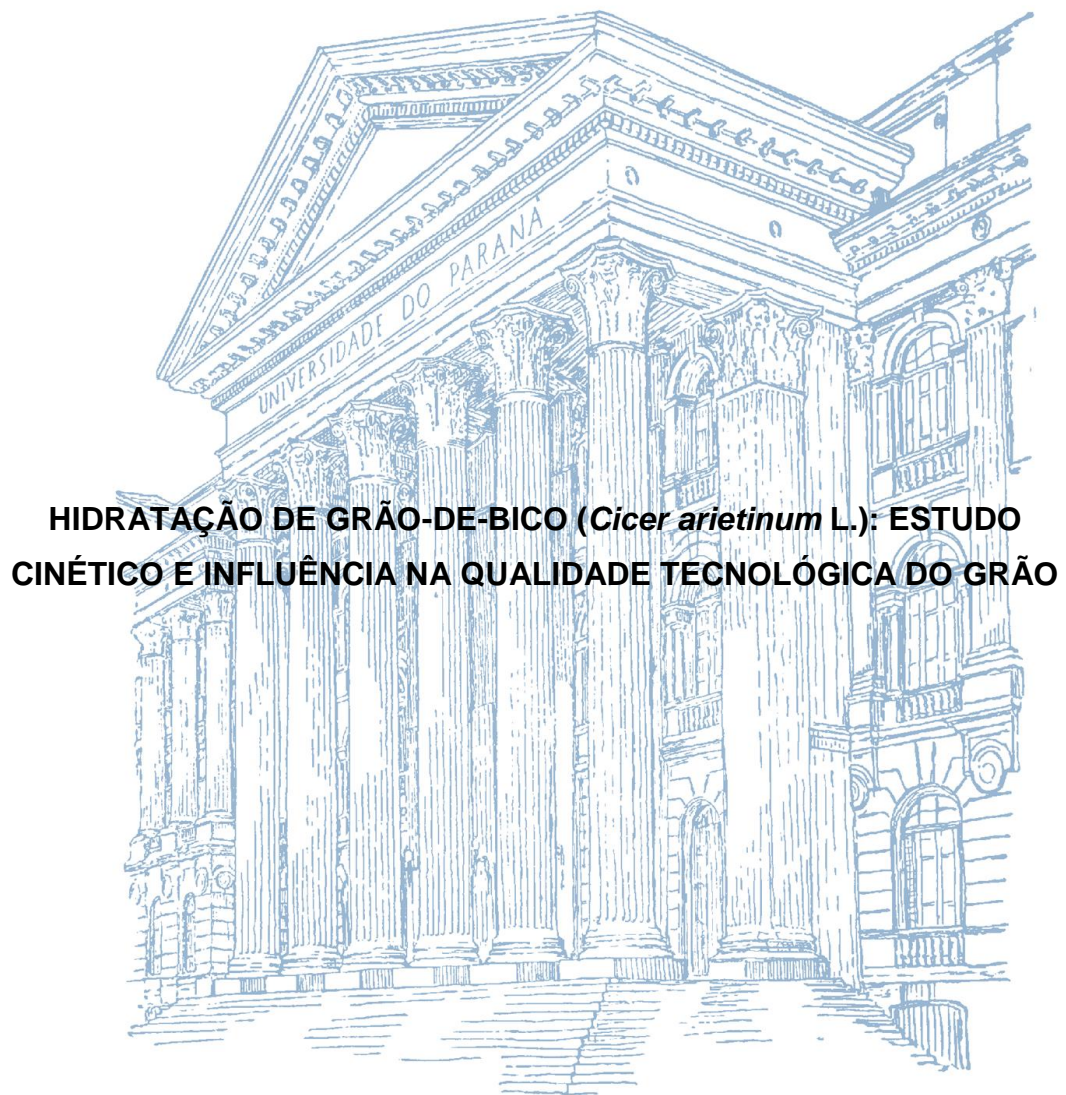


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAYSSA CRISTINE SIMONI



CURITIBA

2017

RAYSSA CRISTINE SIMONI

**HIDRATAÇÃO DE GRÃO-DE-BICO (*Cicer arietinum* L.): ESTUDO CINÉTICO E  
INFLUÊNCIA NA QUALIDADE TECNOLÓGICA DO GRÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, do 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

---

SI599h

Simoni, Rayssa Cristine

Hidratação de grão-de-bico (*Cicer Arietinum* L.): Estudo cinético e influência na qualidade tecnológica do grão / Rayssa Cristine Simoni. – Curitiba, 2017.

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

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

Orientador: Regina Maria Matos Jorge.

Coorientador: Luiz Mário de Matos Jorge.

1. Engenharia de alimentos. 2. Leguminosa. 3. Morfologia do amido. I. Universidade Federal do Paraná. II. Jorge, Regina Maria Matos. III. Jorge, Luiz Mário de Matos. IV. Título.

CDD: 664

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
Setor TECNOLOGIA  
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE ALIMENTOS

## 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 dissertação de Mestrado de **RAYSSA CRISTINE SIMONI** intitulada: **HIDRATAÇÃO DE GRÃO-DE-BICO (*Cicer arietinum* L.): ESTUDO CINÉTICO E INFLUÊNCIA NA QUALIDADE TECNOLÓGICA DO GRÃO**, 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 mestre 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, 29 de Agosto de 2017.

  
REGINA MARIA MATOS JORGE

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
VITOR RENAN DA SILVA

Avaliador Interno (UFPR)



CRISTIANE VIEIRA HELM

Avaliador Externo (EMBRAPA)

Dedico este trabalho aos meus pais Nivaldo Simoni e  
Dorcilene Ap. Z. Simoni e à minha irmã Rubya Karla Simoni  
por serem minha fortaleza em todos os momentos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus por me conduzir, fortalecer e capacitar durante todo o mestrado. Seus planos são grandiosos e sua misericórdia infinita.

Aos meus pais Nivaldo Simoni e Dorcilene Ap. Zussa Simoni e minha irmã Rubya por serem meu porto seguro, por toda paciência, apoio e força que, mesmo de longe, me ajudaram e me fizeram persistir. A toda minha família pelo amor e apoio incondicional.

À minha professora orientadora Dr<sup>a</sup> Regina Maria Matos Jorge pela oportunidade, dedicação e compreensão e, junto ao professor Dr. Luiz Mário de Matos Jorge, pela confiança no desenvolver deste projeto.

Agradeço a todos que me ajudaram direta ou indiretamente no conhecimento, subsídio, estrutura e opções que foram de extrema importância na conclusão da pesquisa: Wellington José Corrêa e Renata Corrêa, Fernanda Vitória Leimann, Manuel Plata, Ana Paula Bilck e aos técnicos Marcelo, Walderson, Wanderlei, Ivan, Andréia, Patrícia e Iverli. E também aos que sempre me colocaram em suas orações.

À todos os meus amigos, os de longa data e os que eu fui agraciada em conhecer durante o mestrado, que me ajudaram a enfrentar as dificuldades e compartilharam momentos de muitos estudos, incentivos e descontração. Em especial a Mariana, pela amizade que me fez dividir os sonhos, esperanças e bons momentos, e aos alunos do laboratório de Engenharia de Processos e Sistemas Particulados: Fernanda, Ithiara, Chacon, Ana, Geovana, Thaisa, Viviane, Guilherme, Cristiane, Danielli e Everton, que me acolheram e não mediram esforços em me ajudar e dividir o conhecimento, as dúvidas e os risos. Obrigada pela ótima convivência no laboratório com conselhos e cuidados que me ajudaram a ser uma pessoa melhor.

Ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Alimentos (PPGEAL) pela oportunidade; a CAPES, pelo apoio financeiro; a Embrapa Hortaliças, Brasília – DF, pela doação das amostras e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

Agradeço aos membros da banca examinadora, Cristiane Vieira Helm e Vitor Renan da Silva pelos conselhos, sugestões e enriquecimento na pesquisa.

Enfim, a todos que contribuíram de algum modo na realização deste trabalho, muito obrigada!

“Por isso vos digo: tudo o que pedirdes na oração, credes que o haveis  
de conseguir e que o obtereis.”

Marcos 11:24

## RESUMO

O grão-de-bico é uma leguminosa de grande valor agregado, sendo a hidratação uma etapa essencial no seu processamento de modo a facilitar a cocção e o consumo. O presente trabalho apresenta a caracterização de duas variedades de grão-de-bico (BRS Aleppo e BRS Cícero); o estudo cinético do processo de hidratação, verificando juntamente o mecanismo de transporte de água por análise com corante; efeitos térmicos; avaliação morfológica dos amidos extraídos dos grãos *in natura* e dos hidratados por 2, 6 e 10 horas; influência da hidratação na cor, textura e teor de taninos; e as propriedades termodinâmicas. Os grãos foram imersos em água destilada a 25, 45, 65 e 85 °C, por 10 horas. Os modelos empíricos de Peleg, Page e Primeira Ordem e os fenomenológicos de Omoto-Jorge e Difusão foram aplicados às cinéticas de hidratação. As análises químicas apresentaram diferenças na composição das amostras, porém ambas são ricas em minerais e contém elevado teor proteico. As termogravimétricas expuseram dois principais eventos: a desidratação e a etapa de maior degradação do amido, referente a despolimerização das cadeias do polissacarídeo por meio de um processo não-oxidativo, com perda de massa das variedades de, aproximadamente, 76%. As temperaturas de gelatinização resultaram em 64,15 °C para a BRS Aleppo e 61,75 °C para a BRS Cícero. Nestas condições verificou-se que a modificação morfológica dos grânulos de amido ocorreu em 65 °C, com 6 e 10 horas, e em 85 °C, em todos os tempos de hidratação avaliados, obtendo uma pasta característica da gelatinização. A cinética de hidratação foi caracterizada pela alta taxa de absorção inicial, seguida de uma redução até atingir o equilíbrio. O aumento da temperatura favoreceu o ganho de umidade para a BRS Aleppo, porém, para a BRS Cícero não houve diferença significativa entre as temperaturas de 25 e 65 °C e entre 45 e 85 °C. Houve redução significativa da dureza dos grãos ao longo do tempo, decaindo em torno de 84 e 83% para as variedades BRS Aleppo e BRS Cícero, respectivamente, hidratadas a 25 °C e de 95% para ambas as variedades em 85 °C. Os teores de taninos foram baixos e reduziram com o tratamento térmico e as análises de cor apresentaram alterações, com escurecimento a 85 °C e intensificação da cor amarela. Por meio do ensaio com corante constatou-se que o sistema comporta-se como de parâmetros distribuídos. Os modelos de melhor representatividade do processo de hidratação (Peleg, Page e Difusão) foram considerados para obtenção das equações generalizadas que descreveram satisfatoriamente o processo de hidratação, com desvio máximo de  $\pm 6,5\%$  para as duas variedades nos modelos empíricos generalizados e de  $\pm 17\%$  para a BRS Aleppo e  $\pm 12\%$  para a BRS Cícero para o fenomenológico generalizado. Destes obteve-se a energia de ativação, a qual foi superior quando comparada ao feijão, demonstrando maior limitação na hidratação do grão-de-bico em relação a esta outra leguminosa. Pelos valores de variação de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs verificou-se um processo energeticamente não-espontâneo para qualquer temperatura.

**Palavras-chave:** modelagem, leguminosa, morfologia do amido.



## ABSTRACT

Chickpea is a legume of great added value, with hydration being an essential step in its processing in order to facilitate cooking and consumption. The present work presents the characterization of two varieties of chickpeas (BRS Aleppo and BRS Cícero); the kinetic study of the hydration process, verifying together the water transport mechanism by dye analysis; thermal effects; morphological evaluation of starches extracted from natural grains and hydrated for 2, 6 and 10 hours; hydration influence on color, texture and tannin content; and thermodynamic properties. The beans were immersed in distilled water at 25, 45, 65 and 85 °C for 10 hours. The empirical models of Peleg, Page and First Order and the phenomenological ones of Omoto-Jorge and Diffusion were applied to hydration kinetics. The chemical analyzes showed differences in the composition of the samples, but both are rich in minerals and contain high protein content. The thermogravimetric analysis showed two main events: dehydration and the stage of greater degradation of the starch, related to the depolymerization of the polysaccharide chains by a non-oxidative process, with loss of mass of the varieties of approximately 76%. Gelatinization temperatures resulted in 64,15 °C for BRS Aleppo and 61,75 °C for BRS Cícero. Under these conditions the morphological modification of the starch granules occurred at 65 °C, at 6 and 10 hours, and at 85 °C, at all evaluated hydration times, obtaining a paste characteristic of gelatinization. The hydration kinetics were characterized by the high initial absorption rate, followed by a reduction until reaching equilibrium. The increase in temperature favored the BRS Aleppo moisture gain, but for BRS Cícero there was no significant difference between temperatures of 25 and 65 °C and between 45 and 85 °C. There was a significant reduction in grain hardness over time, decreasing by 84% and 83% for BRS Aleppo and BRS Cícero, respectively, hydrated at 25 °C, and 95% for both varieties at 85 °C. The tannin contents were low and reduced with the heat treatment and the color analysis showed changes, with darkening at 85 °C and intensification of the yellow color. By means of the test with dye was verified that the system behaves like a distributed parameters. The models of better representation of hydration process (Peleg, Page and Diffusion) were considered to obtain the generalized equations that satisfactorily described the hydration process, with a maximum deviation of  $\pm 6,5\%$  for the two varieties in generalized empirical model and  $\pm 17\%$  for BRS Aleppo and  $\pm 12\%$  for BRS Cícero for the generalized phenomenological model. From these, the activation energy was obtained, which was higher than beans, demonstrating a greater limitation in the hydration of the chickpeas in relation to this other legume. By the values of enthalpy, entropy and Gibbs free energy variations, a non-spontaneous energetic process at any temperature was observed.

**Keywords:** modeling, legume, starch morphology.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DA (a) SEMENTE DE GRÃO-DE-BICO E SEUS CONTITUENTES E (b) O EMBRIÃO SEM O REVESTIMENTO. ....	26
FIGURA 2 - SEMENTE DE GRÃO-DE-BICO (a) COM OS COTILÉDONES SEPARADOS, (b) EM SEUS ESTÁGIOS DE GERMINAÇÃO E (c) COM A PLÂNTULA DESENVOLVIDA. ....	27
FIGURA 3 - (a) SEGMENTO CURTO DE AMIOLOSE COM RESÍDUOS DE D-GLICOSE EM LIGAÇÕES ( $\alpha$ 1→4), (b) PONTO DE RAMIFICAÇÃO ( $\alpha$ 1→6) DA AMILOPECTINA E (c) REPRESENTAÇÃO DO GRÂNULO DE AMIDO COM EXIBIÇÃO DO HILO OU HILUM E AS REGIÕES AMORFAS E CRISTALINAS ALTERNADAS. ....	29
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DAS CURVAS OBTIDAS POR ANÁLISE DE (a) DSC, COM I) MUDANÇA DE LINHA DE BASE SEM PICO, II E III) PICOS ENDOTÉRMICOS E IV) PICO EXOTÉRMICO; E (b) TGA, COM A DTG, DO FARELO DE MILHO DESENGORDURADO.....	38
FIGURA 5 - EXEMPLIFICAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REGIME DE TRANSIÇÃO DE PARÂMETROS (a) CONCENTRADOS E (b) DISTRIBUÍDOS.....	40
FIGURA 6 - CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO. ....	50
FIGURA 7 - DISPOSIÇÃO DAS ANÁLISES REALIZADAS NOS GRÃOS-DE-BICO <i>IN NATURA</i> , HIDRATADOS E DOS AMIDOS EXTRAÍDOS. ....	51
FIGURA 8 - ESTRUTURA DO GRÃO-DE-BICO MEDIANTE UM (a) CORTE TRANSVERSAL, EVIDENCIANDO O (b, b.1) HILO, (c) RADÍCULA, (d, d.1) TEGUMENTO E (e) CENTRO DO EMBRIÃO.....	65
FIGURA 9 - IMAGEM DA ANÁLISE DE MEV DO GRÃO-DE-BICO INTEIRO (AMPLIAÇÃO DE 24x) COM DESTAQUE PARA A PARTE EXTERNA DO HILO (AMPLIAÇÃO DE 150x). ....	66
FIGURA 10 – HISTOGRAMA DE FREQUÊNCIA PARA AS VARIEDADES BRS ALEPPO E BRS CÍCERO DE GRÃO-DE-BICO.....	67
FIGURA 11 - GRÂNULOS DE AMIDO EXTRAÍDOS DO GRÃO-DE-BICO DAS VARIEDADES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO COM IMAGEM AMPLIADA EM 500 VEZES. ....	69
FIGURA 12 – CURVA DE TGA DOS AMIDOS EXTRAÍDOS DO GRÃO-DE-BICO <i>IN NATURA</i> PARA A VARIEDADE (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO. .	70

FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO GRÃO-DE-BICO POR MEIO DO AUMENTO DE VOLUME AVALIADO AO LONGO DA HIDRATAÇÃO DAS CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO. ....	73
FIGURA 14 - CURVAS CINÉTICAS DE HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 25, 45, 65 E 85 °C PARA VARIEDADE BRS ALEPPO. ....	74
FIGURA 15 - CURVAS CINÉTICAS DE HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 25, 45, 65 E 85 °C PARA VARIEDADE BRS CÍCERO.....	74
FIGURA 16 - VARIAÇÃO DO VOLUME DOS GRÃOS DA VARIEDADE (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO DURANTE A HIDRATAÇÃO. ....	77
FIGURA 17 - VARIAÇÃO DA DENSIDADE DOS GRÃOS DURANTE A HIDRATAÇÃO DA VARIEDADE (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO.....	78
FIGURA 18 - ESTRUTURA MORFOLÓGICA DOS AMIDOS DE GRÃO-DE-BICO EXTRAÍDOS EM DIFERENTES PERÍODOS E TEMPERATURAS DE HIDRATAÇÃO (BRS ALEPPO), COM AUMENTO DE IMAGEM DE 5000 VEZES.....	79
FIGURA 19 - ESTRUTURA MORFOLÓGICA DOS AMIDOS DE GRÃO-DE-BICO EXTRAÍDOS EM DIFERENTES PERÍODOS E TEMPERATURAS DE HIDRATAÇÃO (BRS CÍCERO), COM AUMENTO DE IMAGEM DE 5000 VEZES.....	80
FIGURA 20 - DETALHE DE GRÂNULO DE AMIDO CARACTERÍSTICO DO INCHAMENTO COM ÁGUA COM (a) CONCAVIDADE CENTRAL (AUMENTO DE 11,8 kx) E (b) SUPERFÍCIES COM RACHADURAS (AUMENTO DE 11,7 kx).....	81
FIGURA 21 - SEQUÊNCIA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA NO GRÃO EMPREGANDO-SE CORANTE COMO TRAÇADOR.....	83
FIGURA 22 - REDUÇÃO DA DUREZA PARA AS CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO DURANTE 10 HORAS DE HIDRATAÇÃO. ....	88
FIGURA 23 - MODELO DE PELEG APLICADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO PARA AS CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO NAS TEMPERATURAS DE 25, 45, 65 E 85 °C.....	91
FIGURA 24 - MODELO DE PAGE APLICADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO PARA AS CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO NAS TEMPERATURAS DE 25, 45, 65 E 85 °C.....	92

FIGURA 25 - MODELO DE PRIMEIRA ORDEM APLICADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO PARA AS CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO NAS TEMPERATURAS DE 25, 45, 65 E 85 °C.....	93
FIGURA 26 - MODELO DE OMOTO-JORGE APLICADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO PARA AS CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO NAS TEMPERATURAS DE 25, 45, 65 E 85 °C.....	98
FIGURA 27 - MODELO DE DIFUSÃO APLICADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO PARA AS CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO NAS TEMPERATURAS DE 25, 45, 65 E 85°C. ....	99
FIGURA 28 - MODELO GENERALIZADO DE PELEG PARA A VARIEDADE (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO. ....	105
FIGURA 29 - RELAÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS NOS EXPERIMENTOS COM OS PREVISTOS PELO MODELO GENERALIZADO DE PELEG PARA A (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO. ....	106
FIGURA 30 - MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A VARIEDADE (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO. ....	108
FIGURA 31 - RELAÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS NOS EXPERIMENTOS COM OS PREVISTOS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO. ....	109
FIGURA 32 - MODELO GENERALIZADO DE DIFUSÃO PARA A VARIEDADE (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO.....	110
FIGURA 33 - RELAÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS NOS EXPERIMENTOS COM OS PREVISTOS PELO MODELO GENERALIZADO DE DIFUSÃO PARA A (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO. ....	112

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PRODUTIVIDADE DOS CULTIVARES BRS ALEPPO E BRS CÍCERO NOS ANOS DE 2010 A 2013. ....	25
TABELA 2 - PROPRIEDADES DOS GRÂNULOS DE AMIDO DE DISTINTAS FONTES BOTÂNICAS. ....	30
TABELA 3 - ESTUDOS RELACIONADOS À DETERMINAÇÃO DE TANINOS EM DIFERENTES MATRIZES ALIMENTÍCIAS. ....	33
TABELA 4 - TRABALHOS DESENVOLVIDOS QUE APLICARAM ANÁLISES TÉRMICAS NA ÁREA DE ALIMENTOS. ....	38
TABELA 5 - EQUIPAMENTOS NECESSÁRIOS PARA REALIZAÇÃO DAS ANÁLISES, ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO E EXTRAÇÃO DOS AMIDOS. ....	51
TABELA 6 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL (g/100 g) DAS AMOSTRAS DE GRÃO-DE-BICO <i>IN NATURA</i> , EXPRESSA EM BASE SECA, E VALORES DE REFERÊNCIA (g/100 g) PARA A COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO GRÃO-DE-BICO CRU (TACO, 2006; IBGE, 2011; TABNUT, 2016). ....	62
TABELA 7 - COMPOSIÇÃO MINERAL (mg/100 g) DAS AMOSTRAS DE GRÃO-DE-BICO <i>IN NATURA</i> E INGESTÃO DIÁRIA RECOMENDADA PARA ADULTOS (mg/dia) (BRASIL, 2005). ....	63
TABELA 8 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS AMOTRAS DE GRÃO-DE-BICO. ....	67
TABELA 9 - PROPRIEDADES DE GELATINIZAÇÃO OBTIDAS POR ANÁLISE DE DSC PARA AS VARIEDADES BRS ALEPPO E BRS CÍCERO. ....	71
TABELA 10 - QUANTIDADE DE ÁGUA ABSORVIDA NAS DIFERENTES TEMPERATURAS E FASES OBSERVADAS AO LONGO DA HIDRATAÇÃO PARA AS VARIEDADE BRS ALEPPO E BRS CÍCERO. ....	75
TABELA 11 - PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS PARA AS AMOSTRAS <i>IN NATURA</i> E APÓS A HIDRATAÇÃO. ....	85
TABELA 12 - DIFERENÇA DE COR ( $\Delta E$ ) ENTRE AS TEMPERATURAS AVALIADAS. ....	86
TABELA 13 - DIFERENÇA DE COR ( $\Delta E$ ) ENTRE AS AMOSTRAS EM ESTUDO COM AMOSTRAS COMERCIAIS. ....	87

TABELA 14 - CONTEÚDO DE TANINOS NOS GRÃOS <i>IN NATURA</i> E HIDRATADOS A 25 E 85 °C.....	90
TABELA 15 - AJUSTES DOS MODELOS EMPÍRICOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. ....	94
TABELA 16 - PARÂMETROS OBTIDOS PARA O MODELO DE PELEG. ....	95
TABELA 17 - PARÂMETROS OBTIDOS PARA O MODELO DE PAGE. ....	96
TABELA 18 - PARÂMETROS OBTIDOS PARA O MODELO DE PRIMEIRA ORDEM. .....	97
TABELA 19 - AJUSTES DOS MODELOS FENOMENOLÓGICOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. ....	100
TABELA 20 - PARÂMETROS OBTIDOS PARA O MODELO DE OMOTO-JORGE E DIFUSÃO. ....	101
TABELA 21 - RELAÇÃO DO PARÂMETRO $k_1$ DO MODELO DE PELEG COM A TEMPERATURA POR MEIO DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS.....	103
TABELA 22 - AJUSTES DO MODELO GENERALIZADO DE PELEG.....	105
TABELA 23 - RELAÇÃO DOS PARÂMETROS $k_p$ DO MODELO DE PAGE COM A TEMPERATURA POR MEIO DE UMA EQUAÇÃO EXPONENCIAL. ....	107
TABELA 24 - AJUSTES DO MODELO GENERALIZADO DE PAGE.....	108
TABELA 25 - RELAÇÃO DO PARÂMETRO $D_{ef}$ DO MODELO DE DIFUSÃO COM A TEMPERATURA POR MEIO DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS.....	110
TABELA 26 - AJUSTES DO MODELO GENERALIZADO DE DIFUSÃO.....	111
TABELA 27 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA HIDRATAÇÃO DAS CULTIVARES DE GRÃO-DE-BICO BRS ALEPPO E BRS CÍCERO. ....	113

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área superficial do grão
%AR	Teor de amilose do amido referência
a	Parâmetro ajustado pelo modelo de Omoto-Jorge
$a_r$	Coordenada radial
$Ab_{SaG}$	Absorbância da solução de amido do grão-de-bico
$Ab_{SaR}$	Absorbância da solução do amido referência
b	Parâmetro ajustado pelo modelo de Nicolin-Jorge
$D_0$	Constante de proporcionalidade
$D_{ef}$	Coefficiente de difusão efetivo
$\bar{D}_i$	Diâmetro médio das peneiras
$\bar{D}_S$	Diâmetro médio de Sauter
E	Umidade experimental
$\hat{E}$	Umidade prevista pelo modelo
$E_a$	Energia de ativação
GLR	Grau de liberdade
$h_p$	Constante de Planck
k	Constante de hidratação
$k_0$	Parâmetro de ajuste da relação da constante de Peleg ( $k_1$ ) com a temperatura
$k_1$	Taxa constante de Peleg
$k_2$	Constante de capacidade
$k_3$	Capacidade de absorção de água
$k_4$	Tempo de absorção da quantidade média de umidade
$k_b$	Constante de Boltzmann
$k_p$	Constante de Page relacionada à taxa de absorção do processo
$k_s$	Coefficiente de transferência de massa
$L^*, a^*, b^*$	Parâmetros colorimétricos
M	Massa do grão
$m_A$	Massa de água no grão

$M_T$	Massa total do grão
$N$	Constante adimensional
$n$	Número de observações
$N_A$	Fluxo mássico de água
$P$	Erro médio relativo
$R$	Constante universal dos gases
$r$	Raio do grão
$R^2$	Coeficiente de determinação
$RMSE$	Raiz quadrada média do erro
$SE$	Estimativa do desvio padrão
$T$	Temperatura
$t$	Tempo
$T_f$	Temperatura final de gelatinização
$T_i$	Temperatura inicial de gelatinização
$T_p$	Temperatura de pico da gelatinização
$U$	Umidade
$U_0$	Umidade inicial
$U_{bu}$	Umidade em base úmida
$U_{eq}$	Umidade de equilíbrio
$V$	Volume do grão
$x_i$	Fração retida na peneira $i$
$\alpha$	Parâmetro de escala (capacidade de absorção)
$\beta$	Parâmetro de forma (velocidade de absorção)
$\rho$	Densidade
$\rho_A$	Concentração média de água no grão
$\rho_{A0}$	Concentração inicial de água no grão
$\rho_{eq}$	Concentração de água no grão no equilíbrio
$\Delta E$	Variação de cor
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs
$\Delta H$	Variação de entalpia
$\Delta S$	Variação de entropia
$\Delta T$	Variação de temperatura



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
1.1	OBJETIVOS .....	21
1.1.1	Objetivo Geral .....	21
1.1.2	Objetivos Específicos .....	21
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>22</b>
2.1	VISÃO HISTÓRICA E CULTIVARES DO GRÃO-DE-BICO .....	22
2.1.1	Cultivares Aleppo e Cícero.....	23
2.2	IMPORTÂNCIA NUTRICIONAL E PRODUÇÃO MUNDIAL .....	24
2.3	ESTRUTURA DO GRÃO-DE-BICO .....	26
2.4	AMIDO: COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DO GRÂNULO.....	27
2.4.1	Composição .....	28
2.4.2	Estrutura.....	30
2.5	PARÂMETROS DE QUALIDADE: FATORES ANTINUTRICIONAIS, TEXTURA E COR.....	31
2.6	PROCESSO DE HIDRATAÇÃO, GELATINIZAÇÃO DO AMIDO E ANÁLISES TÉRMICAS.....	34
2.6.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA).....	37
2.7	CINÉTICAS DE HIDRATAÇÃO.....	38
2.8	MODELOS MATEMÁTICOS QUE REPRESENTAM O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO.....	39
2.8.2	Modelos empíricos .....	40
2.8.2.1	Modelo de Peleg.....	41
2.8.2.2	Modelo de Singh e Kulshrestha .....	42
2.8.2.3	Modelo de Pilosof, Boquet e Bartholomai .....	42
2.8.2.4	Modelo de Weibull .....	43
2.8.2.5	Modelo de Page.....	43

2.8.2.6 Modelo cinético de Primeira Ordem.....	43
2.8.3 Modelos fenomenológicos.....	44
2.8.3.1 Modelo de Difusão.....	44
2.8.3.2 Modelo de Omoto-Jorge.....	46
2.8.3.3 Modelo de Nicolin-Jorge.....	47
2.9 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	48
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>50</b>
3.1 MATÉRIA-PRIMA.....	50
3.2 EQUIPAMENTOS.....	51
3.3 ANÁLISES QUÍMICAS.....	52
3.3.1 Teor de umidade, cinzas, proteínas, fibra bruta, lipídeos e carboidratos.....	52
3.3.2 Minerais.....	52
3.3.3 Determinação de Taninos.....	52
3.4 ANÁLISE ESTRUTURAL DO GRÃO.....	53
3.5 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS GRÃOS <i>IN NATURA</i> .....	53
3.6 HIDRATAÇÃO DO GRÃO-DE-BICO.....	54
3.6.1 Procedimento experimental.....	54
3.6.2 Determinação do volume e densidade.....	54
3.7 EXTRAÇÃO DO AMIDO.....	55
3.7.1 Determinação do teor de amilose.....	56
3.7.2 Degradação térmica pela Técnica Termogravimétrica (TGA).....	57
3.7.3 Técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	57
3.7.4 Análise da morfologia do amido extraído do grão <i>in natura</i> e ao longo da hidratação por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
3.8 TEXTURA.....	58
3.9 DETERMINAÇÃO DE COR.....	58
3.10 REGIME DE HIDRATAÇÃO.....	59

3.11	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	59
3.12	PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS .....	60
3.13	ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....	60
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>62</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS E CONTEÚDO DE MINERAIS.....	62
4.2	ANÁLISE ESTRUTURAL, DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E MORFOLOGIA DOS AMIDOS EXTRAÍDOS DOS GRÃOS <i>IN NATURA</i> .....	64
4.2.1	Estrutura dos grãos <i>in natura</i> .....	64
4.2.2	Avaliação da composição granulométrica .....	66
4.2.3	Análise morfológica dos grânulos de amido extraídos das amostra <i>in natura</i> ..	68
4.3	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS AMIDOS DOS GRÃOS <i>IN NATURA</i> .....	70
4.3.1	Avaliação da degradação térmica .....	70
4.3.2	Avaliação do evento de gelatinização e teor de amilose .....	71
4.4	CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DOS GRÃOS.....	73
4.4.1	Comportamento cinético no processo de imersão .....	73
4.4.2	Determinação do volume e densidade dos grãos ao longo da hidratação .....	77
4.4.3	Avaliação morfológica dos grânulos de amido extraídos ao longo da cinética de hidratação.....	78
4.5	ESTUDO DO REGIME DE HIDRATAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DO TIPO DE SISTEMA DURANTE O PROCESSO DE TRANSPORTE DE MASSA .....	82
4.6	AVALIAÇÃO DA QUALIDADE TECNOLÓGICA .....	84
4.6.1	Análise colorimétrica .....	84
4.6.2	Análise de textura.....	87
4.6.3	Determinação do teor de tanino .....	90
4.7	APLICAÇÃO DOS MODELOS EMPÍRICOS .....	91
4.7.1	Avaliação dos ajustes dos modelos .....	91
4.7.2	Avaliação dos parâmetros dos modelos.....	95

4.8 APLICAÇÃO DOS MODELOS FENOMENOLÓGICOS .....	97
4.8.1 Avaliação dos ajustes dos modelos .....	97
4.8.2 Avaliação dos parâmetros dos modelos .....	101
4.9 MODELOS GENERALIZADOS .....	102
4.9.1 Peleg .....	103
4.9.2 Page .....	106
4.9.3 Difusão .....	109
4.10 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS .....	112
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>115</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>117</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O grão-de-bico (*Cicer arietinum* L.) é citado como a segunda leguminosa mais consumida no mundo, sendo o primeiro lugar referente ao consumo da soja, segundo informações de projetos de estudo da Embrapa Hortaliças (NASCIMENTO, 2016). É cultivado principalmente na Bacia Mediterrânea, Ásia, África e América do Norte (HUANG, 2006), enquanto no Brasil a produção é insuficiente para atender as necessidades internas, assim grande quantidade é importada do México e Argentina. De acordo com dados da FAO (2014) a produção mundial de grão-de-bico chegou a 14,2 milhões no ano de 2014.

O grãos são classificados de acordo com a cor, tamanho e forma das sementes, os quais podem pertencer ao grupo Kabuli ou Desi. Fonte de proteínas, minerais, carboidratos, vitaminas e fibras, esta leguminosa é rica nutricionalmente e apresenta grande potencial a ser explorado por possuir melhor disponibilidade de ferro e se distinguir de outras devido a boa digestibilidade (SINGH; SUBRAHMANYAM; KUMAR, 1991; BRAZACA; SILVA, 2003). Embora o grão-de-bico apresente elevados teores de fatores antinutricionais, que dificultam a absorção de minerais, proteínas e vitaminas no organismo humano, não há tanta preocupação em relação à alimentação humana por não ser consumido cru, sendo necessário o tratamento térmico que provoca a inativação ou redução destes fatores (FERREIRA; BRAZACA; ARTHUR, 2006).

Para comercialização do grão-de-bico, além do grão *in natura*, também são encontrados como conservas, embalados a vácuo e farinhas, que no processamento requerem pré-tratamentos como hidratação ou branqueamento. Estas etapas permitem a absorção de água de modo a garantir maciez e redução no tempo de cocção além de atuar na gelatinização do amido, manutenção da qualidade nutricional e melhoria da digestibilidade das proteínas. Aliando tempo e temperatura, ao longo do beneficiamento dos grãos, a obtenção de elevadas taxas de hidratação são desejáveis tecnologicamente.

A possibilidade de aplicação de diferentes condições de processo de hidratação, com variadas temperaturas, condiciona a caracterização dinâmica deste de modo a determinar as melhores condições de operação. Com isso foram desenvolvidos modelos matemáticos capazes de interpretar e simular a cinética de hidratação de uma maneira que possa representar e otimizar as condições reais, de

forma rápida e eficiente para a indústria de alimentos. As informações que são agregadas por este mecanismo podem proporcionar melhor compreensão no comportamento dos alimentos e fenômenos relevantes para o desenvolvimento e qualidade dos produtos.

A produção dos alimentos deve aliar as melhores condições de processo à qualidade e segurança da matéria-prima ao longo de toda produção. Deste modo, além da eficiência da otimização de processos é proeminente considerar os fatores físico-químicos do grão, já que no decorrer da hidratação podem ocorrer alterações na estrutura, composição, cor e aspecto do alimento de acordo com o tempo e temperatura empregados.

Os estudos buscam compreender a importância do beneficiamento e otimização dos processos aplicados à indústria, considerando ganho de tempo e redução de custos, sem deixar de levar em consideração a relação com a integridade, qualidade e aceitação do produto a ser comercializado, que tem sido exigido cada vez mais dos consumidores que buscam também a padronização e compromisso das empresas com a melhoria dos alimentos.

Assim, verificando a importância de estudos para o aumento da produção e comercialização do grão-de-bico no país, este trabalho tem por objetivo realizar a hidratação de duas variedades deste grão, em diferentes condições de temperatura, de modo a observar a influência nos fatores antinutricionais, bem como dos fatores físicos, como a dureza, cor e alterações morfológicas do amido do grão que são de grande importância para a obtenção de um produto de qualidade. Além disso, é intuito deste estudo a caracterização térmica, assim como a caracterização cinética da transferência de umidade para o grão ao longo do processo, com exploração, análise e representação das curvas cinéticas por modelos empíricos e fenomenológicos para avaliação e obtenção das melhores condições de processo.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Realizar o estudo da hidratação do grão-de-bico avaliando a cinética, efeitos morfológicos dos grânulos de amido e a qualidade tecnológica do grão.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização de duas variedades de grão-de-bico por meio de análises da composição química;
- Realizar análises térmicas das amostras *in natura*;
- Avaliar as cinéticas da absorção de umidade pelos grãos nas diferentes condições experimentais;
- Identificar o regime de hidratação;
- Analisar o comportamento e variações da estrutura morfológica do grânulo de amido extraído do grão ao longo do processo de hidratação;
- Avaliar o efeito da hidratação na qualidade tecnológica do grão mediante avaliação do fator antinutricional taninos, textura e cor;
- Ajustar modelos empíricos e fenomenológicos aos dados experimentais das hidratações do grão-de-bico.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

A presente revisão abordará os temas referentes à visão histórica e cultivares do grão-de-bico; importância nutricional e produção mundial; estrutura e composição do grão-de-bico e amido; parâmetros de qualidade: fatores antinutricionais, textura e cor; operação de hidratação, gelatinização do amido e análises térmicas; cinéticas de hidratação e modelos ajustados às cinéticas de hidratação.

### 2.1 VISÃO HISTÓRICA E CULTIVARES DO GRÃO-DE-BICO

O grão-de-bico (*Cicer arietinum* L.) é classificado como uma planta anual pertencente à família das leguminosas e subfamília Papilionaceae. O gênero *Cicer* é composto por 44 espécies, incluindo 35 perenes e 9 selvagens anuais, das quais apenas o grão-de-bico (*Cicer arietinum* L.) possui interesse econômico (VAN DER MAESEN, 1972). Esta leguminosa foi originária da Ásia menor e disseminou-se pela Índia, Europa (Espanha), Austrália e algumas localidades do Continente Americano, como México, Argentina e Chile, onde há alta produção e consumo (NENE; HAWARE, REDDY, 1981; M, 1984; MANARA, RIBEIRO, 1992).

Por ser vastamente difundido no mundo, o grão-de-bico pode ser denominado como “garbanzo” (América Espanhola), “homme” e “hamaz” (Árabe), “chickpea”, pela língua inglesa, “bengal gram” (Índia), “nohud” e “labladi” (Turquia) e “shimbra” (Etiópia) (NASCIMENTO; PESSOA; GIORDANO, 1998).

No Brasil, o grão-de-bico foi introduzido por portugueses com a implantação na agricultura familiar, sendo potencializado o cultivo e consumo pelos imigrantes espanhóis e do Oriente Médio (SHARMA, 1984; NASCIMENTO; PESSOA; GIORDANO, 1998). Diante da limitação na importação de alimentos no Brasil, foram desenvolvidas pesquisas de produtos agrícolas importados que contribuíram para a implantação de sistemas multiculturais nos Cerrados Brasileiros, no qual foi avaliado o comportamento do grão diante das condições climáticas e do solo nessa região, observando índices de desempenho da planta. Na Índia essa leguminosa é cultivada no inverno, necessitando de clima frio e baixa demanda hídrica, por isso, no Brasil, o clima do Cerrado foi considerado o mais propício para o cultivo (SHARMA, 1984).

Foram implantadas linhagens de IAC-Marrocos do norte da África no Estado de São Paulo (1989); linhagens do México na região Centro Oeste (1994), sendo a



cultivar Cícero, selecionada pela Embrapa Hortaliças; e linhagens do ICRISAT (*International Crops Research Institute for the Semi-Arid Tropics*) na Índia, cultivar Leopoldina, foram recomendadas para o sul de Minas Gerais (1991) (VIEIRA; RESENDE; VIEIRA, 1999; GIORDANO, NASCIMENTO, 1994; BRAGA; VIEIRA; RAMOS, 1992).

Existem dois grupos de cultivares denominados Kabuli e Desi, nos quais o grão-de-bico é classificado em relação ao tamanho, cor e forma das sementes. A última caracteriza as sementes por um formato angular de pequeno tamanho e coloração variando entre o bege, amarelo, marrom, verde e preto (SINGH, DIWAKAR, 1995; BRAGA; VIEIRA; RAMOS, 1992), com superfície enrugada (GAUR et al., 2010) e presença de antocianinas nas hastes das flores (BRAGA; VIEIRA; RAMOS, 1992). A Kabuli refere-se a mutações e seleções naturais do grão-de-bico tipo Desi que originaram sementes de tamanhos médios e grandes de coloração creme ou branca e com baixo teor de fibras e níveis mais elevados de sacarose. Para o cultivo é necessário a manutenção das temperaturas entre 15 e 30 °C, no qual obtém plantas com ausência de antocianina, flores brancas e, normalmente, com formação de dois grãos por vagem (BRAGA; VIEIRA; RAMOS, 1992; MARGHEIM et al., 2004).

