

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VANESSA SOUZA CARVALHO

EFEITO DA OPERAÇÃO PERIÓDICA NO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE  
FEIJÃO-CAUPI (*Vigna unguiculata* [L.] Walp): AVALIAÇÃO DA CINÉTICA E DA  
CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DOS GRÃOS HIDRATADOS E GERMINADOS.



CURITIBA

2022

VANESSA SOUZA CARVALHO

EFEITO DA OPERAÇÃO PERIÓDICA NO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE  
FEIJÃO-CAUPI (*Vigna unguiculata* [L.] Walp): AVALIAÇÃO DA CINÉTICA E DA  
CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DOS GRÃOS HIDRATADOS E GERMINADOS.

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do direito de defesa da Dissertação de  
Mestrado em Engenharia de Alimentos, do Curso de  
Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, do  
Setor de Tecnologia da Universidade Federal do  
Paraná.

Orientadora: Profª Drª Regina Maria Matos Jorge  
Co-Orientador: Prof Dr Luiz Mário de Matos Jorge

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Carvalho, Vanessa Souza

Efeito da operação periódica no processo de hidratação de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* [L.] Walp) : avaliação da cinética e da capacidade antioxidante dos grãos hidratados e germinados / Vanessa Souza Carvalho. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Regina Maria Matos Jorge.

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Modelos matemáticos. 3. Germinação. 4. Feijão-caupi – Semente. I. Jorge, Regina Maria Matos. II. Jorge, Luiz Mário de Matos. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS - 40001016019P6

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **VANESSA SOUZA CARVALHO** intitulada: **INTENSIFICAÇÃO MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE FEIJÃO-EFEITO DA OPERAÇÃO PERIÓDICA NO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE FEIJÃO-CAUPI (*Vigna unguiculata* [L.] Walp): AVALIAÇÃO DA CINÉTICA E DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DOS GRÃOS HIDRATADOS E GERMINADOS.**, sob orientação da Profa. Dra. REGINA MARIA MATOS JORGE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra 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, 22 de Fevereiro de 2022.

Assinatura Eletrônica

07/03/2022 16:49:00.0

REGINA MARIA MATOS JORGE

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

03/03/2022 14:08:22.0

ALVARO LUIZ MATHIAS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

03/03/2022 16:32:29.0

THAISA CARVALHO VOLPE BALBINOTI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO DO SUL)



Ministério da Educação  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
Setor de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos



Curitiba, 26 de julho de 2022.

### ERRATA DO TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná, convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **VANESSA SOUZA CARVALHO**, atestam por meio deste documento que o Termo de Aprovação da defesa de mestrado ocorrida no dia 22 de fevereiro de 2022 apresenta um equívoco no título do trabalho que foi registrado como: **“INTESIFICACAO MEDIANTE OPERACAO PERIODICA DO PROCESSO DE HIDRATAcao DE FEIJAO- EFEITO DA OPERAÇÃO PERIÓDICA NO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE FEIJÃO-CAUPI (*Vigna unguiculata* [L.] Walp): AVALIAÇÃO DA CINÉTICA E DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DOS GRÃOS HIDRATADOS E GERMINADOS”**.

Atestamos que o título correto do trabalho é: **“EFEITO DA OPERAÇÃO PERIÓDICA NO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE FEIJÃO-CAUPI (*Vigna unguiculata* [L.] Walp): AVALIAÇÃO DA CINÉTICA E DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DOS GRÃOS HIDRATADOS E GERMINADOS”**.

Membros da Banca:

---

Profa. Dra. Regina Maria Matos Jorge (presidente da banca)

---

Prof. Dr. Álvaro Luiz Mathias (membro titular interno)

---

Profa. Dra. Thaisa Carvalho Volpe Balbinote (membro titular externo)

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Rosângela M. de Souza e Marcelo B.  
Carvalho e à minha irmã Marcella Souza  
Carvalho, por todo suporte e incentivo.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais Rosângela Marciano de Souza e Marcelo Batistella Carvalho pelos valores, ensinamentos, carinho e suporte dedicados a mim durante toda minha vida e à minha irmã, Marcella Souza Carvalho, por sempre caminhar ao meu lado e me conceder a graça de ser tia pela primeira vez.

À minha orientadora Dr<sup>a</sup> Regina Maria Matos Jorge e co-orientador Dr. Luiz Mário de Matos Jorge pela oportunidade, confiança e parceria no desenvolvimento deste projeto.

À minha querida amiga, Ana Paula Giffoni, por ser meu braço direito e minha maior inspiração de como encarar a vida com mais leveza e nunca desistir de lutar pelos meus sonhos.

Aos meus colegas do Laboratório de Engenharia de Processos e Sistemas Particulados (LEPSP), Lucas, Ivisson, Kauyse, Thainnane e Deocleciano por vivenciarem comigo cada etapa do curso e prestarem apoio e auxílio sempre que se fazia necessário. Obrigada pela boa vivência, pelo amparo, pelo conhecimento e risadas compartilhadas.

Agradeço a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização e conclusão deste projeto, em especial meu colega de profissão Matheus Samponi T. Arantes e à Embrapa Florestas, pelo auxílio prestado na realização das análises químicas, e os técnicos da UFPR: Gabriel, da Central de Microscopia Eletrônica, Andrea e Patrícia, da Central Analítica e Danielle, do LATOS I, por concederem seu tempo, conhecimento e estrutura.

À CAPES, pelo apoio financeiro, e aos professores, coordenadores e secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos pela oportunidade e por serem solícitos sempre que eu precisava sanar alguma dúvida.

Agradeço aos membros da banca examinadora, Álvaro Luiz Mathias e Thaisa Carvalho Volpe Balbinoti pelas sugestões e suporte para enriquecer o projeto.

A todos que torceram e torcem por mim, pelo sucesso da minha pesquisa e pelo meu futuro acadêmico, meu muito obrigada!

*“Se temos de esperar, que seja para colher a semente boa que lançamos hoje no solo da vida. Se for para semear, então que seja para produzir milhões de sorrisos, de solidariedade e amizade.”*

Cora Coralina.

## RESUMO

O feijão-caupi é um alimento de alto valor nutritivo e grande importância socioeconômica nas regiões em que é cultivado, como o Norte e Nordeste do Brasil. Usualmente, leguminosas como o feijão-caupi são hidratadas a fim de reduzir o teor de antinutrientes e facilitar seu processamento. O presente trabalho é motivado pela intensificação do processo de hidratação do feijão-caupi através da operação periódica, mediante modulação da temperatura da água, com o intuito de verificar se a cinética de hidratação é intensificada e se a capacidade antioxidante dos grãos hidratados e germinados é afetada de alguma forma. Para tanto, duas cultivares de feijão-caupi (BRS Tumucumaque e BRS Guariba) foram submetidas a ensaios de hidratação em operação isotérmica, conduzidos a 20, 30, 40, 50 e 60 °C, e em operação periódica a 30, 40 e 50 °C, aplicando uma amplitude de 10 °C e período de 4 minutos. Os testes de germinação foram realizados a partir das sementes hidratadas isotermicamente, obtendo-se uma porcentagem de germinação (85,5%) e índice de velocidade de germinação (58,4) adequados apenas para a BRS Guariba, previamente hidratada a 30 °C. Por isso, apenas esta cultivar foi germinada (com prévia hidratação a 30 °C via operação isotérmica e periódica) para ter seus compostos antioxidantes quantificados, juntamente com os grãos de ambas as cultivares hidratados em todas as condições de processo. Os modelos empíricos de Peleg e de Page e os modelos fenomenológicos de Difusão e Nicolin-Jorge foram utilizados para o ajuste das curvas de hidratação obtidas experimentalmente, os quais apresentaram uma qualidade de ajuste satisfatória para todas as condições, com destaque para o modelo de Page, com valores de  $R^2$  acima de 0,9957 e P e RMSE abaixo de 1,43% e 1,77%, respectivamente. Ao utilizar a equação de Arrhenius, foi possível a obtenção do modelo generalizado de Page e das propriedades termodinâmicas dos processos de hidratação avaliados, qualificando-os como não espontâneos e endotérmicos. Os valores dos parâmetros dos modelos evidenciaram que a hidratação do feijão-caupi em operação periódica pode apresentar maior taxa de absorção de água quando comparada à operação isotérmica, sendo possível o mesmo ganho de umidade com uma redução de até 61% no tempo de processo. Verificou-se que o teor de compostos fenólicos, flavonoides e taninos e a capacidade antioxidante (quantificada pelos métodos DPPH e ABTS) diminuíram ao hidratar os grãos, apresentando redução mais drástica em temperaturas mais elevadas. No caso dos grãos germinados, a capacidade antioxidante aumentou em 118,7% pelo método ABTS, evidenciando a vantagem no consumo dos grãos germinados. Considerando que a utilização da operação periódica não causou uma diferença expressiva no potencial antioxidante das cultivares de feijão-caupi, esta metodologia (nas condições de temperatura avaliadas) é fortemente recomendada, tendo em vista seu efeito intensificador sobre a cinética de hidratação, com redução do tempo de processamento e, conseqüentemente, do consumo de água e dos gastos energéticos.

**Palavras-chave:** modelagem matemática, transferência de massa, intensificação de processo, germinação, atividade antioxidante.

## ABSTRACT

The caupi bean, a food product with a high nutritional value, is of great socio-economic importance in the areas where it is cultivated, such as the North and Northeast regions of Brazil. Legumes such as the caupi bean are usually hydrated in order to reduce their antinutrient content and facilitate processing. The current study investigates the application of periodic operation using water temperature modulation in order to intensify the caupi bean hydration process, with the aim of verifying whether hydration kinetics are intensified and whether the antioxidant capacity of the hydrated and germinated grains is affected by the process in any way. For this purpose, two caupi bean cultivars (BRS Tumucumaque and BRS Guariba) underwent hydration trials using both isothermal operation (carried out at 20, 30, 40, 50 and 60 °C) and periodic operation (at 30, 40 and 50 °C with an amplitude of 10 °C and period of 4 minutes). The germination rate (85.5%) and germination velocity index (58.4) achieved in the germination tests carried out using the isothermally hydrated seeds were adequate only for BRS Guariba that had been previously hydrated at 30 °C. For this reason, only this cultivar was germinated (previously hydrated at 30 °C using isothermal and periodic operation) for the purpose of quantifying its antioxidant compounds, together with the grains of both cultivars hydrated under all process conditions. The Peleg and Page empirical models, and the Diffusion and Nicolin-Jorge phenomenological models were used to adjust the hydration curves obtained experimentally, which exhibited a satisfactory quality of fit for all conditions, especially the Page model, which showed  $R^2$  values above 0.9957 and P and RMSE values below 1.43% and 1.77%, respectively. By means of the Arrhenius equation, it was possible to obtain the generalized Page model and the thermodynamic properties of the hydration processes that were evaluated, making it possible to qualify them as non-spontaneous and endothermic. The values of the model parameters revealed that using periodic operation for caupi bean hydration resulted in a greater water absorption rate than that achieved using isothermal operation; thus, the same moisture gain may be achieved with a reduction of up to 61% in the process time. It was observed that the phenolic compound, flavonoid and tannin contents, as well as antioxidant capacity (quantified using the DPPH and ABTS methods) decreased when the grains were hydrated, with a more pronounced reduction being observed for higher hydration temperatures. In the case of the germinated grains, antioxidant capacity increased by 118.7% as determined by ABTS, showing that the consumption of germinated grains is advantageous. Since the use of periodic operation did not result in a substantial difference in the antioxidant potential of the caupi bean cultivars, it is strongly recommend that this methodology be used (under the evaluated conditions and temperatures), in view of its intensifying effect on hydration kinetics, resulting in a reduction in processing time, and therefore in water and energy consumption.

**Keywords:** mathematical modeling; mass transfer; process intensification; germination; antioxidante activity.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DISTRIBUIÇÃO DA PRODUÇÃO DE FEIJÃO-CAUPI POR CONTINENTE.....	33
FIGURA 2 – EVOLUÇÃO DA EXPORTAÇÃO DE FEIJÃO NO BRASIL E NO ESTADO DO MATO-GROSSO, DE 1997 ATÉ 2017. ....	34
FIGURA 3 – PARTES EXTERNAS (A) E INTERNAS (B) DA SEMENTE DE FEIJÃO. ....	36
FIGURA 4 – GRÃO DE FEIJÃO-CAUPI DA CLASSE BRANCO COM HILO, MEMBRANA DO HILO E ANEL DO HILO EM EVIDÊNCIA.....	41
FIGURA 5 – ESTRUTURA DA AMIOLOSE: (A) CADEIA LINEAR, COM LIGAÇÕES GLUCOSÍDICAS EM EVIDÊNCIA; B) CONFORMAÇÃO HELICOIDAL QUE ASSUME NA FORMA CRISTALINA. ....	50
FIGURA 6 – ESTRUTURA DA AMILOPECTINA. ....	51
FIGURA 7 – ESTRUTURA DO GRÂNULO DE AMIDO: (A) GRÂNULO SOB LUZ POLARIZADA EVIDENCIANDO A CRUZ DE MALTA, INDICATIVA DE UMA ORGANIZAÇÃO RADIAL; (B) PADRÃO SEMI-CRISTALINO RADIAL DO GRÂNULO, COM O “HILUM” NO CENTRO; (C) CAMADA CRISTALINA (COR PRETA) ENVOLTA POR CAMADAS AMORFAS (COR CINZA); (D) DETALHAMENTO DA CAMADA CRISTALINA MOSTRANDO AS CADEIAS DE AMILOPECTINA FORMANDO DUPLAS-HÉLICES, REPRESENTADAS POR CILINDROS, E A AMIOLOSE (LINHAS VERMELHAS) DISTRIBUIDA ENTRE OS AGRUPAMENTOS DE AMILOPECTINA; (E) DETALHAMENTO DE DUAS CADEIAS POLIGLUCOSÍDICAS DA AMILOPECTINA CONFORMADAS EM DUPLA-HÉLICE. ESTAS CONFORMAÇÕES PODEM ESTAR DISPOSTAS NO PADRÃO A OU B (VISTA FRONTAL DOS CILINDROS); (F) DETALHAMENTO DAS LIGAÇÕES ENTRE AS MOLÉCULAS DE GLUCOSE. ....	52
FIGURA 8 – ILUSTRAÇÃO DE UMA CURVA DE DSC: (I) - MUDANÇA DA LINHA DE BASE; (II) E (III) - EVENTOS ENDOTÉRMICOS; (IV) - EVENTO EXOTÉRMICO. ....	56
FIGURA 9 – CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS QUANTO A SUA ESTRUTURA QUÍMICA. ....	61
FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO DA OPERAÇÃO PERIÓDICA APLICADA AO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO, SOB MODULAÇÃO DA TEMPERATURA. ....	71

FIGURA 11 – EXEMPLIFICAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REGIME DE HIDRATAÇÃO DE PARÂMETROS (A) CONCENTRADOS E (B) DISTRIBUÍDOS. ....	73
FIGURA 12 – LOCAIS ONDE FORAM REALIZADAS AS ANÁLISES. ....	82
FIGURA 13 – CULTIVARES (A) BRS GUARIBA E (B) BRS TUMUCUMAQUE. ....	83
FIGURA 14 - DISPOSIÇÃO DAS ANÁLISES REALIZADAS COM OS GRÃOS ( <i>IN NATURA</i> , HIDRATADOS E GERMINADOS) E COM O AMIDO EXTRAÍDO DOS GRÃOS ( <i>IN NATURA</i> E HIDRATADOS). ....	84
FIGURA 15 – DIMENSÕES MENSURADAS DOS GRÃOS DE FEIJÃO-CAUPI. ....	85
FIGURA 16 – INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL UTILIZADA PARA HIDRATAÇÃO PERIÓDICA DOS GRÃOS. ....	87
FIGURA 17 – ESTRUTURAS DO GRÃO DE FEIJÃO-CAUPI: (A) GRÃO INTEIRO SECCIONADO LONGITUDINALMENTE; (B) REGIÃO DA MICRÓPILA, HILO E RADÍCULA; (C) FRAÇÃO DO COTILÉDONE; (D) FRAÇÃO DO TEGUMENTO. ....	101
FIGURA 18 – TESTE REALIZADO COM AMPLITUDE DE 10 °C E PERÍODO DE 6 MINUTOS. ....	103
FIGURA 19 – TESTE REALIZADO COM AMPLITUDE DE 10 °C E PERÍODO DE 4 MINUTOS. ....	104
FIGURA 20 – TESTE REALIZADO COM AMPLITUDE DE 15 °C E PERÍODO DE 4 MINUTOS. ....	105
FIGURA 21 – CURVAS CINÉTICAS EXPERIMENTAIS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA. ....	106
FIGURA 22 – CURVAS CINÉTICAS EXPERIMENTAIS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE. ....	107
FIGURA 23 – CURVAS CINÉTICAS EXPERIMENTAIS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA. ....	107
FIGURA 24 – CURVAS CINÉTICAS EXPERIMENTAIS DE HIDRATAÇÃO EM PERIÓDICA ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE. ....	108
FIGURA 25 – GANHO DE UMIDADE OBTIDO EM CADA ENSAIO DE HIDRATAÇÃO. ....	110
FIGURA 26 – CONTRIBUIÇÃO DAS FASES I, II E III NOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA: (A) 20 °C; (B) 30 °C; (C) 40 °C; (D) 50 °C; (E) 60 °C. ....	111

