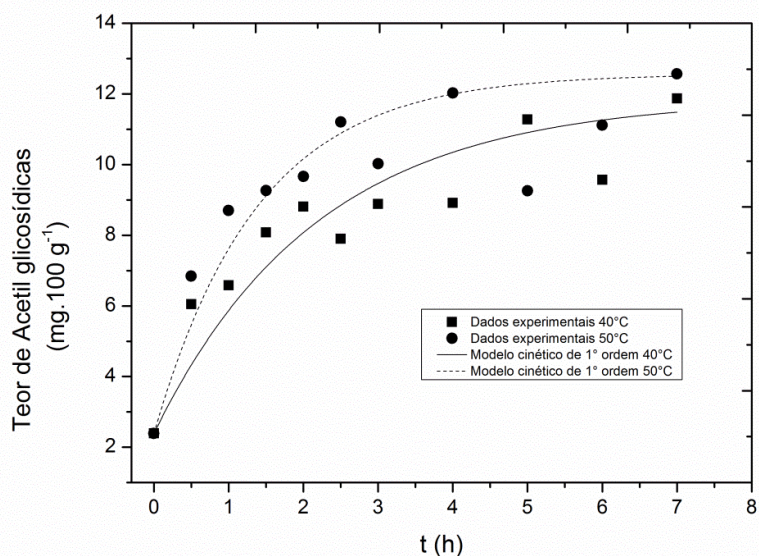


Tabela 21 - PARÂMETROS E QUALIDADE DE AJUSTE DO MODELO CINÉTICO DE 1º ORDEM PARA AS ISOFLAVONAS ACETIL-GLICOSÍDICAS

Temp.(°C)	$K$ ( $h^{-1}$ )	Erro( $K$ )	$R^2$	RMSE	P(%)	SE
40	0,45	0,05	0,82	1,01	10,76	1,06
50	0,72	0,11	0,79	1,21	8,74	1,27

Figura 36 - MODELO CINÉTICO DE 1º ORDEM AJUSTADO AO TEOR DAS ISOFLAVONAS AGLICONAS PARA AS TEMPERATURAS 40 E 50°C

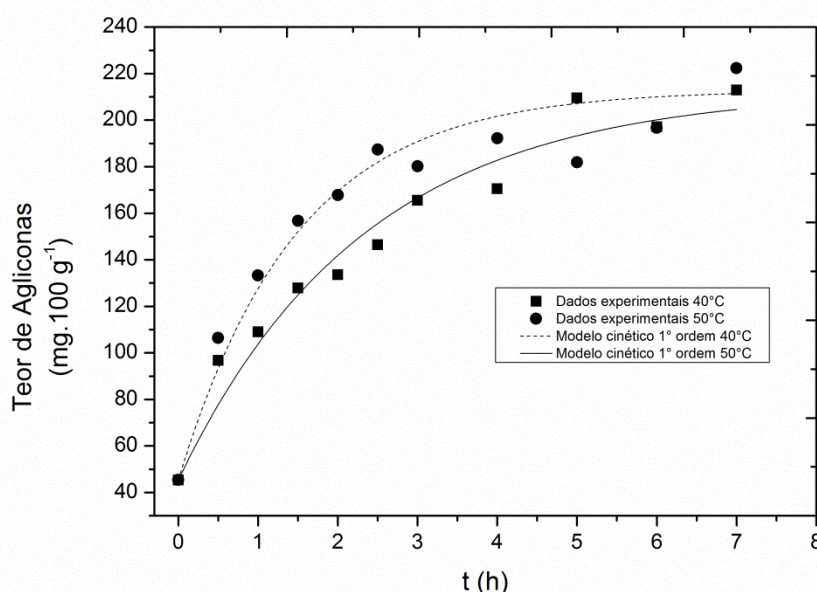


Tabela 22 - PARÂMETROS E QUALIDADE DE AJUSTE DO MODELO CINÉTICO DE 1º ORDEM PARA AS ISOFLAVONAS AGLICONAS

Temp.(°C)	$K$ ( $h^{-1}$ )	Erro( $K$ )	$R^2$	RMSE	P(%)	SE
40	0,42	0,02	0,96	21,95	12,05	23,02
50	0,67	0,05	0,94	21,50	14,39	22,55

No presente estudo o modelo cinético de 1º ordem obteve altos coeficientes de determinação ( $R^2 = 0,99$ ) para o ajuste dos teores das isoflavonas  $\beta$ -glicosídicas na temperatura de 50°C, seguido das agliconas ( $R^2 = 0,96$ ) na temperatura de 40°C e acetil-glicosídicas ( $R^2 = 0,82$ ) na temperatura de 40°C. Este resultado pode ser atribuído à bioconversão das isoflavonas  $\beta$ -glicosídicas em agliconas e formação das isoflavonas acetil-glicosídicas, promovidas durante as 7 horas de hidratação nas temperaturas de hidratação. Porém, para as formas malonil-glicosídicas, este modelo não obteve bons ajustes ( $R^2 < 0,61$ ). Sendo assim, optou-se por ajustar esta



forma de isoflavonas pelo modelo cinético de ordem zero, a fim de verificar o melhor ajuste. E então o coeficiente de determinação obtido pelo modelo de ordem zero foi de ( $R^2 = 0,73$ ) na temperatura de 50°C.