### 2.1.1 Cultivares Aleppo e Cícero

Na Síria, no ICARDA (*International Center for Agricultural Research in the Dry Area*), foi originada a cultivar BRS Aleppo, do grupo Kabuli, através do cruzamento das linhagens X99TH104/FLIP84-11 x S95082. A Embrapa Hortaliças obteve este cultivar no ano de 2010, onde foram realizados diversos estudos que abordaram inclusive a verificação da sua produção em áreas irrigadas de produção comercial. Os resultados foram satisfatórios para estas áreas da região do Brasil Central de tal modo que o grão-de-bico apresentou elevados níveis de tolerância a fungos de solo, ótima qualidade de grãos e boa produtividade. Esta cultivar pode ser comercializada para uso em conservas e para consumo seco (EMBRAPA HORTALIÇAS, 2014).

A cultivar BRS Cícero, assim como a BRS Aleppo, pertence ao grupo Kabuli e possui melhor desenvolvimento em regiões secas e de maiores altitudes. Apesar de necessitar de irrigação complementar, não é muito exigente em água (EMBRAPA HORTALIÇAS, 2014).

Essas duas cultivares são disponibilizadas pela Embrapa Hortaliças para agricultores, produtores de base familiar, instituições de pesquisa e ensino, universidades e empresas de planejamento e extensão e órgãos governamentais, de modo que as sementes são patenteadas e protegidas.

## 2.2 IMPORTÂNCIA NUTRICIONAL E PRODUÇÃO MUNDIAL

O grão-de-bico contém altas taxas de proteínas de elevado valor nutricional, comparada a outras leguminosas; aminoácidos, compreendendo oito dos nove aminoácidos essenciais, como a isoleucina, lisina, leucina, metionina, valina, triptofano, treonina e fenilalanina, além de apresentar quantidades significativas de ácido glutâmico e aspártico e arginina; vitaminas e minerais que são de grande importância na alimentação de milhares de pessoas e com isso tem aumentado a demanda por este grão (CHAVAN et al., 2009; FERREIRA; BRAZACA; ARTHUR; 2006; KAUR; SINGH, 2007; JUKANTI et al., 2012). Além disso, possuem índice glicêmico baixo que pode contribuir para um melhor controle da glicose no sangue (USA DRY PEA & LENTIL COUNCIL, 2010).

A composição média varia de 18 a 31% de proteínas; 2,6 a 6,8% de lipídeos (SHARMA et al., 2013); 6 a 12,4% de fibras; 6 % de açúcares solúveis; 3,2 a 3,9% de cinzas e de 52,4 a 70,9% de carboidratos totais, dos quais o amido é o componente majoritário (SINGH; SANDHU; KAUR, 2004; TACO, 2006; CHAVAN et al., 2009). Estas faixas de variação compreendem os valores observados para os dois grupos, Desi e Kabuli, por isso grandes variações podem ocorrer pela diferença na composição entre as cultivares.

As proteínas predominantes no grão-de-bico compreendem as globulinas (53,44 a 60,29%), seguida das glutelinas (19,38 a 24,40%), albuminas (8,39 a 12,31%) e prolaminas (3,12 a 6,59%) (DHAWAN et al., 1991).

Os níveis de energia/caloria fornecida também são diferenciados de acordo com o tipo de grão-de-bico. Geralmente, a energia disponibilizada pelo tipo Kabuli (357-446 Kcal/100 g) é mais elevada que para o tipo Desi (334-437 Kcal/ 100g) cultivadas em condições idênticas, porém, diferenciadas quanto a um menor componente de revestimento da semente (WOOD; GRUSAK, 2007).

Segundo Ferreira, Brazaca e Arthur (2006), em relação aos minerais, o grão-de-bico é ótima fonte de fósforo (402 mg/100 g), ferro (7,89 mg/100 g), magnésio

(136 mg/100 g), cobre (0,73 mg/100 g), manganês (4,40 mg/100 g), zinco (2,90 mg/100 g), sódio (46 mg/100 g) e potássio (1250 mg/100 g), sendo que as recomendações de ingestão diária (IDR) são de: fósforo 700 mg/d, ferro 14 mg/d, magnésio 260 mg/d, cobre 0,9 mg/d, manganês 2,3 mg/d e zinco 7 mg/d (BRASIL, 2005). Nestas condições apresenta um potencial para minimizar as deficiências de minerais da população, além de fornecer também vitaminas do complexo B (B1, B2, B3, B5, B6 e B9), vitamina C (ácido ascórbico), vitamina E (tocoferóis e tocotrienóis), vitamina K (filoquinona) e carotenoides (WOOD; GRUSAK, 2007).

A comercialização do grão-de-bico pode ser por meio do grão *in natura*, em conservas ou quando aplicado na formulação de produtos de panificação, de laticínios, de carne e alimentos infantis (RAVI; BHATTACHARYA, 2004).

Um fator que reflete no consumo, apesar de ter boa aceitação no mercado brasileiro e o grão possuir elevado valor nutricional, é o alto preço que se faz necessário para atender o mercado interno. Com isso não são apresentadas estatísticas nacionais de produtividade, já que a produção é praticamente inexistente, abrangendo apenas alguns cultivos familiares e estações experimentais agrônômicas, o que objetiva a importação que provém, principalmente, do México e Argentina (NASCIMENTO; PESSOA; GIORDANO, 1998; AMARAL et al., 2015).

Nos anos de 2010 à 2013 foi avaliada a produtividade da BRS Aleppo e BRS Cícero no cerrado brasileiro do Distrito Federal e Goiás, por estudos realizados pela Embrapa Hortaliças, os quais demonstram uma produção mais elevada para a cultivar Aleppo em relação a cultivar Cícero (TABELA 1).

TABELA 1 - PRODUTIVIDADE DOS CULTIVARES BRS ALEPPO E BRS CÍCERO NOS ANOS DE 2010 A 2013.

Cultivares	Produtividade (kg/ha)			
	2010	2011	2012	2013
<b>BRS Aleppo</b>	2907	3515	2506	3048
<b>BRS Cícero</b>	1067	441	1268	970

FONTE: EMBRAPA HORTALIÇAS (2014).

A produção mundial de grão-de-bico aumentou de 6,3 milhões de toneladas em 1981-83 para 7,2 milhões de toneladas em 1993-95, chegando a 8,8 milhões de toneladas em 2005-07, com uma taxa anual de 1,3%. Tanto a expansão da área quanto as melhorias na produtividade contribuíram para o aumento da produção

(PARTHASARATHY et al., 2010). De acordo com dados da FAO (2014), no ano de 2011 a produção foi de 11,7 milhões de toneladas e chegou a 14,2 milhões em 2014.

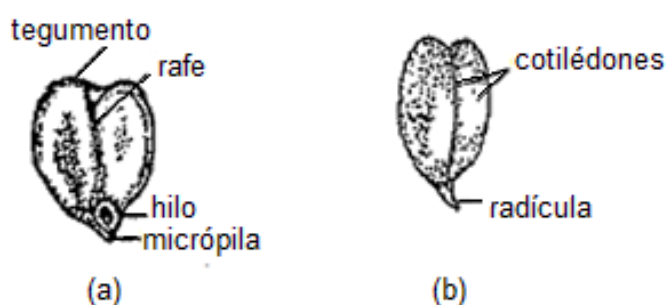
A área com maior disponibilidade para o cultivo está localizada na Ásia (84%), com 80% no hemisfério sul. A Índia é considerada o maior produtor mundial do grão e engloba 72% da área de produção da Ásia, fazendo parte da dieta diária da população, principalmente a de menor renda. Outras áreas estão distribuídas na África (5,5%), Oceania (5,5%), América do Norte (2%), América Latina (1%) e Europa (1,2%). Seguido da Índia, a Austrália, Paquistão, Turquia e Mianmar, respectivamente, estão entre os cinco maiores produtores do mundo (FAO, 2014; PARTHASARATHY et al., 2010).

### 2.3 ESTRUTURA DO GRÃO-DE-BICO

A semente do grão-de-bico é constituída por um tegumento com duas camadas para revestimento, a testa exterior e o tégmen interior, e um embrião composto por dois cotilédones. O tegumento protege o embrião de agentes externos e, por ser delicado, quando danificado pode influenciar na capacidade de germinação e na conservação durante o armazenamento (KOBELITZ, 2011).

O hilo é o ponto de ligação da semente à vagem e, abaixo deste, de acordo com a posição da FIGURA 1a, há uma abertura denominada micrópila. Há também uma crista chamada rafe, formada pelo folículo. O embrião é a maior fração formada por um eixo embrionário com dois cotilédones unidos, onde se acumulam as substâncias de reserva, como o amido e proteínas que auxiliam na absorção de água; pela plúmula e a radícula, localizadas na extremidade do bico (FIGURA 1b) (SINGH; DIWACAR, 1995).

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DA (a) SEMENTE DE GRÃO-DE-BICO E SEUS CONTITUINTE E (b) O EMBRIÃO SEM O REVESTIMENTO.

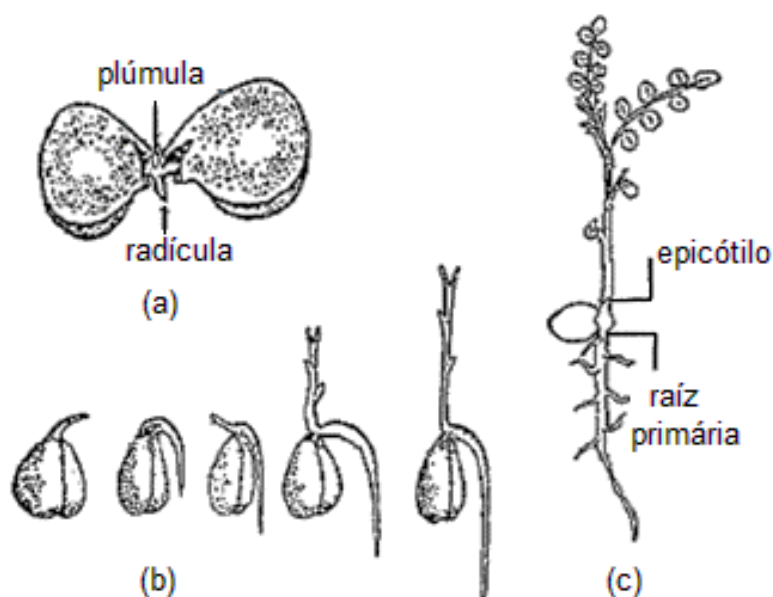


FONTE: Adaptado de Singh e Diwacar (1995).

As estruturas externas mais proeminentes no lado ventral são o hilo, ou cicatriz funicular, marcando o ponto em que a semente foi anexada a parede da vagem durante o desenvolvimento; e a micrópila, contendo poros para o controle da entrada de umidade da semente (WOOD; KNIGHTS; CHOCTI, 2011).

Com a absorção de água e o aumento do volume da semente se inicia a germinação que emerge primeiro a radícula seguido pela plúmula (FIGURA 2a). Esta é empurrada para cima através do alongamento do epicótilo, que se encontra no eixo acima do cotilédone, fazendo surgir as primeiras folhas e a radícula (FIGURA 2b) que, ao se desenvolver, produz as raízes que possibilitam o estabelecimento da plântula para que sejam desenvolvidas todas as estruturas (FIGURA 2c) (SINGH; DIWAKAR, 1995).

FIGURA 2 - SEMENTE DE GRÃO-DE-BICO (a) COM OS COTILÉDONES SEPARADOS, (b) EM SEUS ESTÁGIOS DE GERMINAÇÃO E (c) COM A PLÂNTULA DESENVOLVIDA.



FONTE: Adaptado de Singh e Diwacar (1995).

## 2.4 AMIDO: COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DO GRÂNULO

O amido está presente sob forma de grânulos na maioria das plantas superiores e localizam-se nos tecidos e órgãos, como folhas, raízes, frutos e caules. É considerado a principal substância de reserva das plantas e são capazes de oferecer de 70 a 80% das calorias consumidas pelo homem (LEONEL; CEREDA, 2002; ELIASSON, 2004), podendo ser extraídos de cereais (milho, trigo, arroz, aveia, sorgo), tubérculos (batata), raízes (mandioca, inhame) e leguminosas (grão-de-bico,

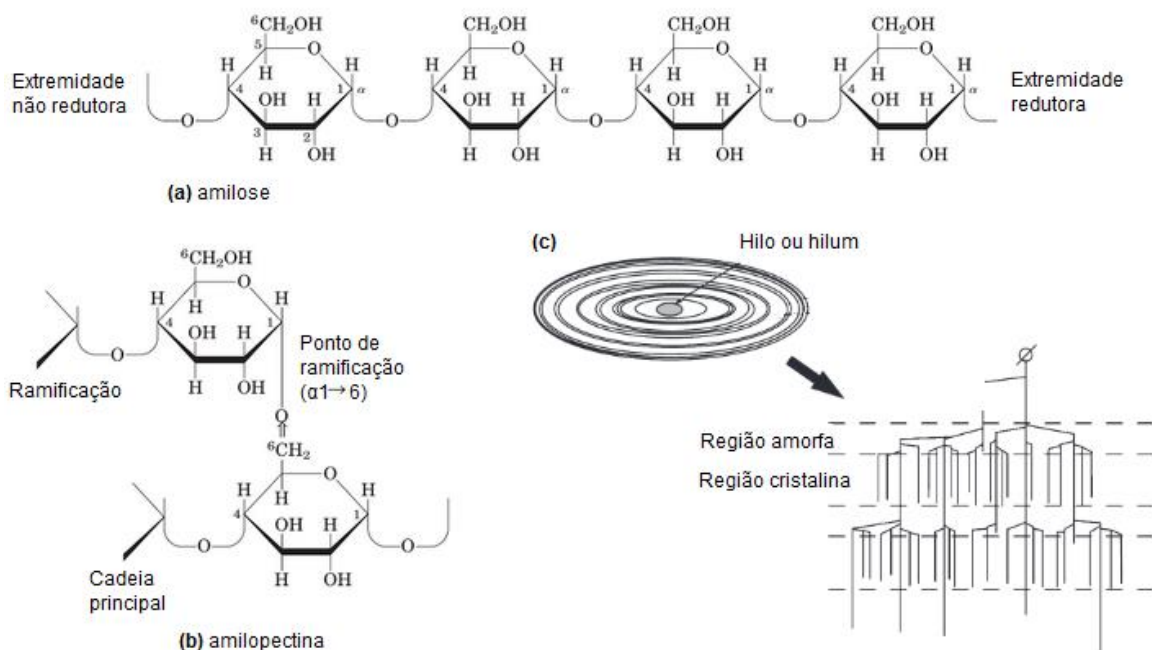
soja, lentilha, feijão) (HUANG, 2006). No caso das leguminosas a biodisponibilidade do amido é reduzida devido a fatores como elevados teores de amilose (30-65%), e as fortes interações entre essas cadeias; alto teor de fibra solúvel e antinutrientes (HOOVER; ZHOU, 2003).

A caracterização dos amidos e sua funcionalidade varia de acordo com a especificação estrutural do grânulo, característica proveniente de cada fonte botânica, local e condições de crescimento. Isto determina a aplicação na indústria alimentícia e de produção, onde pode ser utilizado como espessante, gelificante, texturizante, estabilizante, na proteção dos alimentos durante processamento, entre outros fatores (SLATTERY; KAVAKLI; OKITA, 2000; ZHOU et al., 2002).

#### 2.4.1 Composição

O amido é um polissacarídeo formado por resíduos de  $\alpha$ -D- glicose unidos por ligações glicosídicas, composto basicamente por amilose e amilopectina dispostos de modo radial, formando regiões cristalinas e amorfas alternadas (FIGURA 3). Na lamela amorfa encontram-se as ramificações de amilopectina, da qual as cadeias curtas se prolongam e formam dupla hélice na região cristalina. A proporção entre estas macromoléculas conferem ao amido propriedades físicas e químicas únicas que garantem funcionalidade específica e de importância biotecnológica (SLATTERY; KAVAKLI; OKITA, 2000; ELIASSON, 2004; PÉREZ; BERTOFT, 2010).

FIGURA 3 - (a) SEGMENTO CURTO DE AMILOSE COM RESÍDUOS DE D-GLICOSE EM LIGAÇÕES ( $\alpha 1 \rightarrow 4$ ), (b) PONTO DE RAMIFICAÇÃO ( $\alpha 1 \rightarrow 6$ ) DA AMILOPECTINA E (c) REPRESENTAÇÃO DO GRÂNULO DE AMIDO COM EXIBIÇÃO DO HILO OU HILUM E AS REGIÕES AMORFAS E CRISTALINAS ALTERNADAS.



FONTE: Adaptado de Nelson e Cox (2014) e D'Hulst e Mérida (2010).

A amilose é considerada uma molécula de cadeia linear de unidades de D-glicose unidas por ligações  $\alpha(1-4)$ , porém pode apresentar pequenas ramificações de ligação  $\alpha(1-6)$ . Estas representam de 0,3 a 0,5% das ligações e constituem ramos muito longos ou muito curtos (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Os amidos apresentam em média 25% de amilose. A configuração  $\alpha$ -D-(1-4) das unidades glicosídicas confere a molécula uma estrutura helicoidal com interior hidrofóbico e presença de átomos de hidrogênio, enquanto no exterior estão posicionados grupos hidroxilas. O centro hidrofóbico pode acoplar átomos de iodo que conferem a formação de um composto de coloração azul intensa, o que o torna indicador da presença de amido na determinação quantitativa de amilose (ELIASSON, 2004; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

A amilopectina também é composta por unidades de D-glicose unidas por ligações  $\alpha(1-4)$  e estas ligadas entre si por ligações  $\alpha(1-6)$  que representam as ramificações e englobam de 4 a 5% do total das ligações glicosídicas. Constitui em torno de 75% da maioria dos amidos comuns e os amidos formados totalmente por amilopectina são denominados de amidos cerosos (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

O amido também pode apresentar constituintes menores que compreendem os lipídeos, proteínas, minerais, fibras e cinzas, com teores dependentes da fonte botânica e da purificação do amido durante o processo de extração. De acordo com a aplicação são ou não desejáveis, já que podem afetar as propriedades funcionais do amido mesmo em pequenas quantidades. As fibras dificultam a extração deste polissacarídeo influenciando no rendimento final, além de não contribuir para uma característica de alta pureza do amido (CAVALCANTE et al., 2011; YONEMOTO, 2006).

#### 2.4.2 Estrutura

O formato do grânulo de amido pode ser arredondado, oval, poliédrico ou até mesmo com superfícies irregulares, dependendo da espécie vegetal ao qual foi extraído. O tamanho da partícula define as etapas do processamento de extração do amido e pode variar entre 1 e mais que 100  $\mu\text{m}$  (VIEIRA, 2004). Oliveira et al. (2009) obteve dimensões médias de 20  $\mu\text{m}$  de comprimento e 10  $\mu\text{m}$  de largura para grão-de-bico do tipo Kabuli e Singh, Sandhu e Kaur (2004) encontraram uma variação de 17 a 20  $\mu\text{m}$  para o comprimento e 11 a 13,7  $\mu\text{m}$  para a largura em seis diferentes cultivares de grão-de-bico.

Na TABELA 2 estão descritas algumas propriedades de grânulos de amidos de milho, batata, tapioca e trigo.

TABELA 2 - PROPRIEDADES DOS GRÂNULOS DE AMIDO DE DISTINTAS FONTES BOTÂNICAS.

	Amido de milho comum	Amido de milho ceroso	Amido de milho com alta amilose	Amido de batata	Amido de tapioca	Amido de trigo
<b>Tamanho dos grânulos (eixo principal, <math>\mu\text{m}</math>)</b>	2-30	2-30	2-24	5-100	4-35	2-55
<b>Percentual de amilose</b>	28	<2	50-70	21	17	28
<b>Temperatura de gelatinização/ pasta (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	62-80	63-72	66-170 <sup>a</sup>	58-65	52-65	52-85
<b>Tendência a gelificar/ retrogradar</b>	Alta	Muito baixa	Muito alta	Média a baixa	Média	Alta

<sup>a</sup>Em condições normais de cozimento, nas quais a suspensão é aquecida até 95-100  $^{\circ}\text{C}$ , o amido de milho rico em amilose não produz viscosidade. A formação de goma não ocorre até que a temperatura atinja 160-170  $^{\circ}\text{C}$ .

FONTE: Adaptado de Damodaran, Parkin e Fennema (2010).

Os grânulos de amido de milho podem apresentar formas mistas (TABELA 2), apesar de originados da mesma fonte. Foram encontrados formatos angulares e



arredondados (WEBER; COLLARES-QUEIROZ; CHANG, 2009) e poliédricos irregulares (BENINCA et al., 2008) para amido de milho padrão e arredondados com superfície lisa para amidos com alto teor de amilose (WEBER; COLLARES-QUEIROZ; CHANG, 2009); formatos poliédricos e irregulares para o grânulo de arroz (POLESI, 2014) e lenticulares e arredondados para o amido de trigo (YONEMOTO, 2006).

Para o grão-de-bico foram encontrados por Miao, Zhang e Jiang (2009) e Polesi (2009) grânulos de superfície lisa com formato oval e alguns com a presença de grânulos pequenos de forma esférica, assim como Bashir e Haripriya (2016), que avaliou também as características físico-químicas e estruturais de grânulos de amido submetidos a irradiação de 4, 8 e 12 kGy. Com a irradiação os amidos apresentaram as mesmas características quando comparados aos nativos, porém com fissuras nas superfícies conforme o aumento da dose aplicada.

Uma das técnicas aplicadas para avaliar o formato dos grânulos de amido, as características microestruturais do grão e a ocorrência da gelatinização é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O microscópio eletrônico de varredura possui ampla aplicação nas áreas de biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalúrgica, física, medicina e geologia. O funcionamento consiste na utilização de um feixe de elétrons, assim como a luz, porém, com um comprimento de onda menor que permite melhores ampliações e resoluções (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007), possibilitando uma melhor percepção das imagens e obtenção de respostas e informações mais evidentes.

## 2.5 PARÂMETROS DE QUALIDADE: FATORES ANTINUTRICIONAIS, TEXTURA E COR

Fatores antinutricionais são compostos presentes em muitas variedades de alimentos vegetais que ao serem consumidos provocam a redução do valor nutritivo desses alimentos. A presença destes no grão-de-bico interferem na biodisponibilidade das proteínas, que está relacionada à capacidade do organismo em utilizá-las quando ingeridas, e na digestão dos hidratos de carbono ingeridos (ARAB; HELMY; BAREH, 2010).

Dentre os compostos antinutricionais destacam-se os fitatos, nitratos, oxalatos e taninos, dos quais alguns podem dificultar a absorção de minerais e determinados aminoácidos, pela inibição de enzimas proteolíticas (tripsinas), e no caso dos nitratos

podem interferir no metabolismo de vitaminas, que são elementos essenciais para o organismo humano. Quando consumidos em excesso podem provocar danos à saúde, irritações e lesões na mucosa intestinal (LOPES et al., 2009; WANG; HATCHER; GAWALKO, 2008; SANTOS, 2006). Deter o conhecimento sobre a presença de fatores antinutricionais é importante para a população que tem buscado cada vez mais consumir alimentos saudáveis que garantem a biodisponibilidade dos nutrientes.

Os taninos podem se complexar com proteínas quando na forma não oxidada, por pontes de hidrogênio ou ligações hidrofóbicas, e quando oxidados, por ligações covalentes em grupos funcionais das proteínas. Assim reduzem a disponibilidade das proteínas tornando-as insolúveis, além de inativar enzimas (DE CARLI et al., 2006; TORREZAN; FRAZIER; CRISTIANINI, 2010; BENEVIDES et al., 2011). Os taninos presentes nas leguminosas fazem parte do grupo dos flavonoides e podem influenciar na cor e sabor, reduzir a digestibilidade proteica e inibir a atividade enzimática, influenciando na qualidade nutricional dos grãos (BENEVIDES et al., 2011; SILVA; SILVA, 1999).

A inativação ou redução destes fatores nos grãos pode ser realizada por meio de métodos simples, como imersão em água, germinação, fermentação, vapor, quando assados ou fritos. Apesar da presença dos fatores antinutricionais, estes não limitam o consumo, até mesmo por esta leguminosa não ser ingerida crua, tornando-se necessário a passagem por algumas destas etapas no processamento. Estes métodos também visam obter uma textura adequada para o consumidor, segurança e qualidade na alimentação. Estudos genéticos tem sido realizados para desenvolver variedades de vegetais com menor quantidade desses nutrientes, porém, viabilizar a redução por alteração genética pode ser catastrófico, já que estes compostos tem papéis benéficos em plantas (KHATTAB; ARNTFIELD, 2009; BENEVIDES et al., 2011).

Na TABELA 3 constam alguns estudos que verificaram teores de tanino em alimentos.

TABELA 3 - ESTUDOS RELACIONADOS À DETERMINAÇÃO DE TANINOS EM DIFERENTES MATRIZES ALIMENTÍCIAS.

Autores	Estudos	Conclusões obtidas
<b>Canniati-Brazaca (2006)</b>	Avaliação do teor de taninos da ervilha seca comparado aos produtos de ervilha	Verificaram quantidades baixas em todas as amostras, considerando que não há preocupação quanto às interações com os nutrientes
<b>Mittal et al. (2012)</b>	Efeito do processamento na composição química e fatores antinutricionais em grão-de-bico	Os tratamentos de germinação, fervura, cocção e assamento resultaram na redução de ácido fítico, polifenóis, taninos, saponinas, oxalato e inibidor de tripsina, e em efeitos significativos na fração proteica, perfil de ácidos graxos e conteúdo mineral
<b>Rusydi e Azrina (2012)</b>	Avaliação do efeito da germinação nos teores de tanino e ácido fítico das leguminosas: soja e amendoim	Verificaram redução dos fatores antinutricionais de modo a melhorar a qualidade nutricional das leguminosas
<b>Omnès et al. (2017)</b>	Efeito da dieta com taninos no crescimento, alimentação e digestibilidade, e composição da carcaça de peixes juvenis europeus Sea bass	Observaram a redução da digestibilidade de proteínas com a suplementação de 10 g/kg na dieta dos peixes e redução no desempenho de crescimento quando acima de 20 g/kg, destacando a necessidade de tomar precauções ao incluir alimentos ricos em taninos na dieta

A dureza, normalmente reduzida pela embebição do grão em água, é considerada um fator importante que pode influenciar na aceitação do produto e auxiliar na redução de gastos de tempo e energia durante o preparo. Quando a água se distribui no interior do grão, os cotilédones amolecem e conferem uma textura uniforme. Porém, quando há o defeito conhecido como *hard-to-cook*, que afeta a maioria das leguminosas, pode ser verificado um endurecimento do cotilédone devido as mudanças de aderência entre as células dos grãos que foram armazenados por longos períodos em condições de umidade de ar  $\geq 65\%$  e temperaturas elevadas ( $\geq 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), tornando-os mais resistentes ao amaciamento durante a cocção (JOSHI et al., 2010; YILDIRIM; ONER; BAYRAM, 2013).

No estudo realizado por Marques, Jorge e Jorge (2014) foi avaliado o efeito provocado na textura pela imersão de três cultivares de milho em água com temperatura variando de 40 a 67 °C. Neste os resultados demonstraram que a medida que a água foi sendo distribuída no grão de milho a força necessária para pressioná-lo diminuiu até atingir o equilíbrio. Joshi et al. (2010) estudaram a hidratação de lentilhas e verificaram que a dureza do grão apresentou maior influência pelo teor de água absorvida e a temperatura utilizada na hidratação do que pelo tamanho e massa do grão.

Em relação à cor verifica-se a importância deste parâmetro para aceitabilidade e determinação do índice de qualidade de alimentos crus, processados e ao longo do armazenamento, podendo averiguar possíveis alterações ocorridas em consequência dos tratamentos nos quais o produto foi submetido (GIESE, 2000).

Primeiramente foi desenvolvido o sistema Hunter para análise de cor durante as décadas de 1950 e 1960, passando por algumas modificações até 1966. A escala de cor CIE  $L^*a^*b^*$  foi recomendada, em 1976, pela *Commission Internationale de L'Eclairage* (CIE) de modo a também padronizar e possibilitar a comparação entre os valores das cores. Ambas são aplicadas até os dias de hoje, porém, a CIE  $L^*a^*b^*$  tem tido preferência em indústrias por ser desenvolvida a partir da escala Hunter, obtendo uma melhor versão, e por ser um padrão internacional. Estas diferenciam-se nas equações para os cálculos dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , onde a Cielab consta de raízes cúbicas e a Hunter utiliza raízes quadráticas, além desta não utilizar asterisco na nomenclatura. Deste modo são obtidos os valores de  $L^*$ , parâmetro acromático referente à luminosidade, que variam de 0 (negro) a 100 (branco); e os parâmetros cromáticos sem limites numéricos específicos, onde para valores de  $a^*$  positivo refere-se ao vermelho e negativo ao verde, já para o  $b^*$  os valores positivos correspondem ao amarelo e negativo ao azul. A comparação entre amostras ou entre um padrão e a amostra pode ser calculada pela diferença de cores representada por  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  (HUNTERLAB, 1996; HUNTERLAB, 2012; MARTINS, 2012).

## 2.6 PROCESSO DE HIDRATAÇÃO, GELATINIZAÇÃO DO AMIDO E ANÁLISES TÉRMICAS

A hidratação é uma operação física que viabiliza a aderência da água na superfície do grão e penetração através da micropila, hilo e da casca, direcionando-se para os cotilédones até atingir o centro, o que justifica as possíveis mudanças bioquímicas e morfológicas responsáveis pela obtenção de características desejáveis no produto final. Assim, em condições viáveis, pode proporcionar melhorias na caracterização fisiológica, no cozimento, redução de fatores antinutricionais, digestibilidade e no rendimento da extração de determinados componentes de interesse, além de melhorar a aparência de cereais e leguminosas que normalmente passam por esta etapa inicial de hidratação (MASKAN, 2002; GOWEN et al., 2007; BOTELHO et al., 2013). Curvas de hidratação tem sido utilizadas na caracterização

de grãos de cereais e leguminosas (LUCAS et al., 2007; MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2014; SHAFAEI; MASOUMI; ROSHAN, 2014; FRACASSO et al., 2015).

O principal mecanismo considerado no transporte de água para o interior do grão é denominado difusão, no qual necessita de uma força motriz causada pela diferença de concentração de água entre a superfície e o interior da matriz. Isto promove um aumento do volume, que varia de acordo com as dimensões características (BOTELHO et al., 2010) e com o revestimento do grão, pois ao apresentar maior firmeza a resistência à penetração da água se torna maior e a taxa de absorção será mais lenta (KAPTSO et al., 2008). Porém, há a capilaridade que também contribui para a transferência de massa (GONELI et al., 2009).

As características estruturais dos grãos variam muito de acordo com a variedade e o tipo, mas, normalmente, apresentam superfícies porosas que corroboram para uma alta taxa de transição inicial do fluido para o interior do grão, sendo este o mecanismo da capilaridade. A água migra com maior facilidade pelos poros e, com a saturação destes, mantém o fluxo do fluido pela ação da difusão ao longo da hidratação, o que define a capacidade de penetração da água. Isto ocorre até que a concentração de água no interior do grão chegue ao equilíbrio (LISBÔA et al., 2015; BELLO; TOLABA; SUAREZ, 2004; BECKER, 1960).

A expansão do volume em um determinado tempo, ou seja, a capacidade do grão de absorver a água ao longo da hidratação é influenciada principalmente pela temperatura do fluido (BAYRAM; KAYA; ONER, 2004; MURAMATSU et al., 2006). Na etapa de cozimento, realizada após a hidratação, são utilizadas temperaturas mais elevadas que a de gelatinização para garantir que este evento ocorra, proporcionando um alimento de fácil digestibilidade e melhor palatabilidade, além de ocasionar a desnaturação das proteínas (SAYAR et al., 2001). Assim, na hidratação, geralmente a imersão do grão é realizada em água à temperaturas abaixo da de gelatinização do amido, visando apenas o aumento do teor do fluido e a rapidez na etapa de cozimento. Porém, há estudos que buscam verificar a influência de temperaturas mais elevadas na hidratação, o que proporciona o evento da gelatinização já nesta etapa, como Sayar, Turhan e Gunasekaran (2001) que avaliaram temperaturas entre 20 e 100 °C e Yildirim, Oner e Bayram (2011) entre 20 e 97 °C, para grão-de-bico. Tais condições possuem total influência na taxa e capacidade de absorção de água, além de afetar os processos subsequentes e na qualidade do produto final (TURHAN; SAYAR; GUNASEKARAN, 2002).

A gelatinização depende da relação amido:água e da temperatura, específica para cada matriz que apresenta um ponto máximo de viscosidade do amido, e provoca mudanças irreversíveis nas propriedades deste (SOUZA; ANDRADE, 2000). Conforme há a absorção de água, os grânulos começam a inchar e pequenas frações de compostos solúveis, principalmente a amilose, são lixiviados da fase intergranular para a fase aquosa. Com o aquecimento contínuo e excesso de água estes fatores se intensificam e ocorre o rompimento da estrutura cristalina do amido, desfazendo as interações de hidrogênio de modo a prevalecer a interação das moléculas de água com os grupos hidroxilas expostos da amilose e amilopectina. A extensão do inchamento e solubilização é influenciada pela razão amilose/amilopectina, pelo grau de ramificação e comprimento da amilopectina e conformação. Complexos de amilose com lipídeo, que ocorre pela ligação deste na hélice da amilose nas regiões hidrofóbicas, por ligações de van der Waals, também influenciam na hidratação dos grânulos por permitir que a parte polar dos lipídeos venham competir pela água (TESTER; MORRISON, 1990; BULÉON et al, 1998; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; HOOVER, 2001).

No final da gelatinização é obtida uma pasta viscoelástica constituída da amilose solubilizada, podendo também ter amilopectina, e uma fase descontínua com grânulos residuais que não sofreram o cisalhamento ou este ocorreu parcialmente. Esta fase compreende principalmente a parte externa do grânulo que pode se apresentar como uma camada insolúvel (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Por ser um evento térmico, a gelatinização pode ser avaliada através do monitorando das temperaturas inicial, média e final deste evento por técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), para analisar a estabilidade das amostras. Também é viável a compreensão do que ocorre nas propriedades do grão, pela degradação mássica com a temperatura, por técnica Termogravimétrica (TGA). Estas técnicas possibilitam a identificação e explanação dos possíveis eventos que ocorrem ao longo da hidratação, sendo efetivas para acompanhar uma propriedade física específica e otimizar as condições de processos para melhoramento da qualidade do produto final.

### 2.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA)

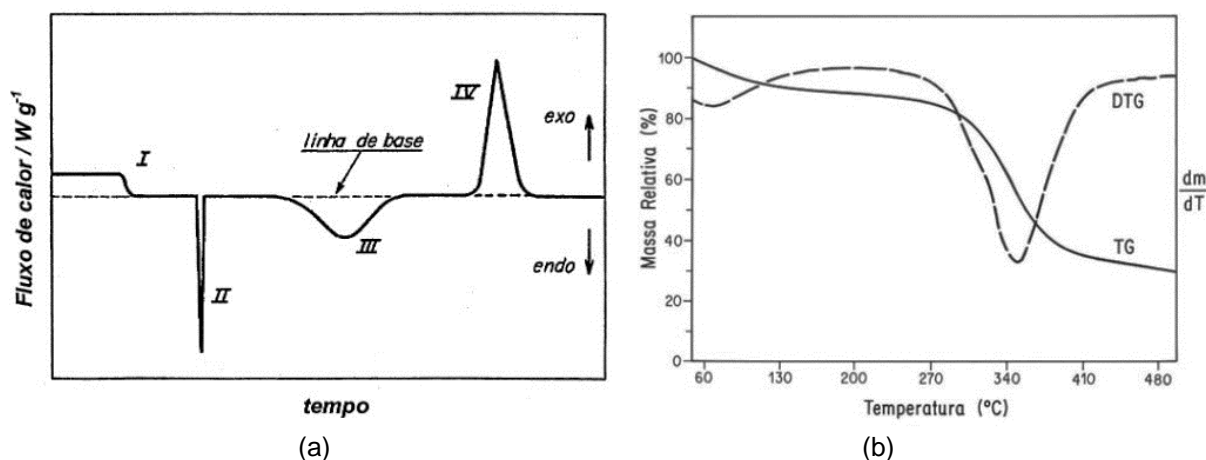
A técnica de DSC monitora a variação de energia fornecida para uma dada substância de interesse em relação a um material de referência termicamente inerte quando submetidos à programação controlada de temperatura. São registradas curvas de DSC onde a entalpia é calculada pela área dos picos, com medidas realizadas em calorímetros sem a perda de energia para o ambiente (WENDLANDT, 1986; IONASHIRO, 2004; BERNAL et al., 2002).

Os efeitos da energia envolvida estão relacionados a processos endotérmicos, observados na desidratação, transição de fase, gelatinização, reduções e reações de decomposição; e processos exotérmicos, que ocorrem ao longo de cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição. Os picos são avaliados pelo desvio da linha de base. Também podem ser estudados processos que envolvem variação de entropia, mais comumente aplicado quando há transição vítrea de polímeros (IONASHIRO, 2004).

Já a termogravimetria possui aplicação em diversas áreas, as quais inclui o estudo da decomposição térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas, minerais, petróleo, carvão, polímeros, alimentos, materiais explosivos, entre outros (IONASHIRO, 2004). Nesta técnica é acompanhado a perda ou ganho mássico da amostra em função da programação de temperatura controlada (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Pela termogravimetria derivada (DTG) é avaliada a variação de massa com o tempo ( $dm/dt$ ) por picos referentes as áreas proporcionais às alterações de massa da amostra (IONASHIRO, 2004). Para análises de amido essa técnica tem sido amplamente aplicada para avaliar a estabilidade devido à simplicidade e eficácia das informações fornecidas pela curva de TGA (TIAN et al., 2011).

Na FIGURA 4a e 4b são exemplificadas as curvas obtidas por meio das análises de DSC e TGA, respectivamente. A forma das curvas podem ser influenciadas pela amostra analisada e por fatores instrumentais.

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DAS CURVAS OBTIDAS POR ANÁLISE DE (a) DSC, COM I) MUDANÇA DE LINHA DE BASE SEM PICO, II E III) PICOS ENDOTÉRMICOS E IV) PICO EXOTÉRMICO; E (b) TGA, COM A DTG, DO FARELO DE MILHO DESENGORDURADO.



FONTE: Adaptado de Bernal et al. (2002) e Mothê, Damico e Machado (2005).

Na TABELA 4 são descritos trabalhos em que foram utilizadas as técnicas de DSC e TGA em alimentos e suas finalidades.

TABELA 4 - TRABALHOS DESENVOLVIDOS QUE APLICARAM ANÁLISES TÉRMICAS NA ÁREA DE ALIMENTOS.

Análise Térmica	Matriz	Finalidade	Autor	Ano
DSC	Sorvete	Calor específico	Cogné et al.	2003
	Amido de grão-de-bico (Canadá)	Gelatinização	Hughes et al.	2009
	Ácidos graxos	Decomposição de ácidos graxos	Matos	2012
	Nanopartículas de poliestireno	Temperatura fusão/vicinal	Leimann et al.	2016
	Amido de arroz	Retrogradação	Tian et al.	2011
TGA	Filmes de amido de mandioca	Transição vítrea	Vicentino et al.	2011
	Embalagens ativas para alimentos	Decomposição compostos antimicrobianos	Ferreira	2012
	Cinza de casca de arroz	Consumo hidróxido de cálcio	Tashima et al.	2012

## 2.7 CINÉTICAS DE HIDRATAÇÃO

Para otimização de processos e obtenção de alimentos de qualidade se faz necessário compreender as particularidades da matriz, como composição, estrutura e umidade inicial dos grãos, e as condições das operações aplicadas. Na hidratação, a quantidade de água absorvida e a taxa com que este fenômeno ocorre é totalmente



dependente do binômio tempo e temperatura que, de acordo com as condições empregadas, terão resultados favoráveis na expansão dos grãos, umidade final desejada, qualidade fisiológica e sensorial do produto.