FIGURA 27 – CONTRIBUIÇÃO DAS FASES I, II E III NOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE: (A) 20 °C; (B) 30 °C; (C) 40 °C; (D) 50 °C; (E) 60 °C.....	111
FIGURA 28 – CONTRIBUIÇÃO DAS FASES I, II E III NOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA: (A) 30 °C; (B) 40 °C; (C) 50 °C.....	112
FIGURA 29 – CONTRIBUIÇÃO DAS FASES I, II E III NOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE: (A) 30 °C; (B) 40 °C; (C) 50 °C. ....	112
FIGURA 30 - COTILÉDONE DO GRÃO DE FEIJÃO-CAUPI IN NATURA (A) E HIDRATADO A 60°C EM: (A) 30 MIN; (B) 2,5 H; (C) 6 H. ....	115
FIGURA 31 – IMAGENS OBTIDAS VIA MEV DOS GRÂNULOS DE AMIDO EXTRAÍDOS DOS GRÃOS DE FEIJÃO-CAUPI <i>IN NATURA</i> E HIDRATADOS EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (50 °C) E PERIÓDICA (40-60 °C), DA CULTIVAR BRS GUARIBA. ....	117
FIGURA 32 – IMAGENS OBTIDAS VIA MEV DOS GRÂNULOS DE AMIDO EXTRAÍDOS DOS GRÃOS DE FEIJÃO-CAUPI IN NATURA E HIDRATADOS EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (50 °C) E PERIÓDICA (40-60 °C), DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE. ....	118
FIGURA 33 – VARIAÇÃO DO VOLUME DA CULTIVAR BRS GUARIBA AO LONGO DOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA. ....	120
FIGURA 34 – VARIAÇÃO DO VOLUME DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE AO LONGO DOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA. ....	120
FIGURA 35 – VARIAÇÃO DO VOLUME DA CULTIVAR BRS GUARIBA AO LONGO DOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA. ....	121
FIGURA 36 – VARIAÇÃO DO VOLUME DA CULTIVAR BRS GUARIBA AO LONGO DOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA. ....	121
FIGURA 37 – AVANÇO DO TRAÇADOR AZUL DE METILENO NOS GRÃOS DE FEIJÃO-CAUPI AO LONGO DA HIDRATAÇÃO A 40 °C.....	123
FIGURA 38 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PELEG PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.....	124

FIGURA 39 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PELEG PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE. ....	124
FIGURA 40 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PELEG PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA. ....	125
FIGURA 41 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PELEG PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE. ....	125
FIGURA 42 – VALORES DO PARÂMETRO “ $K_1$ ” DO MODELO DE PELEG PARA CADA CONDIÇÃO DE HIDRATAÇÃO. ....	127
FIGURA 43 – VALORES DO PARÂMETRO “ $K_2$ ” DO MODELO DE PELEG PARA CADA CONDIÇÃO DE HIDRATAÇÃO. ....	128
FIGURA 44 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA. ....	130
FIGURA 45 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE. ....	130
FIGURA 46 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA. ....	131
FIGURA 47 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR TUMUCUMAQUE. ....	131
FIGURA 48 – VALORES DO PARÂMETRO “ $K_P$ ” DO MODELO DE PAGE PARA CADA CONDIÇÃO DE HIDRATAÇÃO. ....	133
FIGURA 49 – VALORES DO PARÂMETRO “ $N$ ” DO MODELO DE PAGE PARA CADA CONDIÇÃO DE HIDRATAÇÃO. ....	133
FIGURA 50 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE DIFUSÃO PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA. ....	135

FIGURA 51 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE DIFUSÃO PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE. ....	135
FIGURA 52 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE DIFUSÃO PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.....	136
FIGURA 53 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE DIFUSÃO PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE. ....	136
FIGURA 54 – VALORES DO PARÂMETRO “ $D_{EF}$ ” DO MODELO DE DIFUSÃO PARA CADA CONDIÇÃO DE HIDRATAÇÃO.....	138
FIGURA 55 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE NICOLIN-JORGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA. ....	139
FIGURA 56 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE NICOLIN-JORGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE. ....	140
FIGURA 57 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE NICOLIN-JORGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA. ....	140
FIGURA 58 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE NICOLIN-JORGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE. ....	141
FIGURA 59 – VALORES DO PARÂMETRO “ $A$ ” DO MODELO DE NICOLIN-JORGE PARA CADA CONDIÇÃO DE HIDRATAÇÃO.....	142
FIGURA 60 – VALORES DO PARÂMETRO “ $B$ ” DO MODELO DE NICOLIN-JORGE PARA CADA CONDIÇÃO DE HIDRATAÇÃO.....	142
FIGURA 61 – COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ( $K_S$ ) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE ÁGUA ( $P_A$ ) REFERENTE ÀS HIDRATAÇÕES EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (A) E PERIÓDICA (B) DA CULTIVAR BRS GUARIBA. ....	143
FIGURA 62 – COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ( $K_S$ ) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE ÁGUA ( $P_A$ ) REFERENTE ÀS	

HIDRATAÇÕES EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (A) E PERIÓDICA (B) DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE .....	144
FIGURA 63 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.....	148
FIGURA 64 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE. ....	149
FIGURA 65 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA. ....	149
FIGURA 66 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.....	150
FIGURA 67 – RELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE UMIDADE OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE E OS PREDITOS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.....	151
FIGURA 68 – RELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE UMIDADE OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE E OS PREDITOS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE. ....	151
FIGURA 69 – RELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE UMIDADE OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE E OS PREDITOS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.....	152
FIGURA 70 – RELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE UMIDADE OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE E OS PREDITOS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.....	152
FIGURA 71 – EVOLUÇÃO DA GERMINAÇÃO DAS CULTIVARES BRS GUARIBA E BRS TUMUCUMAQUE.....	158

FIGURA 72 – GRÃO DA CULTIVAR BRS GUARIBA NO TERCEIRO DIA DE GERMINAÇÃO, COM EXPOSIÇÃO DA PLÚMULA. .... 159

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CLASSIFICAÇÃO BOTÂNICA DO FEIJÃO-CAUPI.....	31
TABELA 2 – DESCRIÇÃO DAS ESTRUTURAS EXTERNAS DA SEMENTE DE FEIJÃO.....	36
TABELA 3 – DESCRIÇÃO DAS ESTRUTURAS INTERNAS DA SEMENTE DE FEIJÃO.....	37
TABELA 4 – CLASSIFICAÇÃO DO FEIJÃO-CAUPI QUANTO À COR DOS GRÃOS. .....	38
TABELA 5 – CARACTERÍSTICAS DA CULTIVAR BRS GUARIBA. ....	42
TABELA 6 – CARACTERÍSTICAS DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.....	44
TABELA 7 – COMPILADO DE ESTUDOS QUE UTILIZAM DSC PARA CARACTERIZAÇÃO DE AMIDO. ....	55
TABELA 8 – COMPILADO DE ESTUDOS CINÉTICOS DE HIDRATAÇÃO DE CEREAIS E LEGUMINOSAS.....	68
TABELA 9 – COMPILADO DE ESTUDOS ENVOLVENDO A MODULAÇÃO DE PARÂMETROS DE PROCESSO NA SECAGEM E HIDRATAÇÃO. ....	70
TABELA 10 – COMPILADO DE ESTUDOS QUE UTILIZAM MODELOS MATEMÁTICOS PARA DESCREVER O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO.....	74
TABELA 11 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CULTIVARES BRS GUARIBA E BRS TUMUCUMAQUE. ....	98
TABELA 12 – COMPRIMENTO (A), LARGURA (B), E ESPESSURA (C) MÉDIOS DOS GRÃOS DAS CULTIVARES BRS GUARIBA E BRS TUMUCUMAQUE. ....	100
TABELA 13 – TEORES DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO E GANHO TOTAL DE UMIDADE DOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO.....	109
TABELA 14 – REDUÇÃO NO TEMPO DE PROCESSO VIA OPERAÇÃO PERIÓDICA, COMPARATIVAMENTE À OPERAÇÃO ISOTÉRMICA, PARA ATINGIR O TEOR DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO. ....	113
TABELA 15 – PROPRIEDADES DO EVENTO DE GELATINIZAÇÃO DO AMIDO EXTRAÍDO DOS GRÃOS DE FEIJÃO <i>IN NATURA</i> , OBTIDAS VIA DSC.....	116
TABELA 16 – VALORES DOS PARÂMETROS “ $K_1$ ” E “ $K_2$ ” DO MODELO DE PELEG. .....	126
TABELA 17 – VALORES DOS PARÂMETROS “ $K_p$ ” E “ $N$ ” DO MODELO DE PAGE. .....	132

TABELA 18 – VALORES DO PARÂMETRO “ $D_{EF}$ ” DO MODELO DE DIFUSÃO...	137
TABELA 19 – VALORES DOS PARÂMETROS “A” E “B” DO MODELO DE NICOLIN-JORGE.....	141
TABELA 20 – PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DE QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS EMPÍRICOS.....	145
TABELA 21 – PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DE QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS FENOMENOLÓGICOS.....	146
TABELA 22 - DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS " $K_p$ " E " $N$ " COM A TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO.....	147
TABELA 23 – PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DE QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS GENERALIZADOS DE PAGE.....	153
TABELA 24 – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS REFERENTES À HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA DAS CULTIVARES BRS GUARIBA E BRS TUMUCUMAQUE.....	154
TABELA 25 – PORCENTAGEM DOS GRÃOS DE FEIJÃO-CAUPI GERMINADOS A CADA CONTAGEM (PG) E ÍNDICE DE VELOCIDADE DE GERMINAÇÃO (IVG).....	156
TABELA 26 – CONTEÚDO DE COMPOSTOS FENÓLICOS, FLAVONOIDES E TANINOS RESULTANTES DOS TRATAMENTOS REALIZADOS COM AS CULTIVARES DE FEIJÃO-CAUPI (BRS GUARIBA E BRS TUMUCUMAQUE). .....	160
TABELA 27 – CAPACIDADE ANTIOXIDANTE QUANTIFICADA PELOS MÉTODOS DPPH E ABTS REFERENTE AOS TRATAMENTOS REALIZADOS COM AS CULTIVARES DE FEIJÃO-CAUPI (BRS GUARIBA E BRS TUMUCUMAQUE). .....	164

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOAC	-	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
CME	-	Centro de Microscopia Eletrônica
CONAB	-	Companhia Nacional de Abastecimento
CE	-	Equivalente de Catequina
DSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial
EMBRAPA	-	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO	-	<i>Food and Agricultural Organization</i>
GAE	-	Equivalente de Ácido Gálico
IAL	-	Instituto Adolfo Lutz
IBGE	-	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IITA	-	<i>International Institute of Tropical Agriculture</i>
LE	-	Equivalente de leucocianidina
LEPSP	-	Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados
MAPA	-	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
RAS	-	Regras para Análise de Sementes
TEAC	-	Capacidade Antioxidante Equivalente de Trolox
UFPR	-	Universidade Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Amplitude	(°C)
$A_p$	Área superficial do grão	(cm <sup>2</sup> )
$A_0$	Fator de frequência (constante de Arrhenius)	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$A_{550}$	Absorbância da amostra a 550 nm	(-)
a	Parâmetro do modelo de Nicolin-Jorge	(cm.h <sup>-1</sup> )
$a_r$	Coordenada radial	(m)
b	Parâmetro do modelo de Nicolin-Jorge	(cm <sup>4</sup> .g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
$D_{ef}$	Coefficiente de difusão efetivo	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
E	Umidade experimental	(%)
$\hat{E}$	Umidade prevista pelo modelo	(%)
$E_a$	Energia de ativação	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
F	Fator de diluição	(-)
$G_1, G_2, G_3$	Número de grãos germinados na primeira, segunda e terceira contagem	(-)
$h_p$	Constante de Planck	(J.s)
IVG	Índice de velocidade de germinação	(-)
$K_1$	Constante do modelo de Nicolin-Jorge	(cm <sup>4</sup> .g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
$K_2$	Constante do modelo de Nicolin-Jorge	(h <sup>-1</sup> )
k	Constante referente à taxa de hidratação	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$k_1$	Parâmetro do modelo de Peleg	(h.% <sup>-1</sup> )
$k_2$	Parâmetro do modelo de Peleg	(% <sup>-1</sup> )
$k_b$	Constante de Boltzmann	(J.K <sup>-1</sup> )
$k_p$	Parâmetro do modelo de Page	(h <sup>-1</sup> )
$K_s$	Coefficiente de transferência de massa	(cm.h <sup>-1</sup> )
N	Parâmetro do modelo de Page	(-)
$N_A$	Fluxo mássico de água	(g.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )
$N_i$	Número de grãos germinados na contagem “i”	(-)
$N_t$	Número total de grãos submetidos à germinação	(-)
$N_1, N_2, N_3$	Número de dias do início do teste de germinação à primeira, segunda e terceira contagem	(-)
n	Número de termos	(-)

P	Erro médio relativo	(%)
PG <sub>i</sub>	Porcentagem de grãos germinados na contagem “i”	(%)
R	Constante universal dos gases	(J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
r	Raio do grão	m ou cm
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação	(-)
RMSE	Raiz quadrada média do erro	(%)
S	Split (operação periódica)	(-)
t	Tempo	(h)
t <sub>iso</sub>	Tempo requerido para a operação isotérmica atingir o teor de umidade de equilíbrio	(h)
t <sub>per</sub>	Tempo requerido para a operação periódica atingir o teor de umidade de equilíbrio	(h)
T	Temperatura	(°C)
T <sub>ref</sub>	Temperatura de referência	(K)
T*	Temperatura média da operação periódica	(°C)
T <sub>1</sub>	Temperatura de operação referente ao ciclo frio	(°C)
T <sub>2</sub>	Temperatura de operação referente ao ciclo quente	(°C)
T <sub>f</sub>	Temperatura final de gelatinização	(°C)
T <sub>i</sub>	Temperatura inicial de gelatinização	(°C)
T <sub>p</sub>	Temperatura de pico da gelatinização	(°C)
ΔT	Varição da faixa de temperatura da gelatinização	(°C)
U	Concentração de umidade	(%)
U <sub>0</sub>	Umidade inicial	(%)
U <sub>eq</sub>	Umidade de equilíbrio	(%)
U(t)	Umidade em função do tempo	(%)
U(t,T)	Umidade em função do tempo e da temperatura	(%)
V	Volume do grão	(cm <sup>3</sup> )
ρ <sub>A</sub>	Concentração média de água no grão	(g.cm <sup>-3</sup> )
ρ <sub>A0</sub>	Concentração inicial de água no grão	(g.cm <sup>-3</sup> )
ρ <sub>eq</sub>	Concentração de água no grão no equilíbrio	(g.cm <sup>-3</sup> )
ζ	Período (operação periódica)	(min)
ζ <sub>f</sub>	Período referente ao ciclo frio (operação periódica)	(min)
ζ <sub>q</sub>	Período referente ao ciclo quente (operação periódica)	(min)

$\Delta H$	Varição da entalpia	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
$\Delta S$	Varição da entropia	(kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$\Delta G$	Varição da energia livre de Gibbs	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
%TC	Porcentagem de taninos condensados equivalente à leucocianidina	(%)
%M.S	Porcentagem de matéria seca da amostra	(%)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>26</b>
1.1	OBJETIVOS	29
1.1.1	Objetivo Geral	29
1.1.2	Objetivos Específicos	29
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>31</b>
2.1	FEIJÃO-CAUPI	31
2.1.1	Classificação Botânica e Histórico de Cultivo	31
2.1.2	Mercado	32
2.1.3	Tipos Comerciais	36
2.1.4	Cultivares: BRS Tumucumaque e BRS Guariba	41
2.1.5	Importância Nutricional	45
2.2	AMIDO	49
2.2.1	Composição e Morfologia	49
2.2.2	Gelatinização e Retrogradação	53
2.2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	54
2.3	COMPOSTOS BIOATIVOS	57
2.3.1	Antioxidantes	57
2.3.1.1	Compostos Fenólicos	60
2.3.1.2	Flavonoides	62
2.3.1.3	Taninos	63
2.3.2	Efeito da Germinação na Atividade Antioxidante	64
2.4	PROCESSO DE HIDRATAÇÃO	66
2.5	OPERAÇÃO PERIÓDICA	69
2.6	MODELOS MATEMÁTICOS APLICADOS À CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO	72
2.6.1	Modelo de Peleg	75
2.6.2	Modelo de Page	75
2.6.3	Modelo de Difusão	76
2.6.4	Modelo de Nicolin-Jorge	77
2.7	CONSIDERAÇÕES GERAIS	79
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>82</b>
3.1	MATÉRIA-PRIMA	82
3.2	ANÁLISES QUÍMICAS	84
3.2.1	Composição Química	84
3.3	ANÁLISES MORFOLÓGICAS	85
3.3.1	Tamanho dos Cultivares	85
3.3.2	Avaliação da Estrutura dos Grãos (MEV)	85

3.4 ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO .....	86
3.4.1 Hidratação em Operação Isotérmica .....	86
3.4.2 Hidratação em Operação Periódica .....	86
3.5 OBTENÇÃO DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO E AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DE VOLUME DOS GRÃOS .....	89
3.6 AVALIAÇÃO DO REGIME DE HIDRATAÇÃO.....	89
3.7 EXTRAÇÃO DO AMIDO .....	89
3.7.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	91
3.7.2 Avaliação Morfológica dos Grânulos (MEV).....	91
3.8 MODELAGEM MATEMÁTICA .....	91
3.8.1 Solução Matemática e Qualidade de Ajuste dos Modelos .....	91
3.9 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS.....	92
3.10 TESTES DE GERMINAÇÃO .....	93
3.11 AVALIAÇÃO DE ANTIOXIDANTES.....	94
3.11.1 Preparação dos extratos de feijão-caupi .....	94
3.11.2 Quantificação dos Compostos Fenólicos .....	95
3.11.3 Quantificação dos Flavonoides .....	95
3.11.4 Quantificação dos Taninos Condensados.....	96
3.11.5 Determinação da Capacidade Antioxidante pelo método DPPH.....	96
3.11.6 Determinação da Capacidade Antioxidante pelo método ABTS .....	97
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>98</b>
4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CULTIVARES .....	98
4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS CULTIVARES .....	100
4.2.1 Tamanho .....	100
4.2.2 Avaliação Morfológica dos Grãos via MEV .....	100
4.3 CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO.....	102
4.3.1 Testes de Hidratação em Operação Periódica.....	102
4.3.2 Curvas Cinéticas Experimentais.....	105
4.3.3 Avaliação do Grão de Feijão-Caupi na Hidratação a 60 °C via MEV .....	114
4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MORFOLÓGICA DOS GRÂNULOS DE AMIDO .....	116
4.4.1 Análise do Evento de Gelatinização do Amido por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	116
4.4.3 Análise Morfológica do Amido via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	116
4.5 VARIAÇÃO DO VOLUME DAS CULTIVARES DURANTE A HIDRATAÇÃO .....	119
4.6 DETERMINAÇÃO DO REGIME DE HIDRATAÇÃO .....	122

4.7 APLICAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS À CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO .....	123
4.7.1 Modelo de Peleg .....	123
4.7.2 Modelo de Page .....	129
4.7.3 Modelo de Difusão .....	134
4.7.4 Modelo de Nicolin-Jorge.....	138
4.7.5 Qualidade do Ajuste dos Modelos Matemáticos .....	144
4.7.6 Modelo Generalizado .....	147
4.8 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS.....	154
4.9 TESTES DE GERMINAÇÃO .....	156
4.10 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE .....	159
4.10.1 Compostos Fenólicos, Flavonoides e Taninos Condensados.....	159
4.10.2 Capacidade Antioxidante pelos Métodos DPPH e ABTS.....	164
4.11 DISCUSSÃO COMPARATIVA EM RELAÇÃO AO ESTUDO PRÉVIO REALIZADO COM FEIJÃO-CARIOCA .....	166
4.11.1 Metodologias adotadas nos ensaios e análises com feijão carioca .....	166
4.11.2 Comparação entre os resultados obtidos (feijão-caupi versus feijão carioca) .....	167
4.11.2.1 Cinética de Hidratação .....	167
4.11.2.2 Ajuste dos Modelos de Peleg e Difusão .....	167
4.11.2.3 Modelo Generalizado.....	168
4.11.2.4 Propriedades termodinâmicas .....	169
4.11.2.5 Análise térmica e morfológica do amido .....	169
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>171</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>174</b>
<b>APÊNDICE 1 .....</b>	<b>194</b>
<b>APÊNDICE 2.....</b>	<b>226</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O feijão-caupi (*Vigna unguiculata* [L.] Walp.) é uma leguminosa altamente nutritiva com elevado teor de proteínas, constituindo-se como componente alimentar básico em vários países da África, Ásia e Américas (XAVIER et al., 2020). No Brasil, também conhecido como “feijão-fradinho”, “feijão-de-corda” e “feijão macassar”, o feijão-caupi é cultivado nas Regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste. Além de possuir boa adaptabilidade em solos semiáridos e pouco férteis, é uma cultura de ciclo curto e baixo custo produtivo, assumindo grande importância socioeconômica nestas regiões por gerar renda e empregos (ANDRADE JÚNIOR et al., 2002; FREIRE FILHO, 2011; SILVA et al., 2019).