Os modelos cinético de 1° ordem e de ordem zero foram adequadamente ajustados aos dados experimentais dos teores das isoflavonas durante a hidratação de soja com bons coeficientes de ajuste  $R^2$  que variaram entre 0,58 - 0,99, erro relativo (P) entre 4,41 - 17,35, desvio (RMSE) entre 1,01 - 21,95 e a estimativa de erro (SE) entre 1,06 - 23,02. Os menores coeficientes de determinação  $R^2$  das formas malonil-glicosídicas podem ser atribuídos às reações de produção de  $\beta$ -glicosídeos ou de conjugados acetil-glicosídeos intermediários durante o processo de hidratação.

De acordo com RESIO *et al.* (2003); KHAZAEI *et al.* (2009) e BOTELHO *et al.* (2013) um modelo é considerado aceitável quando o valor de P é menor do que 10% e quando é inferior a 5%, é atribuído um ótimo ajuste a este modelo. Portanto, os valores de  $P < 10\%$  foram obtidos no ajuste do modelo cinético de 1° ordem para a forma acetil-glicosídica e no ajuste do modelo de ordem zero para a forma malonil-glicosídica.

#### 4.8 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Neste estudo, as propriedades termodinâmicas foram obtidas a partir da generalização dos modelos de Peleg e Omoto-Jorge. A Tabela 23 apresenta os valores obtidos em temperaturas de hidratação.

Os valores positivos da Energia de Ativação ( $E_a$ ) sugeriram que a cultivar de soja BRS257<sup>®</sup> absorveu energia durante a hidratação, conforme também relatado por JIDEANI *et al.* (2009) e SHAFAEI *et al.* (2016).

A entalpia ( $\Delta H$ ) é o calor gerado no processo à pressão constante e refere-se à energia de ligação desenvolvida entre a água e o alimento durante a hidratação. A agitação das moléculas de água causam variações de energia e de entalpia, os valores da entalpia ( $\Delta H$ ) foram positivos, indicando que a hidratação da soja está associada à transformações endotérmicas.

A entropia ( $\Delta S$ ) define o grau de organização do sistema de água e grão a partir do grau de liberdade, além de auxiliar na compreensão de processos como dissolução, cristalização e absorção. De acordo com a Segunda Lei da

Termodinâmica, o fenômeno é reversível se a entropia for igual a zero. No presente estudo, os valores de entropia obtidos foram negativos, indicando que o processo ocorreu sem aumento significativo na desordem do sistema.

Por sua vez, a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) refere-se à força motriz do processo de hidratação sob condições de temperatura e pressão constante. As mudanças em ( $\Delta G$ ) estão associadas às mudanças na entalpia e na entropia. A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) foi positiva, indicando que o processo ocorreu de forma não espontânea e foi sensível à temperatura.

Tabela 23 - PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS ESTIMADAS PELOS MODELOS

Modelo Generalizado de Omoto-Jorge				
Temp.(°C)	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
30	32,26	-1,85E-01	8,84E+01	34,78
40	32,18	-2,10E-01	9,02E+01	
50	32,09	-1,86E-01	9,21E+01	
60	32,01	-1,86E-01	9,40E+01	
Modelo Generalizado de Peleg				
Temp.(°C)	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
30	47,39	-4,08E-01	1,71E+02	49,91
40	47,31	-4,08E-01	1,75E+02	
50	47,22	-4,09E-01	1,79E+02	
60	47,14	-4,09E-01	1,83E+02	
Modelo de Difusão				
Temp.(°C)	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
30	33,61	-1.29E-01	7,28E+01	36,13
40	33,53	-2.66E-01	7,40E+01	
50	33,44	-1.30E-01	7,54E+01	
60	33,36	-1.30E-01	7,67E+01	

## 5.0 CONCLUSÕES

A cultivar de soja BRS257<sup>®</sup> demonstrou ser uma excelente matéria-prima para o desenvolvimento de alimentos ou ingredientes com qualidade e apelo nutricional. As melhores condições foram determinadas a fim de otimizar a etapa de hidratação dos grãos e a produção dos compostos bioativos, as isoflavonas.

A cultivar de soja BRS257<sup>®</sup> exibiu comportamento característico da cinética de hidratação de leguminosas e grãos. A absorção de água foi maior e mais rápida nas temperaturas de 50 e 60°C, com valor médio para a umidade de equilíbrio de 62,26% em 180 minutos (3 h) de hidratação.

Durante a avaliação da transferência de massa com o uso de traçador, foram verificados durante a hidratação, os mecanismos de absorção por capilaridade e por difusão. E as imagens obtidas por MEV permitiram observar uma rápida alteração no formato das células dos cotilédones e das redes proteicas.