Segundo Gowen et al. (2007), dependendo da temperatura de embebição, longo tempo de imersão pode estimular a proliferação microbiana. No caso de temperaturas elevadas a velocidade de absorção se intensifica e pode alcançar a umidade desejada com menor tempo, possibilitando a redução de custos operacionais. Por isso a importância do estudo da cinética de hidratação para definir os melhores perfis de comportamento do grão. Em razão desta característica cinética do ganho de umidade ao longo do processo, os modelos matemáticos são ferramentas com capacidade de descrever os fenômenos a partir da curva de umidade em função do tempo. O ajuste matemático é estabelecido por meio da determinação dos parâmetros dos modelos que, em geral, apresentam significado físico, possibilitando a compreensão da transferência de massa, bem como os aspectos físicos e químicos que ocorrem ao longo do processo (FERNÁNDEZ-MUÑOZ et al., 2011; NICOLIN et al., 2015; PRAMIU et al., 2015).

## 2.8 MODELOS MATEMÁTICOS QUE REPRESENTAM O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO

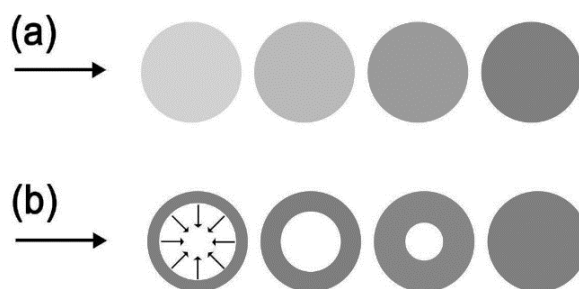
Os modelos matemáticos amplamente aplicados e que representam a operação da hidratação de grãos são classificados como empíricos e fenomenológicos. Neste último são contemplados os de parâmetros concentrados e distribuídos que representam os regimes de hidratação.

Ambos os parâmetros, concentrados e distribuídos, são utilizados para simular o comportamento do grão ao longo da hidratação, porém, o que os diferenciam é a consideração das variações espaciais das propriedades físicas no sistema pelos parâmetros distribuídos, não contemplada nos parâmetros concentrados (COUTINHO et al., 2007; FRACASSO, 2011).

A FIGURA 5a e 5b representa os regimes de transição de parâmetros concentrados e distribuídos, respectivamente. Pode-se observar que o primeiro contempla a absorção do fluido de forma uniforme por todo volume da matriz, com umidade constante em um dado instante de tempo. Já os distribuídos geralmente apresentam a absorção da parte periférica do grão para o núcleo de forma variável,

com diferença de umidade nas distintas regiões do grão, sendo este comportamento influenciado pelas características estruturais e particulares de cada grão.

FIGURA 5 - EXEMPLIFICAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REGIME DE TRANSIÇÃO DE PARÂMETROS (a) CONCENTRADOS E (b) DISTRIBUÍDOS.



FONTE: o autor (2016).

### 2.8.2 Modelos empíricos

Modelos empíricos apresentam maior simplicidade nas correlações matemáticas obtidas por meio de dados experimentais. Apesar de não serem desenvolvidos com base nas leis da física, estes são muito aplicados por fornecerem bons ajustes e serem de fácil interpretação. Peleg (1988), Singh e Kulshrestha (1987), Pulosof, Boquet e Bartholomai (1985), Weibull (1939), modelo de Page desenvolvido em 1949 e o modelo cinético de Primeira Ordem compreendem os modelos de grande utilidade para descrever o processo de hidratação de grãos e legumes, porém são poucos os estudos com grão-de-bico produzido no Brasil.

O modelo de Peleg possui ampla aplicação em pesquisas para descrever processos de hidratação de grãos. Este foi utilizado no estudo da hidratação de grão-de-bico de cinco genótipos de inverno e cinco de primavera nas temperaturas de 20 a 100 °C, no qual o modelo pôde determinar o ajuste considerando um tempo de 6 horas de hidratação, resultando em um coeficiente de determinação de 0,99 (TURHAN; SAYAR; GUNASEKARAN, 2002). O modelo também foi adequado para estimar as curvas de hidratação de feijão nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C com erros médios relativos (P) e erro padrão de estimativa (SE) menores que 10%, indicativo de adequação para descrição do fenômeno, além de apresentar coeficientes de determinação superiores a 99,8% (RESENDE; CORRÊA, 2007). Também são vistos estudos com grãos de soja (QUICAZÁN; CAICEDO; CUENCA, 2012); trigo (MASKAN,

2002); milho, painço e sorgo (SOPADE; AJISEGIRI; BADAU, 1992) e arroz (PEREZ; TANAKA; UCHINO, 2011).

A aplicação do modelo de Singh e Kulshrestha e Pilosof, Boquet e Bartholomai foi feita por Sopade et al. (2007) para concentrado de proteína do soro do leite, proteína de soro de leite isolada e amido de trigo com temperatura de 30 °C, obtendo um coeficiente de determinação maior que 0,98. Estes também utilizaram o modelo de Peleg e, ao comparar os três modelos, verificaram que não há distinção matemática entre eles.

Marabi et al. (2003) e Khazaei e Mohammadi (2009) optaram na utilização do modelo de Weibull na reidratação de cenoura desidratada e na hidratação de sementes de gergelim (27 a 60 °C), respectivamente. Já Silva (2016) aplicou o modelo de Page na cinética de hidratação de sorgo nas temperaturas de 30 a 60 °C por 12 horas, obtendo um modelo generalizado que apresentou excelentes ajustes com desvios menores que 4%. O modelo cinético de Primeira Ordem foi selecionado para ajuste dos dados da absorção de água (PRASAD; VAIRAGAR; BERA, 2010) e mudança na textura (GOWEN et al., 2007) ao longo da hidratação de grão-de-bico.

#### 2.8.2.1 Modelo de Peleg

O modelo empírico não exponencial (EQUAÇÃO 1) foi proposto por Peleg (1988) para descrever uma equação de sorção de umidade de arroz integral e leite em pó com dois parâmetros e coeficientes de correlação da ordem de 0,95 a 0,99.

$$U(t) = U_0 + \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (1)$$

Onde:  $U(t)$  é a umidade instantânea de tempo  $t$  (% b.u.);  $U_0$  a umidade inicial (% b.u.);  $t$  o tempo (h);  $k_1$  a taxa constante ( $\text{h} \cdot \% \text{ b.u.}^{-1}$ ), inversamente relacionada à taxa inicial de absorção de água; e  $k_2$  a constante de capacidade ( $\% \text{ b.u.}^{-1}$ ), inversamente relacionada à constante de equilíbrio (GOWEN et al., 2007; SHARANAGAT; KANSAL; KUMAR, 2016).

A equação pode ser reorganizada para aplicação ao segmento curvilíneo da curva de sorção, já que a região além desta ( $U_t - U_0$ ) é aproximadamente constante. Ao traçar  $t/(U(t) - U_0)$  por  $t$  pode-se obter uma reta que implica na equação linearizada que possibilita encontrar os parâmetros da reta (EQUAÇÃO 2) (TURHAN; SAYAR;

GUNASEKARAN, 2002; SOPADE; AJISEGIRI; BADAU, 1992; QUICAZÁN; CAICEDO; CUENCA, 2012).

$$\frac{t}{U(t) - U_0} = k_1 + k_2 t \quad (2)$$

#### 2.8.2.2 Modelo de Singh e Kulshrestha

Singh e Kulshrestha (1987) propôs uma equação não exponencial simples para descrever a cinética de hidratação de grãos de soja e ghandu (EQUAÇÃO 3). Esta demonstrou uma boa representação dos dados experimentais com um coeficiente de correlação  $R^2$  de 0,99.

$$\frac{U_{eq} - U(t)}{U_{eq} - U_0} = \frac{1}{kt + 1} \quad (3)$$

Onde:  $U_{eq}$  é a umidade no equilíbrio (% b.u.);  $U_0$  a umidade inicial (% b.u.);  $k$  a taxa de absorção de água e  $t$  o tempo.

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

Para o desenvolvimento deste modelo foi estudada a cinética de absorção de umidade em proteínas de origem animal e vegetal e amidos, o qual pode ser representado pela EQUAÇÃO 4.

$$U(t) = U_0 + \frac{k_3 t}{k_4 + t} \quad (4)$$

Onde:  $U(t)$  é a umidade no instante de tempo  $t$  (% b.u.);  $M_0$  a umidade inicial (% b.u.);  $t$  o tempo (h);  $k_3$  (h.% b.u.) e  $k_4$  (h) as constantes referentes a capacidade de absorção de água e ao tempo necessário para absorver a metade da quantidade máxima, respectivamente.

#### 2.8.2.4 Modelo de Weibull

O modelo proposto por Weibull (1939) representa a distribuição da resistência da ruptura de materiais, sendo utilizado na descrição do comportamento do sistema ou eventos que possuem um determinado grau de variabilidade (CUNHA; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 1998). Assim, a hidratação também pode ser descrita por este modelo por meio da EQUAÇÃO 5.

$$U(t) = U_{eq} + \left( e^{\left(-\frac{t}{\beta}\right)^\alpha} \right) (U_0 - U_{eq}) \quad (5)$$

Onde:  $U(t)$  é a umidade no instante de tempo  $t$  (% b.u.);  $U_0$  a umidade inicial (% b.u.);  $t$  o tempo (h);  $U_{eq}$  a umidade de equilíbrio/saturação (% b.u.);  $\beta$  o parâmetro de escala que determina a velocidade do processo de absorção de umidade (h) e  $\alpha$  o parâmetro de forma (adimensional).

#### 2.8.2.5 Modelo de Page

Glen E. Page, em 1949, desenvolveu um modelo que descreve a secagem de grãos de milho (EQUAÇÃO 6), matematicamente igual ao modelo descrito por Weibull (CUNHA; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 1998).

$$U(t) = U_{eq} + (U_0 - U_{eq})e^{(-k_p t^N)} \quad (6)$$

Onde:  $U(t)$  é a umidade no instante de tempo  $t$  (% b.u.);  $U_0$  a umidade inicial (% b.u.);  $U_{eq}$  a umidade de equilíbrio (% b.u.);  $t$  o tempo (h);  $N$  um parâmetro adimensional e  $k_p$  ( $h^{-1}$ ) o parâmetro relacionado à taxa de absorção do processo.

#### 2.8.2.6 Modelo cinético de Primeira Ordem

O modelo cinético de primeira ordem pode ser descrito pela EQUAÇÃO 7. O qual apresenta três parâmetros associados a umidade inicial ( $U_0$ ), em um dado instante ( $U_t$ ) e de equilíbrio ( $U_{eq}$ ), em % b.u., e uma constante de hidratação  $k$  ( $h^{-1}$ ) (GOWEN et al., 2007; KROKIDA; MARINOS-KOURIS, 2003).

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

### 2.8.3 Modelos fenomenológicos

Nos modelos fenomenológicos são considerados os significados físicos dos parâmetros e as etapas elementares da transferência de massa por difusão e/ou convecção, possuindo maiores vantagens em relação aos empíricos já que apresentam um enfoque mais detalhado das tendências do processo (HSU, 1983; NICOLIN et al., 2011).

Os modelos de Difusão; Omoto et al. (2009) e de Nicolin-Jorge (NICOLIN et al., 2015), serão descritos nos tópicos 2.8.3.1, 2.8.3.2 e 2.8.3.3, respectivamente.

#### 2.8.3.1 Modelo de Difusão

A difusão da água em uma partícula esférica pode ser representada pela aplicação da lei de Fick para um sistema em que não há alteração do tamanho ao longo do processo. Crank (1975) foi quem estudou a difusão, onde é estimado pelo modelo o coeficiente de difusividade efetivo ( $D_{ef}$ ) com a aplicação de um balanço de massa na superfície do grão, sendo considerado o transporte de água na direção radial (EQUAÇÃO 8). Onde a concentração é uma função do tempo  $t$  (s) e da coordenada radial  $a_r$  (m).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ef} \left( \frac{\partial^2 C}{\partial a_r^2} + \frac{2}{a_r} \frac{\partial C}{\partial a_r} \right) \quad (8)$$

Com uma distribuição inicial  $f(a_r)$  e considerando  $u = Ca_r$ , tem-se a EQUAÇÃO 9.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_{ef} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial a_r^2} \right) \quad (9)$$

A EQUAÇÃO 13 representa a solução analítica referente à EQUAÇÃO 9 ao considerar grãos esféricos, volume constante da partícula e coeficiente de difusão ( $D_{ef}$ ) independente da concentração, em que as condições de contorno são:

$$u = 0, \quad a_r = 0, \quad t > 0 \quad (10)$$

$$u = rC_0, \quad a_r = r, \quad t > 0 \quad (11)$$

$$u = a_r f(a_r), \quad t = 0, \quad 0 < a_r < r \quad (12)$$

Com a concentração no centro dada pelo limite de  $r \rightarrow 0$  e com as substituições apropriadas, é possível obter a quantidade total de umidade que se difunde para o interior da esfera (EQUAÇÃO 13).

$$U(t) = U_{eq} + (U_0 - U_{eq}) \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_{ef} n^2 \pi^2 t}{r^2}\right) \quad (13)$$

Onde:  $r$  é o raio do grão (m);  $n$  o número de termos;  $U_0$  a condição inicial onde a umidade do grão é uniforme e  $U_{eq}$  a condição de contorno, a qual considera que a superfície do grão mantém a umidade de equilíbrio.

Segundo HSU (1983), para cereais, a temperatura de hidratação pode ser descrita quantitativamente em termos da difusividade pela equação de Arrhenius, sendo verificado por alguns estudos que quanto menor a energia de ativação maior a difusividade de água no produto, além dessa energia ser influenciada pelas características físico-químicas e estruturais do grão e a umidade (MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2014).

Resende e Corrêa (2007) observaram o aumento do coeficiente de difusão ( $1,07$  a  $1,41 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s) com o aumento de temperatura na hidratação de sementes de feijão na faixa de  $20$  a  $50$  °C. O mesmo foi obtido por Botelho et al. (2010) na hidratação de arroz nas temperaturas de  $35$  a  $75$  °C, com coeficientes variando de  $5,14$  a  $10,8 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s.

A equação de Arrhenius que relaciona a temperatura com o coeficiente de difusão efetivo ( $D_{ef}$ ) é descrita pela EQUAÇÃO 14.

$$D_{ef} = D_0 \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (14)$$

Onde:  $D_0$  é a constante de proporcionalidade;  $E_a$  a energia de ativação (J/mol),  $T$  a temperatura (K) e  $R$  a constante universal dos gases ( $8,314$  J/molK).

A equação de Arrhenius tem sido utilizada tanto para modelos fenomenológicos como para alguns modelos empíricos, como Lisbôa et al. (2015) que

utilizaram o modelo de Peleg, no qual o parâmetro  $k_1$  está relacionada com o coeficiente de difusão.

### 2.8.3.2 Modelo de Omoto-Jorge

Omoto et al. (2009) desenvolveram um modelo de parâmetros concentrados com volume constante para hidratação de grãos de ervilha a partir das etapas elementares de transferência de massa por convecção. A representação do modelo foi de modo satisfatório com um desvio máximo de 5% a partir dos ajustes individuais. A forma generalizada representou as principais tendências da hidratação com desvio máximo um pouco superior, de 7%, em relação a todos os dados experimentais, o que possibilitou a utilização deste para estimar os tempos necessários de hidratação para se atingir a umidade desejada à uma dada temperatura, nas condições de operação.

No modelo é considerado um balanço de massa em regime transiente a volume constante com concentração de água uniforme no interior do grão. A EQUAÇÃO 15 representa a variação da massa de água no grão ( $m_A$ ) com o tempo ( $t$ ).

$$\frac{dm_A}{dt} = N_A \cdot A \quad (15)$$

Onde:  $N_A$  é o fluxo mássico de água ( $\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) e  $A$  a área superficial do grão ( $\text{cm}^2$ ).

Ao considerar a variação da massa de água no grão ( $m_A$ ) como o produto de sua concentração ( $\rho_A$ ) pelo volume do grão ( $V$ ), e o fluxo mássico ( $N_A$ ) como o produto do coeficiente de transferência de massa  $K_s$  ( $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) e a área ( $A$ ) pela diferença entre a concentração média de água no grão ( $\rho_A$ ) e a concentração de água no grão no equilíbrio ( $\rho_{eq}$ ), obtém-se a EQUAÇÃO 16.

$$\frac{d(\rho_A \cdot V)}{dt} = K_s (\rho_{eq} - \rho_A) \cdot A \quad (16)$$

Neste modelo foi proposta uma geometria esférica do grão com raio  $r$  e volume constante com  $\rho_A = \rho_{A0}$  no instante  $t=0$ , obtendo a EQUAÇÃO 17 que, com um rearranjo (EQUAÇÃO 18), é utilizada para obtenção do parâmetro  $K_s$ .

$$\frac{d(\rho_A)}{dt} = \frac{3K_s}{r} (\rho_{eq} - \rho_A) \quad (17)$$



$$\rho_A(t) = - e^{\left(\frac{3K_s t}{r}\right)} (\rho_{eq} - \rho_{A0}) + \rho_{eq} \quad (18)$$

### 2.8.3.3 Modelo de Nicolin-Jorge

O desenvolvimento desse modelo foi baseado na hidratação de soja, considerando um balanço de massa global e sistema de parâmetros concentrados à volume constante com configuração esférica. De acordo com Nicolin et al. (2015) o equilíbrio revela que o fluxo de água no grão ocorre por convecção natural até atingir a superfície e por difusão quando no interior, interferindo na diminuição do coeficiente de transferência de massa ( $K_s$ ), sendo este função da concentração de água nos grãos ( $\rho_A$ ).

O modelo proposto foi comparado com o de Omoto et al. (2009), porém, este considerou o coeficiente de massa,  $K_s$ , constante, o que facilita a obtenção da função analítica para o modelo proposto.

Com o fluxo convectivo ( $N_A$ ) dado por  $N_A = K_s (\rho_{eq} - \rho_A)$  tem-se a diferencial representada pela EQUAÇÃO 19. No modelo foi desconsiderado a distribuição espacial de umidade no interior do grão, ou seja, foi descrito o conteúdo médio de umidade do grão como um todo, como uma função do tempo.

$$V \frac{d\rho_A}{dt} = K_s (\rho_{eq} - \rho_A) \cdot A \quad (19)$$

Ao substituir as equações de volume ( $V = (4/3)\pi r^3$ ) e área ( $A = 4\pi r^2$ ) da esfera na EQUAÇÃO 19 é possível obter a equação diferencial para a hidratação de grãos esféricos (EQUAÇÃO 20), onde “C” significa “constante”.

$$\frac{d\rho_A}{dt} = \frac{3K_s^C}{r} (\rho_{eq} - \rho_A) \quad (20)$$

No início da hidratação ( $t=0$ ) é considerada a condição  $\rho_A = \rho_{A0}$ , onde os grãos apresentam umidade constante ( $\rho_{A0}$ ). Assim, a solução analítica pode ser apresentada pela EQUAÇÃO 21.

$$\rho_A(t) = \rho_{eq} - (\rho_{eq} - \rho_{A0}) e^{\left(\frac{3K_s^C}{r}t\right)} \quad (21)$$

O modelo demonstra que quando o sistema se aproxima do estado estacionário o coeficiente de transferência de massa  $K_s$  tende a zero, portanto, com a finalidade de considerar a vinculação entre  $K_s$  e  $\rho_A$  foi estabelecido uma dependência linear entre ambas variáveis estabelecidas (EQUAÇÃO 22), a qual foi inserida na EQUAÇÃO 19, com “L” se referindo ao termo “linear”.

$$K_s^L = a' + b\rho_A \quad (22)$$

Com as condições iniciais, referente a umidade uniformemente distribuída no grão, e a EQUAÇÃO 22, obtém-se a equação diferencial resultante (EQUAÇÃO 23), que ao separar as variáveis para integração possibilita a apresentação da solução analítica do modelo, como representada na EQUAÇÃO 24.

$$\frac{d\rho_A}{dt} = \frac{3}{r} (a + b\rho_A) (\rho_{eq} - \rho_A) \quad (23)$$

$$\rho_A(t) = \left( \frac{-a + \rho_{eq} K_1 \exp(K_2 t)}{b + K_1 \exp(K_2 t)} \right) \quad (24)$$

Sendo  $K_1 = (a + b\rho_{A0}/\rho_{eq} - \rho_{A0})$  e  $K_2 = 3(a+b\rho_{eq})/r$

O parâmetro  $K_s^C$  deve ser ajustado pelo modelo de Omoto-Jorge e os parâmetros  $a$  e  $b$  pelo modelo proposto por Nicolin-Jorge.

## 2.9 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Com base no exposto na revisão bibliográfica pode-se verificar que o grão-de-bico é uma leguminosa rica em proteína, vitaminas e minerais o que a torna importante fonte no consumo de vegetarianos e veganos para ajudar a suprir as necessidades do organismo, como substituto da proteína animal. Além de ser viável para a população em geral, englobando todas as classes sociais, este grão também pode ser utilizado na prevenção de doenças cardiovasculares, diabetes, obesidade e, até mesmo, câncer de cólon.

Por meio das pesquisas realizadas com diversas matrizes de grãos, verifica-se a importância do estudo das cinéticas de hidratação e a modelagem matemática na otimização de processos e obtenção de produtos de qualidade que atendam as expectativas do consumidor e a redução de custos das empresas.

Diante destes aspectos deve ser constatado e correlacionado a influência e importância das considerações estruturais e morfológicas, alterações físico-químicas, composição e eventos que podem ocorrer com a matéria-prima em estudo no processo de hidratação, já que são escassos os estudos que abrangem tais fatores. Com isso, observou-se a necessidade de estudar a influência do inchamento e gelatinização do amido de grão-de-bico, durante a hidratação, verificando as possíveis mudanças periódicas na conformação do grânulo de amido que podem refletir no processo de cocção e na qualidade do produto final. Este fator foi considerado pelo fato dos estudos relacionados ao grão-de-bico serem direcionados principalmente para o isolamento e caracterização apenas do amido *in natura*, sem correlacionar com as mudanças morfológicas que ocorrem devido ao tratamento térmico no qual o grão é submetido. Além de explicar os efeitos da hidratação em relação aos fatores antinutricionais, que podem proporcionar desconfortos com a ingestão e interferir no valor nutritivo da leguminosa, e como pode influenciar na textura e cor do grão com determinados tempos de hidratação. Tais fatores são importantes por considerarem a qualidade visual e padronização do produto final.

A partir dos modelos descritos é possível obter uma base para utilização neste estudo, de modo que possam ser aplicados nas hidratações realizadas em condições distintas de temperatura e obter uma comparação, que poucos estudos fazem, para verificar qual descreve o processo da melhor forma. Assim possibilita a aquisição de informações do comportamento de cultivares de grão-de-bico que foram implantadas e estão em estudo no Brasil, das quais a BRS Aleppo, introduzida na Embrapa Hortaliças em 2010, se diferencia da BRS Cícero, lançada pela Unidade em 1994, por apresentar altos índices de produtividade, sendo de ótima qualidade e com maior resistência a pragas. Apesar de atualmente ter pouca produção, torna-se formidável disseminar a utilidade e importância dessa leguminosa, considerando ainda a sua plantação que não exige grandes maquinários e por ser uma opção para diversificar a produção nas áreas irrigadas, cultura na qual necessita de menos água.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios do presente trabalho foram realizados no Laboratório de Engenharia de Processos de Sistemas Particulados (LEPSP); Central Analítica; Laboratório de Química Analítica Aplicada (LQAA) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR); Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LABTECAL); Laboratório de Pesquisa Experimental I do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ); em parceria com o Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. A análise de minerais foi efetuada no Laboratório Agrônomo Unithal, a análise de taninos no Laboratório de Ciências e Tecnologia de Alimentos de Ponta Grossa – PR e a análise granulométrica na Fundação ABC Pesquisa e Desenvolvimento Agropecuário de Castro - PR.

#### 3.1 MATÉRIA-PRIMA

Para as análises foram utilizadas duas cultivares de grão-de-bico (*Cicer arietinum* L.), BRS Aleppo e BRS Cícero (FIGURA 6), provenientes do cultivo da safra de 2014 da região de Brasília, no Distrito Federal. Estas foram cedidas pela Embrapa Hortaliças, Brasília – DF, contabilizando cerca de 10 kg de cada variedade.

FIGURA 6 - CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO.

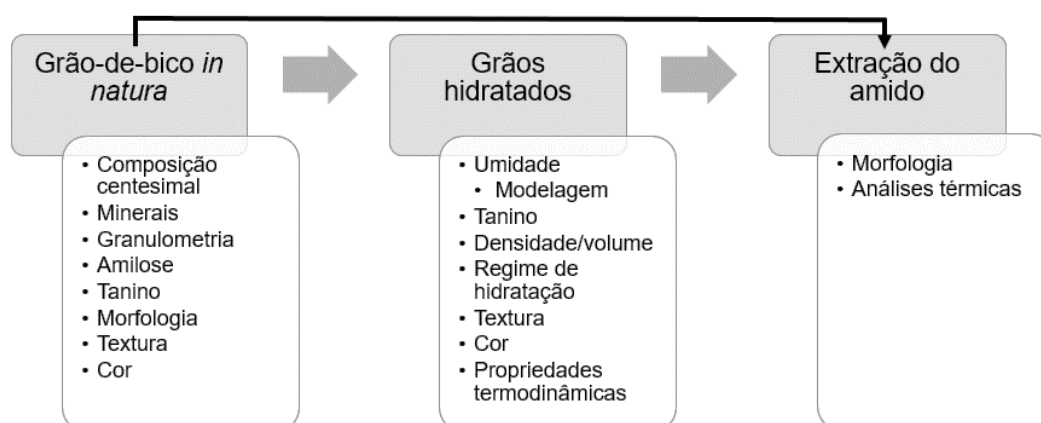


Primeiramente foi realizada a separação e seleção manual dos grãos de modo a uniformizar a amostragem, eliminando impurezas e grãos defeituosos, dos quais compreendem os grãos quebrados e estragados. O armazenamento dos grãos foi

realizado em garrafas PET de 6 litros, mantidas fechadas em temperatura ambiente, na ausência de luz.

Na FIGURA 7 está esquematizado resumidamente como foram divididas as análises.

FIGURA 7 - DISPOSIÇÃO DAS ANÁLISES REALIZADAS NOS GRÃOS-DE-BICO *IN NATURA*, HIDRATADOS E DOS AMIDOS EXTRAÍDOS.



### 3.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados no decorrer dos experimentos estão descritos na TABELA 5.

TABELA 5 - EQUIPAMENTOS NECESSÁRIOS PARA REALIZAÇÃO DAS ANÁLISES, ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO E EXTRAÇÃO DOS AMIDOS.

Equipamento	Marca	Modelo	Laboratório
Balança analítica	Shimadzu	AY220	LEPSP
Banho termostático	Warmnest	HH-S14	LEPSP
Moinho de facas	Marconi	MA 630/1	LQAA
Estufa com circulação de ar	Labstore	400-2ND	Laboratório de Pesquisa Experimental I
Estufa sem circulação de ar	Quimis	317 B242	LEPSP
Centrífuga	Excelsa™ II Centrifuge	206 BL	LQAA
MEV	Tescan	VEGA3 LMU	CME
TG	Pelkin Elmer	DSC 8500	Central Analítica
DSC	Pelkin Elmer	TGA 4000	
Espectrofotômetro	Pró-Análise	UV-1600	LQAA
Texturômetro	Brookfield/Stable Micro Systems	CT3/TA.XT plus	LABTECAL
Colorímetro	MiniScan XE Plus	45/0-L	

### 3.3 ANÁLISES QUÍMICAS

Nos grãos *in natura* foram realizadas análises bromatológicas, determinando a umidade inicial das amostras, cinzas, fibra bruta e proteínas, em triplicata; lipídeos, em duplicata; minerais e taninos. Também foi avaliada a estrutura do grão por análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

#### 3.3.1 Teor de umidade, cinzas, proteínas, fibra bruta, lipídeos e carboidratos

A determinação da umidade, expressa em base seca, foi realizada de acordo com o descrito pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, nº 925.09, 1995), assim como as seguintes análises: teor de cinzas (AOAC, nº 923.03, 1995), determinado pela carbonização e posterior incineração do grão em mufla a 550 °C, segundo o método gravimétrico; e o conteúdo de proteínas (AOAC, nº 920.87, 1995), obtido pelo método de Kjeldahl utilizando fator de conversão do nitrogênio em proteína de 6,25. Para a determinação dos teores de fibra bruta e lipídeos, por meio da extração por Soxhlet utilizando éter como solvente, foi utilizada a metodologia do Instituto Adolf Lutz (1985). O teor de carboidratos foi estimado pela diferença entre 100% e o somatório dos valores obtidos nas análises de umidade, cinzas, fibras, proteínas e lipídeos.

#### 3.3.2 Minerais

A quantidade de minerais foi determinada por espectrometria de absorção atômica com chama, com digestão nítrico-perclórica, em parceria com a Unithal Tecnologia e Comércio de Produtos Agropecuários, Maringá – PR (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1989)

#### 3.3.3 Determinação de Taninos

A avaliação do teor de tanino condensados foi realizada em triplicata nos grãos *in natura* e reproduzida também para as amostras hidratadas ao final do processo nas temperaturas extremas avaliadas, de 25 e 85 °C, as quais representam a temperatura ambiente e acima da temperatura de gelatinização, respectivamente. Estas foram secas parcialmente em estufa de circulação de ar a 60 °C por 17 h e armazenadas em geladeira até a realização das análises (RAMÍREZ; LEONEL;

COSTA, 2008; DELFINO; CANNIATTI-BRAZACA, 2010). A determinação foi realizada por meio do método colorimétrico utilizando vanilina acidificada e extração dos taninos, como proposto por Broadhurst e Jones (1978).

Uma alíquota de 0,5 mL do extrato foi transferido para tubo de ensaio envolto com papel alumínio, de modo a manter ao abrigo da luz. Neste foi adicionado 3 mL de solução de vanilina 4% (m/v) em álcool metílico, recém-preparada, e 1,5 mL de ácido clorídrico concentrado. A solução foi homogeneizada e mantida por 15 min em banho-maria a 20 °C. Novamente foi realizada a homogeneização seguida da leitura da absorbância em espectrofotômetro a 500 nm. A quantificação foi obtida pela curva de calibração, empregando-se catequina como padrão.

### 3.4 ANÁLISE ESTRUTURAL DO GRÃO

Para análise morfológica da estrutura dos grãos foi empregada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento TESCAN, modelo VEGA3 LMU, mediante aplicação de diferença de potencial de 10 Kv. O formato e a estrutura dos grãos foram identificados de modo a obter a relação destes com o mecanismo e capacidade de absorção de água.

Os grãos *in natura* foram cortados e posicionados com a parte da casca sob fita dupla face com base de cobre e metalizados com ouro.

### 3.5 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS GRÃOS *IN NATURA*

Para a realização da análise granulométrica por peneiramento foi pesado 100 g de cada amostra e empregado um sistema de peneiras sobrepostas da série Tyler, sendo as aberturas utilizadas de 19,0; 12,5; 9,5; 6,3; 4,75 e 4,0 mm e o fundo. O sistema foi submetido à agitação e o material retido em cada peneira foi pesado para quantificação e cálculo dos percentuais relativos (COMPÊNDIO BRASILEIRO DE ALIMENTAÇÃO ANIMAL, 2009).

## 3.6 HIDRATAÇÃO DO GRÃO-DE-BICO

### 3.6.1 Procedimento experimental

Os ensaios foram realizados com base nos procedimentos descritos por Shafaei, Masoumi e Roshan (2014), Pramiu et al. (2015) e Turhan, Sayar e Gunasekaran (2002).

Para a imersão dos grãos foram utilizadas formas de alumínio com água destilada, estando esta na temperatura do banho estático, em uma proporção mássica de 1:6 (m/v) de modo que os grãos permanecessem cobertos com água até o final da hidratação. As temperaturas pré-estabelecidas do banho termostático, sem agitação, foram de 25, 45, 65 e 85 °C ± 1 °C.

Foram retiradas amostragens, com o auxílio de uma peneira, em intervalos de 30 minutos até completar 3 horas e, posteriormente, em intervalos de 1 hora até completar 10 horas de hidratação. A água superficial das amostras foi removida utilizando papel toalha e foram pesados em torno de 5 g para determinação da umidade, em base úmida ( $U_{bu}$ ), para cada período determinado. Esta foi estimada pela EQUAÇÃO 25, na qual  $m_A$  é a massa de água e  $M_T$  a massa total da amostra.

$$\%U_{bu} = \frac{m_A}{M_T} \cdot 100 \quad (25)$$

Os ensaios foram realizados com amostragem em triplicata para avaliação da umidade e volume e foram reproduzidos retirando, aproximadamente, 100 g de amostra nos tempos de 2, 6 e 10 horas para a extração do amido.

### 3.6.2 Determinação do volume e densidade

Uma amostragem de 20 grãos foi retirada nos tempos estabelecidos para a cinética de hidratação, os quais foram secos superficialmente com papel toalha, pesados e introduzidos em proveta graduada de 100 mL, contendo 40 mL de água destilada, para então estimar o volume pela quantidade de água deslocada após imersão dos grãos. Deste modo, o cálculo da densidade ( $\rho$ ) foi obtido pela divisão da massa dos grãos ( $M$ ) pelo volume de água deslocada ( $V$ ) (EQUAÇÃO 26).



$$\rho = \frac{M}{V} \quad (26)$$

### 3.7 EXTRAÇÃO DO AMIDO

A extração foi realizada com grão-de-bico *in natura* e com as amostras retiradas durante a hidratação, nos tempos de 2, 6 e 10 horas, para todos os ensaios. Os tempos foram determinados de acordo com a divisão das fases nas curvas cinéticas de hidratação. De acordo com a metodologia descrita por Singh, Sandhu e Kaur (2004) e Del Bem, Polesi e Sarmento (2011), com modificações, os grãos foram imersos em solução de bissulfito de sódio a 0,2%, em temperatura ambiente, para facilitar a extração, promovendo a separação da proteína aderida aos grânulos de amido, e evitar o crescimento microbiano, já que foi necessário a realização da extração no dia posterior à hidratação.

A água de maceração foi drenada e os grãos foram triturados em liquidificador industrial (VITHORY) e, posteriormente, moídos em moinho de facas (MARCONI, modelo MA 630/01) com água destilada na proporção de 1:1 (m/v). Com a formação de uma pasta foi adicionado água destilada, obtendo o dobro do volume. Esta foi agitada e peneirada em peneira de 170 mesh, onde o material retido foi descartado e o filtrado permaneceu em béquer por 1 hora para decantação. O sobrenadante foi descartado e o amido separado foi submetido a centrifugação a 5.000 rpm por 5 minutos. Novamente o sobrenadante foi retirado, a camada marrom que permanece na parte superior do amido no tubo de Falcon, referente a compostos indesejáveis, foi removida e o amido ressuspenso em água e centrifugado (EXCELSA™ II CENTRIFUGE, modelo 206 BL), repetindo este procedimento por três vezes para garantir um amido mais purificado. O amido foi disposto em placa de Petri para secagem em estufa com circulação de ar (LABSTORE, modelo 400-2ND) a 40 °C por 24 horas e, então, foi peneirado em peneira de 100 mesh, para padronização da granulometria, e armazenado em recipientes de vidro vedados, sendo estes deixados em dessecador até a realização das análises.

Com os amidos extraídos foram realizadas análises térmicas por técnica Termogravimétrica (TGA) e por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) apenas para os amidos dos grãos *in natura*, e foi avaliada a morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos amidos dos grãos *in natura* e dos amidos dos grãos submetidos à hidratação.

### 3.7.1 Determinação do teor de amilose

A análise para determinação do teor de amilose foi realizada de acordo com o método nº 66470 da *International Organization for Standardization* (ISO, 1987), o qual se baseia no princípio da colorimetria por meio da reação da amilose com o iodo, formando um complexo de coloração azulada. Foi utilizado como padrão de referência o amido de mandioca AMITEC com teor de amilose conhecido, de  $18,432 \pm 0,168\%$ , em base seca.

O desengorduramento das amostras foi realizado pela pesagem de 1,5 g do amido dos grãos *in natura* e do amido padrão. Estes foram depositados em cadinhos feitos com papel filtro e colocados para refluxar por 4 horas com 400 mL de etanol 96%, em extrator Soxhlet (PRODICIL, modelo 11.36). O solvente foi removido e adicionado novamente 400 mL de etanol 96%, repetindo o procedimento por mais 4 horas. Os amidos foram secos em estufa a 100 °C por 2 horas e armazenados em dessecador.

Foram pesados 0,1 g de amido (base seca) em tubos Falcon e adicionados 1 mL de etanol 96% e 9 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 1M. A solução foi aquecida, e agitada constantemente, em banho térmico a 100 °C por 10 minutos ou até completa dissolução do amido. Posteriormente, esta foi resfriada em água a temperatura ambiente e, então, foi transferida para um balão de 100 mL, completando-se o volume com água destilada. Em balão volumétrico de 25 mL foi adicionado 20 mL de água destilada e uma alíquota de 1 mL da solução amilácea, sendo o balão agitado para posterior adição de 0,25 mL de ácido acético 1M e 0,5 mL de solução de iodo (2,0 g de KI + 0,2 g de I<sub>2</sub> em 100 mL). Após agitar o volume foi completado com água destilada. As soluções permaneceram em repouso por 20 minutos ao abrigo da luz. No preparo do branco apenas a amostra não foi adicionada. A leitura da absorbância foi realizada em 620 nm, utilizando espectrofotômetro Pró-Análise modelo UV-1600.

O teor de amilose foi determinado pela EQUAÇÃO 27, onde %AR é referente ao percentual de amilose do amido referência (18,432%), Abs<sub>aG</sub> é a absorbância da solução de amido dos grãos analisados e Abs<sub>aR</sub> a absorbância da solução do amido referência. O teor de amilopectina foi obtido pela diferença obtida para o teor de amilose.

$$\% \text{ Amilose} = \frac{\% \text{AR} \times \text{Abs}_{aG}}{\text{Abs}_{aR}} \quad (27)$$

### 3.7.2 Degradação térmica pela Técnica Termogravimétrica (TGA)

Análises térmicas também são aplicadas para fornecer informações sobre as alterações da composição e estabilidade dos compostos que podem ocorrer ao longo da hidratação em função da temperatura. A obtenção destas informações torna plausível a aplicação das variáveis de controle da melhor forma possível em um processo, de modo a otimizar as características desejáveis para o grão.

Para avaliar a variação mássica do amido dos grãos *in natura* em função da temperatura foi utilizada balança termogravimétrica da Perkin Elmer – TGA 4000 (Ultra micro balança - AD 6), com variação de temperatura de 30 a 600 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foi empregada atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 20 mL/min. O equipamento foi previamente tarado com panelinha de cerâmica vazia (N5200040 – Perkin Elmer). Para análise pesou-se cerca de 10 mg da amostra (BRITO; TAVARES, 2013; ELOMAA et al., 2004).

### 3.7.3 Técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura foram realizadas de acordo com Liu et al. (2005) e Carvalho e Mitchell (2001), com modificações, por meio de um calorímetro diferencial de varredura (PERKIN ELMER, modelo DSC 8500) para avaliar o evento da gelatinização. Uma porção do amido extraído foi suspensa em água destilada na proporção de 1:4 de amido:água e 10 mg da solução foi depositada em placas de alumínio de 50 µL. Esta foi submetida a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min entre 25 e 120 °C, utilizando nitrogênio como gás de purga com vazão de 20 mL/min. Uma panelinha vazia foi utilizada como referência. A gelatinização foi obtida com base nas curvas de DSC fornecidos em cada ensaio, considerando as temperaturas de início ( $T_i$ ), pico ( $T_p$ ), temperatura final ( $T_f$ ), faixa de temperatura ( $\Delta T = T_f - T_i$ ) e variação de entalpia ( $\Delta H$ ).

#### 3.7.4 Análise da morfologia do amido extraído do grão *in natura* e ao longo da hidratação por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O amido extraído dos grãos foi submetido a análise de MEV de modo a observar os eventos que ocorrem durante a hidratação, considerando os diferentes tratamentos térmicos que podem proporcionar variações na estrutura morfológica do amido.

O procedimento para preparo e utilização do equipamento segue descrito no Item 3.4, sendo que para o amido foi necessário a deposição de uma fina camada deste na fita dupla face. A partir das imagens obtidas, os amidos do grão *in natura* foram dimensionados por meio do software IMAGEJ versão 1.49t.

### 3.8 TEXTURA

A propriedade estrutural da dureza dos grãos-de-bico *in natura* e ao longo da hidratação, em tempos determinados, foi estimada por compressão em texturômetro (BROOKFIELD, CT3 - Stable Micro Systems, TA.XT plus). Foi utilizada probe de 35 mm de diâmetro, velocidade de teste de 2 mm/s e taxa de compressão de 57%, correspondente ao esmagamento de 5 mm da variedade BRS Aleppo e 6 mm da BRS Cícero, sendo os parâmetros definidos de acordo com estudos realizados por Gowen et al. (2007) para grão-de-bico e Lazzari (2006) para grãos de soja.