Uma das etapas primordiais no processamento de grãos de feijão é a hidratação, cujo principal intuito é facilitar a cocção uma vez que o cozimento tradicional de grãos secos demanda muito tempo, acarretando um elevado gasto energético (ABU-GHANNAM; MCKENNA, 1997; KINYANJUI et al., 2015). Além disso, o processo de hidratação, bem como a cocção e a germinação, são métodos utilizados para melhorar a qualidade nutricional dos grãos, agindo sobre os compostos antioxidantes e antinutrientes presentes (como taninos e fitatos), possibilitando uma melhora na digestibilidade do alimento (MIANO et al., 2017; RAMASWAMY; BALASUBRAMANIAM; SASTRY, 2005; RAMÍREZ-CÁRDENAS; LEONEL; COSTA, 2008; ULLOA et al., 2015).

Dois parâmetros que influenciam no teor de umidade dos grãos na hidratação são o tempo e a temperatura, sendo possível descrever e interpretar o perfil de absorção de água em função destas variáveis através de modelos matemáticos, os quais podem ser empíricos ou fenomenológicos (BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018; FRACASSO et al., 2014).

O modelo empírico de Peleg é considerado o mais clássico e foi satisfatoriamente investigado em diversos estudos de hidratação de feijão (CECCHIN, 2016; FRANCO JUNIOR et al., 2020; GHAFLOOR et al., 2014; ISA et al., 2019; LOPÉZ et al., 2017; MIANO et al., 2017; NAVIGLIO et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2013; PRAMIU et al., 2017; RAMASWAMY; BALASUBRAMANIAM; SASTRY, 2005; SHARANAGAT; KANSAL; KUMAR, 2018; ULLOA et al., 2015; ZANELLA-DÍAS et al., 2014). O modelo de Page também foi obtido empiricamente e ainda não foi investigado para a hidratação de feijão, pois usualmente é aplicado em processos de secagem,

mas resultou bons ajustes às curvas de hidratação de arroz (BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018; KASHANINEJAD et al., 2007), milho (MIANO; IBARZ; AUGUSTO, 2017) e sorgo (KASHIRI; GARMAKHANY; DEHGHANI, 2012; SILVA, 2016). Dentre os modelos fenomenológicos, o mais aplicado para hidratação de feijão é o modelo de Difusão da segunda lei de Fick (CECCHIN, 2016; GHAFFOR et al., 2014; SHARANAGAT; KANSAL; KUMAR, 2018). O modelo de Nicolin-Jorge, assim como o modelo de Page, ainda não foi utilizado para ajuste da cinética de hidratação de feijão, mas demonstrou ajustes satisfatórios para a hidratação de grãos de milho e arroz (NICOLIN et al., 2017) e de soja (NICOLIN et al., 2015).

Com o intuito de reduzir o tempo de imersão do feijão em água, algumas metodologias têm sido avaliadas nos últimos anos, como o uso de ultrassom (GHAFFOR et al., 2014; LÓPEZ et al., 2017; MIANO; SABADOTI; AUGUSTO, 2018; ULLOA et al., 2015), a aplicação de gradientes de pressão (NAVIGLIO et al., 2013; PRAMIU et al., 2017; RAMASWAMY; BALASUBRAMANIAM; SASTRY, 2005; ZANELLA-DÍAS et al., 2014) e o aumento da temperatura da água de imersão (PRAMIU et al., 2017; RAMASWAMY; BALASUBRAMANIAM; SASTRY, 2005), sendo este último método o mais estudado devido sua maior facilidade de aplicação. Entretanto, os estudos encontrados na literatura que abordam a influência da temperatura na cinética de hidratação do feijão avaliam o processo apenas em condições isotérmicas. Até então, apenas Cecchin (2016) reporta a modulação da temperatura ao longo do processo de hidratação de grãos de feijão preto.

A modulação de uma determinada variável de processo (como a temperatura), apresenta-se como forma de intensificar a hidratação de grãos, embora ainda seja pouco aplicada neste ramo. Foram encontrados estudos envolvendo feijão-preto (CECCHIN, 2016), cevada (CHACÓN ALVAREZ; JORGE; JORGE, 2020), trigo (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018; MATTIODA; JORGE; JORGE, 2019b) e triticale (OLIVERA; JORGE; JORGE, 2020). Quando esta variável é forçada a permanecer em regime transiente, esta metodologia é tida como uma operação periódica. Tais estudos mostraram que esta operação pode ser mais vantajosa se comparada à hidratação convencional (isotérmica), uma vez que o transporte de massa e energia do processo foram potencializados.

Neste cenário, o presente trabalho toma por objeto de estudo duas cultivares de feijão-caupi (BRS Tumucumaque e BRS Guariba) e busca aprimorar os estudos

cinéticos de hidratação de feijão já existentes na literatura, trazendo como metodologia alternativa a hidratação em operação periódica, com modulação da temperatura da água. Desta forma, pretende-se comprovar sua capacidade de intensificar o processo frente à hidratação em condição isotérmica e avaliar seu efeito na capacidade antioxidante dos grãos hidratados e germinados. Além disso, busca identificar o mecanismo de absorção de água pelos grãos e descrever a cinética de hidratação a partir dos modelos de Peleg, Page, Difusão e Nicolin-Jorge, obtendo as propriedades termodinâmicas da hidratação por intermédio da equação de Arrhenius, a partir do modelo que apresentar melhor ajuste. Tem-se também por objetivo o estudo térmico de amostras de amido extraídas dos grãos *in natura* e a análise morfológica do amido extraído tanto dos grãos *in natura* como dos grãos submetidos ao processo de hidratação.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Verificar a possibilidade de intensificar a cinética de hidratação de duas cultivares de feijão-caupi, BRS Tumucumaque e BRS Guariba, a partir da modulação da temperatura da água, e qual o efeito desta operação periódica na capacidade antioxidante dos grãos hidratados e germinados.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as cultivares de feijão-caupi através de análises da composição química, físicas e morfológicas;
- Identificar o melhor período e amplitude para a hidratação dos grãos em operação periódica;
- Estudar o comportamento cinético da hidratação em operação isotérmica e em operação periódica, mediante a avaliação do ganho de umidade e variação de volume;
- Investigar o mecanismo de transferência de massa mediante uso de um pigmento traçador, que se comporte de forma análoga à molécula de água durante a hidratação;
- Identificar a temperatura que favorece a germinação dos grãos hidratados isotermicamente, para que sejam hidratados em operação periódica (na mesma temperatura média) e germinados;
- Quantificar os compostos fenólicos, flavonoides taninos e a capacidade antioxidante dos grãos hidratados em operação isotérmica e periódica, bem como dos grãos germinados;
- Criar um comparativo entre as operações de hidratação avaliadas (isotérmica e periódica), em função do tempo requerido para se atingir um teor de umidade especificado e da capacidade antioxidante dos grãos hidratados e germinados;
- Ajustar modelos matemáticos aos dados cinéticos experimentais obtidos nos ensaios de hidratação realizados, avaliando a qualidade do ajuste;

- Obter as propriedades termodinâmicas da hidratação em operação isotérmica e periódica, empregando o modelo matemático que apresentar melhor ajuste;
- Avaliar o evento térmico de gelatinização em amostras de amido extraídas dos grãos *in natura*, através da técnica de DSC;
- Avaliar a existência de variações na estrutura morfológica de amostras de amido extraídas dos grãos *in natura* e ao longo do processo de hidratação, via análise de imagens MEV.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Pretende-se, com a revisão da literatura a seguir, contextualizar o presente estudo, abordando: o histórico de cultivo do feijão-caupi e como se encontra o mercado atual para este grão; os tipos comerciais existentes e as cultivares de que serão estudadas; sua importância nutricional, com destaque para os compostos antioxidantes e como a germinação atua no perfil destes compostos; os formatos e a composição do amido; a técnica termoanalítica de DSC; o processo de hidratação e os métodos intensificadores do processo; e os modelos matemáticos que podem ser aplicados às cinéticas de hidratação.

### 2.1 FEIJÃO-CAUPI

#### 2.1.1 Classificação Botânica e Histórico de Cultivo

O feijão-caupi é uma planta dicotiledônia, cuja classificação botânica atualmente aceita é apresentada na TABELA 1:

TABELA 1 – CLASSIFICAÇÃO BOTÂNICA DO FEIJÃO-CAUPI.

<b>Ordem</b>	<i>Fabales</i>
<b>Família</b>	<i>Fabaceae</i>
<b>Subfamília</b>	<i>Faboideae</i>
<b>Tribo</b>	<i>Phaseoleae</i>
<b>Subtribo</b>	<i>Phaseolineae</i>
<b>Gênero</b>	<i>Vigna</i>
<b>Subgênero</b>	<i>Vigna</i>
<b>Seção</b>	<i>Catyang</i>
<b>Espécie</b>	<i>Vigna unguiculata</i> (L.) Walp.
<b>Subespécie</b>	<i>Unguiculata</i>

FONTE: Adaptado de Freire Filho (2011).

Ainda, a subespécie *unguiculata* é dividida em quatro cultigrupos: *Unguiculata*, *Sesquipedalis*, *Biflora* e *Textilis* (FREIRE FILHO, 2011).

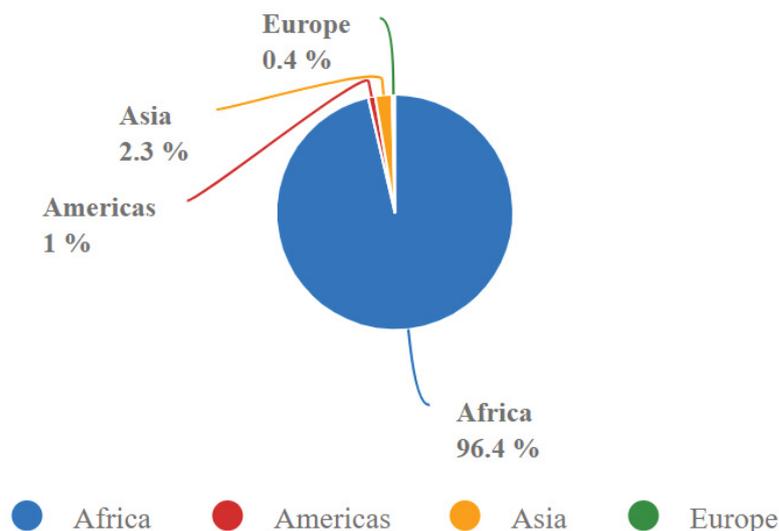
Estudos apontam que o feijão-caupi tem como região de origem o continente africano, havendo divergências sobre a localidade exata – alguns autores apontam a Nigéria (NG; MARÉCHAL, 1985; STEELE; MEHRA, 1980), enquanto Padulosi e Ng (1997) citam a região de Transvaal, na República da África do Sul, como centro de origem. Após alcançar a Índia e o Sudeste da Ásia, onde foi submetido à grandes mudanças evolutivas pós-domesticação na África, o caupi chegou à Europa. Com a colonização do continente americano no século XVI por espanhóis e portugueses, a cultura foi introduzida nas colônias espanholas e no Brasil, no estado da Bahia, que constituía-se na época como o maior centro brasileiro de distribuição de escravos oriundos da África. Posteriormente, o cultivo do feijão-caupi foi atingindo outras regiões do país, concentrando-se nas Regiões Norte e Nordeste (FREIRE FILHO, 1988).

Atualmente, além das Regiões Norte e Nordeste, onde a agricultura familiar ainda é predominante, o cultivo do feijão-caupi tem-se expandido bastante na Região Centro-Oeste, com a adoção de tecnologias por parte de grandes produtores, o que permite uma produtividade maior por área plantada (CASTELLETTI; COSTA, 2013; SILVA JÚNIOR et al., 2016).

### 2.1.2 Mercado

De acordo com a Food and Agricultural Organization (FAO), no ano de 2018 a área cultivada de feijão-caupi no mundo correspondeu a aproximadamente 12,5 milhões de hectares, com uma produção de cerca de 7,2 milhões de toneladas de grãos secos – sendo a África responsável por praticamente a totalidade da produção, com contribuições muito pequenas dos demais continentes (FIGURA 1).

FIGURA 1 – DISTRIBUIÇÃO DA PRODUÇÃO DE FEIJÃO-CAUPI POR CONTINENTE.



FONTE: (FAO, 2018).

Os países que mais produziram feijão-caupi no ano de 2018 foram a Nigéria (2,6 milhões de toneladas), o Níger (2,4 milhões de toneladas) e o Burkina Faso (631 mil toneladas) (FAO). Estes dados, contudo, não contabilizam a produção do Brasil e da Índia, que são grandes produtores e consumidores de feijão-caupi. O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), mesmo fazendo o levantamento das variedades de feijão-comum e feijão-caupi separadamente, divulga os dados em conjunto, incluindo o feijão-caupi na categoria do feijão-comum – este seria o motivo pelo qual a produção do caupi não consta nas estatísticas da FAO (FREIRE FILHO, 2011; EMBRAPA, 2020).

A Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2020a), no 10º levantamento (realizado em julho/2020) em relação à safra de 2019/2020 (somatório da 1ª, 2ª e 3ª safra), apontou a produção brasileira de feijão-caupi, equivalente a 718 mil toneladas, com um crescimento de 12,9% em relação à safra de 2018/2019, de 636 mil toneladas. A área total cultivada no país, por sua vez, corresponde a 1,306 milhões de hectares, da qual 1,149 milhões de hectares concentram-se na Região Norte/Nordeste e 157 mil de hectares concentram-se na Região Centro-Oeste (incluindo o estado de Minas Gerais, na Região Sudeste). A Região Centro-Oeste, porém, destaca-se pela sua produtividade, produzindo 1132 kg/ha contra 470 kg/ha da Região Norte/Nordeste.

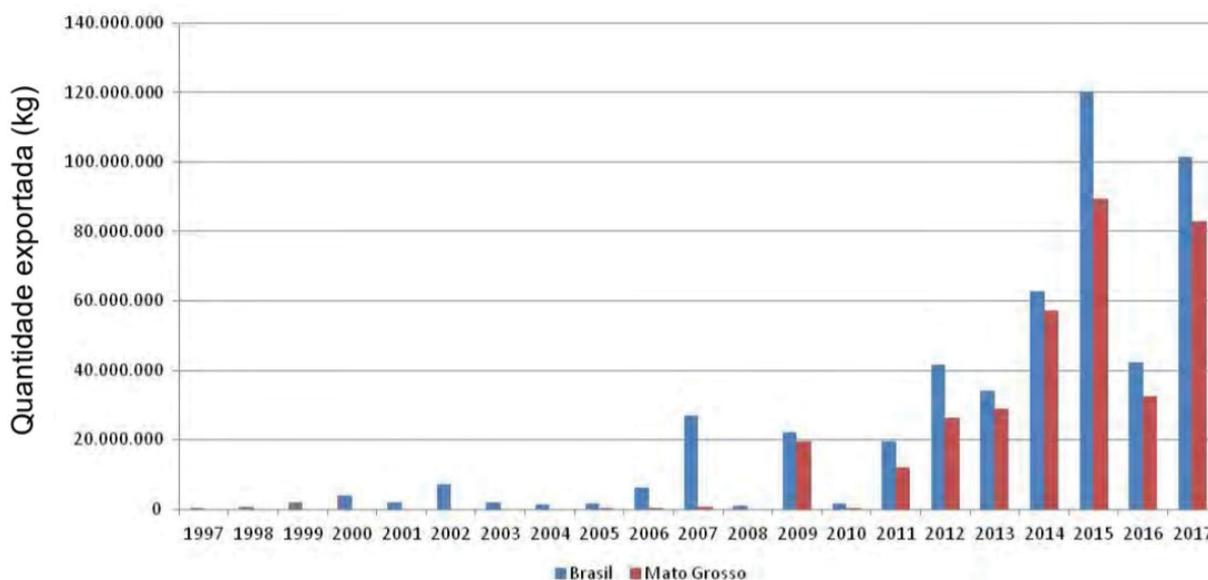
Esta disparidade na produtividade da Região Centro-Oeste é justificada pela adoção de modernas tecnologias nas lavouras e cultivares com melhoramento

genético que favorecem o cultivo mecanizado, em detrimento do sistema convencional de cultivo que ainda predomina na Região Norte/Nordeste, por parte de agricultores familiares (BARROS, 2019; OLIVEIRA, 2014a; REGO, 2019; SANTOS, 2019; SOUSA, 2013).

A Embrapa Meio-Norte lidera os trabalhos de pesquisa de melhoramento genético do feijão-caupi e vem sendo bem-sucedida em seu propósito de desenvolver e difundir cultivares que atendam às expectativas dos produtores, com elevada produtividade, resistente a pragas e doenças, adaptável às condições de cultivo e com boa aceitação no mercado interno e externo (ARAUJO, 2019; ROCHA et al., 2013; SOUSA, 2013;).