Com relação ao volume dos grãos, as diferenças observadas não foram significativas ( $p < 0,05$ ). E a variação de densidade foi significativa ( $p < 0,05$ ) a partir de 180 minutos de hidratação nas temperaturas estudadas.

Através da modelagem matemática, verificou-se que o modelo que obteve a melhor representação dos dados experimentais para o teor de umidade foi o Modelo de Peleg generalizado com alto coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,99$ ) e baixo erro médio relativo ( $P < 2,5$ ).

Para o ajuste dos teores das isoflavonas obtidos nos experimentos, verificou-se que o Modelo Cinético de 1<sup>o</sup> ordem obteve altos coeficientes de determinação para as isoflavonas  $\beta$ -glicosídicas, seguido das isoflavonas agliconas ( $R^2 = 0,96$ ) e das isoflavonas acetil-glicosídicas ( $R^2 = 0,82$ ) com erro médio relativo entre 4,41 e 17,35. E para as isoflavonas malonil-glicosídicas, o Modelo de Ordem Zero obteve melhor ajuste ( $R^2 = 0,73$ ) e erro médio relativo ( $P < 5,3$ ) do que o Modelo de 1<sup>o</sup> ordem.

Os valores positivos para a Energia de Ativação ( $E_a$ ) sugeriram que a cultivar absorveu energia durante a hidratação. A Entalpia ( $\Delta H$ ) foi positiva, indicando que a hidratação da soja está associada às transformações endotérmicas; A Entropia ( $\Delta S$ ) foi negativa, indicando que o processo ocorreu sem aumento significativo na desordem do sistema e a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) foi positiva,

indicando que o processo ocorreu de forma não espontânea e foi sensível à temperatura.

Com relação a produção das isoflavonas agliconas, obteve-se a maior conversão das isoflavonas  $\beta$ -glicosídicas em agliconas (55,96%) na temperatura de 50°C por 7 horas, confirmando que a hidratação promoveu a bioconversão das isoflavonas e o aumento da temperatura influenciou positivamente este processo.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, F.P.; OLIVEIRA, M.A.; MANDARINO, J.M.G.; LEITE, R.S.; SEIBEL, N.F. **Composição centesimal, teor de isoflavonas e inibidor de tripsina em cultivares de soja especiais para alimentação humana.** VI Congresso Brasileiro de Soja, Cuiabá - MT, 2012.
- ADLERCREUTZ, H.; MAZUR, W.; BARTELS, P.; ELOMA, V.; WATANABE, S.; WAHALA, K.; LANDSTROM, M.; LUNDIN E.; BERGH, A.; DAMBER, J.E.; AMAN, P.; WIDMARK, A.; JOHANSSON, A.; ZHANG, J.X.; HALLMANS, G. **Phytoestrogens and prostate disease.** J. Nutrition. 130 (3), p. 658-659, 2000.
- AOAC. Association of official analytical chemists. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists.** Arlington: A.O.A.C. v. 39, 1995.
- ARECHAVALETA, M. F., SNYDER H.E. **Water imbibition by normal and hard soybeans.** Journal of American Oil Chemistry Society. v. 58. p. 976-979.1981.
- BARNES, S.; KIM, H.; XU, J. **Soy in the prevention and treatment of chronic diseases.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 1999, Londrina. Anais Londrina: Embrapa CNPSo, 1999, p. 295-310. (Embrapa CNPSo. Documentos, n. 124).
- BELLO, M.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. **Factors affecting water uptake of rice grain during soaking.** Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, v. 37, p. 811 – 816, 2004.
- BAYRAM, M.; KAYA, A.; ÖNER, M. D. **Changes in properties of soaking water during production of soy-bulgur.** Journal of Food Engineering, v. 61, p. 221-230, 2004.
- BECKER, H. A. **On the absorption of liquid water by the wheat kernel.** Cereal Chemistry, v. 37, p. 309–323, 1960.
- BECKER, B. R.; FRICKE, B. A. **Food thermophysical property models.** Int. Comm. Heat and Mass Transfer, v. 26, n. 5, p. 627-636, 1999.
- BEDANI, R.; ROSSI, A.E. **Isoflavonas: Bioquímica, fisiologia e implicações para a saúde.** B. CEPPA, Curitiba, v.23, n.2, p.231-264, jul/dez.2005.
- BENASSI, V. T.; VARÉA, G. S.; PRUDENCIO, S. H. **Tofus de diferentes cultivares de soja: perfil sensorial e correlação com medidas instrumentais e de composição química.** Alimentos e Nutrição, v.23, n.4, p.555-565, 2012.
- BORGES, C. W. C., CARRÃO-PANIZZI, M. C., MANDARINO, J. M. G., SILVA, J. B.,BENEDETTI, S., IDA, E. I. **Contents and bioconversion of b-glycoside isoflavones to aglycones in the processing conditions of soybean tempeh.** Pesquisa Agropecuária Brasileira, 51(3), 271–279. 2016.

BOTELHO, F. M.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; MARTINS, M. A.; BAPTESTINI, F. M. **Análise da hidratação do arroz na parboilização**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 30, n. 3, p. 713-718, 2010.