Uma amostragem de vinte grãos foi utilizada, os quais foram posicionados uniformemente no equipamento para que a deformação ocorresse na região central do endosperma do grão, com teste realizado após o resfriamento natural destes. A dureza foi definida como a força máxima de ruptura registrada no gráfico de força versus tempo, expressa em Newton (N), que corresponde a força necessária para deformar/esmagar o grão (JOSHI et al., 2010). Das medidas registradas foi obtida a média para cada conjunto de amostras.

### 3.9 DETERMINAÇÃO DE COR

Para avaliação da cor dos grãos ao longo da hidratação foi utilizado a leitura direta em um colorímetro (MINISCAN XE PLUS, modelo 45/0-L), com iluminante padrão D65 que representa a média da luz do dia. Foi utilizada a escala de cor CIELab na determinação dos parâmetros acromático L\* (luminosidade), relativo ao branco

(100) e negro (0); e os cromáticos  $a^*$ , referente ao vermelho e o verde ( $+a^*$  = vermelho e  $-a^*$  = verde), e  $b^*$ , ao amarelo e azul ( $+b^*$  = amarelo e  $-b^*$  = azul).

Uma amostragem de 30 grãos inteiros foram analisadas e comparadas com amostras comerciais de grão-de-bico em conservas. A variação da cor ( $\Delta E^*$ ) das amostras hidratadas em relação as *in naturas* e as comerciais foi determinada pela EQUAÇÃO 28, utilizando as coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  (JÚNIOR; CORRÊA, 2003; PARMAR et al., 2016; HUNTERLAB, 1996).

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (28)$$

### 3.10 REGIME DE HIDRATAÇÃO

A fim de estabelecer o principal mecanismo de entrada de água nos grãos e especificar o regime de hidratação quanto aos parâmetros concentrados ou distribuídos, foi utilizado corante azul de metileno (0,15 g/100 mL) na água de hidratação para uma das temperaturas em estudo, de acordo com procedimento descrito por Miano, García e Augusto (2015), com modificações. Amostras foram retiradas de 10 em 10 min nas primeiras 3 h e a cada 30 min até completar 10 h, sendo posteriormente secas superficialmente com papel toalha. As imagens foram obtidas a partir da exposição da estrutura interna, por um corte transversal dos grãos, por meio de fotografia digital com resolução de 16 MP e altura da câmara fixada.

### 3.11 MODELAGEM MATEMÁTICA

Dos modelos matemáticos descritos no Item 2.8 foram empregados no presente trabalho os modelos empíricos de Peleg, Page e de Primeira Ordem e os fenomenológicos de Omoto-Jorge e Difusão, truncada no 7º termo. Na regressão não-linear dos modelos matemáticos foi empregado o método de minimização de erro de Levenberg-Marquardt.

A partir dos melhores ajustes foram obtidos os modelos generalizados e destes a energia de ativação do processo, por meio da relação dos parâmetros dos modelos com a temperatura pela equação de Arrhenius.

### 3.12 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Pelas propriedades termodinâmicas é possível prever a espontaneidade e a energia fornecida ou liberada pelo processo, associada as forças de ligação e afinidade entre as moléculas de água e a matriz, sendo assim, para a hidratação as propriedades dependem principalmente das propriedades físico-químicas do sólido, como composição química, porosidade e rugosidade (OULAHNA et al., 2012; MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2013).

Os parâmetros termodinâmicos: entalpia ( $\Delta H$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), foram obtidos a partir dos valores de energia de ativação pela aplicação das respectivas EQUAÇÕES 29, 30 e 31, propostas por Sánchez et al. (1992), Jideani et al. (2002) e Jideani e Mpotokwana (2009).

$$\Delta H = E_a - RT \quad (29)$$

$$\Delta S = R \left( \ln k_0 - \ln \left( \frac{k_b}{h_p} \right) - \ln T \right) \quad (30)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (31)$$

Onde:  $E_a$  é a energia de ativação (J/mol);  $R$  a constante universal dos gases (J/Kmol);  $T$  a temperatura absoluta (K);  $k_0$  é o coeficiente  $a$  obtido do ajuste da equação de Arrhenius;  $k_b$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K) e  $h_p$  a constante de Planck ( $6,62 \times 10^{-34}$  J.s).

### 3.13 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os dados obtidos para as análises de composição centesimal, volume, densidade, amilose, taninos, textura e cor foram submetidos a testes estatísticos pela análise de variância (ANOVA) a 95% de significância, seguido do Teste de Tukey a  $p < 0,05$ , pelo programa ASSISTAT 7.7.

O ajuste dos modelos empíricos e fenomenológicos foram avaliados em relação aos dados experimentais considerando a significância dos coeficientes. A umidade de equilíbrio foi obtida experimentalmente, sendo o último ponto da cinética de hidratação. Foram constatados o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o erro médio

relativo (P), a estimativa do desvio padrão (SE) e da raiz quadrada média do erro (RMSE), fatores calculados segundo as EQUAÇÕES 32, 33 e 34, respectivamente.

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|E - \hat{E}|}{E} \quad (32)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (E - \hat{E})^2}{GLR}} \quad (33)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (E - \hat{E})^2}{n}} \quad (34)$$

Onde,  $n$  é o número de dados observados;  $E$  é o valor experimental;  $\hat{E}$  o valor obtido pelo modelo e  $GLR$  o grau de liberdade do modelo, determinado pela diferença do número de dados observados pelo número de parâmetros do modelo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS E CONTEÚDO DE MINERAIS

As composições bromatológicas médias dos grãos-de-bico, em base seca, estão apresentadas na TABELA 6, assim como a composição centesimal de grão-de-bico cru fornecidos na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2006), tabelas de composição nutricional dos alimentos consumidos no Brasil, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2011) e a tabela de composição química dos alimentos da Escola Paulista de Medicina/Unifesp (TABNUT, 2016). Pelos dados demonstra-se uma grande variação que pode ser encontrada para os teores de proteínas, fibra alimentar, carboidratos e valor calórico, que são dependentes da cultivar analisada.

TABELA 6 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL (g/100 g) DAS AMOSTRAS DE GRÃO-DE-BICO *IN NATURA*, EXPRESSA EM BASE SECA, E VALORES DE REFERÊNCIA (g/100 g) PARA A COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO GRÃO-DE-BICO CRU (TACO, 2006; IBGE, 2011; TABNUT, 2016).

	Variedade		Referência grão-de-bico cru		
	BRS Aleppo	BRS Cícero	TACO (2006)	IBGE (2011)	TABNUT (2016)
<b>Umidade</b>	13,1 ± 0,24 <sup>a</sup>	12,8 ± 0,25 <sup>a</sup>	12,3	--	11,53
<b>Cinzas</b>	3,74 ± 0,01 <sup>a</sup>	3,35 ± 0,01 <sup>b</sup>	3,20	--	--
<b>Proteínas</b>	18,9 ± 0,11 <sup>b</sup>	21,4 ± 0,39 <sup>a</sup>	21,2	8,86	19,3
<b>Fibra bruta/ Fibra alimentar</b>	3,49 ± 0,02 <sup>a</sup>	2,95 ± 0,11 <sup>b</sup>	12,4*	7,60*	17,4*
<b>Extrato etéreo</b>	5,92 ± 0,01 <sup>b</sup>	7,16 ± 0,39 <sup>a</sup>	5,40	5,36	6,04
<b>Carboidratos</b>	54,85 ± 0,07 <sup>a</sup>	52,34 ± 0,85 <sup>b</sup>	57,9	27,4	60,65
<b>Valor calórico total (kCal/100 g)</b>	348,1	359,2	355	188,48	364

Média ± desvio padrão com letras minúsculas iguais na mesma linha não apresentam diferença significativa entre as cultivares ( $p < 0,05$ ).

\*Fibra Alimentar

As cultivares BRS Aleppo e BRS Cícero apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) em sua composição química, com exceção do teor de umidade. A primeira apresentou teores mais elevados de cinzas, fibra bruta e carboidratos em relação à segunda.

Ao comparar os resultados apresentados na TABELA 6 com os teores obtidos por Sharma et al. (2013), para cultivares do grupo Kabuli da Índia, verificou-se que a BRS Aleppo apresentou teor de cinzas bem próximo ao obtido pelos autores (3,0 a



3,7%), teor de proteínas inferior (28 a 31%) e teores de fibra bruta e lipídeos dentro da faixa encontrada por estes, de 3,4 a 4,1% e 3,1 a 6,8%, respectivamente. Já para a cultivar BRS Cícero foi observado teores de cinzas, proteínas e fibra bruta um pouco abaixo do encontrado e teor de lipídios mais elevado.

Os teores de cinzas encontraram-se na faixa de 3% e os de proteínas e carboidratos se mostram de acordo com a faixa apresentada pelos dados da TACO e IBGE (TABELA 6), porém, para a umidade e lipídeos, o presente trabalho apresentou teores mais elevados.

Pela relação de estudos da composição centesimal de feijão pode-se verificar que o grão-de-bico apresentou teores de proteínas dentro do encontrado por Somavilla, Oliveira e Storck (2011), de 17,94 g/100 g para feijão preto, e Pereira et al. (2013), com teores variando de 19,58 a 27,34 g/100 g na avaliação de trinta e três genótipos de feijão-caupi. O que o torna similar ao feijão que é de grande importância na alimentação da população brasileira.

Pelo conteúdo de minerais das amostras de grão-de-bico (TABELA 7) pode-se verificar que os teores de fósforo e cálcio, para a variedade BRS Aleppo, e cálcio e magnésio, para a BRS Cícero, apresentaram um teor mais elevado quando comparado aos obtidos por Ferreira, Brazaca e Arthur (2006), sendo de 402,0; 107,0 e 136,0 mg/100 g para o fósforo, cálcio e magnésio, respectivamente. Os demais minerais apresentaram valores inferiores.

TABELA 7 - COMPOSIÇÃO MINERAL (mg/100 g) DAS AMOSTRAS DE GRÃO-DE-BICO *IN NATURA* E INGESTÃO DIÁRIA RECOMENDADA PARA ADULTOS (mg/dia) (BRASIL, 2005).

	BRS Aleppo	BRS Cícero	IDR* adultos
<b>Fósforo (P)</b>	460	320	700
<b>Potássio (K)</b>	850	740	--
<b>Cálcio (Ca)</b>	180	210	1000
<b>Magnésio (Mg)</b>	130	140	260
<b>Enxofre (S)</b>	160	160	--
<b>Ferro (Fe)</b>	11,5	14,5	14
<b>Manganês (Mn)</b>	2,8	3,5	2,3
<b>Cobre (Cu)</b>	1,1	0,8	0,9
<b>Zinco (Zn)</b>	7,0	3,7	7
<b>Sódio (Na)</b>	2,0	2,0	--

\*IDR: Ingestão Diária Recomendada.

De acordo com os dados de minerais (TABNUT, 2016), apenas o potássio (875 mg/100g) e sódio (24 mg/100 g) foram superiores que os apresentados na

TABELA 7, para ambas as variedades, assim como o fósforo (366 mg/100 g) e cobre (0,847 mg/100 g), para a BRS Cícero. Teores de enxofre não foram fornecidos.

Quando comparados aos encontrados por Mesquita et al. (2007), no estudo de 21 linhagens de feijão, os resultados apresentaram teores aproximados para o ferro (7,137 a 12,507 mg/100 g), zinco (3,667 a 6,390 mg/100 g), cobre (1,137 a 1,773 mg/100 g) e manganês (1,493 a 2,890 mg/100 g).

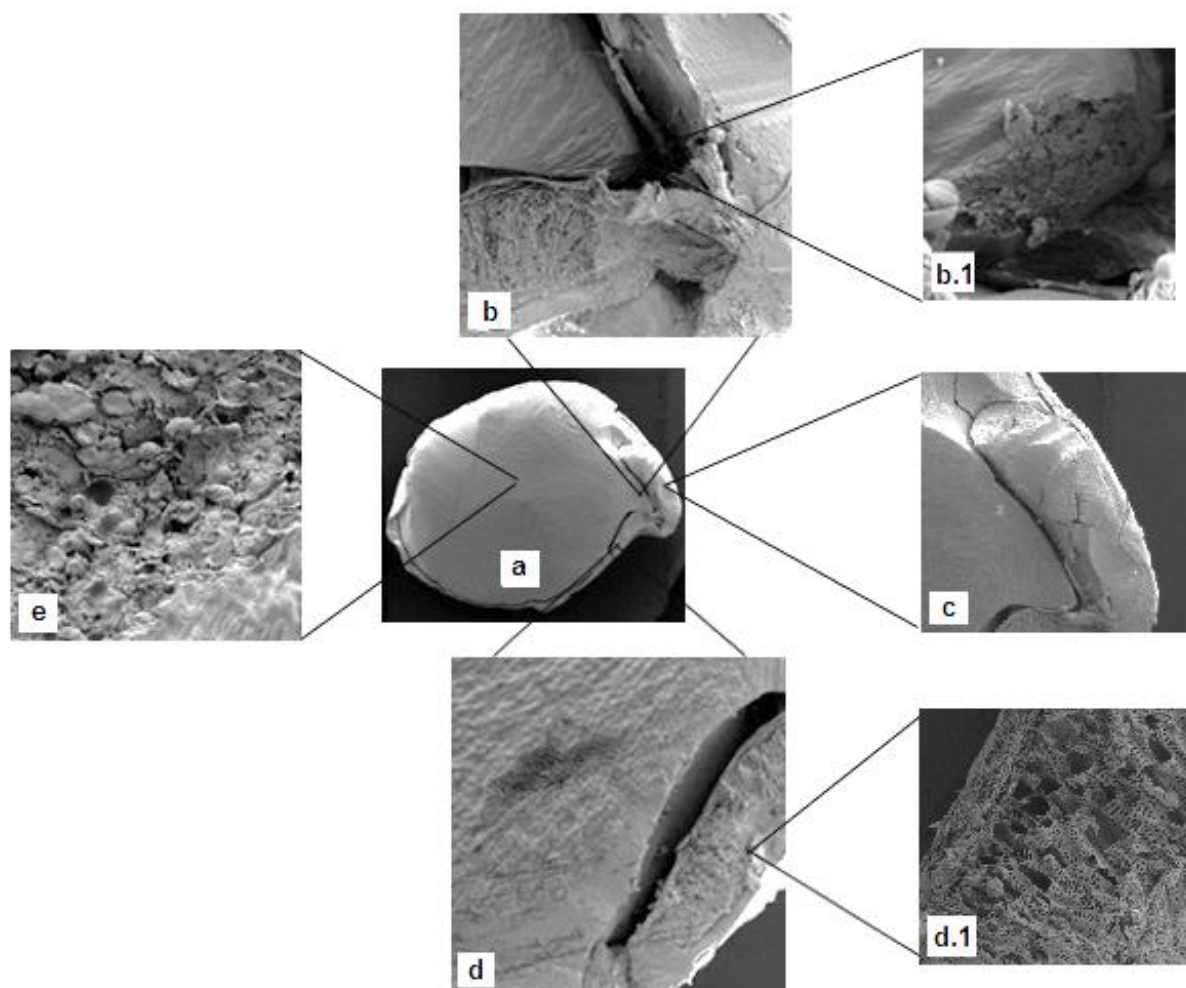
De acordo com a Ingestão Diária Recomendada fornecida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (BRASIL, 2005) pode-se dizer que o grão-de-bico mostra-se como uma boa fonte de ferro, manganês, cobre e zinco na ingestão de 100 g de grão-de-bico por dia e, com 200 g/dia, este grão fornece a IDR de magnésio e fósforo. Segundo Ferreira, Brazuca e Arthur (2006), por possuir valores consideráveis de minerais, o grão-de-bico pode auxiliar na deficiência destes no organismo humano, demonstrando grande potencial a ser explorado, já que os minerais são de grande importância na manutenção, crescimento e desenvolvimento dos tecidos corporais por apresentarem funções específicas.

## 4.2 ANÁLISE ESTRUTURAL, DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E MORFOLOGIA DOS AMIDOS EXTRAÍDOS DOS GRÃOS *IN NATURA*

### 4.2.1 Estrutura dos grãos *in natura*

A estrutura dos grãos *in natura* observada pela técnica de MEV está apresentada na FIGURA 8. Esta consta de um corte transversal (a), evidenciando o hilo (b e b.1); radícula (c), primeiro órgão a ser desenvolvido quando há a germinação da semente; tegumento (d, d.1) e o centro do embrião (e), o cotilédone que contém a maior parte das substâncias de reserva. Foi difícil observar claramente os formatos do amido por ser um grão considerado como fonte de proteínas, logo, a maior fração dos amidos está intensamente recoberta pela composição proteica do grão. Este fator também influencia na extração do polissacarídeo, considerando a necessidade da exposição prévia dos grãos em solução de bissulfito de sódio para auxiliar nessa separação amido-proteína.

FIGURA 8 - ESTRUTURA DO GRÃO-DE-BICO MEDIANTE UM (a) CORTE TRANVERSAL, EVIDENCIANDO O (b, b.1) HILO, (c) RADÍCULA, (d, d.1) TEGUMENTO E (e) CENTRO DO EMBRIÃO.



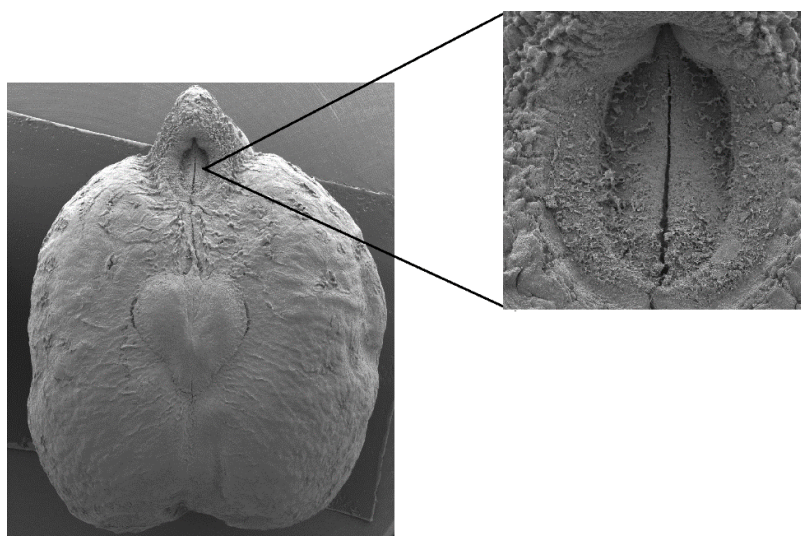
Nota: Ampliação de imagem de (a) 20x, (b) 180x, (b.1) 1300x, (c) 150x, (d) 150x, (d.1) 400x e (e) 1400x.

Através da micrópila ocorre a absorção de água (COSTA, 2016), assim como no hilo (FIGURA 8b e 8b.1) por canais que ligam estas estruturas do grão. A micrópila, representada na FIGURA 1, a qual expõe a parte externa do grão, está localizada próxima ao hilo. Deste modo, é passível a justificativa de que o efeito da capilaridade no início da hidratação ocorre principalmente nessa região onde se encontra a micrópila e o hilo, considerada a de maior permeabilidade da semente, sendo capaz de contribuir para o processo de migração da água. Isto pode ser confirmado também pela morfologia da parte externa do hilo (FIGURA 9) que possui uma estrutura mais porosa com uma abertura que facilita a entrada do fluido. Com a saturação dos poros do grão a absorção tende a tornar-se mais lenta, com menor taxa de difusão da água

até apresentar uma determinada estabilidade, alcançando o equilíbrio da hidratação ou níveis com diferenças não significativas na capacidade de absorção.

O tegumento das leguminosas (FIGURA 8d e 8d.1), segundo Barrueto-Gonzalez (2008), é composto por fibras e contém maior quantidade de celulose e baixos teores de hemicelulose e pectina. Este é o principal regulador das interações entre o interior dos grãos e o ambiente externo, assim auxilia no controle da absorção de água, preservação da integridade do grão e na proteção contra danos mecânicos e injúrias no embrião (GUILLON; CHAMP, 2002). Portanto, apesar da micrópila e do hilo serem o principal canal para a entrada de água, o tegumento também contribui para este mecanismo por apresentar uma formação porosa. A espessura do tegumento ao longo do perímetro do grão variou de 0,07 à 0,44 mm para a cultivar BRS Aleppo e de 0,06 à 0,52 mm para a BRS Cícero.

FIGURA 9 - IMAGEM DA ANÁLISE DE MEV DO GRÃO-DE-BICO INTEIRO (AMPLIAÇÃO DE 24x) COM DESTAQUE PARA A PARTE EXTERNA DO HILO (AMPLIAÇÃO DE 150x).



#### 4.2.2 Avaliação da composição granulométrica

As amostras de grão-de-bico apresentaram certa heterogeneidade em relação ao tamanho, por isso a importância da realização da análise de composição granulométrica, a qual permite determinar o diâmetro dos grãos. Este parâmetro é importante tanto para caracterização das cultivares quanto para obtenção do raio, utilizado na aplicação dos modelos fenomenológicos em estudo.

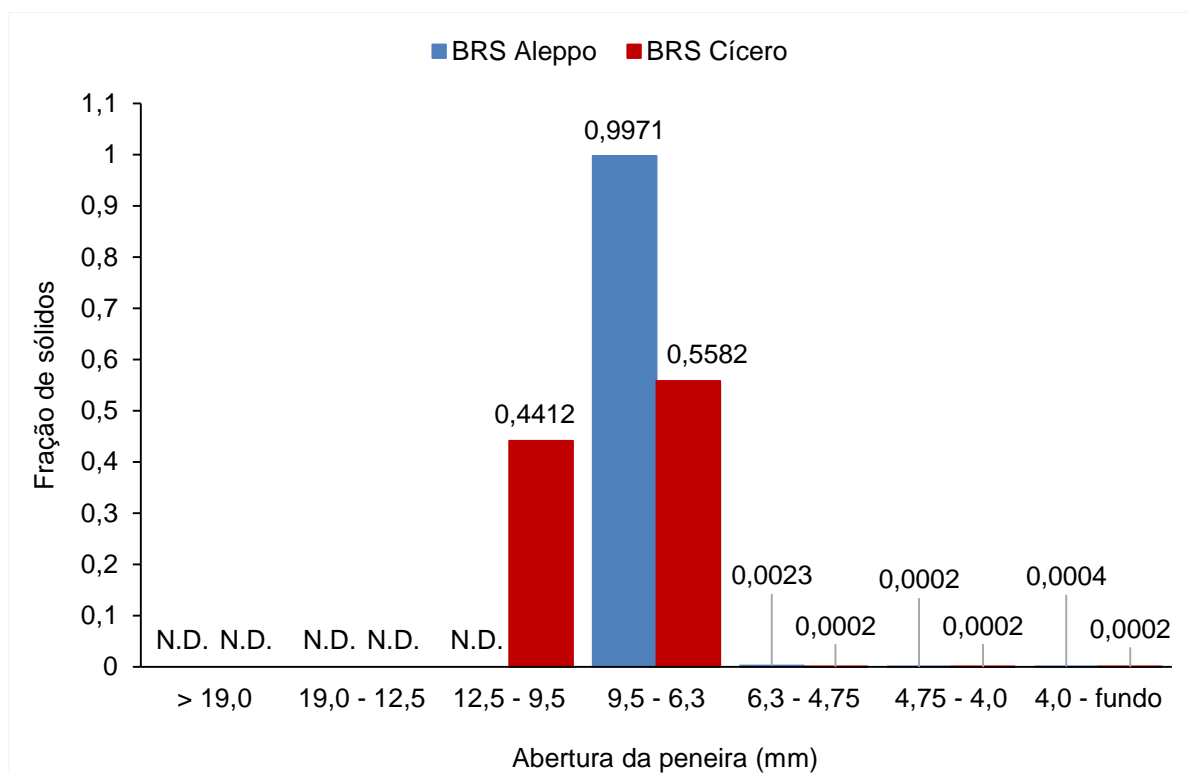
Por meio do ensaio realizado foram coletados os dados para o tamanho das peneiras e as respectivas aberturas, diâmetro médio ( $\bar{D}_i$ ) entre as peneiras  $i$  e  $i-1$ , percentual e fração mássica dos grãos retidos ( $x_i$ ), bem como as frações acumuladas (TABELA 8). Deste modo, foi estabelecida a distribuição do tamanho dos grãos em função da abertura das peneiras em histograma de frequência (FIGURA 10).

TABELA 8 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS AMOSTRAS DE GRÃO-DE-BICO.

Mesh (peneira)	Abertura peneira (mm)	Diâmetro médio ( $\bar{D}_i$ ) (mm)	% retida		Fração retida ( $x_i$ )		Fração acumulada	
			BRS Aleppo	BRS Cícero	BRS Aleppo	BRS Cícero	BRS Aleppo	BRS Cícero
3/4	19,0	--					--	--
1/2	12,5	15,8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	--	--
3/8	9,50	11,0		44,12		0,4412	--	0,4412
1/4	6,30	7,90	99,71	55,82	0,9971	0,5582	0,9971	0,9994
4	4,75	5,52	0,23	0,02	0,0023	0,0002	0,9994	0,9996
5	4,00	4,38	0,02	0,02	0,0002	0,0002	0,9996	0,9998
Fundo	0	2,00	0,04	0,02	0,0004	0,0002	1	1

N.D.: não detectado.

FIGURA 10 – HISTOGRAMA DE FREQUÊNCIA PARA AS VARIEDADES BRS ALEPPO E BRS CÍCERO DE GRÃO-DE-BICO.



N.D.: não detectado.

Ao comparar os dados descritos pelo histograma (FIGURA 10) pode-se verificar que os grãos da variedade BRS Aleppo apresentaram uma distribuição predominante para os diâmetros de 6,30 e 9,50 mm, sendo a média de 7,90 mm (TABELA 8). Isto demonstra maior uniformidade do tamanho dos grãos quando comparado aos resultados obtidos para a BRS Cícero. Para esta variedade observou-se uma distribuição de 44,12% dos grãos com diâmetro entre 9,5 e 12,5 mm e, 55,92% dos grãos com diâmetros entre 6,30 e 9,50 mm, com porcentagens bem reduzidas para as demais peneiras utilizadas.

Com a obtenção das frações retidas em cada peneira foram calculados os diâmetros médios de Sauter para cada variedade. Este é considerado como um dos mais importantes na determinação de diâmetros médios populacionais, o qual estabelece que o diâmetro da partícula possui a mesma razão volume por área superficial que a amostra como um todo. Tal diâmetro ( $\overline{D}_s$ ) foi calculado utilizando-se a EQUAÇÃO 35, em que  $x_i$  é a fração retida na respectiva peneira de diâmetro médio  $\overline{D}_i$  (PEÇANHA, 2014).

$$\overline{D}_s = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\overline{D}_i}} \quad (35)$$

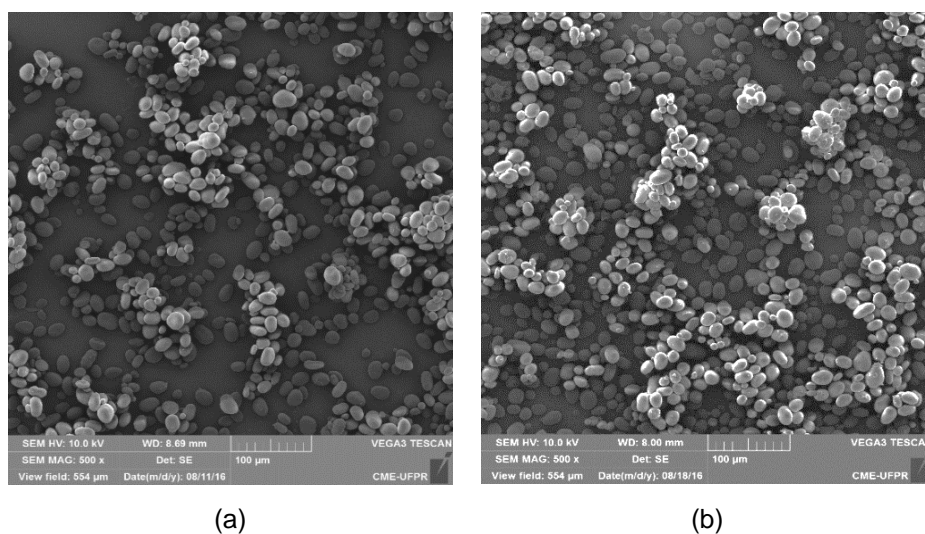
Deste modo, os diâmetros médios de Sauter foram de 7,88 mm e 9,01 mm para a BRS Aleppo e BRS Cícero, respectivamente.

#### 4.2.3 Análise morfológica dos grânulos de amido extraídos das amostra *in natura*

O método utilizado para extração do amido mostrou-se eficiente, resultando na obtenção de amidos de coloração branca, sem a percepção relevante de impurezas. O rendimento deste procedimento, em base seca, foi em torno de 20% para a BRS Aleppo e 22% para a BRS Cícero, valores semelhantes ao relatado por Polesi (2009) de 20,5%, porém, inferior a Singh, Sandhu e Kaur (2004) com rendimento entre 29 e 35% e Oliveira et al. (2009) com 28%, todos referentes a diferentes variedades de grão-de-bico. Tal fator é influenciado pelo tipo de cultivar, condições de cultivo, além do procedimento utilizado para extração (SINGH; SANDHU; KAUR, 2004).

As imagens obtidas no MEV para avaliação dos grânulos de amido extraídos das duas variedades de grão-de-bico *in natura* estão apresentadas na FIGURA 11, com um aumento de 500 vezes, a qual expõe a veracidade e eficácia da extração. Para ambas as amostras foram observados a predominância de grânulos esféricos menores e elipsoides maiores, com alguns de formato irregular. Todos apresentaram uma superfície lisa que evidencia a integridade dos amidos.

FIGURA 11 - GRÂNULOS DE AMIDO EXTRAÍDOS DO GRÃO-DE-BICO DAS VARIEDADES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO COM IMAGEM AMPLIADA EM 500 VEZES.



As dimensões do comprimento dos grânulos variaram de 9,80 a 24,9  $\mu\text{m}$  para a BRS Aleppo e de 9,67 a 25,5  $\mu\text{m}$  para a BRS Cícero, e a largura variou, respectivamente, de 8,85 a 18,0  $\mu\text{m}$  e de 7,44 a 20,9  $\mu\text{m}$ . Os resultados mostraram ampla dispersão das medidas por conter grande diversidade e irregularidade no formato dos grânulos.

Alguns estudos apresentaram as dimensões aproximadas por médias, como Oliveira et al. (2009), que encontraram grânulos com 20  $\mu\text{m}$  de comprimento e 10  $\mu\text{m}$  de largura e evidenciaram também a dificuldade na medição devido aos diversos formatos encontrados. Para meios de comparação, as médias das medidas obtidas foram de 20,3  $\mu\text{m}$  para o comprimento e 13,4  $\mu\text{m}$  de largura, para a BRS Aleppo, e 18,6 e 14,1  $\mu\text{m}$  para comprimento e largura, respectivamente, para a BRS Cícero, considerados superiores aos estudos de Oliveira e colaboradores. Hoover e Ratnayake (2002) verificaram uma faixa de comprimento entre 14 e 31  $\mu\text{m}$  e largura entre 9 e 30  $\mu\text{m}$  para as variedades Desiray e Yuma, além de terem estudado também

outras leguminosas, das quais as dimensões para o feijão foram de 12-28  $\mu\text{m}$  de comprimento e 7-30  $\mu\text{m}$  de largura, sendo que para ambas foi observado formatos de elipsoide, circulares e irregulares. Deste modo, os resultados obtidos estão dentro dos intervalos avaliados pelos estudos comparativos, verificando semelhança também entre as leguminosas ao abordar o feijão.

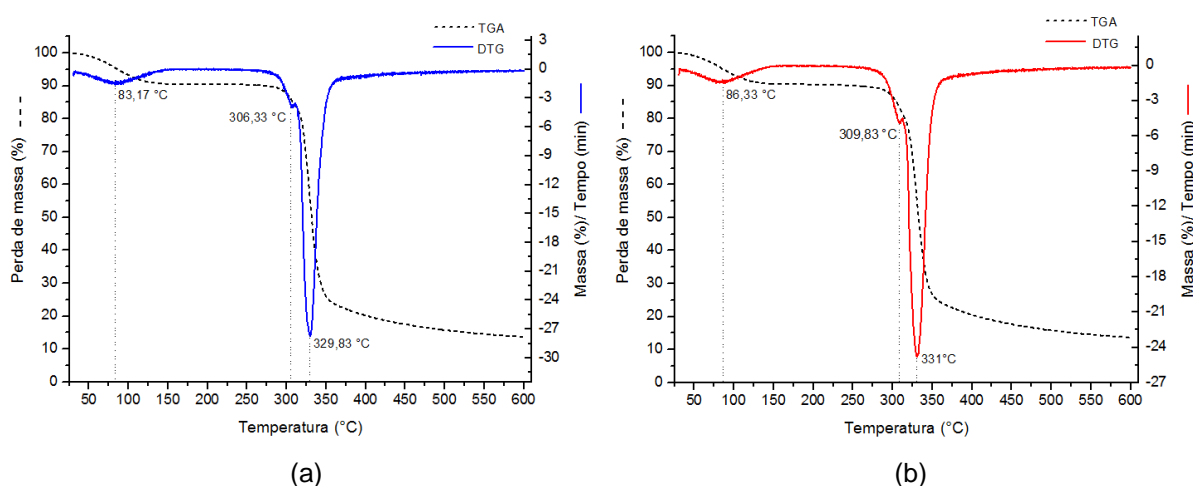
### 4.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS AMIDOS DOS GRÃOS *IN NATURA*

#### 4.3.1 Avaliação da degradação térmica

A termogravimetria foi utilizada na análise com os amidos extraídos para permitir melhor uniformidade das amostras, já que o grão-de-bico apresenta uma casca muito rígida e por ser difícil obter a total desintegração. No caso de análises utilizando o grão e não o amido seria importante que a amostragem fosse representativa com partes de todo o grão. Como a quantidade de amostra pesada é muito pequena optou-se por utilizar o amido.

Ambas as variedades apresentaram semelhança no comportamento térmico (FIGURA 12) e, por meio da derivada (DTG) foi possível avaliar a decomposição das amostras diante da programação de temperatura empregada.

FIGURA 12 – CURVA DE TGA DOS AMIDOS EXTRAÍDOS DO GRÃO-DE-BICO *IN NATURA* PARA A VARIEDADE (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO.



Foram observadas duas etapas de perda de massa, que indica a instabilidade da amostra em relação ao aquecimento. A primeira foi referente à desidratação, com temperatura de pico de 83,17 °C para a BRS Aleppo e 86,33 °C para BRS Cícero, e



a segunda refere-se à degradação do amido. Porém, nesta segunda perda a DTG detectou dois eventos de degradação em 306,33 °C e 329,83 °C para BRS Aleppo e 309,83 °C e 331 °C para BRS Cícero, onde obteve-se uma perda de massa das variedades de 76,08% e 75,97%, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado por Lima et al. (2012) para farinha comercial de amido de milho. Para Guinesi et al. (2006), os amidos de milho, arroz, batata e mandioca apresentaram esta segunda etapa de degradação entre 274 e 374 °C, a qual relacionaram com a degradação do polissacarídeo por despolimerização das cadeias, ou quebra das ligações glicosídicas, por um processo não-oxidativo.

#### 4.3.2 Avaliação do evento de gelatinização e teor de amilose

Por meio das análises de DSC foram obtidas as condições de transição endotérmica dos eventos (TABELA 9) que determinaram as temperaturas correspondentes à gelatinização do amido de grão-de-bico. As temperaturas iniciais, de pico e finais, e a variação de entalpia foram diferentes significativamente ( $p < 0,05$ ) entre as variedades avaliadas.

TABELA 9 - PROPRIEDADES DE GELATINIZAÇÃO OBTIDAS POR ANÁLISE DE DSC PARA AS VARIEDADES BRS ALEPPO E BRS CÍCERO.

Variedade	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J/g)	Amilose (%)
BRS Aleppo	59,5 <sup>a</sup>	64,4 <sup>a</sup>	68,6 <sup>a</sup>	9,10	1,41 <sup>b</sup>	33,7 <sup>a</sup>
BRS Cícero	58,2 <sup>b</sup>	61,8 <sup>b</sup>	65,9 <sup>b</sup>	7,72	1,82 <sup>a</sup>	26,9 <sup>b</sup>

T<sub>i</sub> = temperatura inicial, T<sub>p</sub> = temperatura de pico, T<sub>f</sub> = temperatura final, ΔH = variação de entalpia.  
Nota: letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa entre as cultivares ( $p < 0,05$ ).

O grão-de-bico avaliado apresentou baixa faixa de temperatura de gelatinização (ΔT), verificado também por Polesi (2009), o qual evidencia a homogeneidade da estabilidade dos cristais dentro da zona cristalina do grânulo e que não houve uma mudança lenta na capacidade de aquecimento do amido. Este autor encontrou T<sub>i</sub> de 59,9 °C, T<sub>p</sub> de 64,6 °C e T<sub>f</sub> igual a 68,2 °C ao caracterizar grão-de-bico Cícero. As temperaturas iniciais e finais se assemelham ao obtido neste trabalho para a mesma variedade, porém a de pico se aproxima mais da BRS Aleppo. Contudo, as temperaturas de pico ainda encontram-se na faixa de temperatura obtida por demais estudos deste grão, variando de 66,4 à 69 °C para seis diferentes cultivares

(SINGH; SANDHU; KAUR, 2004); 68,8 °C e 67 °C de grão-de-bico Desi e Kabuli, respectivamente (MIAO; ZHANG; JIANG, 2009) e 70,9 °C (OLIVEIRA et al., 2009).

A quantidade de calor necessária para promover a gelatinização compreende uma ordem de 29% a mais para a BRS Cícero do que o a BRS Aleppo. Essa distinção é dependente do teor de amilose, tamanho, forma e como são distribuídos os grânulos de amido. O alto grau de cristalinidade dos grânulos está associado a temperaturas mais elevadas por garantirem maior estabilidade, e ainda, com maiores interações entre amilose-amilopectina, a distribuição das cadeias curtas da amilopectina e a possível complexação da amilose com lipídeos, condiciona a baixa mobilidade molecular e a necessidade de mais energia para que as ligações, as duplas hélices, sejam rompidas e novas sejam formadas com a água (WEBER; COLLARES-QUEIROZ; CHANG, 2009; MIAO; ZHANG; JIANG, 2009).

Os teores de amilose obtidos para a BRS Aleppo e BRS Cícero resultaram em 33,7% e 26,9%, respectivamente. Estes diferiram estatisticamente, porém, encontram-se dentro da faixa obtida para outras variedades de grão-de-bico, que compreendem teores entre 23 e 46,5% (YAÑEZ-FARIAS et al., 1997; HOOVER; RATNAYAKE, 2002; SINGH; SANDHU; KAUR, 2004). Pela diferença, os teores de amilopectina são de 66,3% para a BRS Aleppo e de 73,1% para a BRS Cícero.

Apesar de outros fatores influenciarem na variação da entalpia há estudos realizados por Sasaki, Yasui e Matsuki (2000) e Liu et al. (2006) que indicam que amidos com elevados teores de amilose apresentam em sua estrutura a prevalência da região amorfa em relação a cristalina, sendo que nesta última há formação das duplas hélices pelas cadeias da amilopectina. Devido a isso há interferência na quantidade de energia necessária para a fusão dos cristais, obtendo uma menor entalpia de gelatinização para amidos com maior teor de amilose. Tal relação também foi verificada ao comparar os teores de amilose com a variação de entalpia das cultivares avaliadas no presente trabalho (TABELA 9).

A variação de entalpia foi baixa, comparada à outras variedades de grão-de-bico com  $\Delta H$  entre 7,2 e 8,7 J/g (SINGH; SANDHU; KAUR, 2004) e 12,12 J/g (OLIVEIRA et al., 2009), porém foi próxima ao obtido por Miao, Zhang e Jiang (2009), de 1,196 J/g para grão-de-bico Desi e 1,868 J/g para o Kabuli. Em virtude da baixa energia requerida tornam-se vantajosos os processos que visam a ocorrência do intumescimento das partículas pela absorção de água com o aumento da temperatura.

## 4.4 CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DOS GRÃOS

### 4.4.1 Comportamento cinético no processo de imersão

Na FIGURA 13 são ilustradas as alterações morfológicas macroscópicas dos grãos ao absorverem a água durante o processo de hidratação, deixando evidente que os grãos não são totalmente uniformes. As imagens foram adquiridas durante ensaio na temperatura de 45 °C, porém, são representativas do comportamento observado nas demais temperaturas, sem levar em consideração os fatores quantitativos referentes à capacidade de absorção em um dado período de tempo. Nas temperaturas mais elevadas o que pode ser diferenciado é o aspecto de grãos cozidos e a maior facilidade com que estes podem se abrir, após longos tempos de operação.

Mediante avaliação da FIGURA 13 também observar-se um aumento considerável do volume do grão nas primeiras horas de hidratação, que ficou mais explícito visualmente para a variedade BRS Cícero, pelo inchamento das suas vilosidades.

FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO GRÃO-DE-BICO POR MEIO DO AUMENTO DE VOLUME AVALIADO AO LONGO DA HIDRATAÇÃO DAS CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO.



As FIGURAS 14 e 15 apresentam as curvas cinéticas de hidratação para as variedades BRS Aleppo e BRS Cícero, respectivamente. De acordo com o comportamento das curvas foi possível distinguir três fases: I) fase rápida, com alta taxa de absorção de água do tempo inicial até o tempo de duas horas; II) fase intermediária ou de transição, entre duas e seis horas de hidratação com taxa de absorção moderada e, III) fase com menor absorção de umidade, a qual representou uma aproximação com a umidade de equilíbrio, sendo a partir de seis horas até o fim do processo.

FIGURA 14 - CURVAS CINÉTICAS DE HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 25, 45, 65 E 85 °C PARA VARIEDADE BRS ALEPPO.

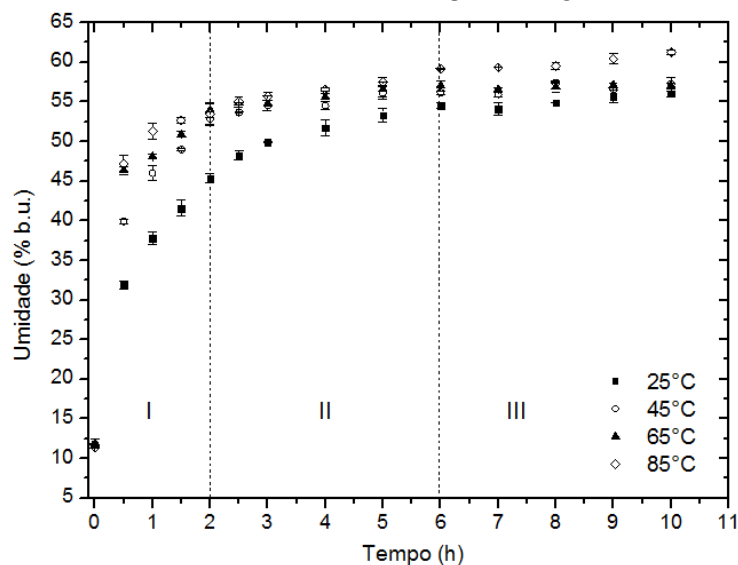
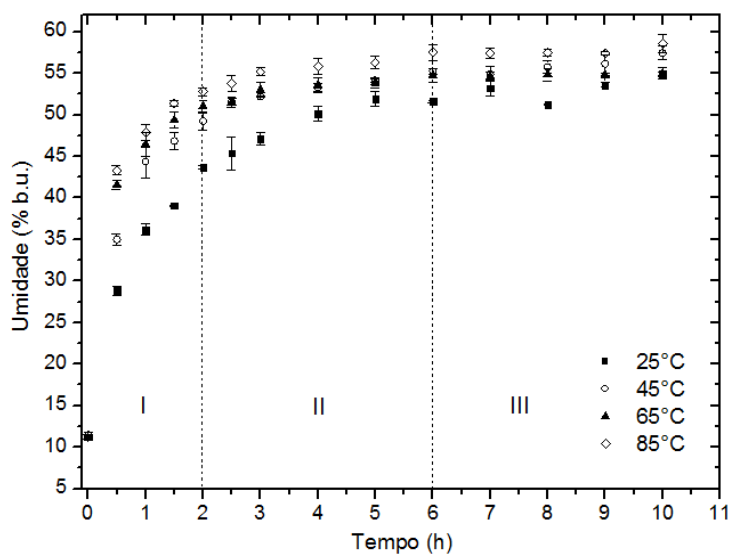


FIGURA 15 - CURVAS CINÉTICAS DE HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 25, 45, 65 E 85 °C PARA VARIEDADE BRS CÍCERO.



A umidade final para a variedade BRS Aleppo não apresentou diferença significativa apenas entre as temperaturas de 45 °C (57,2%) e 65 °C (57,0%). A temperatura de 25 °C obteve o menor teor (56,1%) e a de 85 °C (61,3%) o maior teor de umidade. Estudos de Montanuci, Jorge e Jorge (2014) para cevada e Yildirim, Oner e Bayram (2011) para grão-de-bico, também observaram tal comportamento em relação ao aumento da temperatura, os quais verificaram que a umidade de equilíbrio pode ser atingida com mais rapidez quando em temperaturas maiores. Porém, a BRS Cícero apresentou distinção destes, a qual conteve teores de 55,0 e 54,9% que não variaram significativamente para as temperaturas de 25 e 65 °C, e de 57,4 e 58,6%

para 45 e 85 °C, respectivamente. Quicázan, Caicedo e Cuenca (2012) também verificaram tal comportamento, onde a absorção de água por grãos de soja foi maior e mais rápida em 40 °C do que em 20 °C, no entanto, em 80 °C a proporção de água absorvida e a taxa de hidratação foi inferior que de 40 °C, o que sugere-se pelos autores que isto pode estar ligado à composição química do grão. A gelatinização do amido e danos físicos também podem interferir no processo de absorção de água (BOTELHO et al., 2013).

Entre as variedades houve diferença estatística ( $p < 0,05$ ) na umidade final para as temperaturas de 65 e 85 °C, com maiores teores obtidos pela BRS Aleppo. A propriedade de absorção de água pode ser influenciada pela composição química, como a quantidade de proteína, amido e fibras solúveis; porosidade; tamanho da partícula; teores de amilose e amilopectina, devido a força das ligações entre essas moléculas; e capacidade de inchamento dos grânulos de amido (QUICAZÁN; CAICEDO; CUENCA, 2012; GOWEN et al., 2007; CH et al., 2011; ELLEUSOPADE; AJISEGIRI; BADAU, 1992).

Na TABELA 10 constam os percentuais de absorção de água ao longo da hidratação para cada fase observada nas condições de temperatura utilizadas.

TABELA 10 - QUANTIDADE DE ÁGUA ABSORVIDA NAS DIFERENTES TEMPERATURAS E FASES OBSERVADAS AO LONGO DA HIDRATAÇÃO PARA AS VARIEDADE BRS ALEPPO E BRS CÍCERO.

Variedade	Temperatura (°C)	Absorção de água					
		Fase I (%b.u.)	% em relação U.E	Fase II (%b.u.)	% em relação U.E	Fase III (%b.u.)	% em relação U.E
<b>BRS Aleppo</b>	25	33,6 <sup>cA</sup>	75,8	9,22 <sup>ab</sup>	20,8	1,54 <sup>abC</sup>	3,48
	45	41,1 <sup>aA</sup>	90,4	3,42 <sup>deB</sup>	7,53	1,05 <sup>abC</sup>	2,32
	65	42,1 <sup>aA</sup>	93,2	3,10 <sup>eB</sup>	6,86	0,194 <sup>bC</sup>	0,430
	85	42,1 <sup>aA</sup>	84,3	5,82 <sup>bcdB</sup>	11,7	1,99 <sup>abC</sup>	3,99
	<b>Média</b>			<b>85,9</b>		<b>11,7</b>	
	<b>Desvio Padrão</b>		<b>7,71</b>		<b>6,40</b>		<b>1,58</b>
<b>BRS Cícero</b>	25	32,4 <sup>cA</sup>	74,2	7,91 <sup>abB</sup>	18,1	3,34 <sup>aC</sup>	7,65
	45	37,8 <sup>bA</sup>	82,2	5,98 <sup>bcB</sup>	13,0	2,23 <sup>abC</sup>	4,84
	65	39,8 <sup>abA</sup>	90,9	2,92 <sup>eB</sup>	6,67	1,05 <sup>abB</sup>	2,39
	85	41,3 <sup>aA</sup>	87,6	4,75 <sup>cdeB</sup>	10,1	1,35 <sup>abC</sup>	2,86
	<b>Média</b>			<b>83,8</b>		<b>12,0</b>	
	<b>Desvio Padrão</b>		<b>7,30</b>		<b>4,84</b>		<b>2,39</b>

Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente entre si, maiúscula entre colunas e minúscula entre as linhas, pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

\*%U.E. = porcentagem de absorção na fase e temperatura correspondente em relação à umidade de equilíbrio.

A BRS Aleppo foi capaz de absorver de 33,6 e 42,1% de umidade, com diferença significativa ( $p < 0,05$ ) apenas para temperatura de 25 °C em relação as demais; já a BRS Cícero absorveu de 32,4 a 41,3%, sendo que nas temperaturas de 45 e 65 °C e 65 e 85 °C não houve diferença significativa entre elas. Para esta última variedade pode-se dizer que o aumento da temperatura contribuiu para uma maior taxa de absorção de água ao longo de duas horas de processo, já a variedade BRS Aleppo não mostrou mudanças entre 45 °C e 85 °C.

As fases foram divididas de acordo com a velocidade de hidratação, identificada pela inclinação e comportamento das curvas cinéticas, e relacionada com os mecanismos de absorção, estrutura dos grãos e alteração morfológica de seus constituintes. Determinada como a fase de rápida absorção, a variedade BRS Aleppo apresentou na Fase I uma absorção média de 85,9% em relação ao total de água no final da hidratação. Para a BRS Cícero foi de 83,8%. Isto ocorre, como sugere Bello, Tolaba e Suarez (2004), pelo fato dos vasos capilares estarem atribuídos aos caminhos de maior facilidade para a água percorrer e adentrar no grão, assim como a entrada pelo hilo, aumentando a taxa de absorção inicial.

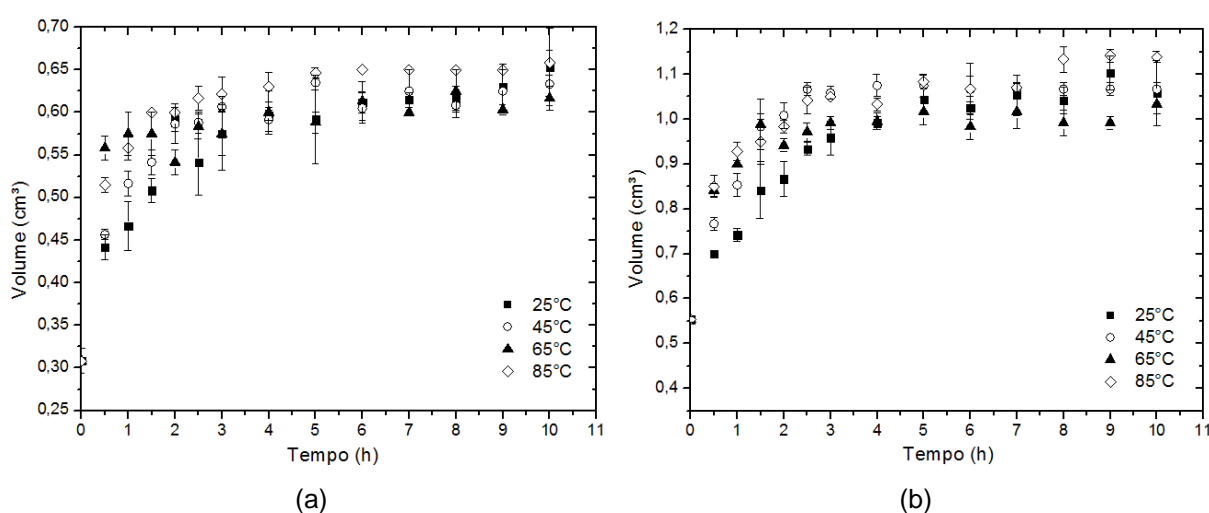
Na Fase II, para todas as temperaturas, houve uma redução significativa na capacidade de absorção em relação à Fase I, passando da faixa de 32 a 42% para 3 a 9% de absorção. Evidenciando que a Fase I teve duração de apenas 2 horas de hidratação e a Fase II, 4 horas. Isto demonstra o comportamento lento nessa fase de transição que ocorre devido à saturação dos poros e redução na força motriz, pela diferença de concentração, que faz com que a água penetre no grão (YILDIRIM; ONER; BAYRAM, 2011; KASHIRI; GARMAKHANY; DEHGhani, 2012; MASKAN, 2002). Esta fase é responsável por, aproximadamente, 11,7% de absorção para a BRS Aleppo e 12% para a BRS Cícero em relação a umidade de equilíbrio, enquanto que a Fase I foi responsável por 85,9% e 83,8%, para as respectivas variedades.

Na Fase III a temperatura de 65 °C para a variedade BRS Cícero não demonstrou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) em relação à Fase II, verificando que nessa região foi atingido o equilíbrio mais rápido. Apesar das demais temperaturas apresentarem diferenças significativas pode-se dizer que este comportamento também foi alcançado por apresentarem uma taxa de absorção muito baixa por um período de 4 horas de tratamento.

#### 4.4.2 Determinação do volume e densidade dos grãos ao longo da hidratação

Pela variação do volume ao longo do processo de hidratação (FIGURA 16), tanto para a BRS Aleppo quanto para a BRS Cícero, foi verificado um comportamento semelhante às curvas do ganho de umidade, com maior variação do volume nas primeiras horas e posterior estabilidade, sendo a expansão também influenciada pela temperatura.

FIGURA 16 - VARIÇÃO DO VOLUME DOS GRÃOS DA VARIEDADE (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO DURANTE A HIDRATAÇÃO.



O volume inicial da BRS Aleppo ( $0,308 \text{ cm}^3$ ) foi estatisticamente ( $p < 0,05$ ) inferior ao da BRS Cícero ( $0,553 \text{ cm}^3$ ) e dentro da faixa obtida por Patané, Iacoponi e Raccuia (2004) na caracterização de doze genótipos de grão-de-bico do tipo Kabuli, os quais resultaram entre  $0,213$  e  $0,350 \text{ cm}^3$ .

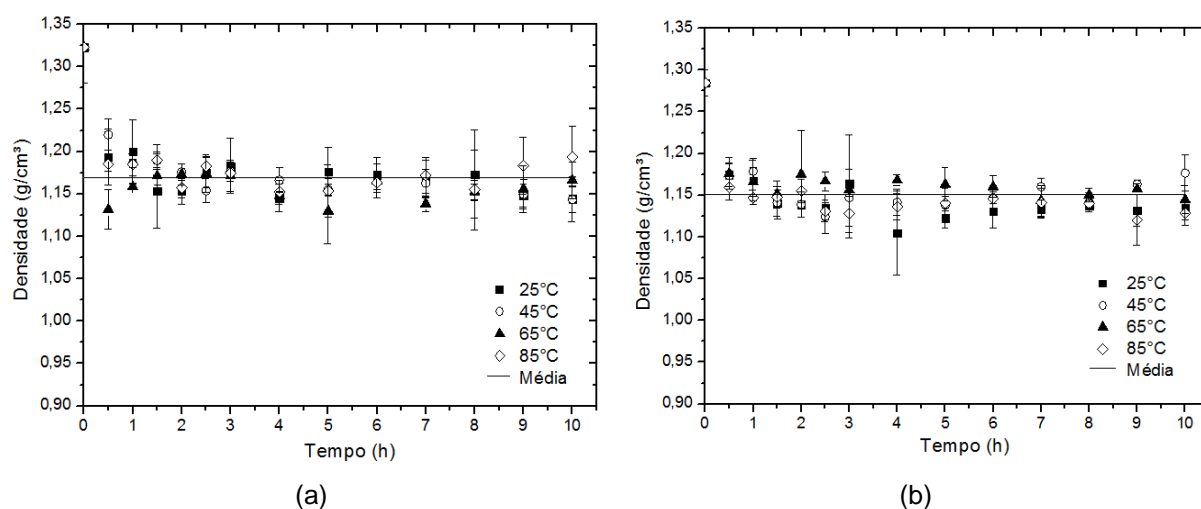
A variedade BRS Aleppo obteve um aumento entre, aproximadamente, 51% e 81% na primeira hora de hidratação para as temperaturas avaliadas. Já a BRS Cícero apresentou uma variação de 34% a 68%. Em relação ao tempo final de hidratação foi verificado um aumento significativo entre 112% e 114%, para a BRS Aleppo, e entre 99% e 106%, para a BRS Cícero. Por conter maior volume inicial era de se esperar que esta última variedade apresentasse maior capacidade de armazenar a água absorvida, porém, é provável que, justamente por conter um maior espaço, leve mais tempo para preenchê-lo. Ao comparar com os teores finais de umidade discutidos no Item 4.4.1, onde verificou-se menor absorção para a BRS Cícero no tempo de 10 h de hidratação, é possível justificar esse comportamento do volume. Além disso, a composição e estrutura do grão são fatores importantes que

influenciam na capacidade de absorção e, conseqüentemente, na expansão do volume.

Chenoll, Betoret e Fito (2009) também observaram um aumento de mais de 100% no volume de grão-de-bico (var. “Blanco Lechoso”) e, segundo Xu (2010), quando visa o processamento industrial deste grão é importante obter uma avaliação do volume para ter uma concepção das instalações e processamentos, além de ser um fator fundamental ao considerar os custos quando vendidos em conservas.

A densidade do grão-de-bico apresentou um valor médio de  $1,17 \pm 0,028 \text{ g/cm}^3$  para a BRS Aleppo (FIGURA 17a) e de  $1,15 \pm 0,026 \text{ g/cm}^3$  (FIGURA 17b) para a BRS Cícero. Não houve alteração significativa da densidade, ao nível de 5% de probabilidade, quando comparadas as variedades, temperaturas e os tempos avaliados, mantendo-se praticamente constante ao longo da hidratação devido ao aumento proporcional da massa e volume com o ganho de umidade.

FIGURA 17 - VARIAÇÃO DA DENSIDADE DOS GRÃOS DURANTE A HIDRATAÇÃO DA VARIEDADE (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO.



#### 4.4.3 Avaliação morfológica dos grânulos de amido extraídos ao longo da cinética de hidratação

Nas FIGURAS 18 e 19 pode ser observado a morfologia dos grânulos de amido das variedades BRS Aleppo e BRS Cícero, respectivamente, dos grãos submetidos à hidratação. As imagens foram obtidas mediante aumento de 5000 vezes.



FIGURA 18 - ESTRUTURA MORFOLÓGICA DOS AMIDOS DE GRÃO-DE-BICO EXTRAÍDOS EM DIFERENTES PERÍODOS E TEMPERATURAS DE HIDRATAÇÃO (BRS ALEPPO), COM AUMENTO DE IMAGEM DE 5000 VEZES.

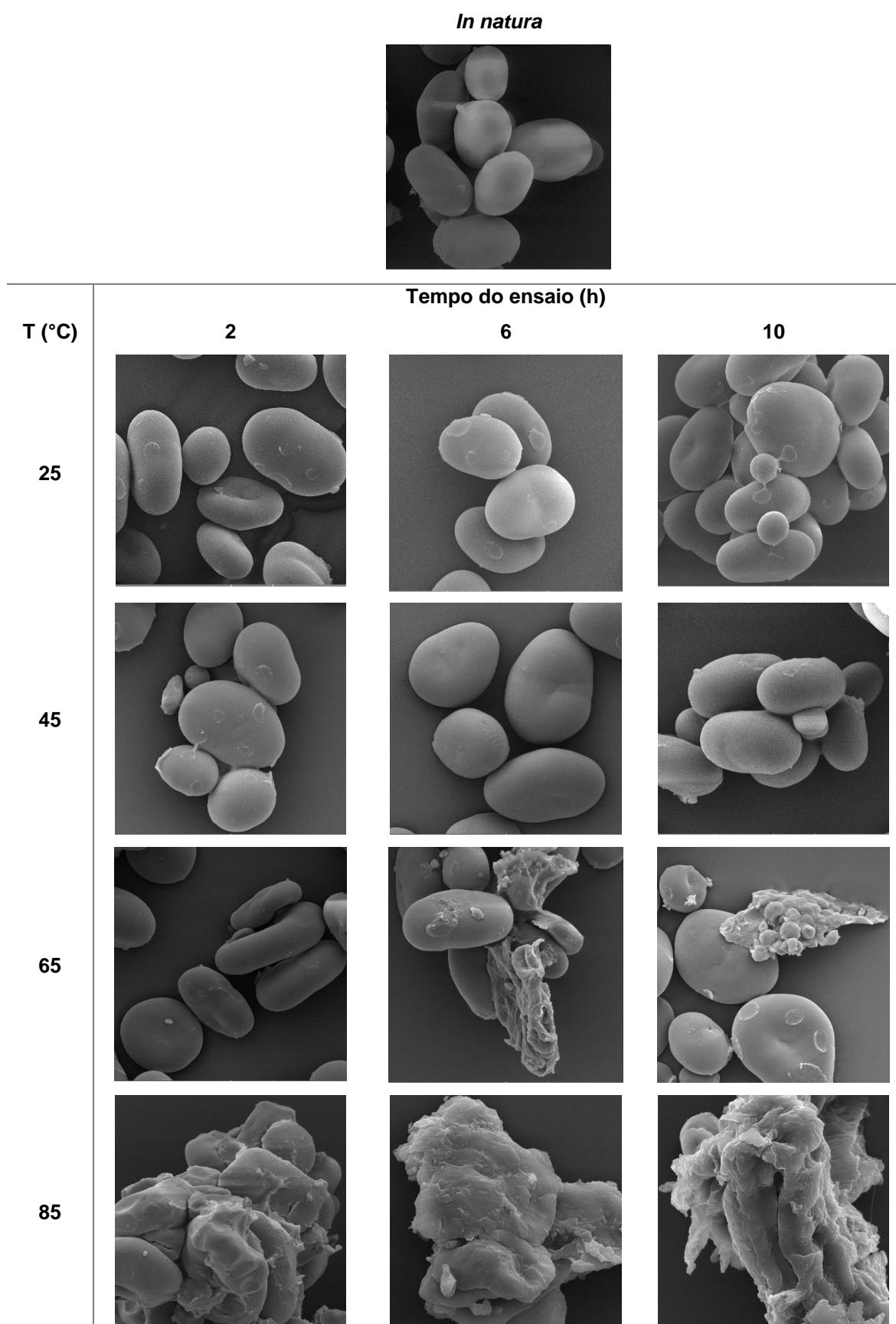
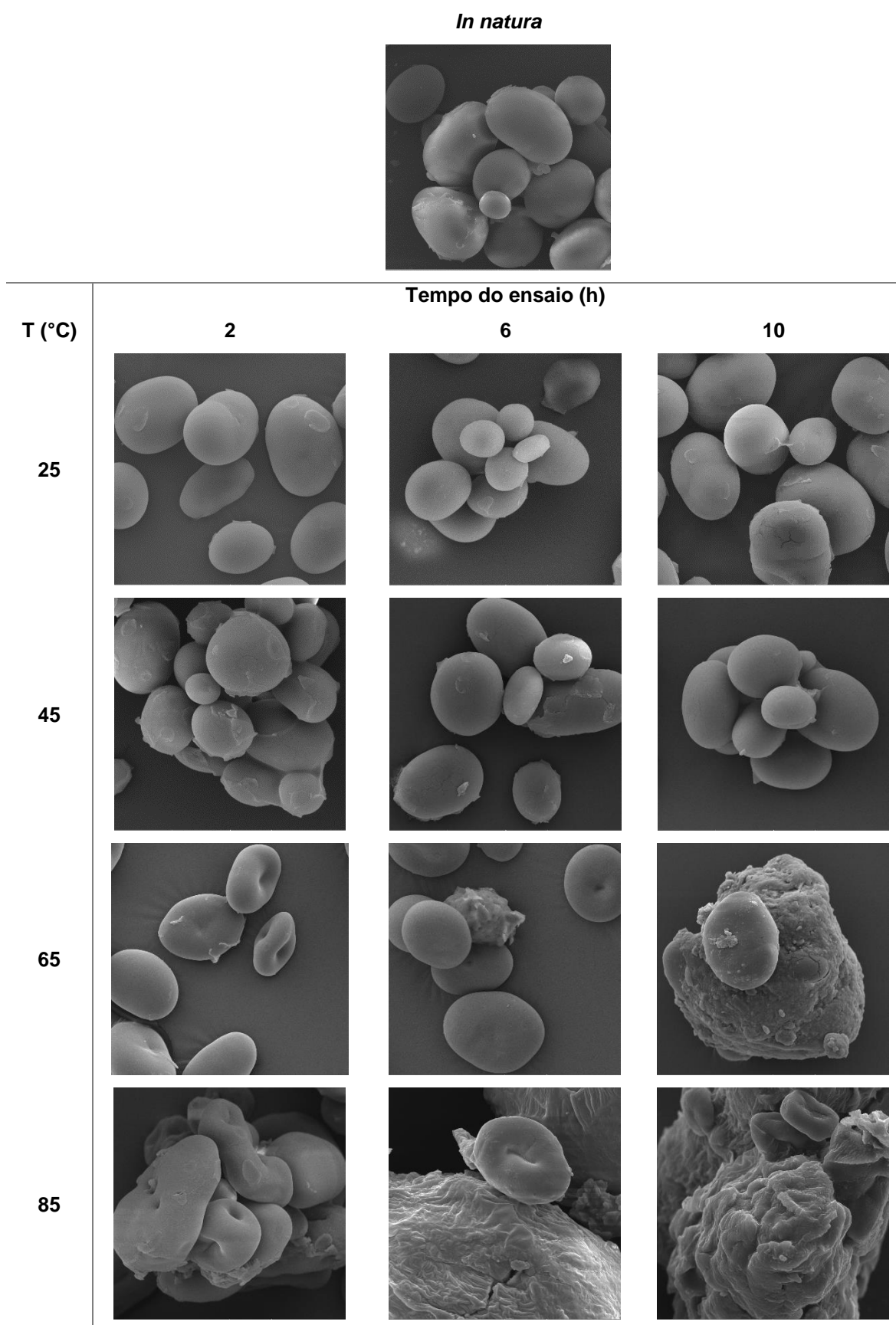
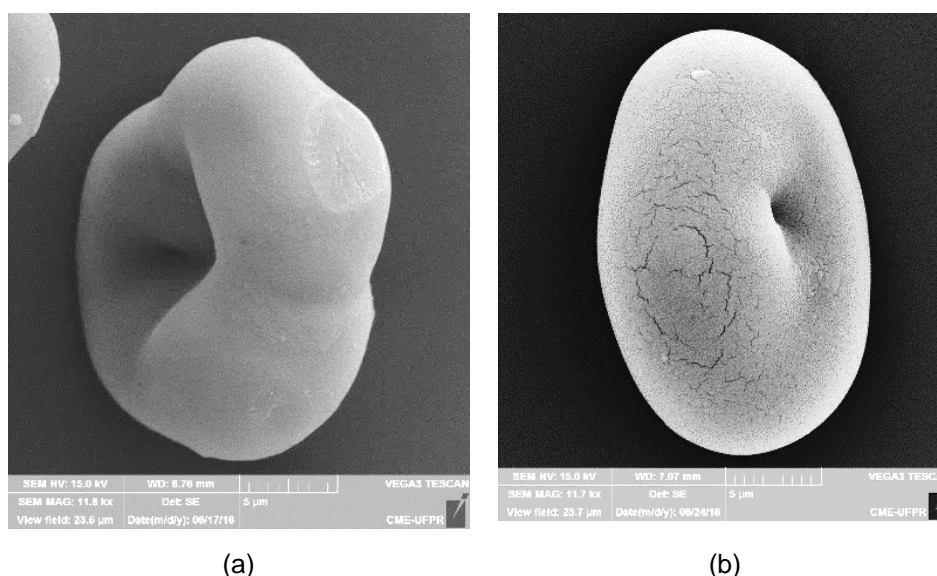


FIGURA 19 - ESTRUTURA MORFOLÓGICA DOS AMIDOS DE GRÃO-DE-BICO EXTRAÍDOS EM DIFERENTES PERÍODOS E TEMPERATURAS DE HIDRATAÇÃO (BRS CÍCERO), COM AUMENTO DE IMAGEM DE 5000 VEZES.



Como discutido anteriormente, os grânulos *in natura* apresentaram uma distribuição nos tamanhos e formas diferenciados, dificultando o dimensionamento para comparação destes com os amidos ao longo da hidratação e avaliação do inchamento pelo efeito do tempo e temperatura. Deste modo, esta análise foi realizada qualitativamente mediante observação da alteração do formato dos grânulos ao absorverem a água, os quais apresentaram na região central uma concavidade característica de grânulos submetidos ao aquecimento em água (LOPES et al., 2002) (FIGURA 20a) e superfícies com rachaduras (FIGURA 20b), sugerindo a tendência à desintegração do amido devido à expansão de sua estrutura.

FIGURA 20 - DETALHE DE GRÂNULO DE AMIDO CARACTERÍSTICO DO INCHAMENTO COM ÁGUA COM (a) CONCAVIDADE CENTRAL (AUMENTO DE 11,8 kx) E (b) SUPERFÍCIES COM RACHADURAS (AUMENTO DE 11,7 kx).



Para as temperaturas de 25 e 45 °C, em todos os tempos da amostragem (2, 6 e 10 h), e para 65 °C, na amostra retirada com duas horas de hidratação, houve o inchamento dos grânulos de amido observado pela alteração na estrutura externa, porém estes mantiveram um formato arredondado, sem a formação de pasta característica da gelatinização. Esta foi observada nas temperaturas de 65°C, em seis e dez horas, e em 85 °C, sendo condizente com as análises térmicas que resultaram em temperaturas de gelatinização em torno de 62 e 64 °C.

Durante a gelatinização ocorre a perda estrutural do grânulo de amido com mudanças irreversíveis em suas propriedades e pode ser visualizada nas imagens por microscopia como uma matriz amorfa de alto grau de compactação. A ocorrência

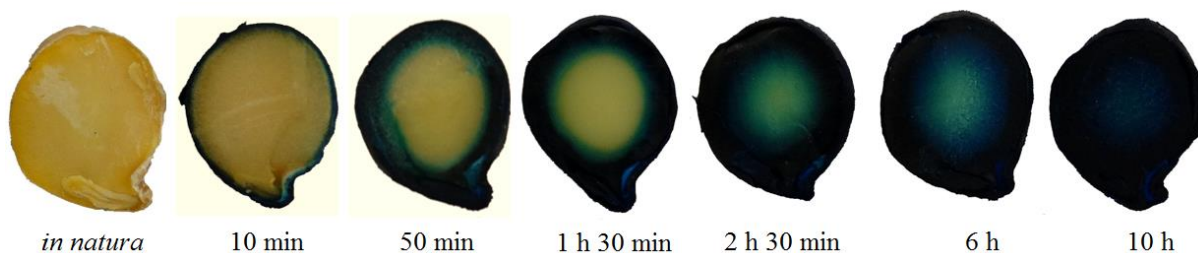
deste evento depende da temperatura e do grau de umidade (SOUZA; ANDRADE, 2000), o que poderia justificar a ausência da formação de pasta em 65 °C com apenas duas horas de hidratação.

Melo et al. (2016) discorreram sobre a comparação de rações destinadas a aves que foram ou não submetidas a processamentos com elevada temperatura e à pressão por tempos determinados, verificando que as rações quando processadas proporcionam melhorias na digestão devido a gelatinização do amido causada pelo processamento. Neste contexto, a cocção de feijão, grão-de-bico e demais grãos visam a gelatinização do amido de modo a garantir melhor digestibilidade deste, além de verificar que, com a obtenção de tal fenômeno durante a hidratação em altas temperaturas, a etapa posterior a esta no processamento seria desnecessária contribuindo para a indústria com a redução de tempo e custo de processo, como disposto por Volpe (2014).

#### 4.5 ESTUDO DO REGIME DE HIDRATAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DO TIPO DE SISTEMA DURANTE O PROCESSO DE TRANSPORTE DE MASSA

Durante a realização de ensaios de hidratação a 65 °C com dissolução do corante azul de metileno na água de hidratação, foram adquiridas imagens em diferentes instantes de tempo (FIGURA 21). No início, com 10 min, pode-se constatar a homogênea aderência do corante em toda a área externa do grão com discreta predominância de penetração pelo hilo, por meio da capilaridade através da fissura, seguido da difusão gradual pelo cotilédone. Neste há grande quantidade de substâncias de reserva como o amido e as proteínas, as quais conferem polaridade ao meio e garantem a absorção nesta parte do grão com aumento até atingir o equilíbrio (MIANO; GARCÍA; AUGUSTO, 2015).

FIGURA 21 - SEQUÊNCIA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA NO GRÃO EMPREGANDO-SE CORANTE COMO TRAÇADOR.



Ao término da hidratação verificou-se que a água atingiu o núcleo do cotilédono, indicado pela completa coloração azul no interior do grão. Segundo Miano, Garcia e Augusto (2015), por meio da composição e estrutura do tegumento da semente foi possível regular a taxa de ingestão de água, e isto variou conforme o grão. Ao verificarem os meios de entrada de água em grãos de tremoço andino, os autores distinguiram três camadas de células principais: camada externa composta de substâncias hidrofóbicas que dão resistência à entrada de água; camada com amplo espaço intercelular com penetração principal por capilaridade e uma camada formada por várias outras compostas por células mortas. Assim, verificaram a transferência de água por difusão e capilaridade, pelos espaços intercelulares, e consideraram o hilo o principal meio de entrada de água no grão. Já no presente estudo foi observado um tegumento com formação fibrosa contendo espaços intercelulares (Item 4.2.1), concorrendo também à penetração de água por difusão e capilaridade.

O mecanismo de preenchimento do grão pela solução aquosa do corante permite afirmar que o transporte de massa ocorre de forma característica de um sistema de parâmetros distribuídos, o qual compreende a absorção pela camada periférica do grão até atingir o núcleo de uma forma gradual, ou seja, apresenta diferentes teores de umidade ao observar as distintas regiões da matriz. Ao contrário do regime de parâmetros concentrados que contempla a absorção do fluido de forma uniforme em todo volume do grão, com umidade crescente, e de igual valor para um dado instante de tempo, até atingir seu valor de equilíbrio.

É possível ainda correlacionar o regime de penetração de corante e água com as três diferentes Fases do processo de hidratação (I, II e III) já apresentadas e discutidas no Item 4.4.1 (FIGURAS 14 e 15). Verifica-se que o período de alta taxa de transporte de água para o interior do grão ocorre praticamente nas primeiras duas horas do processo. Processo observado quando existem altos gradientes de

concentração entre as regiões periféricas do grão e a região central (FIGURA 21), sendo possível verificar pelo gradiente de cor, referente a concentração de corante, ao longo do grão. Para instantes superiores a 2,5 h percebe-se o avanço do corante mediante escurecimento crescente da região central, o que caracteriza a Fase Intermediária ou de Transição até atingir 6 horas, seguido pelo escurecimento moderado nas horas posteriores até atingir-se uma condição de coloração intensa e homogênea indicando a ocorrência do equilíbrio entre a concentração de corante na região periférica e o centro do grão, atingindo transporte radial de massa nulo no grão, correspondendo ao instante final da Fase III no término das 10 horas.

As informações reveladas nesta etapa são de fundamental importância para a definição de hipóteses a serem utilizadas na proposição de modelos matemáticos para o transporte de água, bem como para a escolha das condições de contorno empregadas na sua análise.

## 4.6 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE TECNOLÓGICA

### 4.6.1 Análise colorimétrica

Na TABELA 11 estão descritos os parâmetros colorimétricos ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) dos grãos-de-bico *in natura*, ao final das hidratações e de duas amostras comerciais utilizadas como meios de comparação. Ambas são do tipo conserva com pele, sendo que a Amostra A refere-se a uma variedade semelhante à BRS Aleppo com armazenamento em embalagem tipo sachê e a Amostra B é semelhante à BRS Cícero e é embalada em pote de vidro.

TABELA 11 - PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS PARA AS AMOSTRAS *IN NATURA* E APÓS A HIDRATAÇÃO.

Variedade	Tratamento	Média dos Parâmetros		
		L*	a*	b*
Aleppo	<i>in natura</i>	54,0 ± 1,3 <sup>b</sup>	10,6 ± 0,48 <sup>a</sup>	24,7 ± 1,1 <sup>e</sup>
	25°C	55,2 ± 0,98 <sup>ab</sup>	10,5 ± 0,70 <sup>a</sup>	31,2 ± 2,0 <sup>a</sup>
	45°C	56,9 ± 2,0 <sup>a</sup>	9,06 ± 0,32 <sup>bcd</sup>	30,8 ± 1,3 <sup>a</sup>
	65°C	55,7 ± 1,7 <sup>ab</sup>	9,66 ± 0,44 <sup>b</sup>	32,0 ± 1,4 <sup>a</sup>
	85°C	44,8 ± 1,6 <sup>d</sup>	10,7 ± 0,66 <sup>a</sup>	27,0 ± 1,4 <sup>cd</sup>
Cícero	<i>in natura</i>	55,4 ± 2,5 <sup>ab</sup>	8,18 ± 0,50 <sup>e</sup>	21,9 ± 1,1 <sup>f</sup>
	25°C	55,9 ± 2,0 <sup>ab</sup>	9,66 ± 0,68 <sup>b</sup>	28,8 ± 2,2 <sup>bc</sup>
	45°C	57,2 ± 1,9 <sup>a</sup>	8,87 ± 0,53 <sup>cde</sup>	28,8 ± 1,4 <sup>bc</sup>
	65°C	55,7 ± 2,1 <sup>ab</sup>	8,45 ± 0,62 <sup>de</sup>	26,5 ± 1,7 <sup>de</sup>
	85°C	47,6 ± 1,6 <sup>c</sup>	9,30 ± 0,77 <sup>bc</sup>	25,7 ± 2,1 <sup>de</sup>
Comercial	amostra A	48,9 ± 1,3 <sup>c</sup>	10,8 ± 0,69 <sup>a</sup>	30,1 ± 1,5 <sup>ab</sup>
	amostra B	54,1 ± 1,7 <sup>b</sup>	8,67 ± 0,46 <sup>cde</sup>	30,2 ± 1,3 <sup>ab</sup>

Médias ± desvio padrão seguidas por letras minúsculas iguais entre linhas não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

O valor de L\*, referente a luminosidade, varia do branco (L=100), o qual representa tonalidades mais claras, ao preto (L=0). Para a variedade BRS Aleppo, este parâmetro variou de 44,8 a 56,9 e de 47,6 a 57,2 para a BRS Cícero.

Os grãos submetidos a hidratação nas temperaturas de 25 a 65 °C para a BRS Aleppo não apresentaram diferença significativa na luminosidade ao comparar com a amostra *in natura*, porém apresentaram médias superiores a Amostra A, que se assemelha a esta variedade. Na temperatura mais elevada, em 85 °C, este parâmetro apresentou menores valores para ambas as variedades, tanto em relação as demais temperaturas quanto para as amostras comerciais que representam as respectivas variedades. Segundo Güzel e Sayar (2012) e Moura, Canniatti-Brazaca e Souza (2009), ao estudarem grão-de-bico e soja (cultivar BRS 231), respectivamente, observaram que os grãos submetidos a alta pressão apresentaram coloração com menor luminosidade ou mais opaca, verificado pela redução do parâmetro L\*, assim, nessa temperatura de 85 °C a cor referente ao parâmetro luminosidade se assemelha à um grão passado por tratamento térmico em panela de pressão, já que diferiu da amostra *in natura*.

Os valores de a\* podem variar do verde ao vermelho, logo, por terem apresentado valores positivos tendem a coloração mais avermelhada. Entre as variedades verifica-se resultados mais elevados para a BRS Aleppo, diferindo

significativamente da BRS Cícero entre as mesmas temperaturas, com exceção da temperatura de 45 °C.

Em relação a coordenada  $b^*$ , esta também resultou em valores positivos referentes a cor mais próxima do amarelo. O tratamento térmico em grãos claros tende a elevar os valores de  $b^*$  (GÜZEL; SAYAR, 2012), resultado verificado também no presente estudo. Em todas as temperaturas, para ambas as variedades, o tom amarelo foi evidenciado em relação as amostras *in natura*. Porém, a que apresentou menor valor para essa tonalidade foi a de 85 °C, sendo perceptível visualmente essa diferença entre os tratamentos, com um tom de amarelo queimado. Ao comparar os valores de  $b^*$  com as amostras comerciais pode-se verificar que não houve diferença significativa entre a Amostra A e as submetidas as temperaturas de 25, 45 e 65 °C para a BRS Aleppo e entre a Amostra B e os tratamentos a 25 e 45 °C para a BRS Cícero.

Segundo estudos de Bayram, Kaya e Oner (2004) e Güzel e Sayar (2012) os fatores que podem afetar a cor dos alimentos durante o processamento incluem a degradação de pigmentos, acidez, contaminação por metal pesado, tempo e temperatura e o cultivar.

No parâmetro variação de cor ( $\Delta E$ ), referente a alteração perceptível visualmente, foi avaliado o quanto as amostras hidratadas com 10 h de processo diferiram das comerciais e a diferença frente as quatro temperaturas utilizadas, para uma mesma variedade. Deste modo foram feitas as combinações entre os tratamentos para meios de comparação (TABELA 12). Já em relação as amostras comerciais (TABELA 13), a variedade BRS Aleppo foi comparada à Amostra A e a BRS Cícero à Amostra B, por representarem as respectivas variedades.