Desde o ano de 2009, com o sucesso das pesquisas e investimentos no cultivo e melhoramento da cultura de feijão-caupi, a exportação de feijões no Brasil cresceu significativamente, uma vez que a aceitação do feijão carioca (variedade mais produzida e consumida no Brasil) no mercado externo é pouco expressiva, ao contrário do caupi. Neste contexto, destaca-se o estado do Mato-Grosso, onde a cultura está em expansão desde 2005 e atualmente é responsável por mais de 60% da exportação de feijão no Brasil, atingindo até 91% de participação em 2014 (FIGURA 2) (EMBRAPA, 2019).

FIGURA 2 – EVOLUÇÃO DA EXPORTAÇÃO DE FEIJÃO NO BRASIL E NO ESTADO DO MATO-GROSSO, DE 1997 ATÉ 2017.



FONTE: (EMBRAPA, 2019).

No ano de 2014 os produtores do Mato Grosso passaram a utilizar outra cultivar de feijão-caupi: a BRS Tumucumaque, com grãos maiores que a cultivar BRS Guariba, mais exportada anteriormente. Isso facilitou a inserção da cultura no mercado externo, que tem preferência por grãos mais graúdos. Na época, a cultivar BRS Guariba já era responsável por 85% das exportações de feijão para o Oriente Médio, Ásia e Europa (EMBRAPA, 2016; EMBRAPA, 2019).

Em 2016, a exportação de feijão caiu devido a um período de forte estiagem, acarretando uma baixa produtividade que foi insuficiente para abastecer o mercado (CONAB, 2016; EMBRAPA, 2019). Contudo, a partir de 2017, o volume exportado voltou a aumentar, atingindo 162 mil toneladas em 2018 e batendo seu recorde em 2019, de 165 mil toneladas (CONAB, 2020b). Os dez países que mais importaram feijão do Brasil foram, em ordem decrescente: Vietnã, Índia, Egito, Paquistão, Taiwan, Indonésia, Tailândia, Turquia, Portugal e Nepal (ANBA, 2019).

Vale ressaltar, entretanto, que no ano de 2018 o mercado externo limitou a importação de feijão-caupi, o que implicou em uma severa redução em sua área de cultivo no Brasil (CONAB, 2019). Isto é um indicativo da diversificação nas variedades de feijão cultivadas no país, já que mesmo com a aceitação limitada do feijão carioca no mercado externo e a redução do cultivo do caupi, a exportação de feijão manteve-se alta.

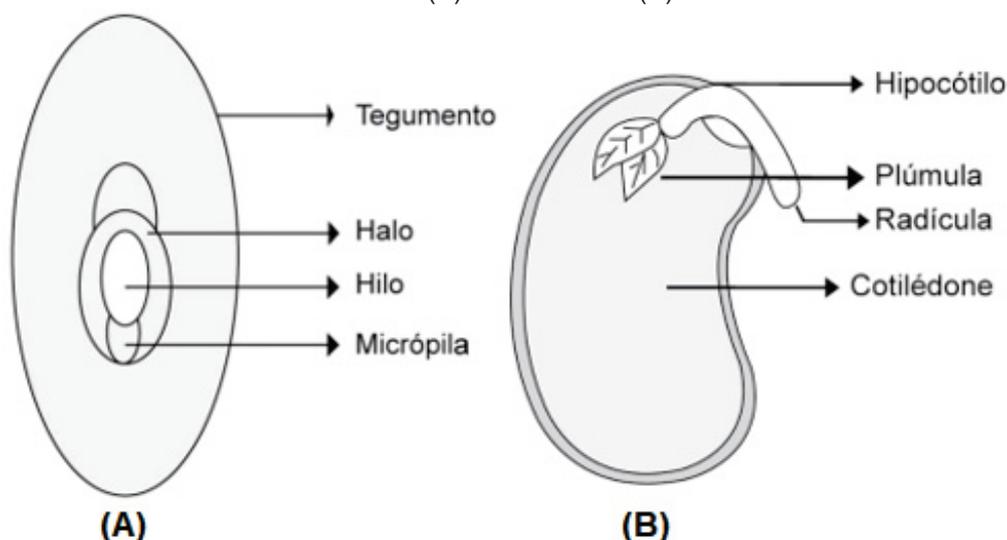
Atualmente, de acordo com a Conab (2019), uma das maiores dificuldades no comércio de feijão no Brasil reside no fato da produção ser majoritariamente de feijão carioca – quando há excesso de oferta, não há como escoar o excedente para o mercado externo, fazendo os preços despencarem e desestimulando os produtores. Em contrapartida, quando há escassez de oferta, não há outra variedade para substituição e o preço eleva. Esta flutuação tem feito com que, aos poucos, os produtores sejam mais incentivados a investir no plantio de outras variedades, como o feijão-caupi, com custo de produção mais baixo, igualmente nutritivo e com aceitação no mercado internacional. Isso tende a criar um mercado mais diversificado, que acaba por beneficiar todos os elos da cadeia produtiva.

### 2.1.3 Tipos Comerciais

Segundo Araujo et al. (1996) as cultivares de feijão podem ser classificadas e diferenciadas a partir de características ligadas à anatomia da semente.

A FIGURA 3 apresenta as estruturas externas e internas da semente de feijão, descritas na TABELA 2 e na TABELA 3, respectivamente (COSTA, 2005).

FIGURA 3 – PARTES EXTERNAS (A) E INTERNAS (B) DA SEMENTE DE FEIJÃO.



FONTE: Adaptado de Costa, 2005.

TABELA 2 – DESCRIÇÃO DAS ESTRUTURAS EXTERNAS DA SEMENTE DE FEIJÃO.

<b>Estrutura</b>	<b>Descrição</b>
Tegumento	Casca da semente, onde encontram-se os pigmentos que dá a cor ao grão.
Halo	Estrutura que circunda o hilo.
Hilo	Fissura gerada pela ruptura do funículo.
Micrópila	Poros situado logo abaixo do hilo, oriundo da micrópila do óvulo. Juntamente com o hilo formam um canal por onde ocorre a absorção da água.

FONTE: Adaptado de Costa, 2005.

TABELA 3 – DESCRIÇÃO DAS ESTRUTURAS INTERNAS DA SEMENTE DE FEIJÃO.

<b>Estrutura</b>	<b>Descrição</b>
Hipocótilo	Região de transição entre a plúmula situada na região de intersecção dos cotilédones e a radícula.
Plúmula	Pequena gema que dá origem ao caule e as folhas.
Radícula	Estrutura que dá origem à raiz da planta.
Cotilédone	Folha modificada que se forma no embrião, funcionando como órgão de reserva para o desenvolvimento inicial do embrião vegetal.

FONTE: Adaptado de Costa, 2005.

De acordo com Freire Filho (2011), há anos existe a necessidade de classificar os grãos de feijão-caupi, especialmente para fins comerciais, uma vez que seu cultivo está em expansão e existem muitas variedades.

Diante desta necessidade, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), por meio da Instrução Normativa nº 12, de 28 de março de 2008, instituiu o Regulamento Técnico do Feijão (BRASIL, 2008), que classifica o feijão em dois grupos, de acordo com a espécie a que pertence: Grupo I – referente ao feijão-comum, da espécie *Phaseolus vulgaris* L.; e Grupo II – referente ao feijão-caupi, da espécie *Vigna unguiculata* (L.) Walp. Ainda, o Regulamento atribui classes a estes grupos, sendo as classes do Grupo II as seguintes:

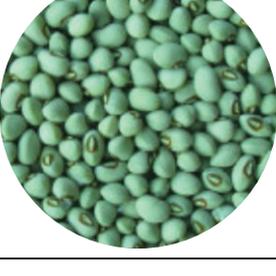
- a) Branco: produto que contém, no mínimo, 90,00% (noventa por cento) de grãos de coloração branca;
- b) Preto: produto que contém, no mínimo, 90,00% (noventa por cento) de grãos de coloração preta;
- c) Cores: produto que contém no mínimo, 90,00% (noventa por cento) de grãos da classe cores, admitindo-se até 10,00% (dez por cento) de outras cultivares da classe cores, que apresentem contraste na cor ou no tamanho;
- d) Misturado: produto que não atende às especificações de nenhuma das classes anteriores.

Estas classes ainda subdividem-se em subclasses (TABELA 4), criadas por Freire Filho et al. (2000) e atualizadas por Freire Filho et al. (2005), a fim de obter uma caracterização ainda mais completa que pudesse ser usada por pesquisadores, produtores, comerciantes, industriais, consumidores, etc. (FREIRE FILHO, 2011).

TABELA 4 – CLASSIFICAÇÃO DO FEIJÃO-CAUPI QUANTO À COR DOS GRÃOS.

CLASSE	SUBCLASSE	DESCRIÇÃO
a) Branco	Branco-liso	Tegumento branco e liso 
	Branco-rugoso	Tegumento branco e rugoso 
	Fradinho	Tegumento branco, rugoso com halo preto 
	Olho-marrom	Tegumento branco, podendo ser liso ou rugoso com halo marrom 
	Olho-vermelho	Tegumento branco, podendo ser liso ou rugoso com halo vermelho 
b) Preto	Preto-fosco	Tegumento preto, liso e fosco 

(Continua)

CLASSE	SUBCLASSE	DESCRIÇÃO
b) Preto	Preto-brilhoso	Tegumento preto, liso e brilhoso 
c) Cores	Mulato-liso	Tegumento marrom e liso 
	Mulato-rugoso	Tegumento marrom e rugoso 
	Canapu	Tegumento marrom-claro, liso, comprimidos nas extremidades 
	Sempre-verde	Tegumento esverdeado-claro e liso 
	Verde	Tegumento e/ou cotilédones verdes 

(Continua)

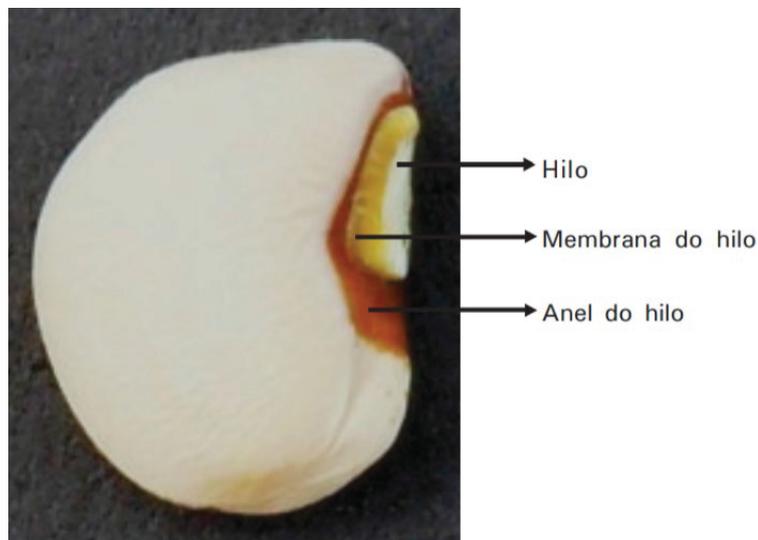
CLASSE	SUBCLASSE	DESCRIÇÃO
c) Cores	Manteiga	Tegumento creme-amarelado, liso ou levemente enrugado 
	Vinagre	Tegumento vermelho e liso 
	Azulão	Tegumento azulado e liso 
	Corujinha	Tegumento mosqueado cinza ou azulado e liso 
	Rajado	Tegumento de cor marrom, liso, com rajas longitudinais mais escuras 
d) Misturado	-	-

FONTE: Adaptado de Freire Filho (2011).

No Brasil, para a classe Branco, as características do hilo e do halo são relevantes – há uma certa preferência por grãos sem halo, com hilo e anel do hilo pequenos e membrana do hilo de cor clara, mais comuns na subclasse Branco liso

(FIGURA 4). Das três subclasses com halo, há a preferência pela subclasse Fradinho, que é o grão mais utilizado para preparar o acarajé (FREIRE FILHO, 2011).

FIGURA 4 – GRÃO DE FEIJÃO-CAUPI DA CLASSE BRANCO COM HILO, MEMBRANA DO HILO E ANEL DO HILO EM EVIDÊNCIA.



FONTE: (FREIRE FILHO, 2011).

#### 2.1.4 Cultivares: BRS Tumucumaque e BRS Guariba

A cultivar BRS Guariba foi desenvolvida pela Embrapa Meio-Norte em parceria com outras instituições, a partir do cruzamento da linhagem IT85F-2687, proveniente do *International Institute of Tropical Agriculture* (IITA) da Nigéria, com a linhagem TE87-98-8G, do Programa de Melhoramento Genético Feijão-Caupi da Embrapa Meio-Norte, em Teresina – Piauí (EMBRAPA, 2004; GONÇALVES et al., 2009). Avaliada na rede regional de ensaios, entre 2000 e 2003, e posteriormente na rede nacional de ensaios, apresentou boa adaptabilidade em diferentes ecossistemas do país e, especialmente, nas regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste (GONÇALVES et al., 2009). A TABELA 5 apresenta características da planta e dos grãos da cultivar BRS Guariba e como reage a doenças e ao clima.

TABELA 5 – CARACTERÍSTICAS DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

<b>CARÁTER</b>	<b>CARACTERÍSTICA</b>
Hábito de crescimento	Indeterminado
Porte	Semiereto
Tipo de folha	Globosa
Cor da flor	Branca
Cor do cálice	Roxa
Cor da corola	Branca
Cor da vagem imatura	Verde
Cor da vagem madura	Roxa
Cor da vagem seca	Roxa
Comprimento da vagem	17,8 cm
Número de grãos por vagem	12
Nível de inserção das vagens	Acima da folhagem
Forma da semente	Arredondada
Cor do tegumento	Branca
Cor do halo	Sem halo
Peso de 100 grãos	19,5 g
Índice de grão	78%
Teor de proteína nos grãos	22,1%
Classe comercial	Branco
Subclasse comercial	Branco-liso
Número de dias para floração	41 dias
Ciclo	65-70 dias
Mosaico-severo	Suscetível
Mosaico-transmitido-por-pulgão	Resistente
Mosaico-dourado	Resistente
Oídio	Moderadamente resistente
Mancha-café	Moderadamente resistente
Mela	Suscetível
Reação à seca	Moderadamente tolerante
Reação à altas temperaturas	Moderadamente tolerante

FONTE: Adaptado de Embrapa (2004).

Segundo Gonçalves (2009) o porte semiereto bem como os ramos curtos e a resistência ao acamamento da cultivar BRS Guariba fazem com que suas vagens fiquem expostas acima das folhagens, facilitando a colheita, especialmente a mecânica.

A cultivar BRS Tumucumaque, por sua vez, originou-se do cruzamento da BRS Guariba (linhagem TE96-282- 22G) com a linhagem IT87D-611-3, proveniente do *International Institute of Tropical Agriculture* (IITA) da Nigéria. O código MNC99-537, referente a este cruzamento, foi avaliado durante 2004 e 2006 nas Regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste, e linhagem MNC99-537F-4, bem-sucedida nas avaliações, foi lançada em 2009 pela Embrapa Meio-Norte com o nome de BRS Tumucumaque (CAVALCANTE et al., 2014; EMBRAPA, 2009; OLIVEIRA et al., 2014b).

Assim como a cultivar BRS Guariba, a BRS Tumucumaque também tem porte semiereto e ramos consistentes, com resistência ao acamamento, facilitando tanto a colheita manual como a mecanizada (CAVALCANTE et al., 2014; EMBRAPA, 2009). Outras características da cultivar estão expressas na TABELA 6.

TABELA 6 – CARACTERÍSTICAS DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.

<b>CARÁTER</b>	<b>CARACTERÍSTICA</b>
Hábito de crescimento	Indeterminado
Porte	Semiereto
Tipo de inflorescência	Simples
Cor do cálice	Roxa
Cor da corola	Branca
Cor da vagem imatura	Verde
Cor da vagem no ponto de colheita (seca)	Roxa
Comprimento da vagem	21 cm
Número de grãos por vagem	15
Nível de inserção das vagens	No nível da folhagem
Forma da semente	Levemente reniforme
Cor do tegumento	Branca
Cor do halo	Sem halo
Tipo de hilo	Pequeno
Cor do anel do hilo	Marrom-claro
Peso de 100 grãos	19,5 g
Índice de grão	79,2%
Teor de proteína nos grãos	25,53%
Classe comercial	Branco
Subclasse comercial	Branco-liso
Número de dias para floração	37 dias
Ciclo	65-70 dias
Mosaico severo	Suscetível
Mosaico transmitido por pulgão	Moderadamente resistente
Mosaico dourado	Resistente
Oídio	Moderadamente resistente
Mancha café	Moderadamente resistente
Mancha de cercospora	Suscetível
Mela	Suscetível
Reação à seca	Moderadamente tolerante
Reação à altas temperaturas	Moderadamente tolerante

FONTE: Adaptado de Cavalcante et al. (2014).

Durante o período de avaliações, a BRS Tumucumaque foi testada em plantação de sequeiro em 61 ensaios de Valor de Cultivo e Uso (VCU) – 28 ensaios na Região Norte, 28 na Região Nordeste e 5 na Região Centro-Oeste (em localidades diversas), obtendo uma produtividade média de 1100 kg.ha<sup>-1</sup> considerando as três regiões. Ainda considerando as três regiões, a cultivar BRS Tumucumaque apresentou um ganho de produtividade de 9% em relação à cultivar BRS Guariba e de 11% em relação à cultivar Vita-7, utilizadas como testemunhas. No Centro-Oeste, a BRS Tumucumaque chegou a superar a BRS Guariba em 100% e a Vita-7 em 41%. Em regime irrigado, a BRS Tumucumaque foi testada em Teresina – Piauí, em parcelões (20 x 20 m), atingindo uma produtividade média de 1703 kg.ha<sup>-1</sup>, superando em 3% e 34% as testemunhas BRS Guariba e Vita-7, respectivamente (CAVALCANTE et al., 2014; EMBRAPA, 2009).

No Mato Grosso, no ano de 2014, a cultivar BRS Tumucumaque gerou um incremento de produtividade de 25% e de ganhos unitários de renda de 13% em relação à BRS Guariba – o tamanho, a maior uniformidade e a maior permanência da cor clara dos grãos foram fatores valorizados no mercado que permitiram uma maior cotação no preço do grão. Em 2015, a área plantada com a cultivar BRS Tumucumaque superou à área plantada com a BRS Guariba, atingindo em 2017 uma participação de 70% na área plantada de feijão-caupi no estado (EMBRAPA, 2018).