BOTELHO, F. M., CORRÊA, P. C., MARTINS, M. A., BOTELHO, S. C. C., OLIVEIRA G. H. H. **Effects of the mechanical damage on the water absorption process by corn kernel**. Food Science and Technology (Campinas), 33(2), 282–288. 2013.

BRAGA, N. da S.; MORAIS, C. S. B.; ROSSETTO, C. A. V. **Hidratação controlada de sementes de pinhão manso**. Revista Ciência Agronômica, v. 43, n. 3, p. 589-597, 2012.

BROUNS, F. **Soy isoflavones: a new and promising ingredient for the health food sector**. Food Research International, v.35, p.187–193, 2002.

CARRÃO-PANIZZI, M.C.; KITAMURA, K.; BELÉIA, A.D.P.; OLIVEIRA, M.C.N. **Influence of growth locations on isoflavonoid contents in Brazilian soybean cultivars**. Breeding Science, v.48, p.409-413, 1998.

CARRÃO-PANIZZI, M. C., BORDIGNON, J.R. **Activity of beta-glucosidase and levels of isoflavone and glucosides in soybean cultivars affected by the environment**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, 35, (5), p. 873-878, 2000.

CARRÃO-PANIZZI, M. C.; FAVONI, S. P. G.; KIKUCHI, A. **Extraction time for isoflavone determination**. Brazilian Archives of Biology and Technology, Curitiba, v. 45, n. 4, p. 515-518, 2002.

CARRÃO-PANIZZI, M. C.; GOÉS-FAVONI, S. P.; KIKUCHI, A. **Hydrothermal treatments in the development of isoflavone aglycones in soybean (Glycine max (L.) Merrill) grains**. Brazilian Archives of Biology and Technology, Curitiba, v. 47, n. 2, p. 225-232, 2004.

CARRÃO-PANIZZI, M. C., PIPOLO, A., MANDARINO, J. M. G., ARANTES, N. E.. **Breeding specialty soybean cultivars for processing and value-added utilization at Embrapa in Brazil**. In Proceedings of the World Soybean Research Conference (p. 113), Beijing, 2009.

CASSIDY, A.; BROWN, J. E.; HAWDON, A.; FAUGHNAN, M. S.; KING, L. J.; MILWARD, J.; ZIMMER-NECHEMIAS, L.; WOFE, B.; SETCHELL, K. D. R. **Factors affecting the bioavailability of soy isoflavones in humans after ingestion of physiologically relevant levels from different soy foods**. Journal of Nutrition, Bethesda, v. 136, n. 1, p. 45-51, 2006.

CAVARIANI, C.; TOLEDO, M. Z.; RODELLA, R. A.; NETO, J. de B. F.; NAKAGAWA, J. **Velocidade de hidratação em função de características do tegumento de sementes de soja de diferentes cultivares e localidades**. Revista Brasileira de Sementes, v. 31, n. 1, p. 30-39, 2009.

CHEN, T. R.; WEI, Q. K. **Analysis of bioactive aglycone isoflavones in soybean and soybean products**. Nutrition & Food Science, v. 38, n. 6, p. 540 – 547, 2008.

COUTINHO, M. R.; OMOTO, E. S. ANDRADE, C. M. G. e JORGE, L. M. M. **Modelagem e Validação da Hidratação de Grãos de Soja**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 25, n. 3, p. 603-610, 2005.

COUTINHO, M. R., CONCEIÇÃO, W. A. S., OMOTO, E. S., ANDRADE, C. M. G., JORGE, L. M. M. **Novo modelo de parâmetros concentrados aplicado a hidratação de grãos**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 27 (3), 451–455. 2007.

COWARD, L.; BARNES, N.C.; SETCHELL, K.D.R.; BARNES, S. **Genistein, daidzein, and their b-glycoside conjugates: antitumor isoflavones in soybean foods from American and Asian diets**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.41, p.1961-1967, 1993.

COWARD, L.; SMITH, M.; KIRK, M.; BARNES, S. **Chemical modification of isoflavones in soyfoods during cooking and processing**. *Journal of Clinical Nutrition*, Bethesda, v. 68, p. 1486S-91S, 1998.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2. ed. London: Oxford University Press, 1975.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. Acompanhamento de safra brasileira: grãos, 10º levantamento, safra 2016/2017. Julho 2017. Brasília: Conab, 2017.

CUNHA, M. A. A.; ANDRADE, A. C. W.; FERMIANI, C. A.; APPELT, P.; BURATTO, A. P. Barras Alimentícias formuladas com resíduo de soja. **Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos**, Campo Mourão, v.1, n.2, p.89-96, 2010.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Circular técnico: **O completo agroindustrial da soja brasileira**. 2007.

EMBRAPA, 2017. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - **Informe técnico. 2017**.

FRACASSO, A. F., PERUSSELLO, C. A., HAMINIUK, C. W. I., JORGE, L. M. M., JORGE, R. M. M. **Hydration kinetics of soybeans: Transgenic and conventional cultivars**. *Journal of Cereal Science*, 60, 584–588. 2014.