TABELA 12 - DIFERENÇA DE COR ( $\Delta E$ ) ENTRE AS TEMPERATURAS AVALIADAS.

Combinações avaliadas	$\Delta E$	
	BRS Aleppo	BRS Cícero
25°C/45°C	3,59 ± 1,0 <sup>bA</sup>	3,39 ± 1,9 <sup>bA</sup>
25°C/65°C	3,67 ± 1,9 <sup>bA</sup>	4,44 ± 2,0 <sup>bA</sup>
25°C/85°C	11,6 ± 2,4 <sup>aA</sup>	9,32 ± 2,4 <sup>aB</sup>
45°C/65°C	3,21 ± 1,7 <sup>bA</sup>	3,93 ± 1,9 <sup>bA</sup>
45°C/85°C	12,9 ± 2,5 <sup>aA</sup>	10,4 ± 2,4 <sup>aB</sup>
65°C/85°C	12,1 ± 2,4 <sup>aA</sup>	8,62 ± 2,2 <sup>aB</sup>

Médias ± desvio padrão seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente entre si, maiúscula entre colunas e minúscula entre as linhas, ao nível de 5% de significância.



TABELA 13 - DIFERENÇA DE COR ( $\Delta E$ ) ENTRE AS AMOSTRAS EM ESTUDO COM AMOSTRAS COMERCIAIS.

<b>Combinações avaliadas para BRS Aleppo</b>	<b><math>\Delta E</math></b>	<b>Combinações avaliadas para BRS Cícero</b>	<b><math>\Delta E</math></b>
25°C/Amostra comercial A	6,82 $\pm$ 1,9 <sup>ab</sup>	25°C/Amostra comercial B	3,92 $\pm$ 1,5 <sup>b</sup>
45°C/Amostra comercial A	8,61 $\pm$ 2,4 <sup>a</sup>	45°C/Amostra comercial B	3,99 $\pm$ 1,7 <sup>b</sup>
65°C/Amostra comercial A	7,59 $\pm$ 2,2 <sup>a</sup>	65°C/Amostra comercial B	5,08 $\pm$ 1,3 <sup>b</sup>
85°C/Amostra comercial A	5,34 $\pm$ 2,5 <sup>b</sup>	85°C/Amostra comercial B	8,29 $\pm$ 2,6 <sup>a</sup>

Médias  $\pm$  desvio padrão seguidas por letras minúsculas iguais entre linhas não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

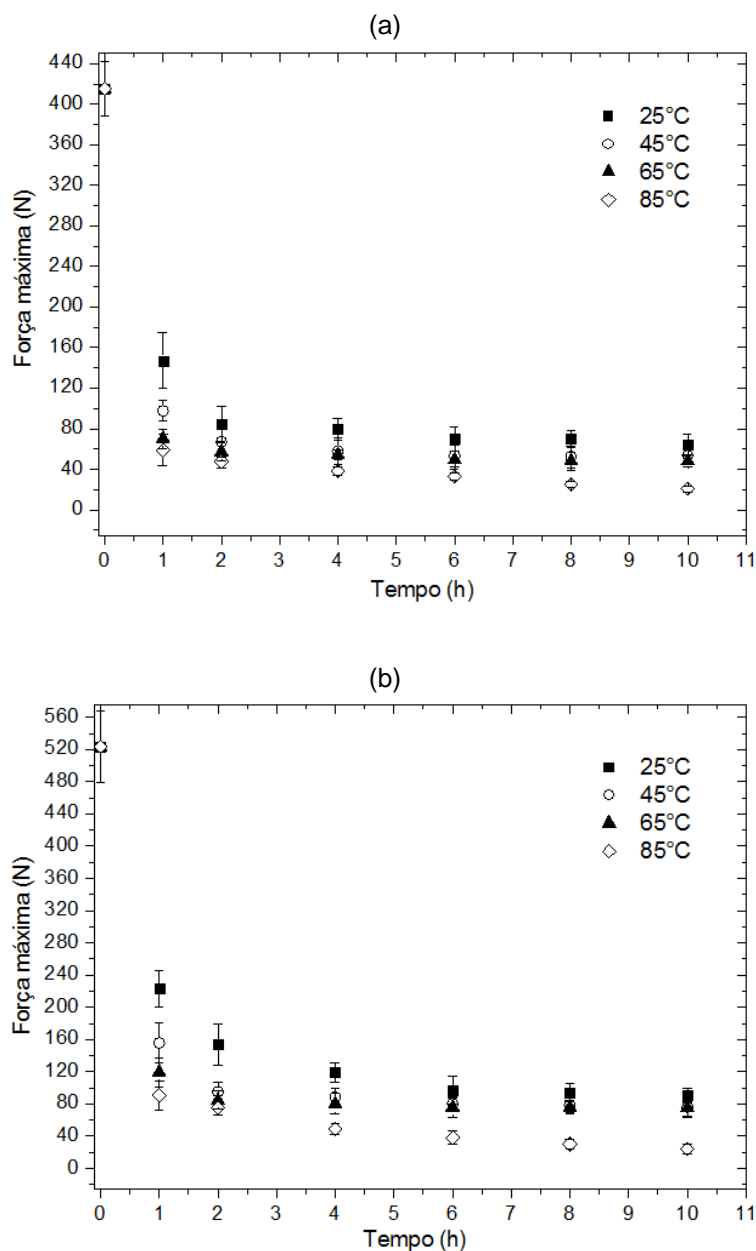
Os valores de  $\Delta E$  para ambas as variedades apresentaram valores mais elevados quando comparadas as temperaturas de 25, 45 e 65 °C com a temperatura de 85 °C, diferindo significativamente ( $p < 0,05$ ) das demais combinações. Entre as variedades estas também foram as que apresentaram diferença significativa. Na comparação das cultivares com as amostras comerciais verificou-se maior variação de cor nas temperaturas de 45 e 65 °C para a BRS Aleppo e na de 85 °C para a BRS Cícero.

Com a análise de cor é possível verificar uma medida útil de alterações possivelmente provocadas pelo processamento, além deste parâmetro ser um fator importante na avaliação e seleção de grãos para obtenção de determinados produtos, como farinhas, e na aceitabilidade dos consumidores.

#### 4.6.2 Análise de textura

A FIGURA 22a e 22b representa o comportamento das variedades BRS Aleppo e BRS Cícero, respectivamente, em relação a variação da análise textural durante a hidratação nas diferentes temperaturas avaliadas. Os gráficos demonstram que a força requerida para deformação foi reduzida com o aumento da temperatura. A medida que o tempo de hidratação se prolonga e aumenta o conteúdo de umidade, essa força diminui significativamente ( $p < 0,05$ ) até obter uma textura mais uniforme atingindo o equilíbrio.

FIGURA 22 - REDUÇÃO DA DUREZA PARA AS CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO DURANTE 10 HORAS DE HIDRATAÇÃO.



A dureza inicial apresentou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as variedades, das quais a força máxima necessária para esmagar o grão *in natura* foi de 415,1 N para a BRS Aleppo e de 523,5 N para a BRS Cícero. Gowen et al. (2007) avaliou o efeito do pré-branqueamento em alta temperatura na absorção de água e na cinética de textura de grão-de-bico, o qual apresentou uma dureza inicial inferior de 346 N que reduziu em 89% chegando a 38 N com a hidratação. No presente trabalho a força requerida diminuiu até 64,7 N, correspondente a uma redução de 84,4%; 53,7 (-87,0%); 48,1 (-88,4%) e 21,0 N (-94,9%) para a BRS Aleppo nas

temperaturas de 25, 45, 65 e 85 °C, respectivamente. Já para a BRS Cícero chegou a 91,1 (-82,6%); 76,3 (-85,1%); 75,2 (-85,6%) e 23,8 N (-95,4%). Entre as variedades houve diferença significativa para as respectivas temperaturas no final da hidratação.

A dureza foi relacionada com o teor de amilose por Bueno (2008) em estudos com diferentes tipos de arroz. O autor observou que com um teor mais elevado de amilose o arroz apresentou um grão mais quebradiço com menor resistência à compressão e, conseqüentemente, menor dureza. O mesmo foi observado no presente estudo, onde a variedade BRS Aleppo resultou em maior teor de amilose, descrito no Item 4.3.2, e menor dureza, sendo o inverso demonstrado pela BRS Cícero.

Na primeira hora de hidratação, ao elevar-se a temperatura, não foi verificada diferença significativa da dureza entre 65 e 85 °C para a BRS Aleppo. A partir de 2 h até o fim do processo as temperaturas de 45 e 65 °C não apresentaram diferença, assim como em 25 e 45 °C no tempo de 10 h. Para a BRS Cícero foi observada diferença nas quatro temperaturas logo na primeira hora de análise, o que não ocorreu entre as temperaturas de 45 e 65 °C das 2 h em diante. Ao comparar as temperaturas de 25 e 85 °C, a maior redução na força máxima necessária para esmagar o grão se deve ao fato de ter ocorrido a gelatinização dos grânulos de amido na maior temperatura e não apenas o inchamento destes, como em 25 °C.

Em todas as temperaturas houve o amaciamento dos grãos sem que estes se desintegrassem, verificando visualmente características físicas semelhantes a grãos cozidos nas temperaturas mais elevadas (65 e 85 °C). A análise de textura pode auxiliar na determinação do tempo necessário de cocção, podendo reduzi-lo quando atingido uma maior redução da dureza durante a hidratação, a qual também está interligada com a gelatinização do amido, induzida pela absorção de água e aquecimento (SILVA; ASCHERI, 2009). Segundo Avola e Patané (2010), o tempo de cozimento do grão-de-bico foi considerado ideal ao atingir uma firmeza de aproximadamente 15 N/cm<sup>2</sup>, ponderando um esmagamento de 50% do grão. Para meios de comparação foram utilizados os raios, obtidos do volume no Item 4.4.2, para o cálculo da área, sendo de 0,419 e 0,509 cm para os grãos das cultivares BRS Aleppo e BRS Cícero, respectivamente, resultando em uma força de 9,15 e 7,30 N/cm<sup>2</sup> com 10 h de hidratação na temperatura de 85 °C. Assim, nesta temperatura pode-se dizer que atinge a textura ideal de um grão cozido, já à 65 °C, temperatura que também

obtem a gelatinização, se aproxima de 21,8 para a BRS Aleppo e 23,7 N/cm<sup>2</sup> para a BRS Cícero.

#### 4.6.3 Determinação do teor de tanino

Ambas as cultivares avaliadas apresentaram teores bem reduzidos, de 0,129 ± 0,002 mg/g para a BRS Aleppo e 0,090 ± 0,002 mg/g para a BRS Cícero, quando comparados ao obtido por Alajaji e El-Adawy (2006) de 4,85 mg/g, para o grão-de-bico, e de 5,38 à 28,79 mg/g para diferentes variedades de feijão (SHIMELIS; RAKSHIT, 2005).

Canniatti-Brazaca (2006) não identificou a presença de taninos em ervilha fresca e em alguns produtos obtidos por meio desta leguminosa, como a sopa liofilizada e enlatada, já a sopa congelada e a ervilha seca resultaram em teores de 0,19 e 0,12 mg/g de taninos, respectivamente. Tais quantidades foram consideradas insuficientes para influenciar no aproveitamento das proteínas e que, assim como disposto por Martínez e Moyano (2003), seria necessário maiores teores para afetar a hidrólise das proteínas. Este fator foi considerado também no presente estudo pela determinação de baixos teores de taninos

Nos grãos hidratados também foram obtidos teores baixos de taninos, com redução significativa ( $p < 0,05$ ) para ambas temperaturas e variedades analisadas (TABELA 14).

TABELA 14 - CONTEÚDO DE TANINOS NOS GRÃOS *IN NATURA* E HIDRATADOS A 25 E 85 °C.

Variedade	<i>In natura</i>	Teor de tanino (mg/g)			
		25 °C	85 °C	Redução (%)	
		25 °C	85 °C	25 °C	85 °C
<b>BRS Aleppo</b>	0,129 <sup>aA</sup>	0,092 <sup>aB</sup>	0,056 <sup>bC</sup>	28,11	56,26
<b>BRS Cícero</b>	0,090 <sup>bA</sup>	0,076 <sup>bB</sup>	0,067 <sup>aC</sup>	13,79	25,01

Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente entre si, maiúscula entre colunas e minúscula entre as linhas para o mesmo tratamento, ao nível de 5% de significância.

Segundo Benevides et al. (2011), fatores como estocagem, grau de amadurecimento e condições climáticas e geográficas proporcionam variações no conteúdo de taninos nas plantas. Além disso foi verificado que na hidratação dos grãos a 85 °C obteve-se maior redução no teor de tanino para ambas as variedades. Das quais para a BRS Aleppo o efeito da temperatura apresentou maior influência, por

possibilitar redução entre 28 e 56%, sendo que para a BRS Cícero foi de, aproximadamente, 14 a 25%.

## 4.7 APLICAÇÃO DOS MODELOS EMPÍRICOS

### 4.7.1 Avaliação dos ajustes dos modelos

Diante dos dados experimentais obtidos ao longo da cinética de hidratação foram ajustados os modelos empíricos de Peleg, Page e de Primeira Ordem, os quais podem ser observados nas FIGURAS 23, 24 e 25, respectivamente.

FIGURA 23 - MODELO DE PELEG APLICADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO PARA AS CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO NAS TEMPERATURAS DE 25, 45, 65 E 85 °C.

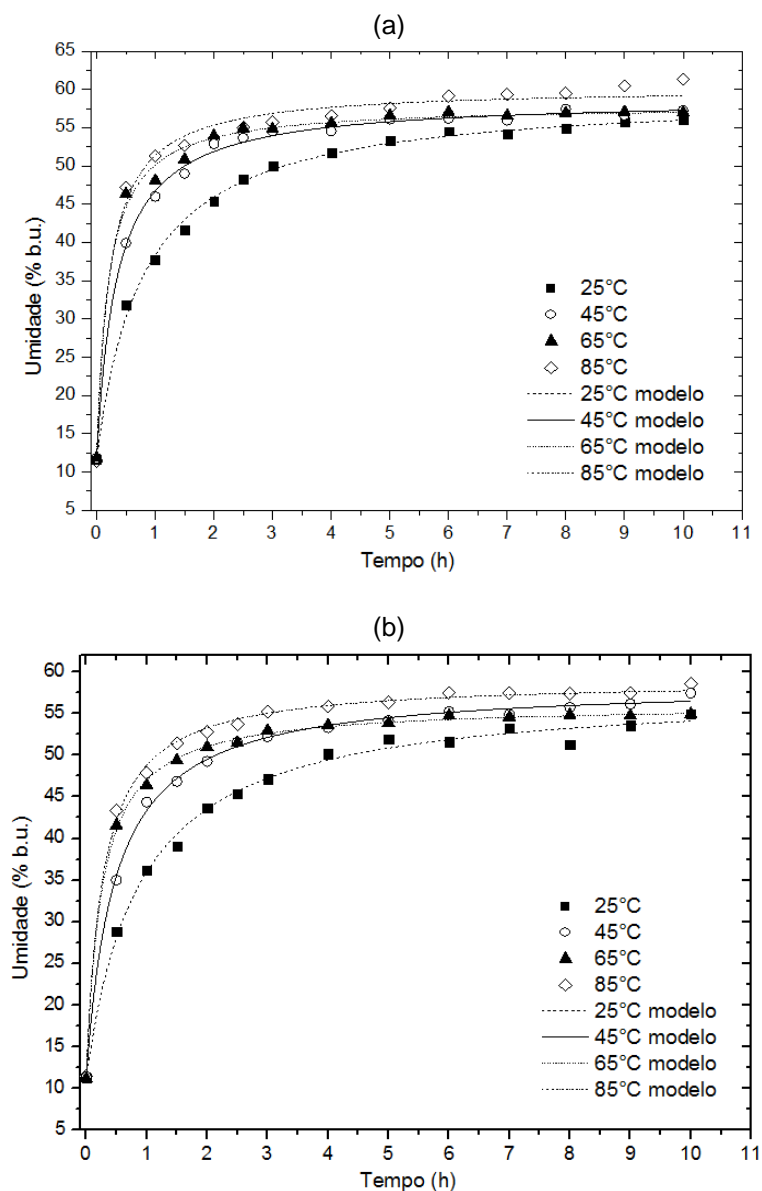


FIGURA 24 - MODELO DE PAGE APLICADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO PARA AS CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO NAS TEMPERATURAS DE 25, 45, 65 E 85 °C.

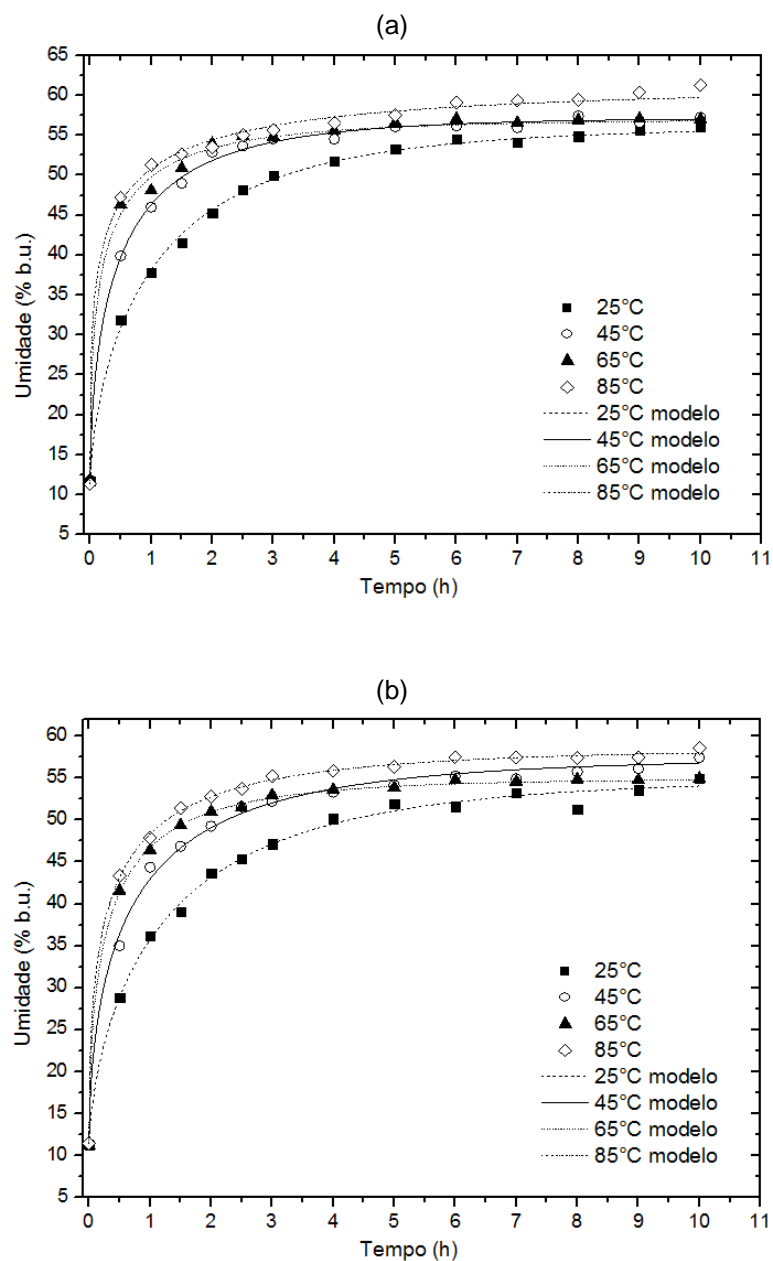
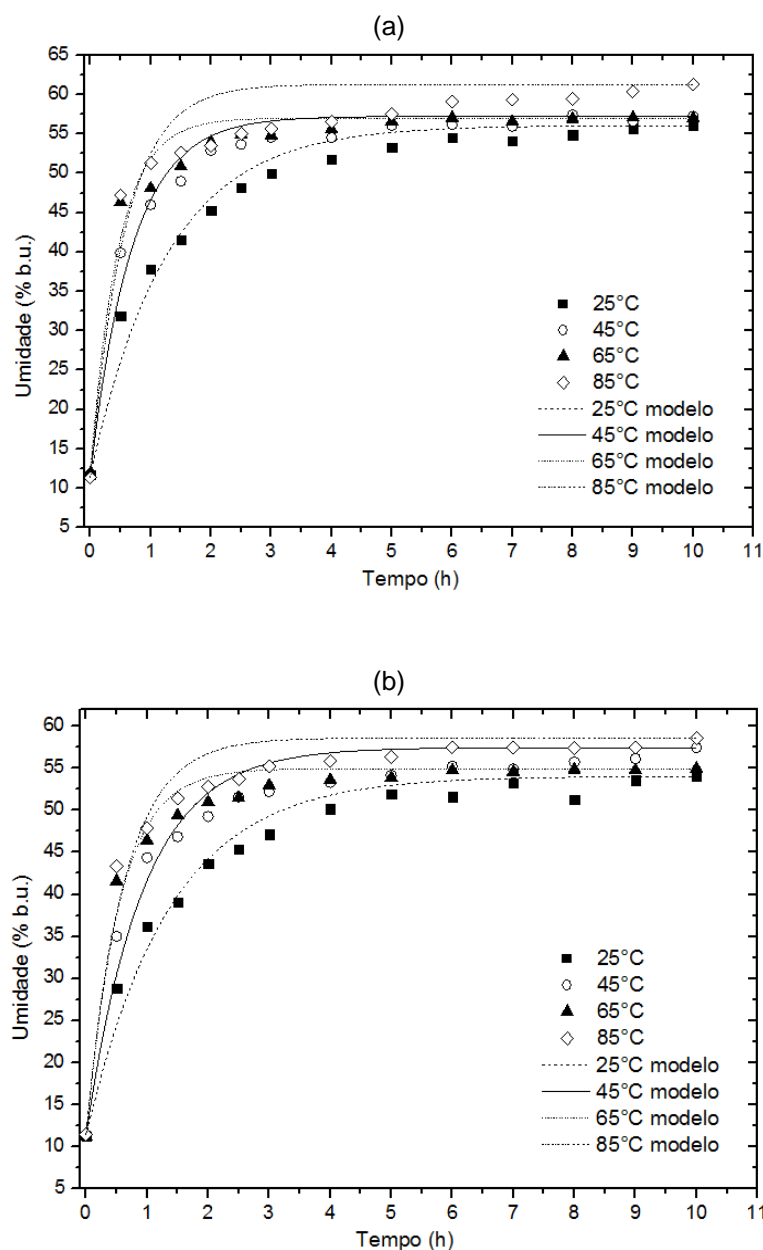


FIGURA 25 - MODELO DE PRIMEIRA ORDEM APLICADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO PARA AS CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO NAS TEMPERATURAS DE 25, 45, 65 E 85 °C.



Mediante a avaliação dos modelos matemáticos foi possível discutir os parâmetros obtidos, bem como a qualidade estatística dos dados preditos em relação aos experimentais. A predição dos modelos foi verificada pelos níveis de ajustes observados estatisticamente por P, SE e RMSE (TABELA 15). Estes parâmetros estatísticos foram considerados adequados neste estudo com valores de P menores que 10% (MOHAPATRA; RAO, 2005; SHAFAEI; MASOUMI; ROSHAN, 2014), RMSE (RESIO; AGUERRE; SUÁREZ, 2003) e SE menores que 5% para determinação de um ajuste satisfatório na predição dos modelos.

TABELA 15 - AJUSTES DOS MODELOS EMPÍRICOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

Cultivar	Temperatura (°C)	Coeficiente de determinação (%)		Erros (%)	
		R <sup>2</sup>	P (%)	SE (%b.u.)	RMSE (%b.u.)
<b>MODELO DE PELEG</b>					
<b>BRS ALEPPO</b>	25	99,6	1,20	0,744	0,688
	45	99,7	0,942	0,623	0,578
	65	99,4	1,11	0,940	0,871
	85	98,9	1,89	1,33	1,23
<b>BRS CÍCERO</b>	25	99,4	1,36	0,901	0,834
	45	99,8	0,799	0,541	0,501
	65	99,9	0,486	0,342	0,317
	85	99,8	0,803	0,579	0,537
<b>MODELO DE PAGE</b>					
<b>BRS ALEPPO</b>	25	99,8	0,947	0,558	0,517
	45	99,8	0,819	0,568	0,526
	65	99,5	1,05	0,797	0,738
	85	99,6	1,03	0,741	0,686
<b>BRS CÍCERO</b>	25	99,5	1,18	0,842	0,779
	45	99,6	1,23	0,790	0,731
	65	99,9	0,359	0,258	0,239
	85	99,9	0,487	0,347	0,321
<b>MODELO DE PRIMEIRA ORDEM</b>					
<b>BRS ALEPPO</b>	25	96,9	3,72	2,18	2,10
	45	97,1	3,09	2,08	2,00
	65	96,1	3,06	2,35	2,26
	85	89,3	6,00	4,12	3,97
<b>BRS CÍCERO</b>	25	97,3	3,61	1,97	1,90
	45	95,2	4,68	2,68	2,58
	65	97,1	2,87	1,98	1,91
	85	94,7	4,24	2,81	2,71

Os coeficientes de determinação foram superiores a 98%, explicando muito bem os valores observados, e os parâmetros estatísticos foram baixos ( $\leq 1,89\%$ ) para as duas variedades, quando aplicados os modelos de Peleg e Page. O modelo de Primeira Ordem apresentou ajuste inferior aos demais em relação ao coeficiente de determinação, com  $89,3\% < R^2 < 97,1\%$  para BRS Aleppo e  $94,7\% < R^2 < 97,3\%$  para BRS Cícero, e erros superiores à Peleg e Page, porém dentro do limite estabelecido.

Demais estudos da cinética de hidratação de grãos verificaram bons ajustes ao aplicar o modelo de Peleg, como Shafaei, Masoumi e Roshan (2014) na hidratação de três variedades de feijão e grão-de-bico, o qual verificou  $R^2$  superior a 96,7% e 95,9%, P entre 0,95 e 4,45% e entre 0,98 e 4,45%, respectivamente. Pramiu et al. (2015) também avaliou a hidratação de grão-de-bico em diferentes temperaturas e pressões e ao aplicar o modelo de Peleg verificaram bons ajustes com  $R^2$  entre 96,7 e 99,6% e RMSE inferior a 0,0628.

Para o modelo de Page, Kashiri, Garmakhany e Dehghani (2012) encontraram P menores que 10% em temperaturas de 10, 20 e 30 °C na hidratação de grãos de



sorgo, além de  $R^2$  maior que 99% e RMSE insignificantes, porém, em 40 °C e 50 °C os valores de P foram de 14,3 e 55,3%, respectivamente. Já Khazaei, Mohammadi (2009) aplicaram o modelo de Primeira Ordem na hidratação de sementes de sésamo com RMSE elevado, variando de 16,47 à 23,57%, em temperaturas de 27 à 60 °C.

#### 4.7.2 Avaliação dos parâmetros dos modelos

Os parâmetros para os modelos de Peleg, Page e Primeira Ordem, estão descritos nas TABELAS 16, 17 e 18, respectivamente.

TABELA 16 - PARÂMETROS OBTIDOS PARA O MODELO DE PELEG.

Cultivar	Temperatura (°C)	Parâmetros	
		$k_1$ (h.%b.u <sup>-1</sup> )	$k_2$ (%b.u <sup>-1</sup> )
BRS ALEPPO	25	$165 \times 10^{-4} \pm 6,7 \times 10^{-4}$	$209 \times 10^{-4} \pm 2,1 \times 10^{-4}$
	45	$73,8 \times 10^{-4} \pm 3,3 \times 10^{-4}$	$213 \times 10^{-4} \pm 1,4 \times 10^{-4}$
	65	$44,2 \times 10^{-4} \pm 4,0 \times 10^{-4}$	$217 \times 10^{-4} \pm 2,0 \times 10^{-4}$
	85	$45,4 \times 10^{-4} \pm 5,2 \times 10^{-4}$	$204 \times 10^{-4} \pm 2,5 \times 10^{-4}$
BRS CÍCERO	25	$191 \times 10^{-4} \pm 9,4 \times 10^{-4}$	$215 \times 10^{-4} \pm 2,8 \times 10^{-4}$
	45	$101 \times 10^{-4} \pm 3,5 \times 10^{-4}$	$212 \times 10^{-4} \pm 1,3 \times 10^{-4}$
	65	$56,3 \times 10^{-4} \pm 1,7 \times 10^{-4}$	$222 \times 10^{-4} \pm 7,8 \times 10^{-4}$
	85	$57,5 \times 10^{-4} \pm 2,7 \times 10^{-4}$	$210 \times 10^{-4} \pm 1,2 \times 10^{-4}$

Para o modelo de Peleg (TABELA 16) o parâmetro  $k_1$ , que está relacionado inversamente com a taxa de transferência de massa, apresentou um decréscimo com à elevação da temperatura, de 25 até 65 °C, o que indica o aumento da velocidade inicial de hidratação, sendo de  $165 \times 10^{-4}$  h.%b.u.<sup>-1</sup> em 25 °C e  $44,2 \times 10^{-4}$  h.%b.u.<sup>-1</sup> em 65 °C para a BRS Aleppo e de  $191 \times 10^{-4}$  e  $56,3 \times 10^{-4}$  h.%b.u.<sup>-1</sup> em 25 °C e 65 °C, respectivamente, para a BRS Cícero. Com 85 °C houve um pequeno aumento do valor de  $k_1$ , com  $45,4 \times 10^{-4}$  h.%b.u.<sup>-1</sup> para a BRS Aleppo e  $57,5 \times 10^{-4}$  h.%b.u.<sup>-1</sup> para a BRS Cícero. O mesmo comportamento para o parâmetro  $k_1$  foi analisado em hidratação de feijão, nas temperaturas de 20 à 50 °C por Resende e Corrêa (2007), e de soja, em 20, 40 e 80 °C por Quicazán, Caicedo e Cuenca (2012). Ambos estudos verificaram um decréscimo do valor do parâmetro até 40 °C e posterior aumento nas temperaturas superiores avaliadas. De acordo com Quicazán o aumento da temperatura pode proporcionar a desnaturação das proteínas reduzindo a capacidade de hidratação inicial dos grãos.

Turhan, Sayar e Gunasekaran (2002) apresentaram valores de  $k_1$  variando de  $171 \times 10^{-4}$  à  $9,5 \times 10^{-4}$  h.%<sup>-1</sup> para variedades de grão-de-bico da primavera e de

$222 \times 10^{-4}$  à  $10,2 \times 10^{-4} \text{ h}\cdot\%^{-1}$  para variedades de inverno, em temperaturas de 20 até 100 °C. Valores semelhantes aos obtidos neste trabalho. Segundo estes autores, quanto menor o valor de  $k_1$  significa que as taxas iniciais de absorção de água serão maiores.

O parâmetro  $k_2$  não apresentou comportamento dependente da temperatura de hidratação, como visto por Masoumi, Shafaei e Roshan (2013) para grão-de-bico, porém, para o feijão estes verificaram um decréscimo com o aumento da temperatura (5 a 45 °C), como obtido também por Pan e Tangratanavalee (2003) para a soja.

TABELA 17 - PARÂMETROS OBTIDOS PARA O MODELO DE PAGE.

Cultivar	Temperatura (°C)	Parâmetros	
		$k_p$ (h <sup>-1</sup> )	N
BRS ALEPPO	25	$0,908 \pm 0,016$	$0,678 \pm 0,020$
	45	$1,43 \pm 0,026$	$0,579 \pm 0,024$
	65	$1,83 \pm 0,053$	$0,458 \pm 0,039$
	85	$1,56 \pm 0,021$	$0,347 \pm 0,021$
BRS CÍCERO	25	$0,822 \pm 0,023$	$0,672 \pm 0,028$
	45	$1,16 \pm 0,028$	$0,561 \pm 0,026$
	65	$1,67 \pm 0,015$	$0,516 \pm 0,013$
	85	$1,53 \pm 0,017$	$0,455 \pm 0,012$

No modelo de Page o parâmetro  $k_p$ , relacionado com a taxa de absorção do grão, apresentou uma relação diretamente proporcional com o aumento da temperatura, entre 25 e 65 °C, decaindo para a temperatura de 85 °C nas duas variedades (TABELA 17). Já o coeficiente N reduziu de 0,678 para 0,347 para a BRS Aleppo e de 0,672 para 0,455 para a BRS Cícero quando elevou-se a temperatura. Ambos os comportamentos foram observados por Kashiri, Garmakhany e Dehghani (2012) na hidratação de grãos de sorgo em temperaturas de 10 à 50 °C. O aumento do  $k_p$  foi proporcional a temperatura, porém, reduziu na mais elevada (50 °C) e, o parâmetro N, decresceu com o aumento da temperatura mas também em 50 °C apresentou comportamento adverso. O parâmetro de forma, N, é um índice de comportamento dependente do mecanismo do processo e para valores mais elevados obtem-se um processo mais lento na fase inicial de absorção (PRASAD; VAIRAGAR; BERA, 2010; CUNHA; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 1998).

Na modelagem da cinética de hidratação de arroz foi aplicado o modelo de Page que resultou também no aumento dos valores de  $k_p$  e queda para os de N, conforme houve a elevação da temperatura de 25 para 70 °C (KASHANINEJAD et al., 2007).

TABELA 18 - PARÂMETROS OBTIDOS PARA O MODELO DE PRIMEIRA ORDEM.

Cultivar	Temperatura (°C)	Parâmetros k (h <sup>-1</sup> )
<b>BRS ALEPPO</b>	25	0,784 ± 0,050
	45	1,45 ± 0,11
	65	2,16 ± 0,24
	85	1,74 ± 0,27
<b>BRS CÍCERO</b>	25	0,735 ± 0,043
	45	1,07 ± 0,093
	65	1,86 ± 0,166
	85	1,62 ± 0,177

Para o modelo de Primeira Ordem o parâmetro k para ambas variedades apresentou comportamento semelhante, a qual aumentou de acordo com a elevação da temperatura, entre 25 e 65 °C, e reduziu na temperatura de 85 °C (TABELA 18). Esta está relacionada com o tempo de hidratação necessário para atingir um teor de umidade desejado, sendo que quanto maior o parâmetro menor o período necessário do processo.

#### 4.8 APLICAÇÃO DOS MODELOS FENOMENOLÓGICOS

##### 4.8.1 Avaliação dos ajustes dos modelos

Os ajustes dos modelos fenomenológicos de Omoto-Jorge e Difusão em relação os dados experimentais podem ser observados nas FIGURAS 26 e 27, respectivamente. Para o primeiro modelo a concentração de água ( $\rho_A$ ) em cada tempo, conforme a EQUAÇÃO 18, foi obtida pelo produto da umidade pela densidade do grão ( $\rho_A = U_{bu} \times \rho_{grão}$ ), já o raio utilizado foi de 0,394 cm para a BRS Aleppo e 0,451 cm para a BRS Cícero, obtidos da análise granulométrica, sendo esses valores dos raios considerados também para o modelo de Difusão, porém utilizando a unidade em metros.

FIGURA 26 - MODELO DE OMOTO-JORGE APLICADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO PARA AS CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO NAS TEMPERATURAS DE 25, 45, 65 E 85 °C.

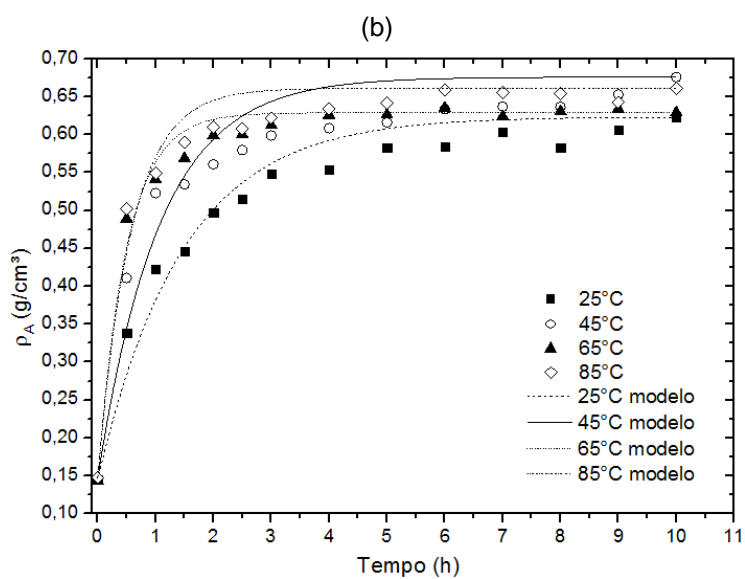
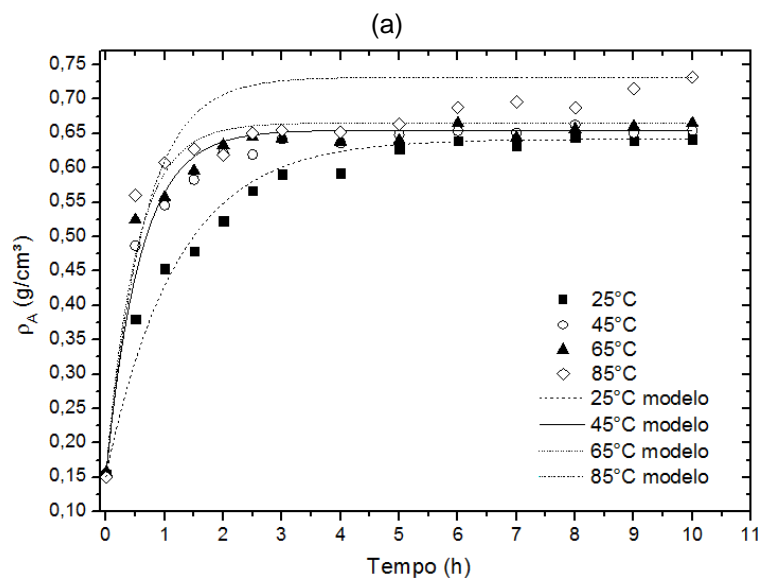
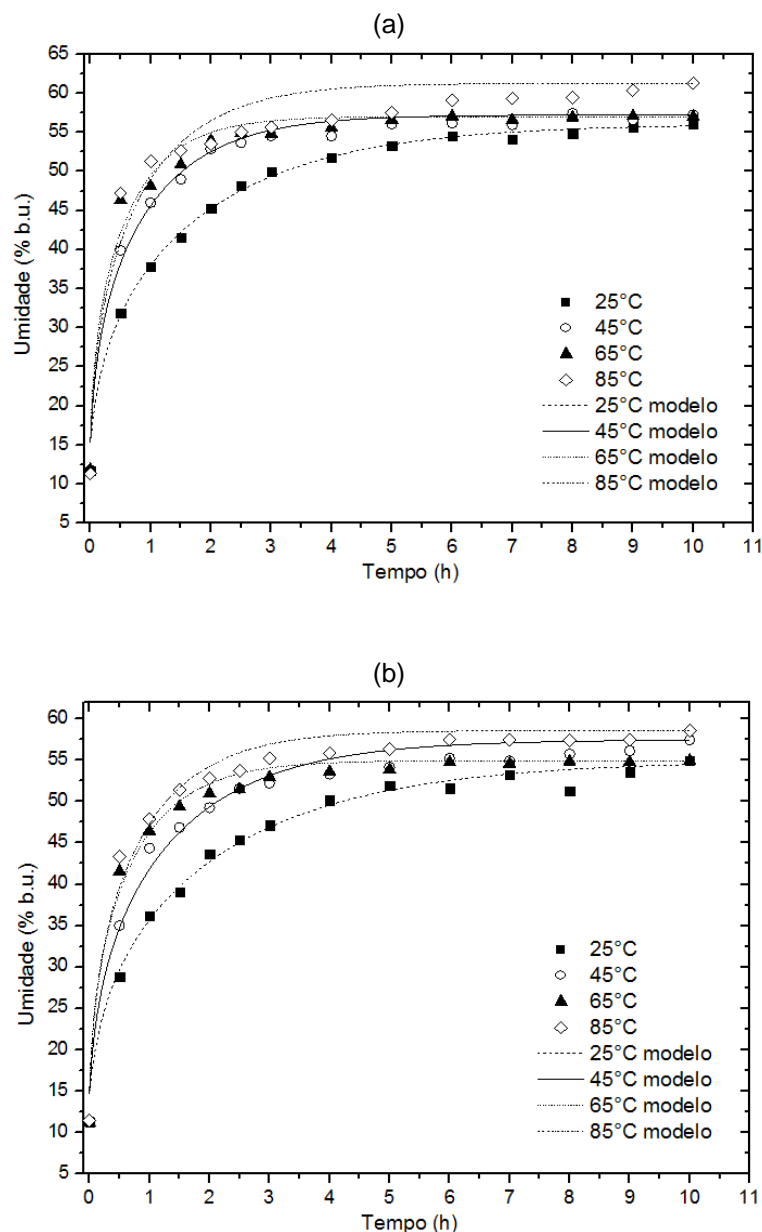


FIGURA 27 - MODELO DE DIFUSÃO APLICADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO PARA AS CULTIVARES (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO NAS TEMPERATURAS DE 25, 45, 65 E 85 °C.