#### 2.1.5 Importância Nutricional

O feijão-caupi é composto, em média, de 23-25% de proteínas, 62% de carboidratos, 2% de lipídios, além de uma quantidade generosa de fibras, vitaminas e minerais (BARBOSA, 2015; NASCIMENTO, 2016; OLIVEIRA, 2016). Também entram na composição compostos bioativos (por exemplo, o ácido fítico), que podem atuar como elementos antinutricionais, afetando a digestibilidade proteica e a biodisponibilidade de minerais (ÁVILA, 2014).

O teor elevado de proteínas faz com que o feijão-caupi seja uma das principais fontes de obtenção deste nutriente, principalmente por populações de mais baixa renda, tendo em vista que é uma fonte de proteína mais barata em relação à proteína animal (PEREIRA, 2013; SILVA, 2011). As proteínas participam de diversas atividades do organismo, atuando na formação de enzimas, hormônios, líquidos e secreções

corpóreas, na preservação do sistema imune, na construção e manutenção dos tecidos, entre outros (SILVA, 2011). Os indivíduos devem, portanto, ingerir uma certa quantidade de proteína que seja suficiente para suprir sua demanda metabólica, que varia de acordo com a idade, sexo, composição corporal etc. (OLIVEIRA, 2016).

Apesar do alto conteúdo de proteínas, o feijão-caupi (assim como outras leguminosas) não possui todos os aminoácidos essenciais em quantidade significativa, com baixos teores de aminoácidos sulfurados, como metionina e cisteína (ÁVILA, 2014; BARBOSA, 2015; NASCIMENTO, 2016; SANTOS, 2016; SILVA, 2011). Estes aminoácidos são denominados “limitantes”, que tornam a absorção dos demais aminoácidos limitada à quantidade em que estão presentes (SILVA; FREIRE FILHO, 1999). Por este motivo, o valor biológico das proteínas vegetais é considerado inferior ao das proteínas de origem animal. Todavia, ao combinar leguminosas com cereais é possível suprir toda a demanda destes aminoácidos (ÁVILA, 2014; OLIVEIRA, 2016; PEREIRA, 2013; PIRES, 2002). O arroz, por exemplo, é pobre em lisina, um aminoácido em abundância no feijão, que por sua vez é pobre em metionina, muito presente no arroz – por isso a combinação é muito valorizada e apreciada na culinária brasileira (SILVA, 2011).

Os carboidratos, também muito presentes no feijão-caupi, são os responsáveis por fornecer energia para que o organismo desempenhe suas funções (PEREIRA, 2013; PEREIRA, 2014). No caso das leguminosas, por serem em sua maior parte complexos, como o amido, são digeridos mais lentamente no organismo, o que permite uma absorção mais lenta de glicose e propiciando saciedade. No estudo desenvolvido por Oboh e Agu (2010) o feijão-caupi comprovou ser um alimento de baixo índice glicêmico. Este tipo de alimento é benéfico para indivíduos com diabetes, uma vez que evitam os picos de insulina e ajudam a controlar a doença (PEREIRA, 2013).

Ainda, uma parcela do amido constitui-se como amido resistente, que não é capaz de ser digerido no intestino delgado. Desta forma, se torna substrato para fermentação pelas bactérias presentes no cólon, e por isso pode ser considerado um prebiótico. Com este papel fisiológico, o amido resistente tem muitas características em comum com as fibras alimentares, apresentando benefícios à saúde semelhantes (POLESI, 2009).

O conteúdo de lipídios no feijão-caupi é baixo, assim como em outras leguminosas, variando em média de 1 a 2% – oscilando de acordo com a cultivar e as condições de cultivo. Os lipídios são compostos energéticos e fontes de ácidos graxos importantes ao organismo, atuando como transportadores de vitaminas lipossolúveis e conferindo aos alimentos atributos como textura e sabor (PEREIRA, 2014).

As fibras alimentares, por sua vez, correspondentes a todo o material vegetal não-digerível pelas enzimas do trato digestivo, são constituídas por fibras solúveis e insolúveis. O conteúdo de fibras insolúveis no feijão-caupi representa mais de 80% do conteúdo total de fibras alimentares (FROTA; SOARES; ARÊAS, 2008; SALGADO et al., 2005; SILVA, 2011).

As fibras solúveis se dissolvem em água, formando um gel viscoso no estômago, dando a sensação de saciedade e retardando o esvaziamento gástrico. Isso melhora a absorção dos nutrientes, ajudando a diminuir os níveis sanguíneos de glicemia e colesterol ruim. Além disso, o gel formado é fermentado por bactérias presentes no cólon, atuando de forma positiva na flora, regularizando o trânsito intestinal. Desta forma, as fibras solúveis evitam problemas de constipação, auxiliam no controle da diabetes e reduzem os riscos de doenças cardiovasculares. As fibras insolúveis, por sua vez, não absorvem água, tendo como principal benefício melhorar o trânsito intestinal, uma vez que aumentam o volume das fezes (por reterem água) e estimulam os movimentos peristálticos, tornando a eliminação fecal mais fácil e rápida (MARTINHO, 2011; SILVA, 2007). Como reduzem o contato da superfície intestinal com substâncias que podem ser carcinogênicas, além de serem capazes de reter substâncias tóxicas ingeridas ou produzidas durante a digestão, as fibras insolúveis atuam na prevenção do câncer no intestino (MARTINHO, 2011).

O feijão-caupi é uma excelente fonte de vitaminas do complexo B, como tiamina (B<sub>1</sub>), riboflavina (B<sub>2</sub>), niacina (B<sub>3</sub>), piridoxina (B<sub>6</sub>) e folacina (B<sub>9</sub>), que atuam em sistemas enzimáticos importantes no metabolismo energético de carboidratos, proteínas, lipídios e ácidos nucleicos (SANTOS, 2016). Estas vitaminas não são armazenadas em quantidades relevantes pelo organismo, devendo ser ingeridas diariamente para a manutenção da saúde dos nervos, músculos, ossos, pele, olhos, cabelos, fígado e aparelho gastrointestinal (RUBERT et al., 2017).

Conforme exposto por Rocha (2011) Além das vitaminas do complexo B, o feijão-caupi também é rico em minerais, apresentando teores elevados de potássio

(14.450 ppm), fósforo (3.030 ppm), sódio (1.020), cobre (970 ppm) e cálcio (922 ppm), teores medianos de manganês (170 ppm) e ferro (63 ppm); e baixos teores de magnésio (48 ppm) e zinco (35 ppm).

O ferro é um micronutriente muito importante para o desenvolvimento físico, neurológico e mental, além de prevenir a anemia. O zinco, por sua vez, atua em vários mecanismos do corpo e é cofator de diversas enzimas, que garantem o crescimento e desenvolvimento do indivíduo. Sua deficiência pode causar retardo no crescimento e na maturação sexual bem como afetar o sistema imunológico, a capacidade antioxidante de compostos bioativos, entre outros. A carência de ferro e zinco constitui um problema de saúde pública, que afeta principalmente crianças e mulheres (OLIVEIRA, 2016; PEREIRA, 2014). Neste sentido, a biofortificação do feijão-caupi, que busca o melhoramento das cultivares elevando os teores minerais de ferro e zinco presentes nos grãos, tem sido uma solução eficaz no combate às disfunções causadas pela deficiência destes micronutrientes, como a anemia, e no fortalecimento do sistema imunológico (NUTTI et al., 2009; OLIVEIRA, 2016; PEREIRA, 2013; PEREIRA, 2014).

Leguminosas como o feijão-caupi possuem, ainda, uma série de compostos bioativos, como inibidores enzimáticos, ácidos fenólicos, taninos, fitatos, lecitinas e oligossacarídeos (rafinose e estequiase), que podem ter efeitos benéficos (auxiliar no controle da diabetes e doenças cardiovasculares, atuar como antioxidantes e anti-inflamatórios, entre outros) ou agir como antinutrientes, reduzindo a biodisponibilidade de minerais (como o cálcio, o zinco, o ferro e o magnésio) e a digestibilidade proteica (ÁVILA, 2014). Alguns destes compostos são termolábeis, podendo ter sua ação inibida através do tratamento térmico (ÁVILA, 2014; BARBOSA, 2015; OLIVEIRA, 2016; PEREIRA, 2013; PEREIRA, 2014; PIRES, 2002; SILVA, 2011). Os compostos que são resistentes à ação do calor, por sua vez, podem ter sua concentração diminuída submetendo o grão a alguns processos, como a remoção da casca (PEREIRA, 2013; PIRES, 2002), a germinação (PEREIRA, 2013) e a hidratação, por dissipação dos antinutrientes em água (ÁVILA, 2014).

## 2.2 AMIDO

O amido é um polissacarídeo sintetizado nas plantas e vegetais superiores através da polimerização da glucose, produzida durante a fotossíntese, e encontra-se no formato de grânulos, presentes nas sementes, raízes, rizomas, tubérculos, e frutas imaturas. É o principal carboidrato de reserva das plantas e constitui-se como uma importante fonte de energética na dieta humana (ALBUQUERQUE, 2011; CORDOBA, 2015; FIGUEROA, 2016; FONTES, 2016; FRAIRE, 2018; HUANG, 2006).

Pode-se fazer a extração dos grânulos de amido de cereais (milho, trigo, arroz, aveia, sorgo), tubérculos (batata), raízes (mandioca, inhame) e leguminosas (grão-de-bico, soja, lentilha, feijão). Conforme a origem botânica, os grânulos variam em tamanho e formato (BANDEIRA, 2016; CORDOBA, 2015; FIGUEROA, 2016; FONTES, 2016; HUANG, 2006).

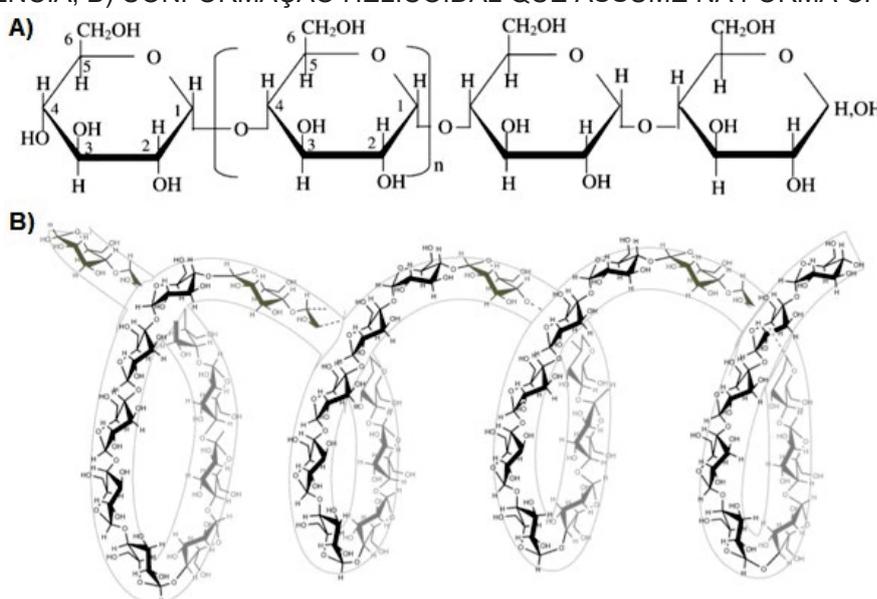
Em leguminosas, o amido pode representar até 49,3% da composição química do grão (HOOVER et al., 2010), representando 41% em grãos maduros de feijão-caupi (SALGADO et al., 2005). Sua extração, contudo, é dificultada pela presença de proteínas floculantes insolúveis e fibras finas que tornam difícil a separação dos grânulos de amido. Por este motivo, sua aplicação industrial é mais limitada. Ainda assim, as características peculiares do amido de leguminosas tem se tornado foco de pesquisa para que possa ser incorporado na indústria alimentícia – algumas destas características incluem a baixa capacidade de inchamento e dispersão em água, temperaturas elevadas de gelatinização, alto teor de amilose, elevada capacidade de sofrer sinérese e resistência à hidrólise enzimática, por possuir grande conteúdo de amido resistente (fração não digerida pelo organismo) (HOOVER et al., 2010; HUANG, 2006; MAARAN et al., 2014).

### 2.2.1 Composição e Morfologia

O amido é composto, quase inteiramente, por dois polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, podendo carrear traços de proteínas, fibras, lipídios e micronutrientes de acordo com a eficácia de sua extração e purificação (ALBUQUERQUE, 2011; BANDEIRA, 2016; FIGUEROA, 2016; FONTES, 2016; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

A amilose é uma cadeia relativamente longa de unidades de  $\alpha$ -D-glucose conectadas por ligações  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4, apresentando-se como uma estrutura helicoidal em sua forma cristalina (FIGURA 5), onde seu interior hidrofóbico pode complexar-se com ácidos graxos livres, com componentes glicéridos dos ácidos graxos, com alguns álcoois e com iodo (ALBUQUERQUE, 2011; BULÉON et al.; 1998; COPELAND et al., 2009; CORDOBA, 2015; FONTES, 2016; HOOVER et al., 2010; PEREIRA, 2004; ZOBEL, 1988).

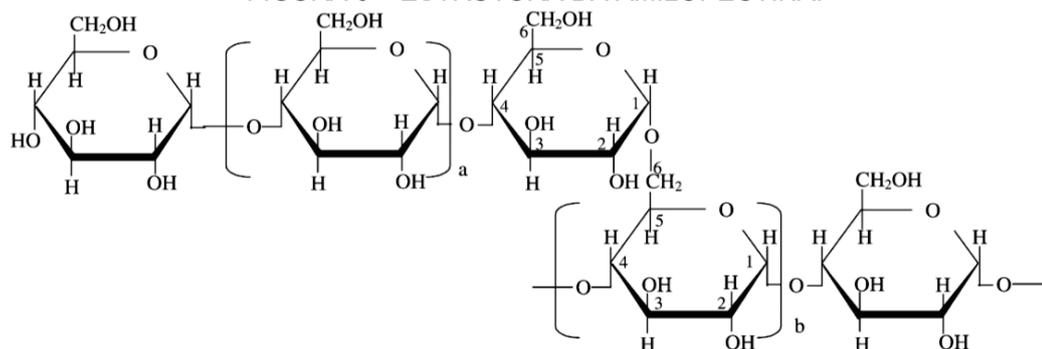
FIGURA 5 – ESTRUTURA DA AMILOSE: (A) CADEIA LINEAR, COM LIGAÇÕES GLUCOSÍDICAS EM EVIDÊNCIA; B) CONFORMAÇÃO HELICOIDAL QUE ASSUME NA FORMA CRISTALINA.



FONTE: Adaptado de Tester, Karkalas e Qi (2004) e Cordoba (2015).

A amilopectina, por sua vez, é uma cadeia altamente ramificada de unidades de  $\alpha$ -D-glucose, com 95% das ligações glucosídicas correspondendo à  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4 e 5% correspondendo à  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 6, que dá origem às ramificações (FIGURA 6) (BANDEIRA, 2016; CORDOBA, 2015; FRAIRE, 2018; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

FIGURA 6 – ESTRUTURA DA AMILOPECTINA.

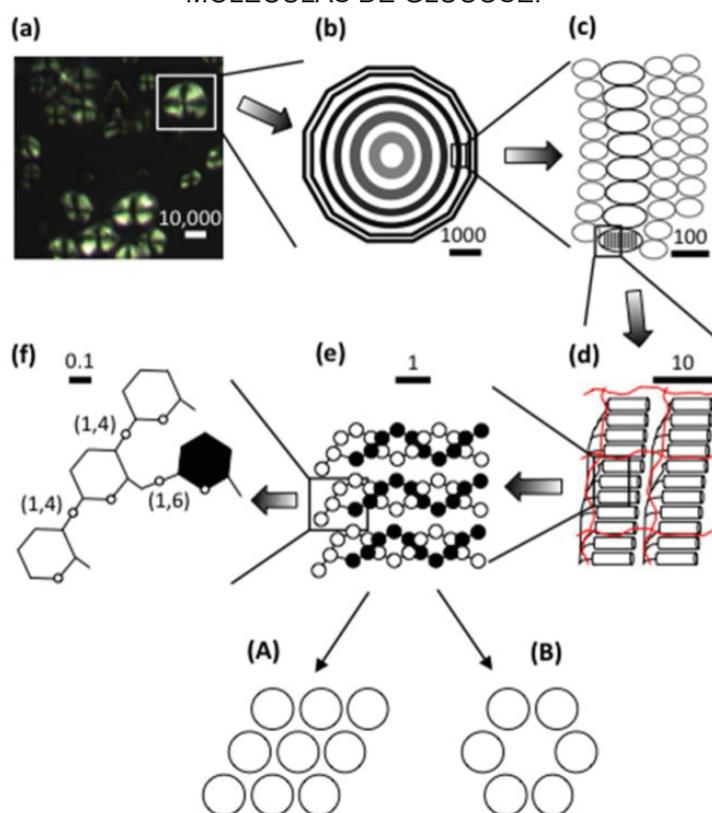


FONTE: Adaptado de Tester, Karkalas e Qi (2004).

Os teores de amilose e amilopectina variam conforme a fonte botânica, mas a amilopectina representa, geralmente, a maior parcela do amido – 75%, em média (FONTES, 2016). Leguminosas apresentam teores de amilose relativamente elevados, por vezes bem superiores aos dos cereais. De acordo com Hoover et al., (2010), o feijão-caupi pode apresentar até 33% de amilose em seus grânulos de amido.

Os grânulos de amido são semi-cristalinos, contendo partes cristalinas e amorfas que são formadas radialmente a partir de um ponto de nucleação chamado de “*hilum*”. As faixas cristalinas são compostas pelas cadeias mais curtas e externas da amilopectina, que adquirem a conformação de dupla-hélice, enquanto as cadeias de amilose se distribuem ao redor destes agrupamentos de amilopectina. As duplas-hélices podem orientar-se paralelamente ou assumir uma conformação circular (FIGURA 7) (ALBUQUERQUE, 2011; BERTOFT, 2017; COPELAND et al., 2009; FRAIRE, 2018; VAMADEVAN; BERTOFT, 2015).