FRACASSO, F. A., FRIZON, T. N. C., JORGE, L. M. M., JORGE, R. M. M. **Hydration kinetics of transgenic soybeans**. *Acta Scientiarum Technology*, 37(1), 141–147. 2015.

GÓES-FAVONI, S. P.; CARRÃO-PANIZZI, M. C.; BELÉIA, A. D. P. **Changes of isoflavone in soybean cotyledons soaked in different volumes of water**. *Food Chemistry*, Oxford, v. 119, p. 1605-1612, 2010.

GENOVESE, M.I.; HASSIMOTTO, N.M.A.; LAJOLO F.M. **Isoflavone Profile and Antioxidant Activity of Brazilian Soybean Varieties**. *Food Science and Technology International*, v.11, p. 205–211, 2005.

GAZZONI, Decio Luiz. **Soja e abelhas** / Decio Luiz Gazzoni. – Brasília, DF : Embrapa, 151 p. 2017.

GONÇALVES L.C.; ANDRADE, A.P.C.; RIBEIRO, G.P.; SEIBEL, N.F., **Chemical composition and technological properties of two soybean cultivars**. BBR - Biochemistry and Biotechnology Reports. Jan./Jul., v.3, n.1, p. 33-40, 2014.

GOWEN, A.; GHANNAM, A. N.; FRIAS, J.; OLIVEIRA, J. **The influence of pre-blanching on the water absorption kinetics of soybeans**. Journal of Food Engineering, v. 78, p. 965–971, 2007b.

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 e 645, 1983a.

HSU, K. H. **Effect of temperature on water diffusion in soybean**, Journal of Food Science, v. 48, p. 1364 e 1365, 1983b.

KANG, S.; DELWICHE, S. R. **Moisture diffusion modeling of wheat kernels during soaking**. American Society of Agricultural Engineers, v. 42, n. 5, p. 1359–1365, 1999.

KARR-LILIENTHAL, L. K.; KADZERE, C. T.; GRIESHOP, C. M.; FAHEY, G. C. **Chemical and nutritional properties of soybean carbohydrates as related to nonruminants: A review**. Livestock Production Science, Lewisburg - USA, v. 97, p. 1-12, 2005. ISSN 0301-6226.

KAPTSO, K. G.; NJINTANG, Y. N.; KOMNEK, A. E.; **Physical properties and rehydration kinetics of two varieties of cowpea (*Vigna unguiculata*) and bambara groundnuts (*Voandzeia subterranea*) seeds**. Journal of Food engineering, v. 86, n.1, p. 91–99, 2008.

KASHIRI, M.; KASHANINEJAD, M.; AGHAJANI, N. **Modeling water absorption of sorghum during soaking**. Latin American Applied Research, v. 40, n. 4, p. 383–388, 2010.

KAGAWA, A. **Standard table of food composition in Japan**. Tokyo: University of Nutrition for women, p. 104-105. 1995.

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

KROKIDA, M. K.; MARINOS-KOURIS, D. Rehydration kinetics of dehydrated products. **Journal of Food Engineering**, v. 57, n. 1, p. 1–7, 2003.

KUDOU, S.; FLEURY, Y.; WELTI, D.; MAGNOLATO, D.; UCHIDA, T.; KITAMURA, K.; OKUBO, K. **Malonyl isoflavone glycosides in soybeans seeds (*Glicine max* Merrill)**. Agriculture and Biological Chemistry, v. 55, n. 9, p. 2227-2233, 1991.



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 79 (5), 710–714. 2002.

JIDEANI, V. A., MPOTOKWANA, S. M. **Modelling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation.** Journal of Food Engineering, 92, 182–188.2009.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas.** São Paulo: Editora Edgard Blücher, 3a ed. Ed. da Universidade de São Paulo, v. 2, 2000.

LIU, K. **Soybeans: Chemistry, Technology and Utilization.** New York: Chapman & Hall, 1997. 532p.

LIU, K. Current constrains in soybean food utilization and efforts to overcome them. **IV WORLD SOYBEAN RESEARCH CONFERENCE.** IN: **Proceedings.** p.409-418,1999.

LIU, K. **Soybeans as functional foods and ingredients.** Illinois: AOCS Press, 2004. 331 p.

MARQUES, C. B., JORGE, L. M. M., JORGE, R. M. M **Hydration kinetics, physicochemical composition, and textural changes of transgenic corn kernels of flint, semi-flint, and dent varieties.** Food Science and Technology, 34(1): 88-93, Jan.-Mar. 2014.

MANDARINO, J. M. G. **Compostos Antinutricionais da Soja: Caracterização e Propriedades Funcionais.** In: COSTA, N. M. B.; ROSA, C. O. B. Alimentos funcionais: componentes bioativos e efeitos. Rio de Janeiro: Rubio, p. 177-192.2010.

MASKAN, M. **Drying shrinkage and rehydration characteristics of kiwifruits during hot air and microwave drying,** Journal of Food Engineering, v. 48, p.177–182, 2002.