As concentrações mássicas de equilíbrio ( $\rho_{eq}$ ) do modelo de Omoto-Jorge variaram de 0,642 a 0,732 g/cm<sup>3</sup> para a BRS Aleppo e de 0,624 a 0,661 g/cm<sup>3</sup>, entre as temperaturas de 25 a 85 °C. Para ambas as variedades pode-se observar que as cinéticas de hidratação (FIGURAS 26 e 27) foram melhor representadas, tanto pelo modelo de Omoto-Jorge quanto para o de Difusão, nas temperaturas mais baixas. A hidratação em temperaturas mais elevadas, principalmente em 85 °C, demonstra que a região intermediária, entre 2 e 6 horas de processo, possui um comportamento mais lento que o demonstrado pelos modelos para atingir determinada umidade ou obter

certa concentração mássica, porém no início e final do processo há melhor representação destes.

Os níveis de ajuste de acordo com o  $R^2$ , P, SE e RMSE estão contidos na TABELA 19.

TABELA 19 - AJUSTES DOS MODELOS FENOMENOLÓGICOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

Cultivar	Temperatura (°C)	Coeficiente de determinação (%)		Erros (%)	
		$R^2$	P (%)	SE (%b.u.)	RMSE (%b.u.)
<b>MODELO DE OMOTO-JORGE</b>					
<b>BRS ALEPPO</b>	25	97,3	3,10	2,29	2,20
	45	97,8	2,38	1,97	1,90
	65	96,2	3,28	2,59	2,49
	85	83,0	7,40	5,90	5,68
<b>BRS CÍCERO</b>	25	95,3	4,54	2,85	2,75
	45	90,1	6,42	4,29	4,13
	65	97,8	2,31	1,90	1,83
	85	95,2	3,74	2,91	2,80
<b>MODELO DE DIFUSÃO</b>					
<b>BRS ALEPPO</b>	25	99,2	2,87	1,09	1,05
	45	98,7	3,66	1,39	1,34
	65	97,6	4,16	1,86	1,79
	85	93,4	6,97	3,22	3,11
<b>BRS CÍCERO</b>	25	98,7	3,71	1,36	1,31
	45	97,9	4,37	1,75	1,69
	65	98,4	3,78	1,46	1,41
	85	97,3	4,90	2,00	1,93

Os coeficientes de determinação foram superiores a 90%, com exceção da temperatura de 85 °C para a BRS Aleppo (83,0%), o que representa a capacidade de representar bem os dados. Os parâmetros estatísticos permaneceram dentro do limite estabelecido para um bom ajuste, porém, o modelo de Difusão foi o que apresentou menores valores para as duas variedades e, ao comparar com os modelos empíricos, os fenomenológicos apresentaram erros mais elevados.

Nas temperaturas de 25 e 45 °C pode ser observado que nos dois modelos aplicados a variedade BRS Aleppo apresentou erros inferiores e coeficientes de determinação superiores que a BRS Cícero, já o inverso ocorreu nas temperaturas mais elevadas, de 65 e 85 °C.

Estudo realizado com a hidratação de duas variedades de sorgo nas temperaturas de 30 a 60 °C também comparou estes dois modelos, no qual o erro padrão da estimativa (SE) foi superior para o de Omoto-Jorge com coeficiente de determinação entre 81,5 e 98,2%, sendo que para o modelo de Difusão obteve-se uma faixa de 98,4 a 99,5% (SILVA, 2016).

#### 4.8.2 Avaliação dos parâmetros dos modelos

Os parâmetros obtidos a partir dos modelos de Omoto-Jorge e Difusão estão descritos na TABELA 20.

TABELA 20 - PARÂMETROS OBTIDOS PARA O MODELO DE OMOTO-JORGE E DIFUSÃO.

Cultivar	Temperatura (°C)	Parâmetro Omoto-Jorge	Parâmetro Difusão
		$K_s$ (cm.min <sup>-1</sup> )	$D_{ef}$ (m <sup>2</sup> /s)
<b>BRS ALEPPO</b>	25	$18,1 \cdot 10^{-4} \pm 1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,03 \cdot 10^{-10} \pm 0,082 \cdot 10^{-10}$
	45	$37,4 \cdot 10^{-4} \pm 2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,87 \cdot 10^{-10} \pm 0,25 \cdot 10^{-10}$
	65	$42,6 \cdot 10^{-4} \pm 4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,68 \cdot 10^{-10} \pm 0,59 \cdot 10^{-10}$
	85	$34,3 \cdot 10^{-4} \pm 6,2 \cdot 10^{-4}$	$4,04 \cdot 10^{-10} \pm 0,56 \cdot 10^{-10}$
<b>BRS CÍCERO</b>	25	$17,1 \cdot 10^{-4} \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,28 \cdot 10^{-10} \pm 0,11 \cdot 10^{-10}$
	45	$23,4 \cdot 10^{-4} \pm 2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,56 \cdot 10^{-10} \pm 0,25 \cdot 10^{-10}$
	65	$50,2 \cdot 10^{-4} \pm 4,0 \cdot 10^{-4}$	$6,45 \cdot 10^{-10} \pm 0,51 \cdot 10^{-10}$
	85	$43,5 \cdot 10^{-4} \pm 4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,42 \cdot 10^{-10} \pm 0,50 \cdot 10^{-10}$

O comportamento dos parâmetros para os modelos em questão foi semelhante aos obtidos pelos modelos empíricos, obtendo uma conduta distinta na temperatura mais elevada. Deste modo foi observado um aumento tanto para o coeficiente de transferência de massa ( $k_s$ ) quanto para o coeficiente de difusão efetivo ( $D_{ef}$ ) com a elevação da temperatura, de 25 a 65 °C, seguido de um decaimento na temperatura de 85 °C. O aumento destes com a elevação da temperatura demonstram que houve um aumento na taxa inicial de hidratação.

Para o modelo de parâmetros concentrados o aumento da temperatura proporcionou a elevação dos valores de  $k_s$  em estudos realizados com hidratação de grãos de soja em 15, 30 e 49 °C (COUTINHO et al., 2007) e ervilha, com aplicação de temperaturas entre 20 e 60 °C (OMOTO et al., 2009).

O  $D_{ef}$  do modelo de difusão também apresentou dependência da temperatura em outros estudos utilizando distintas variedades de grão-de-bico da Índia e Turquia. Seyhan-Gürtas, Ak e Evranuz (2001) obtiveram coeficientes de difusão de  $9,71 \times 10^{-11}$ ,  $1,85 \times 10^{-10}$  e  $4,90 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s para a variedade Kusbasi e  $1,15 \times 10^{-10}$ ,  $1,98 \times 10^{-10}$  e  $5,98 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s para a Koçbasi, nas temperaturas de 15, 25 e 40 °C, respectivamente. Tais resultados se aproximam dos obtidos no presente estudo. Para Prasad, Vairagar e Bera (2010) esse parâmetro foi superior, variando de  $1,632 \times 10^{-9}$  a  $2,739 \times 10^{-9}$  para as temperaturas de 40 a 60 °C. De acordo com Botelho et al. (2010) há uma diminuição da viscosidade da água com o aumento da temperatura, o que implica em uma resistência menor do fluido ao escoamento favorecendo a capacidade de difusão

da água pela matriz, além de aumentar o nível de vibração das moléculas da água que também contribui para uma rápida difusão.

Na hidratação de sementes de amaranto e sorgo foram obtidos coeficientes de difusão inferiores aos estudos com grão-de-bico, os quais resultaram em, respectivamente,  $2,63 \times 10^{-12}$  e  $8,25 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s para temperaturas de 30 a 60 °C e  $2,22 \times 10^{-12}$  e  $8,376 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s, de 10 a 50 °C (RESIO; AGUERRE; SUÁREZ, 2003; KASHIRI; KASHANINEJAD; AGHAJANI, 2010). Isto refere-se a maior rapidez com que ocorre a difusão da água para o interior do grão-de-bico quando comparado a estas matrizes.

Para todos os modelos ajustados, os parâmetros  $k_1$ ,  $k_p$ ,  $k$ ,  $k_s$  e  $D_{ef}$ , de Peleg, Page, Primeira Ordem, Omoto-Jorge e Difusão, respectivamente, demonstraram comportamento linear entre as temperaturas de 25 e 65 °C, porém, na de 85 °C houve um comportamento adverso. Nesta temperatura deve ser levado em consideração que, devido a elevada temperatura, o grão sofre um pré-cozimento, verificado também pela análise morfológica que demonstrou a gelatinização dos grânulos em todos os tempos analisados. Isto condiciona a um comportamento diferenciado afetando a capacidade de absorção de água e nesta condição há influência na representação do modelo, verificado pelos parâmetros determinados.

#### 4.9 MODELOS GENERALIZADOS

Ao considerar os modelos empíricos, tanto Peleg quanto Page apresentaram melhores ajustes quando comparados com o de Primeira Ordem, descrevendo satisfatoriamente a hidratação de grão-de-bico para as variedades avaliadas. Os coeficientes de determinação foram superiores a 98% e o erro médio relativo (P), estimativa do desvio padrão (SE) e da raiz quadrada média do erro (RMSE) foram baixos na faixa de temperatura de 25 a 85 °C, o que demonstra a boa qualidade de previsão apresentada pelos modelos para ambos os cultivares na faixa de temperatura experimentada.

Em relação aos modelos fenomenológicos foram verificados para ambas as variedades valores de SE, que leva em consideração o grau de liberdade do modelo, e RMSE inferiores e coeficientes de determinação superiores para o modelo de Difusão. Deste modo, estes três modelos foram utilizados para obter os modelos



generalizados que sejam capazes de estimar a umidade em qualquer instante em função da umidade inicial, tempo e temperatura.

#### 4.9.1 Peleg

A dependência de  $k_1$  em relação à temperatura apresentou um comportamento inversamente proporcional no modelo de Peleg e, segundo Maskan (2002) e Cunningham et al. (2007), este parâmetro pode ser relacionado com o coeficiente de difusão. Assim, foi utilizada a EQUAÇÃO 36, que representa a equação de Arrhenius, para obter a relação da temperatura com o  $k_1$  e também a energia de ativação. Para o  $k_2$ , obteve-se a média por este não apresentar dependência da temperatura (FRACASSO, 2011; SOPADE; AJISEGIRI; BADAU, 1992).

$$\frac{1}{k_1} = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (36)$$

Onde:  $T$  é a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ );  $k_0$  (%b.u./h) e  $E_a$  (J/mol) os parâmetros obtidos por meio da regressão não-linear.

A relação da temperatura com o parâmetro  $k_1$  está apresentada na TABELA 21, na qual pode-se observar bons ajustes frente aos dados experimentais pelos valores de  $R^2$ , além da estimativa do desvio padrão (SE), a qual foi baixa para ambas as variedades. Isto demonstra que a equação de Arrhenius é capaz de explicar de modo significativo a relação da temperatura com o parâmetro de transferência de massa ( $k_1$ ).

TABELA 21 - RELAÇÃO DO PARÂMETRO  $k_1$  DO MODELO DE PELEG COM A TEMPERATURA POR MEIO DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS.

Cultivar	Parâmetro	Equação	$R^2$ (%)	SE (%b.u.)
BRS Aleppo	$k_1$	$\frac{1}{k_1} = 2,14 \cdot 10^5 \cdot e^{\left(\frac{-19862}{R \cdot T}\right)}$ (37)	88,2	0,0021
BRS Cícero		$\frac{1}{k_1} = 1,18 \cdot 10^5 \cdot e^{\left(\frac{-18889}{R \cdot T}\right)}$ (38)	90,7	0,0018

Foram gerados os modelos generalizados (EQUAÇÕES 39 e 40) por meio da substituição das EQUAÇÕES 37 e 38 e o valor médio de  $k_2$  na equação original de Peleg (EQUAÇÃO 1). Estes modelos são capazes de estimar a absorção de umidade ao longo do processo de hidratação do grão-de-bico para as variedades BRS Aleppo e BRS Cícero, respectivamente, em diferentes condições de tempo e temperatura.

A energia de ativação para a difusão de água nos grãos foi de 19,9 kJ/mol para a BRS Aleppo e de 18,9 kJ/mol para BRS Cícero, para a faixa de temperatura entre 25 e 85 °C. Os resultados foram próximos aos observados por Prasad, Vairagar e Bera (2010) de 22,49 a 22,70 kJ/mol, os quais também avaliaram o estudo da cinética de hidratação de grão-de-bico em 40, 50 e 60 °C. Já Sayar, Turhan e Gunasekaran (2001) relataram uma energia de ativação variando de 47,6 a 17,8 kJ/mol em temperaturas abaixo e acima de 55 °C, respectivamente. Quanto menor o valor da energia de ativação mais fácil ocorre a penetração do fluido durante a hidratação, provavelmente pela energia de ativação ser menor que a energia cinética das moléculas, a qual é influenciada pela temperatura que promove a movimentação das moléculas.

$$U(T, t) = U_0 + \frac{t}{\frac{1}{2,14 \cdot 10^5 \cdot e^{\left(\frac{-19862,2}{R \cdot T}\right)} + 0,0211 \cdot t}} \quad (39)$$

$$U(T, t) = U_0 + \frac{t}{\frac{1}{1,18 \cdot 10^5 \cdot e^{\left(\frac{-18889,4}{R \cdot T}\right)} + 0,0215 \cdot t}} \quad (40)$$

Os modelos generalizados de Peleg para as variedades (a) BRS Aleppo e (b) BRS Cícero (FIGURA 28) apresentaram média para o erro médio relativo (P) menor que 1,7%, estimativa do desvio padrão (SE) menor que 1,3% e raiz quadrada do erro médio (RMSE) inferior a 1,2% (TABELA 22). Portanto, os resultados demonstraram ótima qualidade de predição dos modelos.

FIGURA 28 - MODELO GENERALIZADO DE PELEG PARA A VARIEDADE (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO.

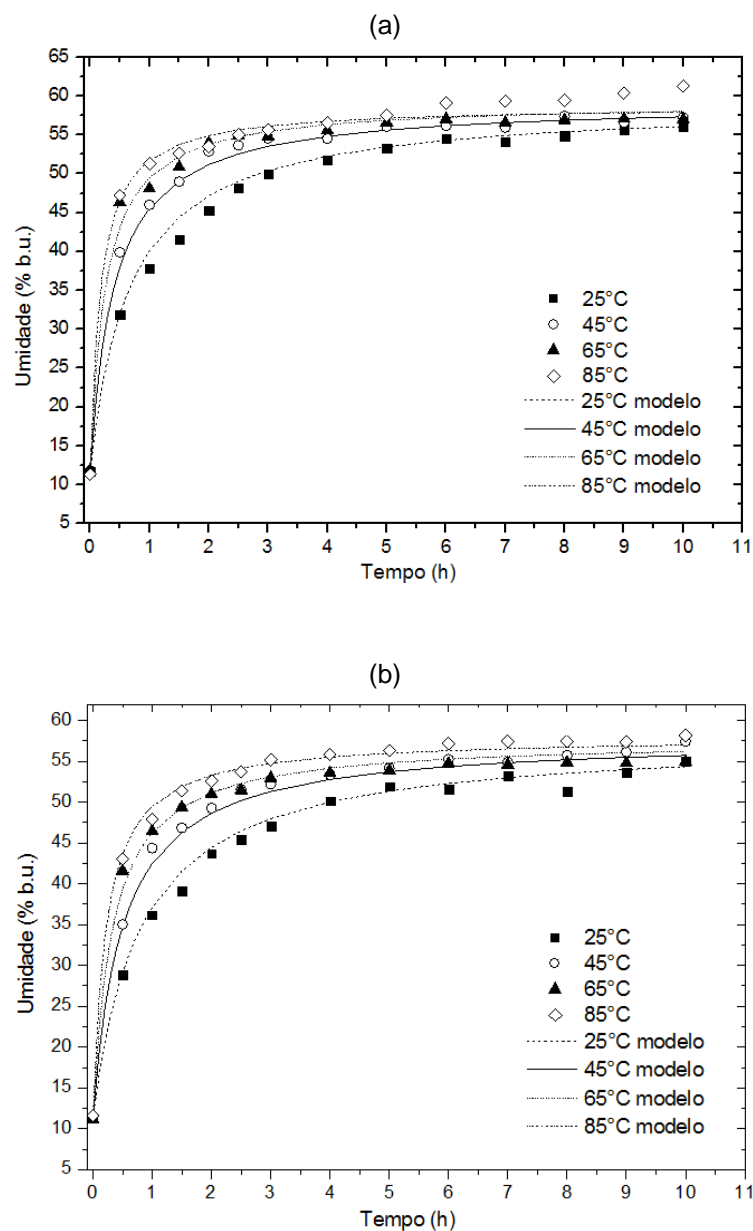
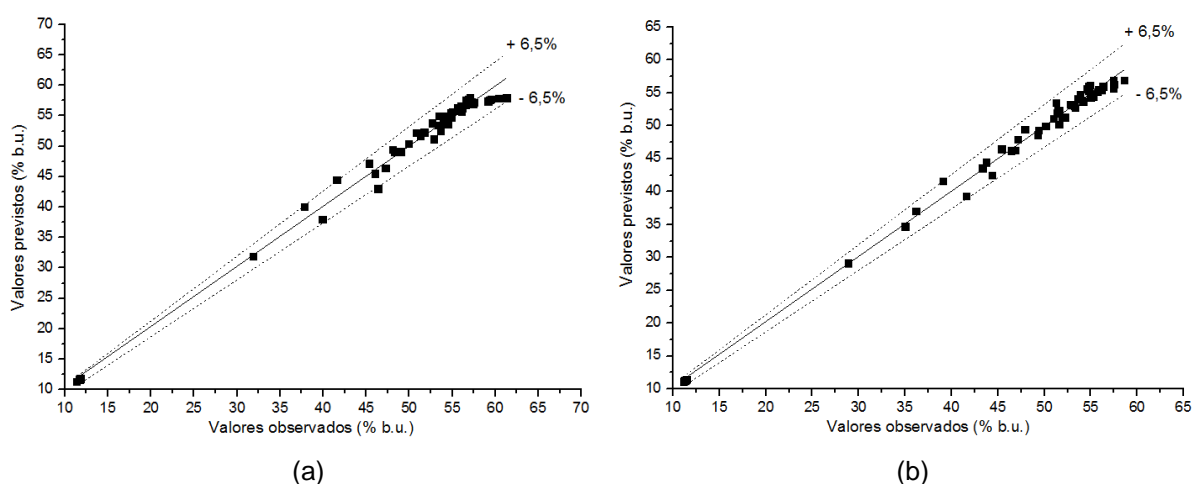


TABELA 22 - AJUSTES DO MODELO GENERALIZADO DE PELEG.

Variedade	Temperatura (°C)	P (%)	SE (%)	RMSE (%)
Aleppo	25	1,74	1,26	1,17
	45	1,26	0,924	0,856
	65	1,64	1,26	1,17
	85	2,06	1,63	1,51
<b>Média</b>		<b>1,68</b>	<b>1,27</b>	<b>1,18</b>
Cícero	25	1,80	1,17	1,08
	45	1,47	1,00	0,929
	65	1,45	1,03	0,953
	85	1,24	0,890	0,824
<b>Média</b>		<b>1,49</b>	<b>1,02</b>	<b>0,946</b>

A relação dos valores observados com os previstos pelos modelos generalizados estão representados graficamente na FIGURA 29, considerando as quatro temperaturas aplicadas. Ambas as variedades apresentaram desvio máximo de  $\pm 6,5\%$  no tempo de operação avaliado. Por meio deste, com os coeficientes em função da temperatura, foi considerado que o modelo generalizado representou satisfatoriamente as tendências do processo de hidratação, descrevendo-o adequadamente de modo a possibilitar a sua utilização na estimativa de tempos de hidratação em diferentes condições de temperatura, dentro da faixa avaliada, para a obtenção de um determinado teor de umidade.

FIGURA 29 - RELAÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS NOS EXPERIMENTOS COM OS PREVISTOS PELO MODELO GENERALIZADO DE PELEG PARA A (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO.



#### 4.9.2 Page

No modelo de Page o parâmetro  $k_p$ , correspondente à taxa de absorção do processo, obteve uma relação diretamente proporcional à temperatura, foi avaliada empregando-se a equação de Arrhenius. O parâmetro N foi estimado para a faixa de temperatura estudada por uma dependência linear. Para o parâmetro  $k_p$  obteve-se coeficientes de determinação inferiores a 90% para as duas variedades, porém, a estimativa do desvio padrão foi baixa (TABELA 23).

TABELA 23 - RELAÇÃO DOS PARÂMETROS  $k_p$  DO MODELO DE PAGE COM A TEMPERATURA POR MEIO DE UMA EQUAÇÃO EXPONENCIAL.

Cultivar	Parâmetro	Equação	$R^2$ (%)	SE (%)
BRS Aleppo	$k_p$	$k_p = 33,23 \cdot e^{\left(\frac{-8621,62}{R \cdot T}\right)}$ (41)	69,6	0,312
	N	$N = -0,0056T + 2,3415$ (42)	99,8	0,0178
BRS Cícero	$k_p$	$k_p = 51,267 \cdot e^{\left(\frac{-10093,2}{R \cdot T}\right)}$ (43)	84,6	0,234
	N	$N = -0,0035T + 1,6911$ (44)	96,2	0,0249

Para obter o modelo generalizado de Page as equações contidas na TABELA 23 foram substituídas na EQUAÇÃO 6, resultando na EQUAÇÃO 45 para a BRS Aleppo e EQUAÇÃO 46 para a BRS Cícero, nas quais considerou-se a unidade de equilíbrio como uma função linear da temperatura igual a  $U_{eq} = 0,0771 \cdot T + 32,597$  e  $U_{eq} = 0,0419 \cdot T + 42,746$ , respectivamente. Estas foram desenvolvidas com a unidade da temperatura em Kelvin.

$$U(T, t) = [U_0 - (0,0771T + 32,597)] e^{\left[ 33,23 \cdot e^{\left(\frac{-8621,62}{R \cdot T}\right)} t^{-0,0056T + 2,3415} \right]} + (0,0771T + 32,597) \quad (45)$$

$$U(T, t) = [U_0 - (0,0419T + 42,746)] e^{\left[ 51,267 \cdot e^{\left(\frac{-10093,2}{R \cdot T}\right)} t^{-0,0035T + 1,6911} \right]} + (0,0419T + 42,746) \quad (46)$$

A energia de ativação obtida pela relação de Arrhenius para o processo de hidratação foi de 8,62 kJ/mol para a BRS Aleppo e 10,1 kJ/mol para a BRS Cícero, para a faixa de temperatura entre 25 e 85 °C. Estudos apresentados por Resende e Corrêa (2007) verificaram uma energia de ativação de 6,748 kJ/mol na hidratação de feijão nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C, indicando que esta leguminosa apresenta maior facilidade na absorção de água do que o grão-de-bico. A diferença na energia de ativação obtida pela aplicação de modelos diferentes também foi observado por Marques (2014).

Os modelos generalizados estão apresentados na FIGURA 30, correspondentes para a (a) BRS Aleppo e (b) BRS Cícero. Ambos apresentaram bons ajustes, se adequando a operação de hidratação do grão-de-bico para as variedades avaliadas. Como apresentado na TABELA 24, a média dos valores de P, SE e RMSE para a BRS Aleppo foram em torno de 1,8; 1,2 e 1,1% e para a BRS Cícero de 1,7; 1,1 e 1,0%, respectivamente.

FIGURA 30 - MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A VARIEDADE (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO.

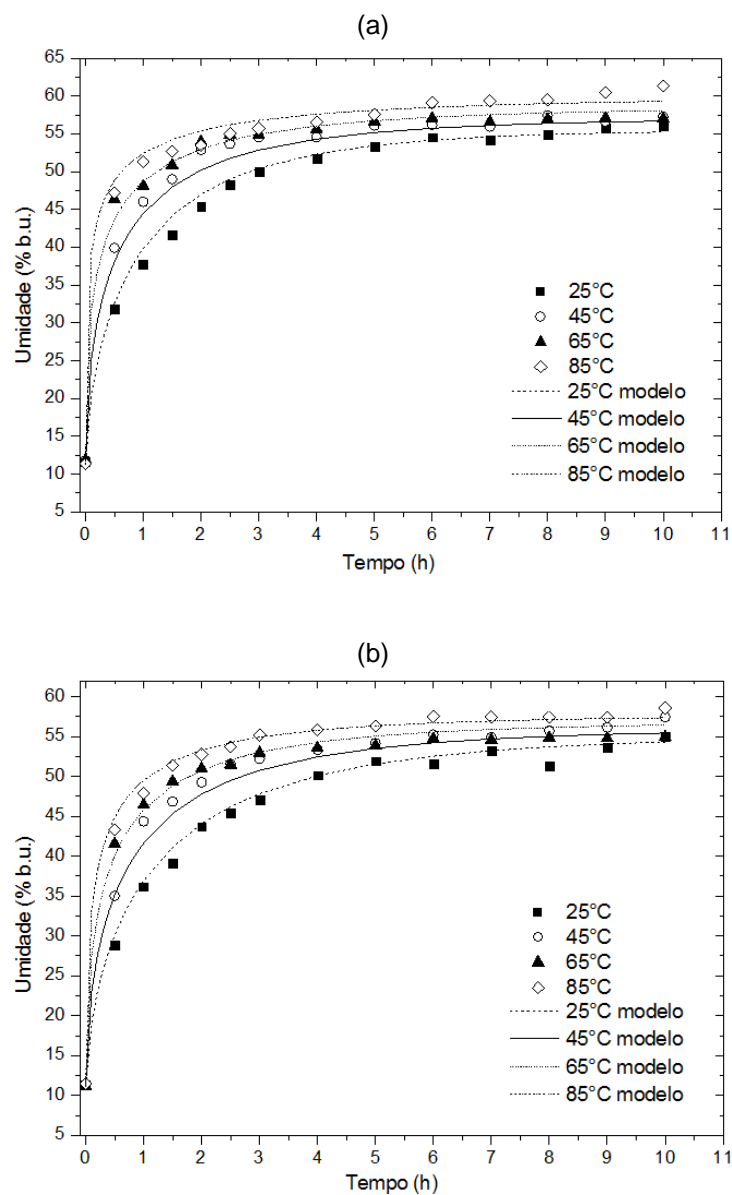
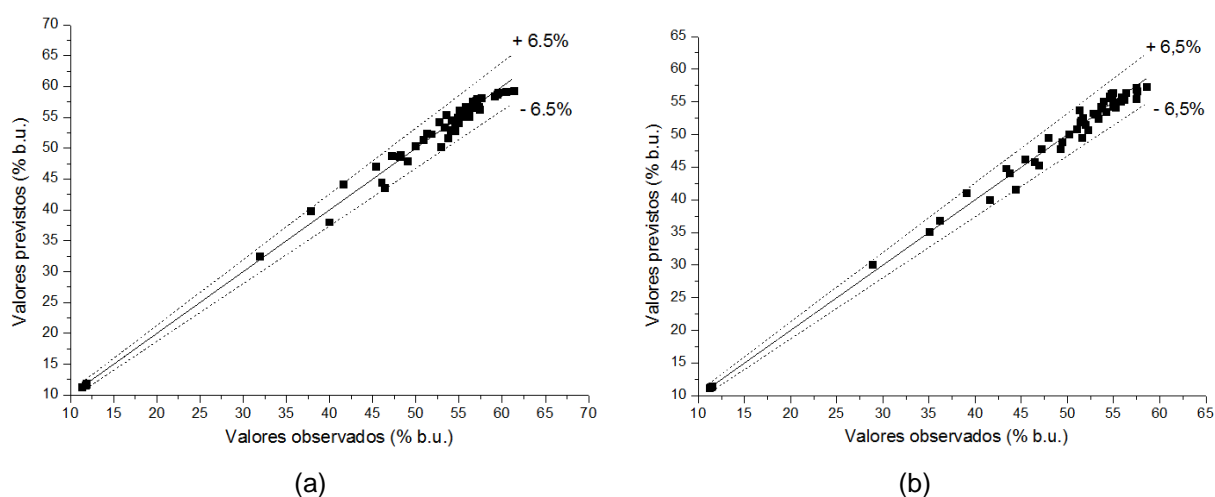


TABELA 24 - AJUSTES DO MODELO GENERALIZADO DE PAGE.

Variedade	Temperatura (°C)	P (%)	SE (%)	RMSE (%)
Aleppo	25	1,84	1,19	1,10
	45	1,98	1,38	1,28
	65	1,37	1,05	0,97
	85	1,95	1,31	1,21
<b>Média</b>		<b>1,79</b>	<b>1,23</b>	<b>1,14</b>
Cícero	25	1,79	1,13	1,04
	45	2,20	1,46	1,36
	65	1,66	1,08	1,00
	85	1,12	0,84	0,778
<b>Média</b>		<b>1,69</b>	<b>1,13</b>	<b>1,04</b>

Os valores observados ao serem relacionados com os previstos pelos modelos generalizados de Page (FIGURA 31), assim como o generalizado de Peleg, apresentaram desvio máximo de  $\pm 6,5\%$  e coeficientes de correlação  $\geq 99\%$  para ambas as variedades.

FIGURA 31 - RELAÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS NOS EXPERIMENTOS COM OS PREVISTOS PELO MÓDELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO.



Ao comparar os modelos generalizados de Peleg e Page verificou-se que ambos apresentaram ajustes satisfatórios e podem ser aplicados no estudo de hidratação de grão-de-bico, analisando a absorção de água em função do tempo e temperatura. Como o modelo de Peleg apresentou menores erros para a BRS Cícero e o de Page para a BRS Aleppo, e ambos resultaram em desvio máximo de  $\pm 6,5\%$  para as duas variedades avaliadas, não foi identificado o melhor modelo empírico que descreva o processo de hidratação do grão-de-bico, mas que ambos são válidos e satisfatórios.

#### 4.9.3 Difusão

Assim como os parâmetros  $k_1$  e  $k_p$  dos modelos empíricos, o  $D_{ef}$  do modelo de Difusão foi relacionado com a temperatura empregando-se a equação de Arrhenius, o que resultou nas EQUAÇÕES 47 e 48 apresentadas na TABELA 25. Por meio destas obteve-se o modelo generalizado para as variedades BRS Aleppo (EQUAÇÃO 49) e BRS Cícero (EQUAÇÃO 50), com substituição da umidade de equilíbrio pela dependência linear da temperatura descrita no Item 4.9.2.

TABELA 25 - RELAÇÃO DO PARÂMETRO  $D_{ef}$  DO MODELO DE DIFUSÃO COM A TEMPERATURA POR MEIO DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS.

Cultivar	Parâmetro	Equação	$R^2$ (%)	SE ( $10^{-10}$ %b.u.)
BRS Aleppo	$D_{ef}$	$D_{ef} = 2.10^{-8} \cdot e^{\left(\frac{-11348,61}{R.T}\right)}$ (47)	59,3	1,74
BRS Cícero		$D_{ef} = 8.10^{-8} \cdot e^{\left(\frac{-14441,42}{R.T}\right)}$ (48)	82,2	1,38

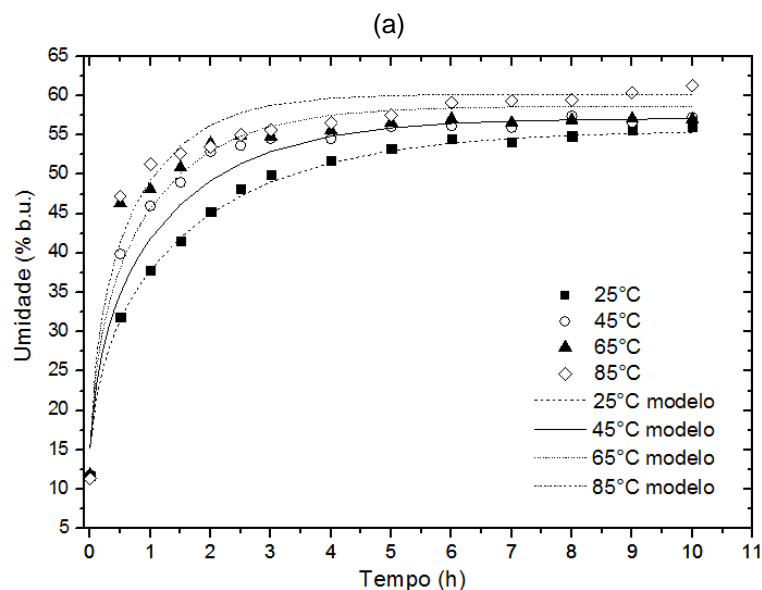
$$U(T, t) = (0,0771T+32,597)+[U_0-(0,0771T+32,597)] \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{\left(\frac{2.10^{-8} \cdot e^{\left(\frac{-11348,61}{R.T}\right)} n^2 \pi^2 t}{r^2}\right)} \quad (49)$$

$$U(T, t) = (0,0419T+42,746)+[U_0-(0,0419T+42,746)] \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{\left(\frac{8.10^{-8} \cdot e^{\left(\frac{-14441,42}{R.T}\right)} n^2 \pi^2 t}{r^2}\right)} \quad (50)$$

Por meio deste modelo a energia de ativação obtida foi de 11,3 kJ/mol para a BRS Aleppo e 14,4 kJ/mol para a BRS Cícero, se aproximando mais dos valores obtidos pelo modelo de Page.

Na FIGURA 32 consta os modelos generalizados para as variedades (a) BRS Aleppo e (b) BRS Cícero, os quais apresentaram valores médios inferiores a 4,6; 2,4 e 2,3% (TABELA 26) para os parâmetros estatísticos P, SE e RMSE, respectivamente.

FIGURA 32 - MODELO GENERALIZADO DE DIFUSÃO PARA A VARIEDADE (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO.





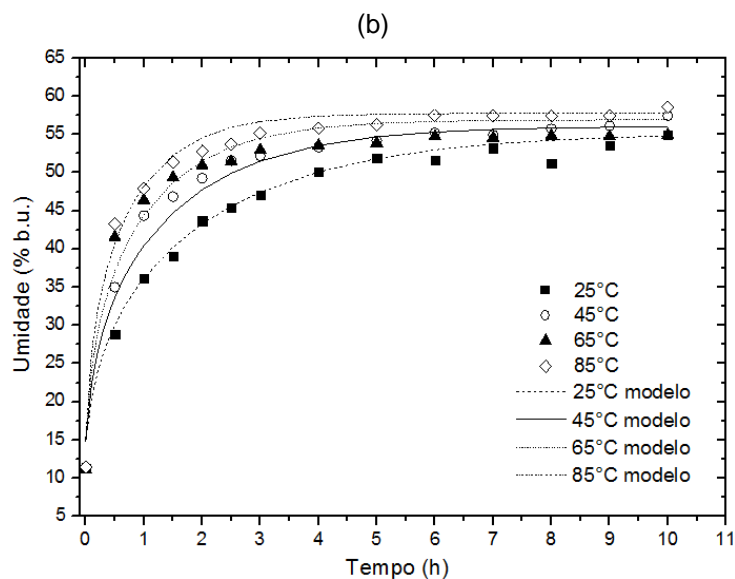
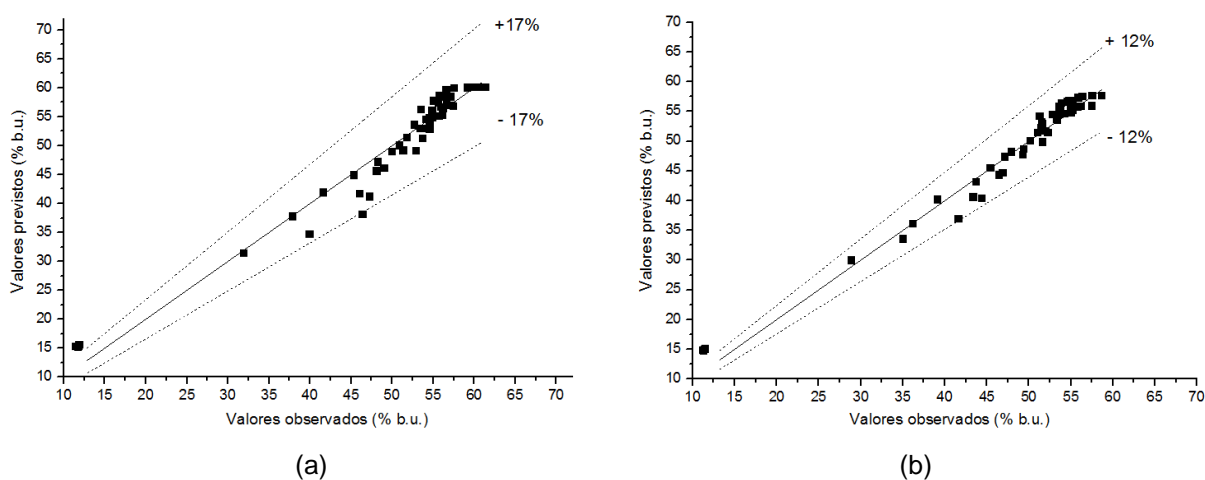


TABELA 26 - AJUSTES DO MODELO GENERALIZADO DE DIFUSÃO.

Variedade	Temperatura (°C)	P (%)	SE (%)	RMSE (%)
Aleppo	25	2,52	1,12	1,08
	45	5,05	2,59	2,50
	65	5,35	2,92	2,81
	85	5,48	2,78	2,68
<b>Média</b>		<b>4,60</b>	<b>2,35</b>	<b>2,27</b>
Cícero	25	3,20	1,47	1,42
	45	3,93	1,82	1,75
	65	5,54	2,46	2,37
	85	3,72	1,70	1,64
<b>Média</b>		<b>4,10</b>	<b>1,86</b>	<b>1,80</b>

O desvio máximo foi correspondente a 17% para a variedade BRS Aleppo e 12% para a BRS Cícero (FIGURA 33) e a magnitude do valor do coeficiente de correlação foi maior que 96%. O desvio maior para a variedade BRS Aleppo pode estar relacionado a equação de Arrhenius obtida, a qual apresentou um coeficiente de correlação baixo (TABELA 25) ao relacionar os coeficientes de difusão com a temperatura. Comparado aos modelos empíricos generalizados, os erros e desvios do modelo de Difusão foram superiores. Em tal resultado pode ser avaliado que no modelo fenomenológico é considerado o significado físico, as condições iniciais e reais do processo, das quais o raio foi determinado experimentalmente, podendo ser associado ao aumento do erro.

FIGURA 33 - RELAÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS NOS EXPERIMENTOS COM OS PREVISTOS PELO MODELO GENERALIZADO DE DIFUSÃO PARA A (a) BRS ALEPPO E (b) BRS CÍCERO.



#### 4.10 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

No processo de hidratação ocorrem transformações físicas que requerem a troca de energia entre o grão e a água de hidratação e, esse balanço energético, é de importância industrial para o bom funcionamento, levando em consideração a distribuição e consumo de energia.

A hidratação visa a melhora da digestibilidade das proteínas, na qual recomenda-se a utilização de temperaturas acima da temperatura ambiente (BAYRAM; KAYA; ÖNER, 2004). As atrações intermoleculares fazem com que as moléculas de um sólido permaneçam unidas e, para superar essas forças e alterar as características físicas, há o requerimento de energia (ATKINS; JONES, 2012). Assim, o fornecimento de calor da água para o grão pode ser verificado pela quantidade de energia necessária para favorecer o amolecimento/digestibilidade, a desnaturação das proteínas e também a melhoria da textura, assim como é verificado pela análise de DSC, onde a gelatinização do amido ocorre quando há fornecimento de energia, característico de processo endotérmico. Segundo Shafaei, Masoumi e Roshan (2014), os valores positivos da energia de ativação do processo também sugerem que os grãos ganharam energia durante a hidratação a fim de absorver umidade e aumentar seu volume.

Os cálculos resultaram em valores positivos para a variação da entalpia ( $\Delta H$ ) (TABELA 27). Os estudos, em sua maioria, são referentes a isotermas de sorção de umidade e, dentre estes, foi verificada entalpia positiva em amostras de batata com redução deste valor ao obter teores mais elevados de umidade, baseado na diferença

da força de ligação da água com a matriz, indicando que há mais água disponível (MCMINN; MAGEE, 2003).

TABELA 27 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA HIDRATAÇÃO DAS CULTIVARES DE GRÃO-DE-BICO BRS ALEPPO E BRS CÍCERO.