FIGURA 7 – ESTRUTURA DO GRÂNULO DE AMIDO: (A) GRÂNULO SOB LUZ POLARIZADA EVIDENCIANDO A CRUZ DE MALTA, INDICATIVA DE UMA ORGANIZAÇÃO RADIAL; (B) PADRÃO SEMI-CRISTALINO RADIAL DO GRÂNULO, COM O “HILUM” NO CENTRO; (C) CAMADA CRISTALINA (COR PRETA) ENVOLTA POR CAMADAS AMORFAS (COR CINZA); (D) DETALHAMENTO DA CAMADA CRISTALINA MOSTRANDO AS CADEIAS DE AMILOPECTINA FORMANDO DUPLAS-HÉLICES, REPRESENTADAS POR CILINDROS, E A AMILOSE (LINHAS VERMELHAS) DISTRIBUIDA ENTRE OS AGRUPAMENTOS DE AMILOPECTINA; (E) DETALHAMENTO DE DUAS CADEIAS POLIGLUCOSÍDICAS DA AMILOPECTINA CONFORMADAS EM DUPLA-HÉLICE. ESTAS CONFORMAÇÕES PODEM ESTAR DISPOSTAS NO PADRÃO A OU B (VISTA FRONTAL DOS CILINDROS); (F) DETALHAMENTO DAS LIGAÇÕES ENTRE AS MOLÉCULAS DE GLUCOSE.



FONTE: Bertoft (2017).

Nas regiões cristalinas, as cadeias de amilose e amilopectina interagem por pontes de hidrogênio, enquanto nas camadas amorfas as cadeias (de amilose, em maior parte) não assumem uma orientação particular. São as faixas cristalinas que mantêm a estrutura do grânulo e ditam seu comportamento com a água, sendo a amilopectina a estrutura responsável pelo inchamento do grânulo (PEREIRA, 2004). A cristalinidade dos grânulos em estado nativo varia, em média, de 15 a 45% (ALBUQUERQUE, 2011; BANDEIRA, 2016).

A morfologia dos grânulos de amido pode variar bastante de acordo com a fonte botânica, podendo assumir formas esféricas, ovais, elípticas, poliédricas e também irregulares (ALBUQUERQUE, 2011; BERTOFT, 2017; BULÉON, et al., 1998; COPELAND et al., 2009; CORDOBA, 2015; FRAIRE, 2018; TESTER; KARKALAS; QI,

2004; VAMADEVAN; BERTOFT, 2015). O tamanho dos grânulos costuma estar na faixa de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , tendo sido classificados como grandes quando maiores que 25  $\mu\text{m}$ , médios entre 10 e 25  $\mu\text{m}$ , pequenos entre 5 e 10  $\mu\text{m}$  e muito pequenos quando menores que 5  $\mu\text{m}$  (a medida geralmente é feita pela média entre o maior e menor eixo). Grânulos maiores costumam apresentar teores elevados de amilose, enquanto grânulos menores costumam ter conteúdos maiores de lipídios (ALBUQUERQUE, 2011).

De acordo com (HOOVER et al, 2010), grânulos de amido provenientes de leguminosas geralmente apresentam formato oval, podendo apresentar também formatos esféricos, redondos, elípticos ou irregulares. Usualmente têm superfície lisa, sem presença de fissuras ou poros. Os grânulos oriundos de feijão-caupi têm formatos ovais e esféricos e tamanho de 3-64  $\mu\text{m}$ .

Propriedades como poder de inchamento, suscetibilidade enzimática, temperatura de gelatinização e poder de retrogradação, são influenciadas não só pela composição, mas também pelo tamanho dos grânulos de amido, ditando o tipo de aplicação industrial para o qual são adequados (ALBUQUERQUE, 2011; FONTES, 2016; MAARAN et al., 2014).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite avaliar a morfologia dos grânulos de amido bem como identificar o fenômeno de gelatinização. Seu funcionamento consiste na emissão de um feixe de elétrons por um eletrodo negativo, através da aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. O feixe de elétrons interage com a amostra analisada possibilitando gerar uma imagem virtual da superfície da amostra (BANDEIRA, 2016).

### 2.2.2 Gelatinização e Retrogradação

Quando grânulos de amido são suspensos em água em temperatura ambiente, são capazes de absorver uma quantidade limitada de água, processo este reversível por secagem. Entretanto, quando esta suspensão é aquecida, a água penetra as regiões amorfas dos grânulos gradualmente, causando seu intumescimento, e ao atingir determinada temperatura sua estrutura cristalina é rompida (pela quebra das ligações de hidrogênio entre as cadeias poliglicosídicas). A gelatinização é caracterizada por este rompimento. Neste ponto, a água passa a penetrar facilmente os grânulos e o amido (particularmente a amilose) é lixiviado, dispersando-se na fase

aquosa e formando uma pasta viscosa (ALBUQUERQUE, 2011; COPELAND et al., 2009; CORDOBA, 2015; FIGUEROA, 2016; HOOVER et al., 2010; PEREIRA, 2004; RATNAYAKE; HOOVER; WARKENTIN, 2002; VAMADEVAN; BERTOFT, 2015)

Segundo (HOOVER et al., 2010), grânulos de amido extraídos de feijão-caupi suspensos em água (na proporção de 1:3 amido/água) iniciam a gelatinização a partir de 70,5 °C, atingindo seu pico em 75,4 °C e sendo concluída a 81 °C.

Após a gelatinização, se a pasta de amido ficar em repouso por um certo período, as cadeias de glucose dispersas podem se reassociar e formar estruturas mais ordenadas e menos solúveis. Este processo é conhecido como retrogradação do amido, em que ocorre um enrijecimento da pasta e formação de um gel pegajoso, com exsudação da água (fenômeno conhecido como sinérese) (ALBUQUERQUE, 2011; CORDOBA, 2015; FIGUEROA, 2016; HOOVER et al., 2010; RATNAYAKE; HOOVER; WARKENTIN, 2002; VAMADEVAN; BERTOFT, 2015). Grânulos de amido com maior teor de amilose têm apresentado maior tendência a sofrer retrogradação (CORDOBA, 2015; HOOVER et al., 2010. VAMADEVAN; BERTOFT, 2015).

### 2.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Todo material possui propriedades particulares, que podem variar ao expô-lo a diferentes temperaturas. Conhecer como determinado composto se comporta sob efeito da temperatura (amido, por exemplo) é de suma importância no âmbito industrial, a fim de atingir características desejáveis e evitar outras indesejáveis do produto em questão. Neste sentido, as técnicas termoanalíticas têm se mostrado muito precisas e eficientes para uma infinidade de aplicações, para os mais diversos materiais. Estas técnicas permitem caracterizar uma amostra sob diferentes aspectos, através da programação controlada da temperatura. Define-se por análise térmica o conjunto de todas estas técnicas.

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é um exemplo de técnica termoanalítica, utilizada com diferentes propósitos (DENARI; CAVALHEIRO, 2012; IONASHIRO, 2004). Diversos estudos focados na caracterização de amidos (nativos, modificados, sob influência de enzimas etc.) têm aplicado a técnica de DSC para avaliar a o evento de gelatinização (TABELA 7).

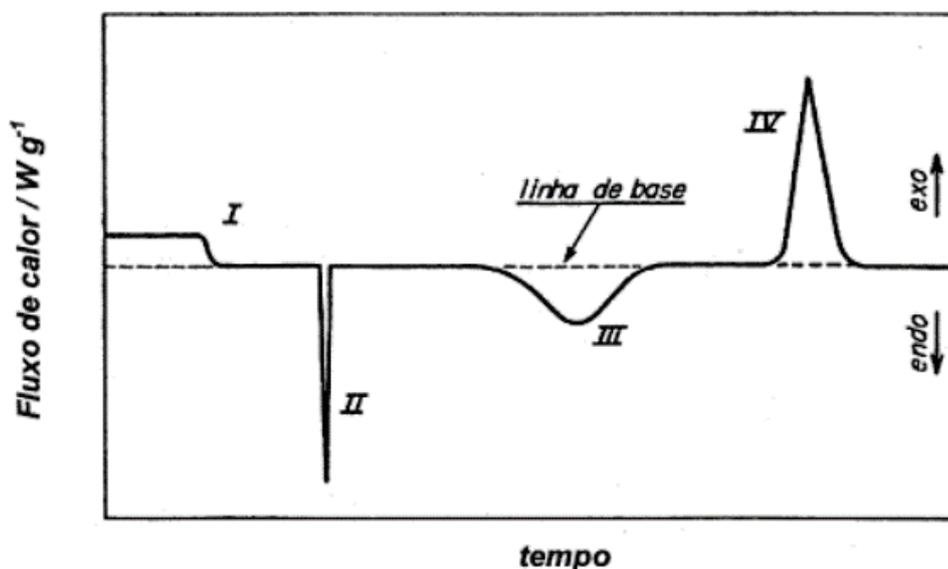
TABELA 7 – COMPILADO DE ESTUDOS QUE UTILIZAM DSC PARA CARACTERIZAÇÃO DE AMIDO.

<b>Autores</b>	<b>Objeto de Estudo</b>
Athawale e Lele (2000)	Amido de milho nativo e polimerizado com monômeros vinila
Beninca et al. (2013)	Amido de mandioca nativo e modificado com hipoclorito de sódio
Bicudo (2008)	Amido de 14 fontes botânicas distintas
Bicudo et al. (2009)	Amido de pinhão e castanha portuguesa
Costa (2010)	Amido de mandioca nativo e modificado com peróxido de hidrogênio
Figuroa et al. (2015)	Amido de feijão branco, carioca, fradinho e preto.
Kohyama et al. (2004)	Amido de trigo com cadeias de amilopectina de diferentes comprimentos
Kubiaki (2016)	Amido de castanha portuguesa e modificado por hidrólise ácido-alcoólica
Lacerda (2006)	Amido de milho e mandioca parcialmente hidrolisados enzimaticamente
Oliveira (2014c)	Amido de mandioca, batata doce e batata e suas misturas binárias
Souza (2014)	Amido de trigo modificado por umidade e temperatura controladas
Waiga (2018)	Amido de gengibre nativo e modificado com HCl
Weber, Collares-Queiroz e Chang (2009)	Amido de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose
Zaidul et al. (2008)	Amido de batata misturado com farinha de trigo

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) registra a variação de energia da amostra em relação a um material de referência termicamente inerte, quando ambos são submetidos a um controle de temperatura programado. Isso possibilita a análise quantitativa de eventos térmicos com caráter endotérmicos ou exotérmicos (DENARI; CAVALHEIRO, 2012; IONASHIRO, 2004).

Os eventos térmicos detectados nas curvas de DSC são, basicamente, transições de primeira e de segunda ordem. Transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia (endotérmica ou exotérmica) e originam picos (sendo a variação de entalpia quantificada pela área do pico). Exemplos de eventos endotérmicos são: vaporização de água ou voláteis (de reação ou de decomposição), fusão, dessorção, gelatinização e reações de redução. Eventos exotérmicos, por sua vez, podem ser: cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção, entre outros. As transições de segunda ordem não apresentam variações de entalpia, mas apresentam variações do calor específico (a pressão constante). Desta forma, não são formados picos, e detecta-se este tipo de transição a partir do deslocamento da linha base. Um exemplo característico de transição de segunda ordem é a transição vítrea (BERNAL et al., 2002; IONASHIRO, 2004). A FIGURA 8 ilustra uma curva de DSC.

FIGURA 8 – ILUSTRAÇÃO DE UMA CURVA DE DSC: (I) - MUDANÇA DA LINHA DE BASE; (II) E (III) - EVENTOS ENDOTÉRMICOS; (IV) - EVENTO EXOTÉRMICO.



FONTE: Bernal et al. (2002)

Geralmente a análise é feita com quantidades pequenas de amostra (1-10 mg), o que permite uma distribuição de calor mais homogênea e sinais mais definidos, além de uma menor energia para se fazer a análise. Além disso, as taxas de aquecimento/resfriamento normalmente utilizadas são de 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>. Evita-se utilizar taxas altas para garantir a detecção de todos os fenômenos. Os cadinhos (comumente chamado de “panelinha”) utilizados para armazenar a amostra e a

referência são feitos, geralmente, de platina e alumínio, e dependendo da análise podem ser mantidos abertos ou fechados. Um gás de purga é utilizado para controlar a atmosfera dentro dos fornos (HENRIQUES, 2018).

### 2.3. COMPOSTOS BIOATIVOS

Os compostos bioativos são responsáveis pelas propriedades funcionais do alimento uma vez que tratam-se de constituintes extra nutricionais, apresentando atividades biológicas diversas. São em sua maioria metabólitos secundários, produzidos pelas plantas diante de determinadas condições de estresse biótico ou abiótico, como agressões de insetos e agentes patógenos e a radiação ultravioleta (CUNHA, 2015; OLIVEIRA, 2019; UMEDA, 2017).

Esses compostos podem desempenhar efeitos positivos, negativos ou ambos, assumindo efeitos preventivos a algumas doenças, por possuírem capacidade antioxidante e antiinflamatória, e alguns deles atuando como fatores antinutricionais, prejudicando a absorção de minerais e dificultando a digestibilidade do alimento (ÁVILA, 2014).

O teor de compostos bioativos nos alimentos pode variar de acordo com: espécie, clima, região e prática de cultivo, estágio de maturação, quantidade de incidência solar e também conforme o processamento a que o alimento é submetido (por exemplo: descascamento, maceração, cocção, germinação etc.) (UMEDA, 2017).

#### 2.3.1 Antioxidantes

Os compostos antioxidantes são aqueles que exercem a função biológica de proteger o organismo ao inibirem a iniciação ou propagação das reações de oxidação em cadeia (ÁVILA, 2014; BEZERRA, 2015; BOTELHO, 2014; OLIVEIRA, 2019). Estas reações ocorrem naturalmente para a produção de energia utilizada nas funções biológicas do nosso organismo, e caracterizam-se pela transferência de elétrons ou hidrogênio de um composto para um agente oxidante. Desta forma, podem ser formados radicais livres, que por sua vez podem provocar reações em cadeia nas células, danificando-as ou mesmo causando sua morte. Ao longo dos anos, o efeito

cumulativo destas reações pode desencadear doenças graves, como câncer, cardiopatias e doenças neurodegenerativas (BEZERRA, 2015; BOTELHO, 2014).

Os antioxidantes são capazes de atuar como redutores, que com sua própria oxidação formam radicais livres estáveis que não desencadearão outras reações de oxidação. Podem ter origem endógena (como o superóxido dismutase, a catalase e a peroxidase) ou serem provenientes da dieta alimentar, existindo de forma natural ou mesmo sintética em alguns alimentos (VALKO et al., 2006). Como a via endógena não é suficiente para combater o estresse oxidativo, é muito importante a ingestão de alimentos que contenham compostos antioxidantes (ÁVILA, 2014; KAUR; KAPOOR, 2001).

Em geral, os antioxidantes sintéticos são compostos fenólicos com estruturas de vários graus de substituição do grupo alquila, enquanto os naturais podem ser compostos fenólicos (tocoferóis, flavonoides e ácidos fenólicos), compostos de azoto (derivados de clorofila, alcaloides, aminoácidos e amins), carotenoides, ácido ascórbico e selênio (CUNHA, 2015).

Assim, pode-se dividir os antioxidantes em dois grupos: àqueles que apresentam atividade enzimática, em que as enzimas atuam removendo as espécies reativas de oxigênio, e àqueles que são consumidos durante as reações oxidativas, interagindo com as espécies radicalares, estabilizando-as. Ainda, de acordo com seu mecanismo de ação, os compostos antioxidantes são classificados como primários e secundários. Os primários atuam doando elétrons ou hidrogênio aos radicais livres e/ou reagindo com os mesmos, formando um complexo que pode reagir com outro radical livre. Os antioxidantes secundários atuam retardando a etapa de iniciação da autoxidação por diferentes mecanismos que incluem complexação de metais, sequestro de oxigênio, decomposição de hidroperóxidos para formar espécie não-radical, absorção da radiação ultravioleta ou desativação de oxigênio singlete (ANGELO; JORGE, 2007).

Os compostos fenólicos são antioxidantes primários, incluídos na categoria de interruptores de radicais livres, sendo muito eficientes na prevenção da autoxidação. A interação ocorre preferencialmente com o radical peroxil, uma vez que é mais prevalente na etapa da autoxidação e possui menor energia que os demais radicais, favorecendo, assim, a abstração do seu hidrogênio (MOREIRA; MANCINI-FILHO, 2004).

Atualmente, encontra-se na literatura métodos diversos para avaliação da capacidade antioxidante dos alimentos. Contudo, a análise dos compostos fenólicos pode sofrer influência de diferentes fatores, como a origem do composto, o método de extração, padrão de referência e condições e tempo de armazenamento do alimento, uma vez que os compostos bioativos podem oxidar ao longo do tempo e sob determinadas condições de armazenagem (BOTELHO, 2014; PÉREZ-JIMÉNEZ; SAURA-CALIXTO, 2006).

As metodologias podem ser realizadas a partir de diferentes concentrações de compostos antioxidantes sobre radicais livres que possuam concentrações padronizadas e conhecidas, podendo basear-se no poder de redução de metal (FRAP; CUPRAC), na captura do radical hidroxila (método de desoxirribose), na captura de radicais orgânicos (DPPH, ABTS), na captura de radical peroxila (TRAP, ORAC), produtos formados pela peroxidação lipídica (TBARS, oxidação de LDL, co-oxidação de  $\beta$ -caroteno) entre outros (BOTELHO, 2014; CUNHA, 2015). Os métodos indiretos (reação de oxi-redução entre o oxidante e o antioxidante) como o DPPH, o ABTS e o FRAP têm sido bastante utilizados por sua relativa simplicidade, o que propicia a aplicação em rotinas de laboratório (CUNHA, 2015; TOMEI; SALVADOR, 2007).

O método de sequestro do radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH<sup>\*</sup>) pode ser utilizado para avaliar a atividade antioxidante de substâncias específicas ou de um extrato e consiste no sequestro do radical DPPH<sup>\*</sup> (estável a temperatura ambiente e de coloração violeta) em solução etanólica ou metanólica. Ao reagir com um agente antioxidante, produz a  $\alpha$ - $\alpha$ -difenil- $\beta$ -picril hidrazina causando um descoloramento de violeta para amarelo claro. A extensão deste descoloramento, medida em espectrofotômetro, indica a intensidade de DPPH<sup>\*</sup> reduzido. Desta forma, quanto menor a absorbância, maior a capacidade antioxidante da substância ou extrato analisado (BEZERRA, 2015; SAXENA et al., 2010).

O método ABTS consiste na redução do radical monocatión de 2,2'-azinobis-(ácido 3-etilbenzotiazolina-6-36 sulfônico) (ABTS<sup>++</sup>), gerado por oxidação de ABTS com persulfato de potássio, por antioxidantes doadores de hidrogênio. É aplicável a ambos os antioxidantes lipofílicos e hidrofílicos incluindo flavonoides, hydroxycinnamates, carotenoides, antioxidantes e plasma. A captura do radical é detectada por espectrofotometria, uma vez que gera diminuição na absorbância, e o valor normalmente é expresso em TEAC (capacidade antioxidante equivalente a 1 mM

do Trolox). O Trolox é um composto sintético análogo à vitamina E, porém é hidrossolúvel (CUNHA, 2015; VIDAL, 2010).