MATSUDA, S.; MIYAZAKI, T.; MATSUMOTO, Y.; OHBA, R.; TERAMOTO, Y.; OHTA, N.; UEDA, S. **Hydrolysis of Isoflavones in Soybean Cooked Syrup by *Lactobacillus casei* subsp, *rhannosus* IFO 3425.** Journal of fermentation and bioengineering, v. 74, p. 301-304, 1992.

MESSINA M.J.; HUGHES C. **Efficacy of soyfoods and soybean isoflavone supplement for alleviating menopausal symptoms is positively related to initial hot flash frequency.** J. Med. Food, 6:1-11. 2003.

MIANO, A. C.; GARCIA, J. A.; AUGUSTO, P. E. D. **Correlation between morphology, hydration kinetics and mathematical models on andean lupin (*Lupinus mutabilis* sweet) grains.** LWT – Food Science and Technology, v. 61, p. 290-298. 2015.

MORAIS, C. A.; SILVA, A.L. **Valor nutritivo e funcional da soja. Revista brasileira de nutrição clínica**, 15(2):306-15, abr. - jun. 2000.

MONTANUCI, F., D., Jorge, L. M. M., & Jorge, R. M. M. **Kinetic thermodynamic properties, and optimization of barley hydration.** Food Science and Technology (Campinas), 33(4), 690–698.2013.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Princípios de termodinâmica para Engenharia.** 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

NICOLIN, D. J., JORGE, R. M. M., JORGE, L. M. M. **Problem approach applied to the diffusion process in grain hydration.** Transport in Porous Media, 102, 387–402.2014.

NICOLIN, D. J.; COUTINHO, JORGE, R. M. M.; JORGE, L. M. M. **Effects of Variable Diffusivity on Soybean Hydration Modeling as a Stefan Problem.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, v.95, Issue 5, p. 1004-1013.2016.

OLIVEIRA, A. L., COLNAGHI, B. G., SILVA, E. Z., GOUVEA, I. R., VIEIRA, R. L.; AUGUSTO, P. E. D. **Modelling the effect of temperature onthe hydration kinetic of adzuki beans (*Vigna angularis*).** Journal of Food Engineering, 118(4), 417–420.2013.

OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, R. M. M.; et al. **Modelagem matemática e análise da hidratação de grãos de ervilha.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 29, n. 1, p. 12–18, 2009.

OULAHNA, D. A., HEBRARD, B., CUQ, J., ABECASSIS, J., FAGES, J. **Agglomeration of durum wheat semolina: Thermodynamic approaches for Hydration properties measurements.** Journal of Food Engineering, 109(3), 619–626.2012.

PAN, Z.; TANGRATANAVALEE, W. **Characteristics of soybean as affected by soaking conditions,** Lebensmittel Wissenschaft Und Technologie, v. 36, p. 143-151, 2003.

PELEG, M. **An empirical model for the description of moisture sorption curves.** Journal of Food Science, v. 53, p. 1216-1217, 1988.

PILOSOFF, A. M. R.; BOQUET, R.; BATHOLOMAI, G. B. **Kinetics of water uptake by food powders.** Journal of Food Science, v. 50, p. 278–282, 1985.

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

QUICAZÁN, M. C., CAICEDO, L. A., CUENCA, M. **Applying Peleg's equation to modelling the kinetics of solid hydration and migration during soybean soaking.** Ingeniería e Investigación, 32(3), 53–57. 2012.

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

RESIO, A. N. C.; AGUERRE, R. J.; SUÁREZ, C. **Study of some factors affecting water absorption by amaranth grain during soaking**, Journal of Food Engineering, v. 60, p. 391-396, 2003.

RIGO, A.A.; DAHMER, A.M., STEFFENS, C., STEFFENS J. **Characterization of Soybean Cultivars Genetically Improved for Human Consumption**. International Journal of Food Engineering. Vol. 1, No. 1, June 2015.

ROWLAND, M.; FAUGHNAN, L.; HOEY, K. WAHALA, G.; WILLIAMSON, G.; CASSIDY, A. **Bioavailability of phytoestrogens**. British Journal of Nutrition, Cambridge, v. 89, p. S45-S58, 2003. Supplement 1. <http://dx.doi.org/10.1079/BJN2002796>.

SHAFAEI, S. M., MASOUMI, A. A., ROSHAN, H. **Analysis of water absorption of bean and chickpea during soaking using Peleg model**. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences, 15,135–144. 2016.

SETCHELL, K.D.CASSIDY, A. **Dietary isoflavonas: biological effects and relevance to human health**. The Journal of Nutrition.v.129, p. 758S-767S, 1999.

SMITH A.K., NASH A.M. **Water absorption of soybeans**. Journal of American Oil Chemistry Society. v. 38, p.120.1961.

SILVA, J. B., CARRÃO-PANIZZI, M. C., PRUDÊNCIO, S. H. **Chemical and physical composition of grain-type and food-type soybean for food processing**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, 44(7) 777–784, 2009.