	Temperatura (K)	BRS Aleppo			BRS Cícero		
		$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/molK)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/molK)	$\Delta G$ (kJ/mol)
Peleg	298,15	17383,33	-142,88	60,0	16410,58	-147,81	60,5
	318,15	17217,05	-143,42	62,8	16244,30	-148,35	63,4
	338,15	17050,77	-143,93	65,7	16078,02	-148,86	66,4
	358,15	16884,49	-144,40	68,6	15911,74	-149,33	69,4
<b>E<sub>a</sub> (J/mol)</b>			19862,2			18889,4	
Page	298,15	6142,80	-215,78	70,5	7614,38	-212,18	70,9
	318,15	5976,52	-216,32	74,8	7448,10	-212,72	75,1
	338,15	5810,24	-216,83	79,1	7281,82	-213,22	79,4
	358,15	5643,96	-217,31	83,5	7115,54	-213,70	83,7
<b>E<sub>a</sub> (J/mol)</b>			8621,62			10093,2	
Difusão	298,15	8869,79	-392,30	125,8	11962,60	-380,77	125,5
	318,15	8703,51	-392,84	133,7	11796,32	-381,31	133,1
	338,15	8537,23	-393,34	141,5	11630,04	-381,82	140,7
	358,15	8370,95	-393,82	149,4	11463,76	-382,30	148,4
<b>E<sub>a</sub> (J/mol)</b>			11348,61			14441,42	

A variação da entropia permite avaliar o grau de desordem do sistema por meio da aleatoriedade do movimento das moléculas de água e o grau de interação destas com a matriz, podendo ser utilizada na interpretação de processos de dissolução, cristalização e inchamento (MCMINN; MAGEE, 2003; OULAHNA et al., 2012). Os valores negativos indicam que as moléculas de água se ligam as partículas do soluto/matriz durante a absorção que, ao saturar-se, perde-se o movimento rotacional das moléculas de água, reduzindo assim a entropia com o aumento do teor de água de equilíbrio (AVIARA; AJIBOLA; ONI, 2004). Como disposto por Shafaei, Masoumi e Roshan (2014), os valores de entropia diminuíram a medida que a temperatura de imersão foi elevada, porém, para o grão-de-bico Kabuli variou de -1017,77 a -1053,04 J/Kmol, valores superiores aos obtidos no presente estudo.

A energia livre de Gibbs é capaz de prever a espontaneidade de um processo ao relacionar as propriedades termodinâmicas, entalpia e entropia, pela Equação 31, à temperatura constante. Pelos valores obtidos de  $\Delta G$  (TABELA 27) verifica-se um processo energeticamente não espontâneo, como visto por Jideani e Mpotokwana (2009), para qualquer temperatura, verificando também a influência

desta no valor da energia livre de Gibbs, a qual foi maior conforme houve a elevação da temperatura de hidratação.

## 5 CONCLUSÕES

Pela caracterização das variedades de grão-de-bico BRS Aleppo e BRS Cícero foi possível obter elevados teores de proteínas, assim como o feijão, podendo ser uma alternativa para substituição da proteína animal pela vegetal, com teores de taninos insignificantes. Além da determinação de minerais, a qual demonstrou que esta leguminosa pode auxiliar na deficiência do ferro, manganês, cobre, zinco, magnésio e fósforo no organismo humano. Assim, podem ser utilizadas na obtenção de produtos fermentados, concentrados proteicos, com aplicação na formulação de produtos cárneos, infantis e de panificação, de modo a contribuírem com um melhor valor nutricional e funcional.

A análise térmica de TGA resultou na instabilidade das amostras em duas etapas durante o aquecimento, uma referente à desidratação e a outra à degradação do amido, a qual se refere a despolimerização das cadeias do polissacarídeo por meio de um processo não-oxidativo.

A técnica de DSC identificou a temperatura de gelatinização em 64,15 °C para a BRS Aleppo e 61,75 °C para a BRS Cícero, com entalpia baixa deste evento de 1,41 J/g e 1,82 J/g, respectivamente, favorável para processos que visam a gelatinização. Assim, observou-se alteração morfológica dos grânulos de amido nas temperaturas de 65 e 85 °C, pela formação de uma matriz amorfa com alto grau de rompimento das ligações, o que favorece a digestibilidade do amido.

A cinética apresentou curva característica de hidratação de grãos com alta taxa de absorção inicial de umidade até atingir o equilíbrio. No período de apenas 2 horas de operação os grãos absorveram entre 84 e 86% de umidade, isto em decorrência da entrada de água tanto pela difusão quanto pela capilaridade. Assim verificou-se grande influência estrutural e da composição da matriz na capacidade de retenção de água. O aumento da temperatura conduziu ao aumento da umidade de equilíbrio dos grãos para a BRS Aleppo, porém, a BRS Cícero apresentou teores que não variaram significativamente entre as temperaturas de 25 e 65 °C e entre 45 e 85 °C.

No ensaio com corante foi constatado que o sistema comporta-se como de parâmetros distribuídos.

Pela análise de textura foi possível verificar reduções significativas da força máxima requerida para o esmagamento dos grãos após a hidratação. Fator que

favorece a mastigabilidade do grão-de-bico e a etapa de cocção. Este também é um parâmetro importante ao considerar o processo de moagem do grão e por ser determinante nas propriedades reológicas de massas em geral. A BRS Aleppo, obtida de estudos para melhoramento de leguminosas, apresentou menor dureza em relação a BRS Cícero. Isto pode ser um fator a ser considerado na escolha da variedade como matéria-prima para obtenção de produtos de interesse para a indústria de alimentos.

Pela análise colorimétrica foi possível mostrar que a hidratação nas diferentes temperaturas utilizadas influenciou na característica física dos grãos. Os resultados evidenciaram maior tendência para a coloração amarela e uma redução significativa da luminosidade dos grãos hidratados a 85 °C, indicando o escurecimento destes. Houve diferenças visíveis a olho nu das amostras de grão-de-bico comparadas as respectivas amostras comerciais. As diferenças de cor entre as amostras podem limitar a aplicação destas de acordo com as características desejáveis do produto final.

Os parâmetro  $k_1$ ,  $k_p$  e  $D_{ef}$  apresentaram dependência da temperatura, sendo relacionados à esta pela equação de Arrhenius. Desta obteve-se a energia de ativação, a qual foi maior quando comparada ao feijão, referindo-se assim a maior limitação do grão-de-bico na capacidade de absorção de água em relação a esta outra leguminosa.

Os modelos empíricos de Peleg e Page apresentaram os melhores ajustes. Ambos descreveram satisfatoriamente as principais tendências do processo de hidratação por meio da generalização dos modelos, com um desvio máximo de  $\pm 6,5\%$  para ambas as variedades. Do mesmo modo o modelo fenomenológico de Difusão foi o que apresentou melhor ajuste em relação ao de Omoto-Jorge, com desvio máximo de  $\pm 17\%$  e  $\pm 12\%$ , para a BRS Aleppo e BRS Cícero, respectivamente. Pelas propriedades termodinâmicas foi verificado um processo energeticamente não-espontâneo para qualquer temperatura.

Deste modo, pelas condições avaliadas no presente estudo verificou-se que a hidratação de grão-de-bico favoreceu o processamento, sendo de grande importância para definir as condições das etapas posteriores. Além disso, os modelos generalizados obtidos permitem adquirir informações preliminares sobre a hidratação das variedades estudadas sem a necessidade de realizar novas análises laboratoriais e, com a adequação dos dados frente aos modelos, permite-se verificar a confiabilidade dos resultados e a aplicação na faixa de temperatura analisada.

## REFERÊNCIAS

- ALAJAJI, S. A.; EL-ADAWY, T. A. Nutricional composition of chickpea (*Cicer arietinum* L.) as affected by microware cookin and other traditional cooking methods. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n. 8, p. 806-812, 2006.
- AMARAL, C. L. do; PAVAN, G. B.; SOUZA, M. C. de; MARTINS, J. V. F.; ALVES, P. L. da C. A. Relações de interferência entre plantas daninhas e a cultura do grão-de-bico. **Biosei. J.**, Uberlândia, v. 31, n. 1, 2015.
- AOAC. Association Of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**, 1995. Washington.
- ARAB, E. A. A.; HELMY, I. M. F.; BAREH, G. F. Nutricional evaluation and functional properties of chickpea (*Cicer arietinum* L.) flour and the improviment of spaghetti produced from its. **Journal of American Science**, v. 6, n. 10, p. 1055-1072, 2010.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; ONI, S. A. Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. **Biosystems Engineering**, v. 87, n. 2, p. 179-190, 2004.
- AVOLA, G.; PATANÈ, C. Variation among physical, chemical and technological properties in three Sicilian cultivars of Chickpea (*Cicer arietinum* L.). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, p. 2565-2572, 2010.
- BARRUETO-GONZALEZ, N. B. Biodisponibilidade de minerais das fontes leguminosas. **Revista Simbio-Logias**, v. 1, n. 1, 2008.
- BASHIR, M.; HARIPRIYA, S. Physicochemical and structural evaluation of alkali extracted chickpea starch as affected by  $\gamma$ -irradiation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 89, p. 279-286, 2016.
- 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.
- BELLO, M.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Factors affecting water uptake of rice grain during soaking. **Lebensm.-Wiss. U.- Technol.**, v. 37, p. 811-816, 2004.
- BENEVIDES, C. M. de J.; SOUZA, M. V.; SOUZA, R. D. B.; LOPES, M. V. Fatores antinutricionais em alimentos: revisão. **Segurança Alimentar e Nutricional**, Campinas, v. 18, n. 2, p.67-79, 2011.
- BENINCA, C.; DEMIATE, I. M.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal behavior of corn starch granules

modified by acid treatment at 30 and 50 °C. **Eclética Química**, São Paulo, v. 33, n. 3, p-13-18, 2008.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, É. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849–855, 2002.

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**, v. 33, n. 2, p. 282- 288, 2013.

BRAGA, N. R., VIEIRA, R. F., RAMOS, J. A. de O. A cultura do grão-de-bico. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 16, n. 174, p. 47-52, 1992.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005**, que aprova o Regulamento Técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais. Disponível em: <[http://www.brasnutri.org.br/arquivos/legislacao/RDC\\_269\\_2005.pdf](http://www.brasnutri.org.br/arquivos/legislacao/RDC_269_2005.pdf)>. Acesso em: 8 dez. 2016.

BRAZACA, S. G. C.; SILVA, F. C. da. Enhancers and inhibitors of iron availability in legumes. **Plant Food for Human Nutrition**, v. 58, p. 1-8, 2003.

BRITO, L. M.; TAVARES, M. I. B. Desenvolvimento de nanocompósitos à base de amido de batata. **Polímeros**, v. 23, n. 6, p. 771-777, 2013.

BROADHURST, R. B.; JONES, W. T. Analysis of condensed tannins using acidified vanillin, **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 29, p. 788-794, 1978.

BUENO, P. D. F. **Viscoamilografia na estimativa do teor de amilose e características de consumo de arroz**. 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85-112, 1998.

CANNIATI-BRAZACA, S. G. Valor nutricional de produtos de ervilha em comparação com a ervilha fresca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 4, p. 766-771, out./dez. 2006.

CARVALHO, C. W. P.; MITCHELL, J. R. Effect of sucrose on starch conversion and glass transition of nonexpanded maize and wheat extrudates. **Cereal Chemistry**, v. 78, n. 3, p. 342–348, 2001.



CAVALCANTE, M. T.; SILVA, V. C.; COSTA, T. S. da; FLORÊNCIO, I. M.; FLORENTINO, E. R. Obtenção do amido do endocarpo da manga para diversificação produtiva na indústria de alimentos. **Revista Verde**, Mossoró, v.6, n.5, p. 80-83, 2011.

CHAVAN, J. K.; KADAM, S. S.; SALUNKHE, D. K.; BEUCHAT, L. R. Biochemistry and technology of chickpea (*Cicer arietinum* L.) seeds. **CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 25, n. 2, p. 107-158, 2009.

CHENOLL, C.; BETORET, N.; FITO, P. Analysis of chickpea (var. "Blanco Lechoso") rehydration. Part I. Physicochemical and texture analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 352-358, 2009.

COGNÉ, C.; ANDRIEU, J.; LAURENT, P.; BESSON, A.; NOCQUET, J. Experimental data and modelling of thermal properties of ice creams. **Journal of Food Engineering**, v. 58, p. 331-341, 2003.

**COMPÊNDIO BRASILEIRO DE ALIMENTAÇÃO ANIMAL**. São Paulo: SINDIRAÇÕES, 2009.

COSTA, J. G. C. da. **Morfologia: semente**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica (AGEITEC), 2016. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/feijao/arvore/CONTAG01\\_9\\_1311200215101.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/feijao/arvore/CONTAG01_9_1311200215101.html)>. Acesso em: 23 ago. 2016.

COUTINHO, M. R.; CONCEIÇÃO, W. A. S.; OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. Novo modelo de parâmetros concentrados aplicado à hidratação de grãos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 451-455, 2007.

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

CUNHA, L. M.; OLIVEIRA, F. A. R.; OLIVEIRA, J. C. Optimal experimental design for estimating the kinetic parameters of processes described by the Weibull probability distribution function. **Journal of Food Engineering**, v. 37, p. 175-191, 1998.

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

D'HULST, C.; MÉRIDA, Á. The priming of storage glucan synthesis from bacteria to plants: current knowledge and new developments. **New Phytologist**, v. 188, p. 13-21, 2010.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DE CARLI, L.; ROSSO, N. D.; SCHNITZLER, E.; CARNEIRO, P. I. B. Estudo da estabilidade do complexo ácido fítico e o íon Ni(II). **Revista de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 19-26, jan./mar. 2006.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEL BEM, M. S.; POLESI, L. F.; SARMENTO, S. B. S. Propriedades funcionais de amido de leguminosas em associação à hidrocolóides. **B. CEPPA**, v. 29, n. 1, p. 103-116, jan./jun. 2011.

DELFINO, R. de A.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Interação de polifenóis e proteínas e o efeito na digestibilidade proteica de feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivar Pérola. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 2, p. 308-312, abr./jun. 2010.

DENARI, G. B; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: IQSC, 2012.

DHAWAN, K.; MALHOTRA, S. DAHIYA, B. S.; SINGH, D. Seed protein fractions and amino acid composition in gram (*Cicer arietinum*). **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 41, p. 225-232, 1991.

ELIASSON, A-C. **Starch in food: structure, function and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2004.

ELOMAA, M.; ASPLUND, T.; SOININEM, P.; LAATIKAINEN, R.; PELTONEN, S.; HYVARINEN, S.; URTTI, A. Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, <sup>1</sup>H NMR and TGA/IR. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 261-267, 2004.

EMBRAPA HORTALIÇAS. **BRS Aleppo: grão-de-bico**. 2014. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/134623/1/digitalizar0025.pdf>>. Acesso em: 21 mar. 2016.

FAO. STATISTICS DIVISION. 2014. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/E>>. Acesso em: 21 mar. 2016.

FERNÁNDEZ-MUÑOZ, J. L.; ACOSTA-OSORIO, A. A.; GRUINTAL-SANTOS, M. A.; ZELAYA-ANGEL, O. Kinetics of water diffusion in corn grains during the alkaline cooking at different temperatures and calcium hydroxide concentration. **Journal of Food Engineering**, v. 106, p. 60-64, 2011.

FERREIRA, A. C. P.; BRAZACA, S. G. C.; ARTHUR, V. Alterações químicas e nutricionais do grão-de-bico (*Cicer arietinum* L.) cru irradiado e submetido à cocção. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n.1, p. 80-88, 2006.

FERREIRA, M. P. F. **Embalagens ativas para alimentos: caracterização e propriedades**. 123 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FRACASSO, A. F. **Cinética de hidratação de soja: estudo comparativo entre soja transgênica e convencional**. 125 f. Dissertação (Engenharia de Alimentos), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

FRACASSO, A. F.; FRIZON, C. N. T.; JORGE, L. M. de M.; JORGE, R. M. M. Hydration kinetics of transgenic soybeans. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 37, n. 1, p. 141-147, Jan./Mar., 2015.

GAUR, P. M.; TRIPATHI, S.; GOWDA, C. L. L.; RANGA RAO, G. V.; SHARMA, H. C.; PANDE, S.; SHARMA, M. **Chickpea Seed Production Manual**. Índia: International Crops Research Institute for the Semi-Arid Tropics, 2010.

GIESE, J. Color measurements in foods as a quality parameter. **Food Technology**, Chicago, v. 54, n. 2, p. 62-65; 2000.

GIORDANO, L. de B.; NASCIMENTO, W. M. 'Cícero': nova cultivar de grão-de-bico para cultivo de inverno. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 12, n. 1, p. 80, 1994.

GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; AFONSO JÚNIOR, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H. Cinética de secagem dos grãos de café descascados em camada delgada. **Revista Brasileira de Armazenamento**, n. 11, p. 64-73, 2009.

GOWEN, A.; GHANNAM, A. N.; FRIAS, J.; OLIVEIRA, J. Modelling the water absorption process in chickpeas (*Cicer arietinum* L.) - The effect of blanching pre-treatment on water intake and texture kinetics. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 810-819, 2007.

GUILLON, F.; CHAMP, M. M-J. Carbohydrate fractions of legumes: uses in human nutrition and potential for health. **British Journal of Nutrition**, v. 88, n. 3, p. 293-306, 2002.

GUINESI, L. S.; RÓZ, A. L. da; CORRADINI, E.; MATTOSO, L. H.; TEIXEIRA, E. de M.; CURVELO, A. A. da S. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, v. 447, p. 190-196, 2006.

GÜZEL, D.; SAYAR, S. Effect of cooking methods on selected physicochemical and nutritional properties of barlotto bean, chickpea, faba bean, and white kidney bean. **Journal of Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 89-95, 2012.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 253-267, 2001.

HOOVER, R.; RATNAYAKE, W. S. Starch characteristics of black bean, chick pea, lentil, navy bean and pinto bean cultivars grown in Canada. **Food Chemistry**, v. 78, p. 489-498, 2002.

HOOVER, R.; ZHOU, Y. In vitro and in vivo hydrolysis of legume starches by  $\alpha$ -amylase and resistant starch formation in legumes – a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 401-417, 2003.

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

HUANG, J. **Function-structure relationships of acetylated pea starches**. 140 f. Tese (Ph.D.) – Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2006.

HUGHES, T.; HOOVER, R.; LIU, Q.; DONNER, E.; CHIBBAR, R.; JAISWAL, S. Composition, morphology, molecular structure, and physicochemical properties of starches from newly released chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars grow in Canada. **Food Research International**, v. 42, p. 627-635, 2009.

HUNTERLAB. **Applications note: CIE L\*a\*b\* color scale**. Virginia, v. 8, n. 7, 1996.

HUNTERLAB. **Measuring color using Hunter L, a, b versus CIE 1976 L\*a\*b\***. 2012. Disponível em: <<https://support.hunterlab.com/hc/en-us/articles/204137825-Measuring-Color-using-Hunter-L-a-b-versus-CIE-1976-L-a-b-AN-1005b>>. Acesso em: 8 dez. 2016.

INSTITUTO ADOLF LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolf Lutz**. 3 ed. São Paulo, 1985.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa de orçamentos familiares**: Tabelas de composição nutricional dos alimentos consumidos no Brasil. Rio de Janeiro, 2011.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. Araraquara: GIZ, 2004.

ISO. International Organization for Standardization. **Determination de la teneur en amylose**. Norme ISO 6647. Switzerland, 1987. 3p.

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

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

JOSHI, M.; ADHIKARI, B.; PANOZZO, J.; ALDRED, P. Water uptake and its impact on the texture of lentils (*Lens culinaris*). **Journal of Food Engineering**, v. 100, p. 61-69, 2010.

JUKANTI, A. K.; GAUR, P. M.; GOWDA, C. L. L.; CHIBBAR, R. N. Nutritional quality and health benefits of chickpea (*Cicer arietinum* L.): a review. **British Journal of Nutrition**, v. 108, n. 1, p. 11-26, 2012.

JÚNIOR, P. C. A.; CORRÊA, P. C. Influência do tempo de armazenagem na cor dos grãos de café pré-processados por “via seca” e “via úmida”. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, v. 27, n. 6, p. 1268-1276, nov./dez., 2003.

KAPTSO, G. G.; NJINTANG, Y. N.; KOMNEK, A. E.; HOUNHOUIGAN, J.; SCHER, J.; MBOFUNG, C.M. F. 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.

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

KASHIRI, M.; GARMAKHANY, A. D.; DEHGHANI, A. A. Modelling of sorghum soaking using artificial neural networks (MLP). **Quality Assurance and Safety of Crops e Foods**, v. 4, p. 179-184, 2012.

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

KAUR, M.; SINGH, N. Characterization of protein isolates from different Indian chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars. **Food Chemistry**, v. 102, p. 366-374, 2007.

KHATTAB, R. Y.; ARNTFIELD, S. D. Nutricional quality of legume seeds as affected by some physical treatments 2. Antinutricional factors. **LWT – Food Science and Technology**, v. 42, p. 1113-1118, 2009.

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

KOBLITZ, M. G. B. **Matérias-primas alimentícias: composição e controle de qualidade**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2011.

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

LAZZARI, Elisa Noemberg. **Análise de ácido fítico e minerais nos processos de maceração e cocção de soja**. Dissertação (Mestre em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

LEIMANN, F. V.; COSTA, C.; GONÇALVES, O. H.; MUSYANOVYCH, A.; LANDFESTER, K.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. de. Poly(3-hydroxybutirate-co-3-hydroxyvalerate)-Polystyrene Hybrid Nanoparticles via Miniemulsion Polymerization. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 10, p. 39-46, 2016.

- LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 22, n. 1, p. 65-69, jan./abr. 2002.
- LIMA, B. N. B.; CABRAL, T. B.; NETO, R. P. C.; TAVARES, M. I. B. Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 486-490, 2012.
- LISBÔA, J. F.; SILVA, J. N.; CAVALCANTI, M. T.; SILVA, E. M. C. A.; GONÇALVES, M. C. Análise da hidratação de grãos de alpiste. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 218-223, 2015.
- LIU, H.; XIE, F.; CHEN, L.; YU, L.; DEAN, K.; BATEMAN, S. Thermal behavior of high amylose cornstarch studied by DSC. **International Journal of Food Engineering**, Berkeley, v. 1, n. 1, p. 1-6, 2005.
- LIU, H.; YU, L.; XIE, F.; CHEN, L. Gelatinization of cornstarch with different amylose/amylopectin content. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, p. 357-363, 2006.
- LOPES, A. B. R. de C.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; BERTO, D. A. Nota prévia: Efeito do processo de ensilagem de grãos úmidos de milho nas características microscópicas do amido. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 5, p. 177-181, 2002.
- LOPES, C. de O.; DESSIMONI, G. V.; SILVA, M. C. da; VIEIRA, G.; PINTO, N. A. V. D. Aproveitamento, composição nutricional e antinutricional da farinha de quinoa (*Chenopodium quinoa*). **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 20, n. 4, p. 669-675, out./dez. 2009.
- LUCAS, T.; LE RAY, D.; MARIETTE, F. Kinetics of water absorption and solute leaching during soaking of breakfast cereals. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 377-384, 2007.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. de. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1989. 201p.
- MANARA, W.; RIBEIRO, N. D. Grão-de-bico: Revisão bibliográfica. **Ciência Rural**, v. 22, n. 3, p. 359-365, 1992.
- MARABI, A.; LIVINGS, S.; JACOBSON, M.; SAGUY, I.S. Normalized Weibull distribution for modeling rehydration of food particulares. **Eur. Food Res. Technol.**, v. 217, p. 311-318, 2003.
- MARGHEIM, J.; BALTENSPERGER, D. D.; WILSON, R. G.; LYON, D. J.; HEIN, G. L.; HARVESON, R. M.; BURGNER, P.; KRALL, J. M.; CECIL, J. T.; RICKERTSEN, J. R.; MERRIGAN, A. P.; WATSON, M. H.; HANSEN, B. J. Chickpea production in the high plains. **University of Nebraska Cooperative Extension EC04-183**, Lincoln, Nebraska, 2004.

MARQUES, B. C. **Cinética de hidratação de grãos de milho transgênico e estudo de suas propriedades físico-químicas e tecnológicas**. 127 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

MARQUES, B. C.; JORGE, L. M. de 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**, v. 34, n. 1, p. 88-93, 2014.

MARTINS, M. C. P. **Partição de clorofila e betalaína utilizando sistemas aquosos bifásicos**. 80 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2012.

MARTÍNEZ, T. F.; MOYANO, F. J. Effect of tannic acid on *in vitro* enzymatic hydrolysis of some protein sources. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, p. 456-464, 2003.

MASKAN, M. Effect of processing on hydration kinetics of three wheat products of the same variety. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 4, p. 337-341, 2002.

MASOUMI, A. A.; SHAFAEI, S. M.; ROSHAN, H. Application of Peleg model to study absorption in bean and chickpea during soaking. Iran, 2013.

MATOS, F. C. **Estudo da decomposição térmica de ácidos graxos através da calorimetria exploratória diferencial**. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual De Campinas, Campinas, 2012.

MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p. 157-165, 2003.

MELO, A. da S. M.; QUEIROZ, J. P. A. F. de; OLIVEIRA, V. R. de M.; DIAS, F. K. D.; FERNANDES, R. T. V.; MARINHO, J. B. M.; SOUZA, R. F. de; FILHO, C. A. dos; SOUZA, A. O. do V.; ARRUDA, A. M. V. de. Formas físicas de utilização de rações para aves. **Pubvet**, v. 10, n. 2, p. 173-178, fev., 2016.

MESQUITA, F. R.; CORRÊA, A. D.; ABREU, C. M. P. de; LIMA, R. A. Z.; ABREU, A. de F. B. Linhagens de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.): composição química e digestibilidade proteica. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, v. 31, n. 4, p. 1114-1121, jul./ago., 2007.

MIANO, A. C.; GARCÍA, 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.

MIAO, M.; ZHANG, T.; JIANG, B. Characterisations of kabuli and desi chickpea starches cultivated in China. **Food Chemistry**, v. 113, p. 1025-1032, 2009.

- MITTAL, R.; NAGI, H. P. S.; SHARMA, P.; SHARMA, S. Effect of processing on chemical composition and antinutritional factors in chickpea flour. **Journal of Food Science and Engineering**, v. 2, p. 180-186, 2012.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying modelo of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 513-518, 2005.
- MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Cinética de hidratação e difusão nos grãos de cevada. In: XX COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: COBEQ, 2014. p. 1-8.
- MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Kinetic, thermodynamic properties, and optimization of barley hydration. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 33, n. 4, p. 690-698, 2013.
- MOTHÉ, C. G.; DAMICO, A.; MACHADO, M. da G. S. Estudo termoanalítico, CLAE e fracionamento físico e químico do subproduto industrial do milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 1, p. 1-7, jan./mar. 2005.
- MOURA, N. C.; CANNIATI-BRAZACA, S. G.; SOUZA, M. C. Características físicas de quatro cultivares de soja crua e submetidas a diferentes tratamentos térmicos. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 20, n. 3, p. 383-388, jul./set. 2009.
- MURAMATSU, Y.; TAGAWA, A.; KASAI, T.; TAKEYA, K. Volume changes of wheat and barley soaking in water. **Journal of Food Engineering**, v. 73, p. 364-369, 2006.
- NASCIMENTO, W. M. Leguminosas de inverno: alternativa para a região dos cerrados. **Nosso Alho**, Brasília, DF, p. 51-54, 2016. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1046999/1/digitalizar0081.pdf>>. Acesso em: 23 ago. 2016.
- NASCIMENTO, W. M.; PESSOA, H. B. S. V.; GIORDANO, L. B. **Cultivo do grão-de-bico (*Cicer arietinum* L.)**. Brasília: Embrapa Hortaliça, 1998.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 6 ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.
- NENE, Y. L.; HAWARE, M. P.; REDDY, M. V. **Chickpea diseases: resistance-screening techniques**. Information Bulletin. Patancheru: ICRISAT, n.10, p.1-10,1981.
- NICOLIN, D.; J.; MARCONDES, B. L.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. J. Comparação de modelos fenomenológicos para a hidratação de grãos de soja. In: VII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar, 2011, Maringá. **Anais...** Maringá: CESUMAR, 2011. p. 1-5.
- NICOLIN, D. J.; NETO, R. M.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, R. M. M.; JORGE, L. M. M. Analytical solution and experimental validation of a model for hydration of soybeans with variable mass transfer coefficient. **Journal of Food Engineering**, v. 149, p. 17-23, 2015.



OLIVEIRA, T. M. de; PIROZI, M. R.; BORGES, J. T da S.; GERMANI, R.; FONTES, M. P. F. Caracterização do amido de grão-de-bico (*Cicer arietinum* L.). **B. CEPPA**, Curitiba, v. 27, n. 1, p. 27-42, 2009.

OMNES, M-H.; GOASDUFF, J. L.; LE DELLIOU, H.; LE BAYON, N.; QUAZUGUEL, P. ROBIN, J. H. Effects of dietary tannin on growth, feed utilization and digestibility, and carcass composition in juvenile European seabass (*Dicentrarchus labrax* L.). **Aquaculture Reports**, v. 6, p. 21-27, 2017.

OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, R. M. M.; COUTINHO, M. R.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. de M. Modelagem matemática e análise da hidratação de grãos de ervilha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 12-18, jan./mar. 2009.

OULAHNA, D.; HEBRARD, A.; CUQ, B.; ABECASSIS, J.; FAGES, J. Agglomeration of durum wheat semolina: Thermodynamic approaches for hydration properties measurements. **Journal of Food Engineering**, v. 109, p. 619-626, 2012.

PAN, Z.; TANGRATANAVALEE, W. Characteristics of soybeans as affected by soaking conditions. **Lebensm.-Wiss. U.-Technol.**, v. 36, p. 143-151, 2003.

PARMAR, N.; SINGH, N.; KAUR, A.; VIRDI, A. S.; THAKUR, S. Effect of canning on color, protein and phenolic of grains from kidney bean, field pea and chickpea. **Food Research International**, v. 89, n. 1, p. 526-532, 2016.

PARTHASARATHY, R. P.; BIRTHAL, P. S., BHAGAVATULA, S.; BANTILAN, M. C. S. **Chickpea and Pigeonpea Economies in Asia: Facts, Trends and Outlook**. Patancheru e Andhra Pradesh: International Crops Research Institute for the Semi-Arid Tropics, 2010.

PATANÈ, C.; IACOPONI, E.; RACCUIA, S. A. Physico-chemical characteristics, water absorption, soaking, soaking and cooking properties of some Sicilian populations of chickpea. **International Journal of Food and Nutrition**, v. 55, n. 7, p. 547-554, 2004.

PEÇANHA, R. **Sistema particulados: operações unitárias envolvendo partículas e fluidos**. 1 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

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

PEREIRA, R. F.; MADEIROS, J. K. de; GAMA, T. de L; CARVALHO, A. F. U. Valor nutricional de diferentes genótipos de feijão-caupi. In: CONGRESSO NACIONAL DE FEIJÃO-CAUPI, 2013, Recife. **Anais...** Recife, 2013, p. 1-5.

PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: **A comprehensive review**. **Starch/Särke**, v. 62, n. 8, p. 389-420, 2010.

PEREZ, J. H.; TANAKA, F.; UCHINO, T. Comparative 3D simulation on water absorption and hygroscopic swelling in japonica rice grains under various isothermal soaking conditions. **Food Research International**, v. 44, n. 9, p. 2615–2623, 2011.

PILOSOF, 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.

POLESI, L. F. **Amido resistente obtido a partir de amido de leguminosas e de seus hidrolisados**. 128 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

POLESI, L. F. **Propriedades físico-químicas, nutricionais e sensoriais de grãos e amido de arroz submetidos à radiação gama**. 131 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

PRAMIU, P. V.; RIZZI, R. L.; PRADO, N. V. do; COELHO, S. R. M.; BASSINELLO, P. Z. Numerical modeling of chickpea (*Cicer arietinum*) hydration: The effects of temperature and low pressure. **Journal of Food Engineering**, v. 165, p. 112-123, 2015.

PRASAD, K.; VAIRAGAR, P. R.; BERA, M. B. Temperature dependent hydration kinetics of *Cicer arietinum* splits. **Food Research International**, v. 43, 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**, v. 32, n. 3, p. 53-57, 2012.

RAMÍREZ-CÁRDENAS, L.; LEONEL, A. J.; COSTA, N. M. B. Efeito do processamento doméstico sobre o teor de nutrientes e de fatores antinutricionais de diferentes cultivares de feijão comum. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 200-213, jan./mar. 2008.

RAVI, R.; BHATTACHARYA, S. Flow behaviour of chickpea (*Cicer arietinum* L.) flour dispersions: effect of additives. **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 4, p. 619–624, 2004.

RESENDE, O.; CORRÊA, P. C. Modelagem matemática do processo de hidratação de sementes de feijão. **Acta Scientiarum Agronomy**, 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.

RUSYDI, M. R. M.; AZRINA, A. Effect of germination on total phenolic, tannin and phytic acid contents in soy bean and peanut. **International Food Research Journal**, v. 19, n. 2, p. 673-677, 2012.

SÁNCHEZ, L.; PEIRÓ, J. M.; CASTILLO, M.; PÉREZ, M. D.; ENA, J. M.; CALVO, M. Kinetic parameters for denaturation of bovine milk lactoferrin. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 4, p. 873-879, 1992.

SANTOS, M. A. T. dos. Efeito do cozimento sobre alguns fatores antinutricionais em folhas de brócolis, couve-flor e couve. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, v. 30, n. 2, p. 294-301, mar./abr. 2006.

SASAKI, T.; YASUI, T.; MATSUKI. Effect of amylose content on gelatinization, retrogradation, and pasting properties of starches from waxy and nonwaxy wheat and their F1 seeds. **Cereal Chemistry**, v. 77, n. 1, p. 58-63, 2000.

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

SEYHAN-GÜRTAS, F.; AK, M. M.; EVRANUZ, E. Ö. Water diffusion coefficients of selected legumes grown in Turkey as affected by temperature and variety. **Turkish Journal of Agriculture Forestry**, v. 50, p. 297-304, 2001.

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**, v. 15, n. 2, p. 135-144, 2014.

SHARANAGAT, V. S.; KANSAL, V.; KUMAR, K. Modeling the effect of temperature on the hydration kinetic whole moong grain. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, 2016.

SHARMA, R. D. **Algumas informações sobre a cultura do grão-de-bico (*Cicer arietinum* L.)**. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1984. Circular técnica nº 18.

SHARMA, S.; YADAV, N.; SINGH, A.; KUMAR, R. Nutricional and antinutricional profile of newly developed chickpea (*Cicer arietinum* L.) varieties. **International Food Research Journal**, v. 20, n. 2, p. 805-810, 2013.

SHIMELIS, E. A.; RAKSHIT, S. K. Antinutricional factors and *in vitro* protein digestibility of improved haricot bean (*Phaseolus vulgaris* L.) varieties grown in Ethiopia. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 56, n. 6, p. 377-387, 2005.

SILVA, D. A. R. O. da. **Modelagem matemática da hidratação de grãos de sorgo**. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

SILVA, M. R.; SILVA, M. A. A. P. Aspectos nutricionais de fitatos e taninos. **Rev. Nutr.**, Campinas, v. 12, n. 1, p. 5-19, 1999.

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

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.

SINGH, F.; DIWAKAR, B. **Chickpea botany and production practices**. Skill development series. Patancheru e Andhra Pradesh: International Crops Research Institute for the Semi-Arid Tropics, 1995.

SINGH, N.; SANDHU, K. S.; KAUR, M. Characterization of starches separated from Indian chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 441-449, 2004.

SINGH, U., SUBRAHMANYAM, N., KUMAR, J. Cooking quality and nutritional attributes of some newly developed cultivars of chickpea (*Cicer arietinum*). **J. Sci. Food Agricult.**, v. 55, n. 1, p. 37-46, 1991.

SLATTERY, C. J.; KAVAKLI, I. H.; OKITA, T. W. Engineering starch for increased quantity and quality. **Trends in Plant Science**, v. 5, n. 7, julho 2000.

SOMAVILLA, M.; OLIVEIRA, V. R. de; STOECK, C. R. Composição centesimal e de minerais no congelamento e uso associado de micro-ondas para descongelamento de feijão. **Ciências da Saúde**, Santa Maria, v. 12, n. 1, p. 103-114, 2011.

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

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

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DE ALIMENTOS (TACO). 2 ed. Campinas: NEPA-UNICAMP, 2006.

TABELA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ALIMENTOS (TABNUT). Departamento de Informática em Saúde. Escola Paulista de Medicina/ Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP). 2016. Disponível em: <<http://tabnut.dis.epm.br/alimento/16056/grao-de-bico-semente-madura-cru>>. Acesso em: 11 jul. 2016.

TASHIMA, M. M.; FIORITI, C. F.; AKASAKI, J. L.; BERNABEU, J. P.; SOUSA, L. C.; MELGES, J. L. P. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 12, n. 2, p. 151-163, abr./jun. 2012.

- TESTER, R. F.; MORRISON, W. R. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. **Cereal Chem.**, v. 67, n. 6, p. 551-557, 1990.
- TIAN, Y.; LI, Y.; XU, X.; JIN, Z. Starch retrogradation studied by thermogravimetric analysis (TGA). **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 1165-1168, 2011.
- TORREZAN, R.; FRAZIER, R.; CRISTIANINI, M. Efeito do tratamento sob alta pressão isostática sobre os teores de fitato e inibidor de tripsina de soja. **B. CEPPA**, Curitiba, v. 28, n. 2, p. 179-186, jul./dez. 2011.
- TURHAN, M.; SAYAR, S.; GUNASEKARAN, S. Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 153-159, 2002.
- USA DRY PEA E LENTIL COUNCIL. General properties of dry peas, lentils e chickpeas. Disponível em: <<http://www.pea-lentil.com/core/files/pealentil/uploads/files/Chapter2.pdf>>. Acesso em: 11 jul. 2016.
- VAN DER MAESEN, L. J. G. **Cicer L., a monograph of the genus, with special reference to the chickpea (*Cicer arietinum* L.), its ecology and cultivation**. 354 f. Tese (PhD) – Communications Agricultural University Wageningen, The Netherlands, 1972.
- VICENTINO, S. L.; FLORIANO, P. A.; DRAGUNSKI, D. C; CAETANO, J. Filmes de amidos de mandioca modificados para recobrimento e conservação de uvas. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1309-1314, 2011.
- VIEIRA, F. C. **Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre características físicas e funcionais dos amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*), de batata-doce (*Ipomoea batatas*) e de gengibre (*Zingiber officinale*)**. 103 f. Dissertação (Mestrado) –Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, São Paulo, 2004.
- VIEIRA, R. F.; RESENDE, M. A. V. de; VIEIRA, C. Leopoldina: primeira cultivar de grão-de-bico para Minas Gerais. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 17, n. 3, p. 256-257, novembro 1999.
- VOLPE, T. C. **Cinética da hidratação do grão de arroz no processo de parboilização**. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- WANG, N., HATCHER, D. W.; GAWALKO, E. J. Effect of variety and processing on nutrients and certain anti-nutrients in field peas (*Pisum sativum*). **Food Chemistry**, v. 111, p. 132-138, 2008.
- WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 4, p. 748-753, out./dez. 2009.

WEIBULL, W. A statistical theory of the strength of materials. **Ingeniors Vetenskaps Akademien**, v. 151-3, p. 45–55, 1939.

WENDLANDT, W.W. Thermal analysis. **Analysis Chemical**, v.58, n. 5, p. 1-6, 1986.

WOOD, J. A.; GRUSAK, M. A. Nutricional value of chickpea. In: **Chickpea Breeding and Management**, Capítulo 5. CAB International, p.101-142, 2007.

WOOD, J. A.; KNIGHTS, E. J.; CHOCT, M. Morphology of chickpea seeds (*Cicer arietinum* L.): comparison of desi and kabuli types. **Int. J. Plant Sci.**, v. 172, n. 5, p. 632-643, 2011.

XU, S. **Development and application of na automatic system for determining seed volume kinetics during soaking**. 153 f. Masters Theses. University of Tennessee, Knoxville, 2010.

YAÑEZ-FARIAS, G. A.; MORENO-VALENCIA, J. G.; FALCÓN-VILLA, M. del R.; BARRÓN-HOYOS, J. M. Isolation and partial characterization of starches from dry beans (*Phaseolus vulgaris*) and chickpeas (*Cicer arietinum*), Grown in Sonora, México. **Forschungsbeiträge**, v. 49, n. 9, p. 341-345, 1997.

YILDIRIM A.; ONER, M. D.; BAYRAM, M. Effect of soaking and ultrasound treatments on texture of chickpea. **J. Food Sci. Technol.**, v. 50, n. 3, p. 455-465, mai./jun. 2013.

YILDIRIM A.; ONER, M. D.; BAYRAM, M. Fitting Fick's model to analyze water diffusion into chickpeas during soaking with ultrasound treatment. **Journal of food Engineering**, v. 104, p. 134–142, 2011.

YONEMOTO, P. G. **Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. São José do Rio Preto (SP)**. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2006.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, 849-868, 2002.