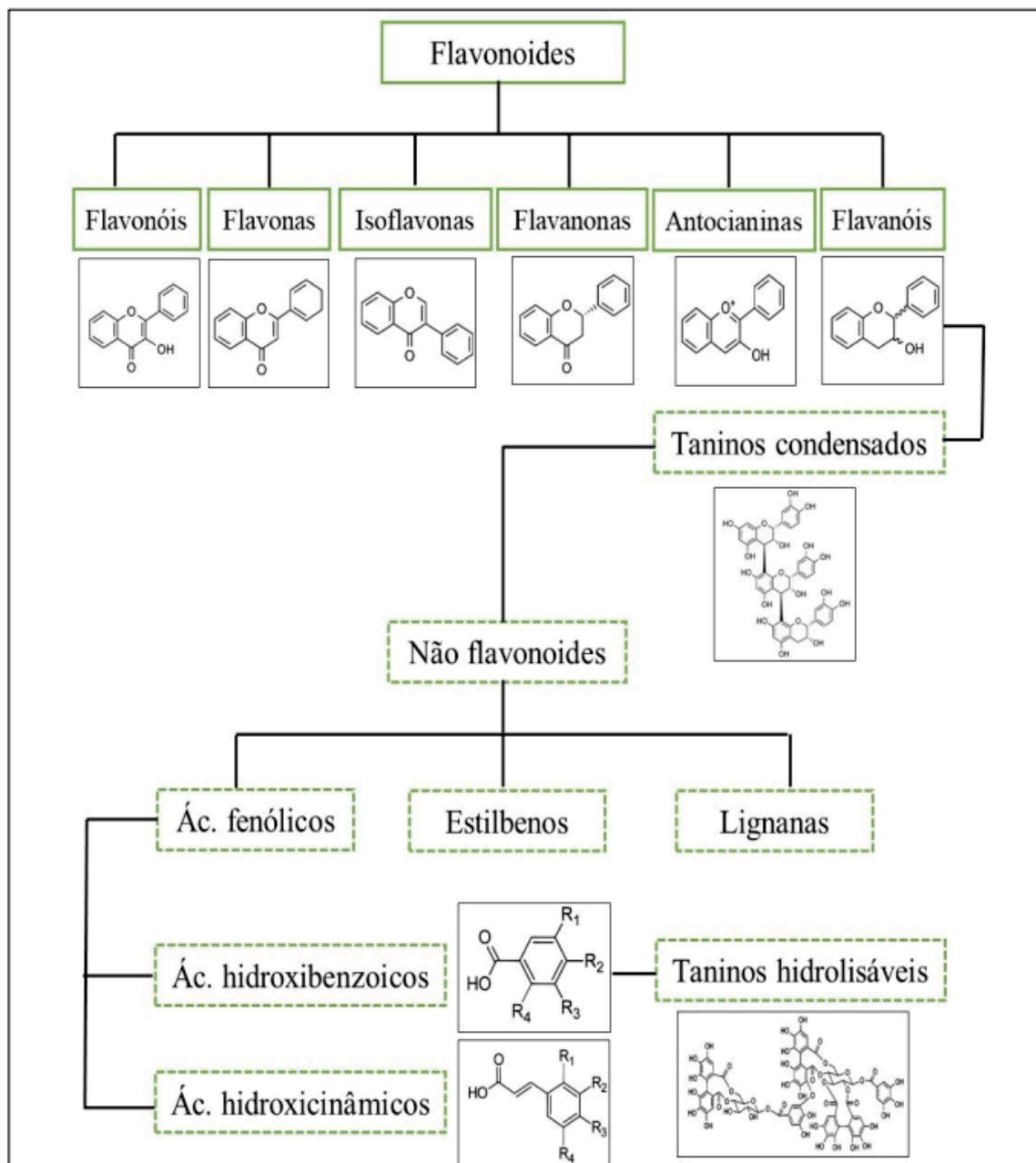
O método FRAP consiste na capacidade de um antioxidante em reduzir  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , na presença de 2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina (TPTZ). Em condições ácidas, a redução resulta na formação de um complexo corado, passando de azul-claro para azul escuro. A intensidade da mudança na coloração é medida em espectrofotômetro, e quanto maior a absorbância maior é a capacidade antioxidante (SERMARINI, 2013).

### *2.3.1.1 Compostos Fenólicos*

Os compostos fenólicos são sintetizados pelo metabolismo secundário das plantas, derivados de fenilalanina e tirosina, sendo essa última em menor proporção. Quando a fenilalanina é desaminada até ácido cinâmico, obtém-se fenilpropanol, que por sua vez dá origem aos fenóis a partir da introdução de um ou mais grupos hidroxila dentro do anel fenil (HOLLMAN, 2001; NACZK; SHAHIDI, 2004). A síntese ocorre em resposta a condições de estresse (infecções, ferimentos, radiação ultravioleta, estresse hídrico etc.) e é vital para o crescimento, desenvolvimento e reprodução das plantas pois criam uma proteção contra predadores e ameaças climáticas, além de contribuírem na pigmentação (NACZK; SHAHIDI, 2004).

Os fenólicos podem existir como moléculas simples ou altamente polimerizadas e podem estar livres ou ligados a glicosídeos e proteínas (SOARES, 2002). Possuem anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais. São multifuncionais por possuírem uma estrutura muito diversificada, existindo cerca de cinco mil fenóis, dentre eles: os flavonóides, ácidos fenólicos, fenólicos simples, cumarinas, taninos condensados, ligninas e tocoferóis (ANGELO; JORGE, 2007). Podem se dividir em pelo menos 10 classes diferentes, dependendo da estrutura química básica, agrupadas como flavonoides e não-flavonoides (FIGURA 9).

FIGURA 9 – CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS QUANTO A SUA ESTRUTURA QUÍMICA.



FONTE: Santiago (2018).

Nos alimentos, os compostos fenólicos são responsáveis pela cor, adstringência, aroma e estabilidade oxidativa (NACZK; SHAHIDI, 2004). O feijão contém uma grande diversidade de flavonóides, antocianinas, proantocianidinas e isoflavonas, bem como alguns ácidos fenólicos (CHOUNG et al., 2003). Estes compostos estão presentes predominantemente no tegumento dos grãos, apresentando atividade antimutagênica e antioxidante, com redução dos agentes pró-

oxidantes, quelação de íons metálicos e diminuição da ação dos radicais livres, como o oxigênio singlete, prevenindo desta forma os danos oxidativos às biomoléculas, como o DNA, lipídeos e proteínas (BOATENG et al., 2008; MARATHE et al., 2011).

O feijão-caupi, como outras leguminosas, apresenta substâncias polifenólicas na composição de seus grãos. Alguns autores atribuem características antinutricionais à presença de polifenóis, embora outros autores destaquem a atividade antioxidante decorrente da presença deste tipo de substância (CUNHA, 2015; GONÇALVES, 2008).

Como os compostos fenólicos apresentam um grau de complexidade muito grande em relação a sua presença nos alimentos ainda não há um método padrão de extração. Além disso, também existem diferenças de reatividade entre cada composto fenólico e os reagentes utilizados. O método de Folin-Ciocalteu, empregado para análise de compostos fenólicos, é espectrofotométrico não específico, uma vez que detecta todos os grupos fenólicos presentes no alimento, incluindo as proteínas extraíveis. Ainda, há a possibilidade de reduzir algumas substâncias como ácido ascórbico. Apesar disso, o reagente Folin-Ciocalteu muitas vezes é utilizado como substituto do reagente Foli-Denis, por ter maior estabilidade na reação além de ser mais sensível à presença de fenóis (CUNHA, 2015; NACZK; SHAHIDI, 2004).

### 2.3.1.2 Flavonoides

Um dos principais atributos responsáveis pela aceitação de diversos produtos alimentícios por parte dos consumidores é a cor. Em produtos naturais, grande parte das substâncias responsáveis pela coloração pertence à classe dos flavonóides (STRINGHETA, 1991).

Os flavonóides são estruturas polifenólicas de baixo peso molecular encontradas naturalmente nos vegetais e sua estrutura básica consiste de 15 carbonos distribuídos em dois anéis aromáticos, interligados via carbono heterocíclico do pirano (DREOSTI, 2000). Embora o termo flavonoide derive do latim *flavus*, que significa amarelo, os grupos flavonóis e flavonas são incolores e a classe das antocianinas possuem substâncias que variam no seu espectro de coloração do verde ao azul (LOPES et al., 2010).

A atividade biológica dos flavonóides e de seus metabólitos depende da sua estrutura química e dos vários substituintes da molécula, uma vez que a estrutura básica pode sofrer uma série de modificações, tais como, glicosilação, esterificação, amidação, hidroxilação, entre outras alterações que irão modular a polaridade, toxicidade e direcionamento intracelular destes compostos (HUBER; RODRIGUEZ-AMAYA, 2008). Conforme o estado de oxidação da cadeia heterocíclica do pirano, têm-se diferentes classes de flavonóides: antocianinas, flavonóis, flavonas, isoflavonas e flavononas (CHEYNIER, 2005).

Em seres humanos e animais, os flavonóides apresentam efeitos potenciais como antioxidante, antiinflamatório, antimicrobiano, protetor cardíaco, analgésico, antialérgico, anti-câncer, anti-diabético, antiúlcera (SIMÕES et al., 2003).

A metodologia para a determinação dos flavonoides baseia-se na reação entre os flavonoides presentes nas amostras e o cloreto de alumínio, que dá origem a um complexo amarelo para a determinação analítica do teor deste composto (PAJAŁ et al., 2014).

### 2.3.1.3 *Taninos*

Os taninos são compostos fenólicos hidrossolúveis que contém um grande número de grupos hidroxílicos, entre outros grupos funcionais. Assim, são capazes de associar-se a proteínas e outras macromoléculas (MARTINEZ-VALVERDE et al., 2000). São substâncias não cristalinas, com cores que podem variar de branco ao marrom-claro e que formam soluções coloidais em água. De acordo com sua estrutura química, são classificados em dois grupos: taninos hidrolisáveis e não hidrolisáveis ou condensados, estes compondo a classe das proantocianidinas (BOBBIO; BOBBIO, 2001; CAVALCANTE; 2018; LIMA, 2005; RIOS; ABREU; CORRÊA, 2003).

Os taninos hidrolisáveis são ésteres de ácidos gálico e elágicos glicosilados, derivados do chiquimato, onde os grupos hidroxilas do açúcar são esterificados com os ácidos fenólicos. Os taninos condensáveis são oligômeros e polímeros de flavan-3-ol (catequina) e/ou flavan-3,4- diol (leucocianidina), produtos do metabolismo do fenilpropanol. As proantocianidinas provavelmente recebem esta denominação por apresentarem pigmentos avermelhados da classe das antocianidinas, como cianidina e delphinidina. Desta forma, observa-se que em leguminosas e vegetais os taninos são

predominantemente de origem flavonóide, constituindo-se como taninos condensados (ANGELO; JORGE, 2007; CAVALCANTE, 2018).

Em virtude dos efeitos sobre a disponibilidade de minerais e proteínas, bem como sua capacidade antioxidante, os taninos são os fenólicos de maior importância e que despertam interesse justamente por possuírem tanto atributos positivos, característicos de compostos antioxidantes, quanto atributos negativos, de antinutrientes. Nos feijões, os taninos apresentam características antinutricionais por possuírem a capacidade de formar complexos insolúveis com minerais (como ferro e zinco, diminuindo sua biodisponibilidade), proteínas e amidos biologicamente indisponíveis para seres humanos em condições fisiológicas normais. Os complexos formados com as proteínas são insolúveis e de baixa digestibilidade, tornando-as indisponíveis. Os taninos também podem inibir enzimas do trato digestório (como a tripsina, quimotripsina e  $\alpha$ -amilase) e aumentar a excreção de nitrogênio nas fezes. (CUNHA, 2015; RAMÍREZ-CÁRDENAS et al., 2008).

Tanto a maceração quanto a cocção são etapas importantes na redução do conteúdo dos taninos do feijão, pois possibilitam que sejam lixiviados para a água de maceração e o caldo da cocção. Por vezes, é possível que migrem para o endosperma dos cotilédones e associem-se com proteínas (MKANDA et al., 2007). Esta perda aparente dos taninos no cozimento dos grãos está associada com mudanças em sua solubilidade e reatividade, e não a sua destruição química (RAMÍREZ-CÁRDENAS et al., 2008).

### 2.3.2 Efeito da Germinação na Atividade Antioxidante

A germinação é tida como um processo biológico natural que induz o surgimento de uma nova planta. Este processo inclui todos os eventos fisiológico desde que as sementes são plantadas e absorvem água, iniciando as atividades metabólicas e celulares do grão, até a protusão da radícula, com conseqüente rompimento do tegumento (FERNÁNDEZ et al., 2021; RASERA; CASTRO, 2020; SILVA, 2020).

Diversos fatores influenciam para que as sementes saiam do estágio de latência. Os fatores internos incluem inibidores e promotores da germinação, como as enzimas hidrolíticas que degradam macromoléculas de armazenamento

(carboidratos, proteínas e lipídios), fornecendo o aporte nutricional necessário para o desenvolvimento da planta. Luz, temperatura, umidade e meio de crescimento apresentam-se como fatores externos, que precisam estar em condições ideais para que a germinação seja bem-sucedida (FERNÁNDEZ et al., 2021). Por este motivo, estas condições são padronizadas para que os testes de germinação possam ser reproduzidos e comparados, dentro dos limites estabelecidos pelas Regras para Análise de Sementes (RAS) (BRASIL, 2009).

A germinação envolve extensas mudanças fitoquímicas, como resultado de um fluxo dinâmico e complexo de nutrientes, incluindo remobilização, degradação e acúmulo dos mesmos (NELSON et al., 2013). Como consequência, ocorrem alterações importantes nas características bioquímicas e na melhoria nutricional e sensorial dos grãos, como a redução de antinutrientes e a disponibilização de nutrientes essenciais, acarretando melhor digestão, maior concentração e maior possibilidade de absorção de substâncias, em comparação com as sementes não germinadas. Dentre os nutrientes importantes estão os ácidos graxos essenciais, as proteínas, as fibras, as vitaminas, os minerais e os compostos bioativos (SILVA, 2020).

A influência da germinação sobre o conteúdo de compostos fenólicos, livres e ligados, tem sido alvo de intensa investigação na literatura por envolver complexas transformações que variam com o cultivar e com as condições de germinação. Até então, a germinação tem se mostrado como uma excelente alternativa para melhorar a capacidade antioxidante de grãos (RASERA; CASTRO, 2020).

Nos estudos desenvolvidos por Saleh et al. (2017), com grãos de favas, tremoço, grão de bico, lentilha, feno-grego e feijão, o conteúdo de fenólicos e flavonoides totais, bem como a capacidade antioxidante das leguminosas aumentaram proporcionalmente ao tempo de germinação. Hayta e İşçimen (2017), por sua vez, observaram que a germinação de grão de bico proporcionou um aumento de 2 vezes no conteúdo de fenóis totais e de até 4 vezes na capacidade antioxidante dos grãos. Sritongtae et al. (2017) investigaram a germinação de feijão-arroz e obtiveram, em 24h, um aumento no conteúdo total de fenólicos e na atividade antioxidante de aproximadamente 2 vezes.

O incremento no conteúdo de compostos fenólicos tem sido atribuído à liberação e biossínteses de compostos pelas enzimas de degradação da parede celular ativa após germinação (NELSON et al., 2016). Todavia, de acordo com Gan

et. al (2017), conforme a planta se desenvolve novas estruturas são formadas e os compostos fenólicos podem ligar-se a carboidratos e proteínas para formação de novas paredes celulares, reduzindo seu teor na fração solúvel. Desta forma, os fenólicos são sintetizados e transportados para uso na parede celular constantemente, e a taxa na liberação e conjugação varia de acordo com a semente que está germinando (GAN et al., 2017; YEO; SHAHIDI, 2015). Neste contexto, embora algumas mudanças sejam similares durante a germinação, cada grão deve ser estudado de forma específica para que sejam definidos os tratamentos mais adequados (RASERA; CASTRO, 2020).

## 2.4 PROCESSO DE HIDRATAÇÃO

O processo de hidratação consiste em imergir grãos em água a fim de aumentar seu teor de umidade, o que facilita vários tipos de processamentos subsequentes, como cocção, extração de constituintes, germinação, maltagem, entre outros (MASKAN, 2002; MIANO; GARCÍA; AUGUSTO, 2015; MIANO et al., 2017; MIANO; AUGUSTO, 2018; MIANO et al., 2018; OLADELE et al., 2018, 2019; OLIVEIRA et al., 2013; OROIAN, 2017; PATERO; AUGUSTO, 2015).

Para fins de consumo, a hidratação possibilita a redução de fatores antinutricionais dos grãos (por lixiviação) e os tornam mais macios, reduzindo seu tempo de cozimento. Além disso, faz com que a gelatinização e a desnaturação de proteínas ocorra de forma mais homogênea na etapa de cocção, provendo uma textura similar em todo o grão e facilitando o processo de digestão (MIANO; AUGUSTO, 2018).

Dada sua importância na alteração físico-química e nutricional dos grãos, a hidratação é um pré-tratamento crucial no processamento industrial de cereais e leguminosas, por exemplo. Contudo, é uma etapa que pode ter muitas horas de duração e utiliza uma quantidade relativamente grande de água, além de ser particular de cada fonte botânica, envolvendo diferentes mecanismos na transferência de água para o interior dos grãos, uma vez que apresentam estruturas distintas (MIANO et al., 2017; MIANO; AUGUSTO, 2018; OLADELE et al., 2018, 2019; PATERO; AUGUSTO, 2015). Portanto, é de extrema importância para a indústria conhecer estes mecanismos e saber prever a cinética de hidratação, bem como encontrar formas

de otimizar o processo, a fim de realizá-lo de forma mais econômica e dimensionar os equipamentos corretamente (MASKAN, 2002; MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2013).