SILVA, P.A., DINIZ, K.A., OLIVEIRA, J.A., VON PINHO, E.V.R., **Análise fisiológica e ultra-estrutural durante o desenvolvimento e a secagem de sementes de soja**. Revista Brasileira de Sementes, vol. 29, nº 2, p.15-22, 2007.

SILVA, C.E.; CARRÃO-PANIZZI, M.C., MANDARINO, J.M.G., LEITE, R.S., MÔNACO, P.A. **Teores de isoflavonas em grãos inteiros e nos componentes dos grãos de diferentes cultivares de soja (*Glycine max* (L.) Merrill)**. Brazilian Journal of Food Technology. v. 15, n. 2, p. 150-156, 2012.

SINGH, B. P. N.; KULSHRESTHA, S. P. **Kinetics of water sorption by soybean and pigeonpea grains**, Journal of Food Science, v. 52, n. 6, p. 1538-1541, 1987.

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, n. 4, p. 1085-1087, 1990.

SOPADE, P. A., AIJISEGIRI, 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, 15(4), 269–283.1992.

SOPADE, P. A.; XUN, P. Y.; HALLEY, P. J.; HARDIN, M. **Equivalence of the Peleg, Pulosof and Singh-Kulshrestha models for water absorption in food**, Journal of Food Engineering, v. 78, p. 730-734, 2007.

TAVARES, G.M.; PITANGA, K.C.; SILVA, M.A.T.; MORAIS, A.A.C. **A soja como alimento funcional na prevenção do câncer**. Revista Brasileira de Nutrição Clínica.v.15, n.2, p. 321-325, 2000.

TURHAN, M.; SAYAR, S.; GUNASEKARAN, S. **Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking**. Journal of Food Engineering, v. 53, n.2, p. 153–159, 2002.

USDA– United States Department of Agriculture, 2017. Available at <http://www.fas.usda.gov/grain/default.asp> Accessed on July 05,2017.

VERMA, R. C.; PRASAD, S. **Kinetics of absorption of water by maize grains** Journal of Food Engineering, v. 39, n. 4, p. 395–400, 1999.

VIEIRA, C.R.; CABRAL, L.C.; OLIVEIRA, A.C. **Composição centesimal e conteúdo de aminoácidos, ácidos graxos e minerais de seis cultivares de soja destinadas à alimentação humana**. Pesq. agropec. bras., Brasília, v.34, n.7, p.1277-1283, jul. 1999.

WALLY, Ana Paula do Sacramento. **Propriedades físico-químicas e nutricionais de farinhas mistas de trigo, arroz e soja para elaboração de pães** - Pelotas, 2008. 90f. : il. Dissertação ( Mestrado ) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel. Universidade Federal de Pelotas. - Pelotas, 2008

WANG, H.; MURPHY, Patricia A. Mass balance study of isoflavones during soybean processing. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.44, p.2377 – 2383, 1996.

WANG, H.; MURPHY, P.A. **Isoflavone Content in Commercial Soybean Foods**. Journal of Agriculture Food Chemistry, v.42, p.1666-1673, 1994a.

WARDHANI, D. H.; VÁZQUEZ, J. A.; PANDIELLA, S. S. **Kinetics of daidzin and genistin transformations and water absorption during soybean soaking at different temperatures**. Food Chemistry, v. 111, p. 13–19, 2008.

YILDIRIM, A.; ÖNER, M. D.; BAYRAM, M. **Modeling of water absorption of ultrasound applied chickpeas (Cicer arietinum L.) using peleg's equation**.Journal of Agricultural Science, v. 16, n. 4, p. 278–286, 2010.

VIEIRA, F. C. V.; PIERRE, C. T.; CASTRO, H. F. **Influência da composição em ácidos graxos de diferentes óleos vegetais nas propriedades catalíticas de uma preparação comercial de lipase pancreática**. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Lorena – SP, 2005. p. 1-6.

XU, B.; CHANG, S.K.C. **Total phenolics, phenolic acids, isoflavones, and anthocyanins and antioxidant properties of yellow and black soybeans as**

**affected by thermal processing.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, Easton, v.56, n.16, p.7165- 7175, 2008.

ZHANG, J.; MARTIN, J. M.; BEECHER, B.; MORRIS, C. F.; HANNAH, C. L.; GIROUX, M. J. **Seed-specific expression of the wheat puroindoline genes improves maize wet milling yields.** Plant Biotechnology Journal, v. 7, p. 733-743. 2009.

## ANEXO A

Received: 9 January 2017 | Revised: 18 May 2017 | Accepted: 19 May 2017

DOI: 10.1111/jfpe.12579

## REVIEW ARTICLE

WILEY | Journal of Food Process Engineering

## Kinetic modeling and thermodynamic properties of soybean cultivar (BRS257) during hydration process

Cristiane Wing Chong Borges<sup>1</sup> | Luiz Mario de Matos Jorge<sup>2</sup> | Regina Maria Matos Jorge<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Graduate Program in Food Engineering, Federal University of Paraná—UFPR, Av. Francisco Hoffman dos Santos, s. n., Curitiba, PR 81530-900, Brazil

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Graduate Program in Chemical Engineering, State University of Maringá—UEM, Av. Colombo, 5790, Maringá, PR 87020-900, Brazil

## Correspondence

Cristiane Wing Chong Borges, Department of Chemical Engineering, Graduate Program in Food Engineering, Federal University of Paraná—UFPR, Av. Francisco Hoffman dos Santos, s. n., Curitiba, PR 81530-900, Brazil.

Email: criswborges@hotmail.com

or

Regina Maria Matos Jorge, Department of Chemical Engineering, Graduate Program in Food Engineering, Federal University of Paraná—UFPR, Av. Francisco Hoffman dos Santos, s. n., Curitiba, PR 81530-900, Brazil.

Email: rjorge@ufpr.br

## Abstract

The hydration kinetics of transgenic soybean cultivar BRS257 was studied at temperatures 30, 40, 50, and 60 °C for 480 min. Peleg and Omoto–Jorge models and its generalized equations were used in this work to describe the kinetics of water absorption. At all temperatures, the models represented the main trends of the hydration process with deviations of less than 3%. However, the Peleg model presents the best fit to the experimental data ( $R^2 = 0.99$ ;  $P < 3.0\%$ ;  $RMSE = 0.97$ ;  $SE = 1.07$ ). The moisture transfer is affected by temperature, with higher absorption rates at higher temperatures and the Peleg's constant  $K_1$  decreased, while  $K_2$  was almost constant. The activation energy ( $E_a$ ) =  $-34.797$  kJ/mol and average enthalpy ( $\Delta H$ ) =  $-37.442$  kJ/mol, entropy ( $\Delta S$ ) =  $-1.917E-01$  kJ/mol/K, Gibbs free energy ( $\Delta G$ ) =  $2.347E+01$  kJ/mol were estimated from the adjusted parameters and Arrhenius equation. The values obtained show that hydration is not a spontaneous phenomenon. The grain density ( $0.97 \pm 0.08$  g/cm<sup>3</sup>) presented almost constant values during the experiments.

## Practical applications

The practical application of this work aims to evaluate the hydration process of the transgenic cultivar BRS257, for different conditions of time and temperature. This cultivar presents an important characteristic compared to other cultivars, because it does not require severe thermal treatment conditions to inactivate the Lipoxygenases enzymes, responsible for an astringent taste. This work allowed to know thermodynamic properties of the hydration process. Furthermore the appropriate model is useful for future process optimization, aiming to decrease the time and the energy required.

Nomenclature:  $U_{wb}$ , moisture (wet basis) (g/g);  $M_{wb}$ , weight (wet basis) (g);  $M_{db}$ , weight (dry basis) (g);  $\rho$ , grain density (g/cm<sup>3</sup>);  $V$ , volume (cm<sup>3</sup>);  $t$ , soaking time (min);  $U(t)$ , concentration of moisture with time  $t$  (g/g);  $U_0$ , initial concentration of moisture (g/g);  $K_1$ , Peleg rate constant (min/g/g);  $K_2$ , Peleg capacity constant (g/g);  $K_{ref}$ , constant of hydration at reference temperature (g/g);  $E_a$ , activation energy (kJ/mol);  $R$ , universal gas constant (J/mol/K);  $T$ , hydration temperature (K);  $\rho_{w0}$ , initial concentration of water (g/cm<sup>3</sup>);  $\rho_{w\infty}$ , mass concentration of water in equilibrium (g/cm<sup>3</sup>);  $N_w$ , mass flow of water (g/cm<sup>2</sup>/min);  $A$ , external area of the grain (cm);  $r_0$ , radius (cm);  $K_a$ , apparent coefficient of mass transfer (cm/min);  $\Delta H$ , enthalpy (kJ/mol);  $\Delta S$ , entropy (kJ/mol/K);  $\Delta G$ , Gibbs' free energy (kJ/mol);  $K_B$ , Boltzmann constant (J/K);  $h_p$ , Plank's constant (J s);  $\ln K_{ref}$ , ordinate intersection of the line obtained by linear regression to calculate  $E_a$  (g/g).

## 1 | INTRODUCTION

The forecast for the 2016/2017 soybean harvest is 340 million tons. United States and Brazil lead the production with 117 and 108 million tons per year respectively (USDA, 2017).

Besides being one of the largest agricultural commodities, soybean (*Glycine max* (L) Merrill) is also a major source of oil and vegetable protein and has wide applications, such as human and animal feed (Guriqbal, 2010).

The cultivar BRS257 is a genetically modified variety developed by Brazilian Agricultural Research Corporation—Embrapa. Its composition is 5.7% moisture, 41.7% protein, 21.0% at, 24.0% carbohydrates, and 6.6% fiber (Aves, Oliveira, Mandarino, Benassi, & Seibel, 2011; Silva, Camão-Panizzi, & Prudêncio, 2009). Its main feature is the absence of