Nas operações convencionais de hidratação, a transferência de massa é ditada pelo binômio tempo-temperatura. A água penetra nos grãos gradualmente até saturá-los, atingindo o equilíbrio hídrico, em que o conteúdo de umidade se mantém constante. O uso de água aquecida (temperaturas mais elevadas) faz com que a penetração de água seja facilitada, acelerando sua absorção e tornando o processo mais rápido (MIANO; AUGUSTO, 2018). Geralmente, na hidratação, utiliza-se temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização dos grãos, apenas para prover o aumento de umidade. A cocção, então, por atingir temperaturas mais elevadas, é a responsável pela gelatinização dos grãos – evento essencial para torná-los digeríveis e aumentar sua palatabilidade (SAYAR; TURHAN; GUNASEKARAN, 2001).

Além da influência da temperatura, os grãos apresentam estruturas porosas, como a micropila e o hilo, que faz com que a água penetre rapidamente nos estágios iniciais da hidratação, por capilaridade. Posteriormente, a difusão passa a ser o mecanismo de transferência de massa predominante, mantendo o fluxo no sentido das bordas dos cotilédones até o núcleo do grão (CHACÓN ALVAREZ; JORGE; JORGE, 2020; BORGES; JORGE; JORGE, 2017; MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018; MIANO; AUGUSTO, 2018; MIANO; GARCÍA; AUGUSTO, 2015; OLADELE, et al., 2019).

Curvas cinéticas de hidratação, que evidenciam a dinâmica de aumento de umidade dos grãos ao longo do tempo têm sido muito utilizadas para caracterização de cereais e leguminosas (TABELA 8). Neste contexto, a modelagem matemática destas curvas é uma importante ferramenta empregada para descrever a cinética de hidratação e prever o conteúdo de umidade em função do tempo de processo (MIANO; AUGUSTO, 2018).

TABELA 8 – COMPILADO DE ESTUDOS CINÉTICOS DE HIDRATAÇÃO DE CEREAIS E LEGUMINOSAS.

<b>Autor(es)</b>	<b>Grão estudado</b>
Balbinoti, Jorge e Jorge (2018)	Arroz
Bello, Tolaba e Suárez (2008)	Arroz
Borges, Jorge e Jorge (2017)	Soja
Castanha et al. (2019)	Feijão mungo
Cecchin (2016)	Feijão preto
Chacón Alvarez, Jorge e Jorge (2020)	Cevada
Demirhan e Özbek (2015)	Feijão caupi
Fracasso et al. (2014)	Soja
Franco Junior et al. (2020)	Feijão caupi
Ghafoor et al. (2014)	Feijão branco
Haladjian et al. (2003)	Feijão fava
Isa et al. (2019)	Feijão caupi
López et al. (2017)	Feijão carioca
Maskan (2002)	Trigo
Mattioda, Jorge e Jorge (2018, 2019a, 2019b)	Trigo
Miano, Sabadoti e Augusto (2018)	Feijão carioca
Miano et al. (2018)	Feijão carioca
Miano, García e Augusto (2015)	Tremoço andino
Montanuci, Jorge e Jorge (2013, 2015)	Cevada
Naviglio et al. (2013)	Feijão
Nicolin et al. (2017)	Arroz e Milho
Oladele et al. (2018)	Feijão carioca
Oladele et al. (2019)	Aveia
Oliveira et al. (2013)	Feijão azuki
Oliveira, Jorge e Jorge (2020)	Triticale
Oroian (2017)	Lentilha
Panda e Shrivastava (2019)	Arroz com casca
Patero e Augusto (2015)	Sorgo
Pineda-Gomez et al. (2020)	Milho
Pramiu et al. (2017)	Feijão carioca
Prasad, Vairagar e Bera (2010)	Grão-de-bico
Ramaswamy, Balasubramaniam e Sastry (2005)	Feijão branco
Ramos et al. (2016)	Quinoa
Resio, Aguerre e Suarez (2006)	Amaranto
Shafaei, Nourmohamadi-Moghadami e Kamgar (2019)	Cevada
Sharanagat, Kansal e Kumar (2018)	Feijão mungo
Ulloa et al. (2015)	Feijões comuns
Zanella-Díaz et al. (2014)	Feijão tepary e carioca

Além do artifício de se utilizar água aquecida para tornar a hidratação dos grãos mais rápida, alguns destes estudos abordam outras técnicas de intensificação, como o uso de ultrassom (GHAFOOR et al., 2014; LÓPEZ et al., 2017; MIANO; SABADOTI; AUGUSTO, 2018; PATERO; AUGUSTO, 2015; ULLOA et al., 2015), a aplicação de gradientes de pressão (BELLO; TOLABA; SUÁREZ, 2008; NAVIGLIO et al., 2013; PRAMIU et al., 2017; RAMASWAMY; BALASUBRAMANIAM; SASTRY, 2005; ZANELLA-DÍAS et al., 2014), a aplicação de irradiação (CASTANHA et al., 2019; RAMASWAMY; BALASUBRAMANIAM; SASTRY, 2005), a aplicação de micro-ondas (DEMIRHAN; ÖZBEK, 2015; PANDA; SHRIVASTAVA, 2019), o uso de um meio hidratante alcalino (HALADJIAN et al., 2003; PINEDA-GOMEZ et al., 2020), e a modulação da temperatura (CECCHIN, 2016; CHACÓN ALVAREZ; JORGE; JORGE, 2020; MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018; MATTIODA; JORGE; JORGE, 2019b; OLADELE et al., 2019; OLIVERA; JORGE; JORGE, 2020).

## 2.5 OPERAÇÃO PERIÓDICA

Recentemente, a modulação de uma ou mais variáveis de processo vem chamando atenção e sendo cada vez mais estudada e implementada em processos físicos, como secagem e hidratação (TABELA 9). O propósito desta aplicação é verificar a possibilidade de redução nos gastos energéticos e de melhoria na qualidade do produto, através da intensificação do transporte de massa e energia (DEFENDI et al., 2014; DEFENDI; PARAÍSO; JORGE, 2016; MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018, 2019b).

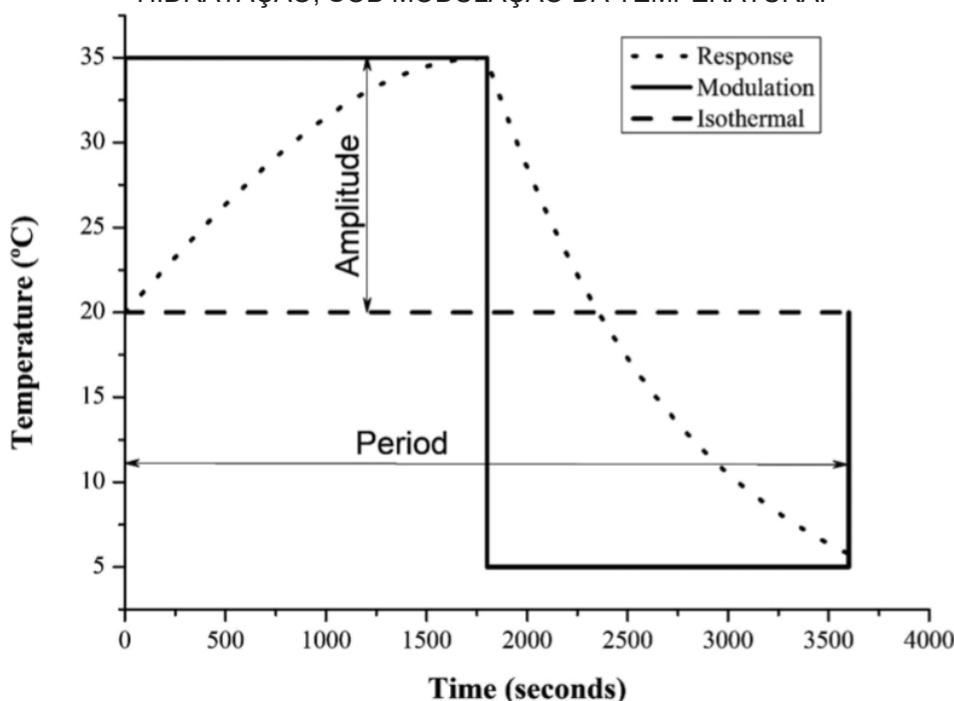
TABELA 9 – COMPILADO DE ESTUDOS ENVOLVENDO A MODULAÇÃO DE PARÂMETROS DE PROCESSO NA SECAGEM E HIDRATAÇÃO.

<b>Autor(es)</b>	<b>Processo analisado</b>	<b>Variável modulada</b>
Cechin (2016)	Hidratação de feijão preto	Temperatura da água
Chacón Alvarez, Jorge e Jorge (2020)	Hidratação de cevada	Temperatura da água
Defendi, Paraíso e Jorge (2014)	Secagem de arroz	Temperatura do ar
Defendi, Paraíso e Jorge (2016)	Secagem de soja	Temperatura do ar
Defendi, Paraíso e Jorge (2017)	Secagem de soja	Temperatura e velocidade do ar
Mattioda, Jorge e Jorge (2018, 2019b)	Hidratação de trigo	Temperatura da água
Monteiro, Carciofi e Laurindo (2016)	Secagem de banana	Pressão
Munson-Mcgee (2014)	Hidratação de sorgo	Volume de imersão
Naviglio et al. (2013)	Hidratação de feijão (usado em enlatados)	Pressão
Oladele et al. (2019)	Hidratação de aveia	Temperatura da água
Oliveira, Jorge e Jorge (2020)	Hidratação de triticale	Temperatura da água
Zanella-Días et al. (2014)	Hidratação de feijão carioca e tepary	Pressão
Zotarelli, Porciuncula e Laurindo (2012)	Secagem de banana e manga	Pressão

A modulação da variável normalmente é realizada a partir da pré-definição de uma amplitude e período, mantendo estas condições ao longo de todo o processo. Quando a variável modulada permanece em regime transiente, classifica-se como uma operação periódica (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018). Esta metodologia provém de estudos envolvendo reatores catalíticos heterogêneos, em que o catalisador é regenerado *in situ* atuando periodicamente ao longo do processo, com a finalidade de otimizar a performance do reator obtendo um maior rendimento ou ganho na seletividade (SILVESTON, 1998; STERMAN; YDSTIE, 1990).

No trabalho de Chacón Alvarez, Jorge e Jorge (2020), envolvendo a hidratação de cevada, os autores apresentaram um gráfico representativo da operação periódica com modulação da temperatura da água (representada pela função degrau), a partir da temperatura média de 20 °C (linha tracejada), com uma amplitude de 15 °C e período de uma hora, com modificação da temperatura da água utilizada para hidratar os grãos a cada 30 minutos. A temperatura do sistema (grãos mais água) foi controlada por termopares para acompanhar a resposta à modificação da temperatura (curva pontilhada) (FIGURA 10).

FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO DA OPERAÇÃO PERIÓDICA APLICADA AO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO, SOB MODULAÇÃO DA TEMPERATURA.



FONTE: Chacón Alvarez, Jorge e Jorge (2020).

De acordo com Mattioda, Jorge e Jorge (2019b), o gradiente de temperatura pode ser um fator que aumenta a taxa de transferência de massa, conhecido como efeito Soret, contribuindo para intensificação do processo através da operação periódica. Todavia, esta intensificação é dependente da combinação de período e amplitude utilizados, além das características particulares de cada grão, como composição química e morfologia.

A intensificação da hidratação através da operação periódica com modulação da temperatura foi corroborada pela literatura, com reduções de 50%, 66,7% e até 82,9% no tempo de hidratação de triticale (OLIVEIRA; JORGE; JORGE, 2020), trigo

(MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018) e cevada (CHACÓN ALVAREZ, JORGE; JORGE, 2020), respectivamente. Para o processo de secagem, a modulação da temperatura também proporcionou uma melhor performance sob determinadas condições, com aumento da taxa de secagem e teor de água evaporada (DEFENDI; PARAÍSO; JORGE, 2014, 2016, 2017). Ainda, a modulação da pressão tanto para o processo de hidratação como para o de secagem aumentou a taxa de transferência de massa e gerou produtos de melhor qualidade – com grãos mais intactos no estudo de Naviglio et al. (2013) e frutas desidratadas com ótima qualidade sensorial nos estudos de Monteiro, Carciofi e Laurindo (2016) e Zotarelli, Porciuncula e Laurindo (2012).

Levando em consideração que é uma metodologia emergente, embora eficaz, com poucos trabalhos registrados na literatura, a operação periódica em processos de hidratação necessita ser mais investigada, devendo ampliar sua aplicação para outros tipos de grãos ainda não avaliados, a fim de entender melhor a influência das variáveis moduladas sob o processo.

## 2.6 MODELOS MATEMÁTICOS APLICADOS À CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO

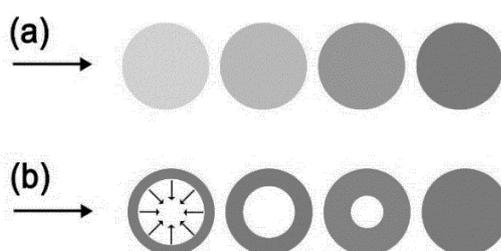
A modelagem matemática aplicada à cinética de hidratação é uma importante ferramenta a ser empregada para fins de monitoramento, simulação, dimensionamento e otimização do processamento industrial de grãos. Os modelos matemáticos desenvolvidos para descrever o comportamento dinâmico da absorção de água podem ser de dois tipos: empíricos ou fenomenológicos (COUTINHO et al., 2007; NICOLIN et al., 2011; OMOTO et al., 2009).

Os modelos empíricos apresentam correlações matemáticas mais simples, obtidas por meio de dados experimentais. São largamente aplicados devido à sua simplicidade e por fornecerem bons ajustes, apesar de não tomarem por base as leis da física. Levando em consideração a complexidade das leis de transferência de massa, que envolvem várias funções e parâmetros, Peleg propôs em 1988 um modelo empírico com dois parâmetros e não-exponencial. Este modelo se tornou muito conhecido por ser de fácil interpretação e tem sido o modelo empírico mais utilizado nos últimos anos em estudos de hidratação de grãos por gerar ajustes bastante satisfatórios (MASKAN, 2002; FRACASSO, 2011).

Outros modelos empíricos também têm sido aplicados para descrever o processo de hidratação, como os modelos de Singh e Kulshrestha (1987), Pílosof, Boquet e Bartholomai (1985), Weibull (1939), o modelo de Page, desenvolvido em 1949, e o modelo cinético de Primeira Ordem. O modelo de Page foi originalmente obtido a partir do processo de secagem, mas tem sido aplicado em estudos de hidratação gerando uma boa qualidade de ajuste.

Os modelos fenomenológicos são menos simples e, diferentemente dos empíricos, têm fundamentação teórica e parâmetros com significado físico (OMOTO et al., 2009), apresentando vantagens no que diz respeito ao detalhamento das tendências do processo (HSU, 1983; NICOLIN et al., 2011). São exemplos de modelos fenomenológicos os modelos de parâmetros concentrados, que assumem que o grão absorve a água de maneira uniforme por todo seu volume, apresentando umidade constante para um dado instante de tempo, e os modelos de parâmetros distribuídos, que assumem a absorção gradual de água no sentido das partes periféricas do grão para o núcleo, com diferentes teores de umidades ao longo de seu raio (FIGURA 11) (COUTINHO et al., 2007; FRACASSO, 2011; SIMONI, 2017).

FIGURA 11 – EXEMPLIFICAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REGIME DE HIDRATAÇÃO DE PARÂMETROS (A) CONCENTRADOS E (B) DISTRIBUÍDOS.



FONTE: Simoni (2017).

O modelo de de Nicolin-Jorge (NICOLIN et al., 2015) e o modelo de Difusão (Crank, 1975) são exemplos de modelos de parâmetros concentrados e de parâmetros distribuídos, respectivamente.

Vários estudos envolvendo a hidratação de cereais e leguminosas apresentaram ajustes cinéticos satisfatórios a partir dos modelos de Peleg, Page, Difusão e Nicolin-Jorge (TABELA 10), que serão os modelos abordados no presente estudo.

TABELA 10 – COMPILADO DE ESTUDOS QUE UTILIZAM MODELOS MATEMÁTICOS PARA DESCREVER O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO.

<b>Autor(es)</b>	<b>Grão estudado</b>	<b>Modelos avaliados</b>
Balbinoti, Jorge e Jorge (2018)	Arroz	Page e Difusão
Bello, Tolaba e Suárez (2008)	Arroz	Peleg
Cecchin (2016)	Feijão preto	Peleg e Difusão
Demirhan e Özbek (2015)	Feijão caupi	Peleg
Franco Junior et al. (2020)	Feijão caupi	Peleg
Ghafoor et al. (2014)	Feijão branco	Peleg e Difusão
Isa et al. (2019)	Feijão caupi	Peleg
Kashaninejad et al. (2007)	Arroz	Page
Kashiri, Garmakhany e Dehghani (2012)	Sorgo	Page
López et al. (2017)	Feijão carioca	Peleg
Maskan (2002)	Trigo	Peleg
Mattioda, Jorge e Jorge (2018; 2019a; 2019b)	Trigo	Peleg e Difusão
Miano, Ibarz e Augusto	Milho	Peleg e Page
Montanuci, Jorge e Jorge (2015)	Cevada	Peleg e Difusão
Naviglio et al. (2013)	Feijão	Peleg
Nicolin et al. (2015)	Soja	Nicolin-Jorge
Nicolin et al. (2017)	Arroz e milho	Nicolin-Jorge
Oladele et al. (2019)	Aveia	Peleg
Oliveira et al. (2013)	Feijão azuki	Peleg
Oliveira, Jorge e Jorge (2020)	Triticale	Peleg
Oroian (2017)	Lentilha	Peleg e Difusão
Patero e Augusto (2015)	Sorgo	Peleg
Pineda-Gomez et al. (2020)	Milho	Difusão
Pramiu et al. (2017)	Feijão carioca	Peleg
Prasad, Vairagar e Bera (2010)	Grão-de-bico	Peleg e Difusão
Ramaswamy, Balasubramaniam e Sastry (2005)	Feijão branco	Peleg
Ramos et al. (2016)	Quinoa	Peleg e Difusão
Resio, Aguerre e Suarez (2006)	Amaranto	Peleg
Shafaei, Nourmohamadi-Moghadami e Kamgar (2019)	Cevada	Peleg
Silva (2016)	Sorgo	Peleg, Page e Difusão
Sharanagat, Kansal e Kumar (2018)	Feijão mungo	Peleg e Difusão
Ulloa et al. (2015)	Feijões comuns	Peleg
Zanella-Díaz et al. (2014)	Feijão tepary e carioca	Peleg

### 2.6.1 Modelo de Peleg

O modelo de Peleg é não exponencial e possui dois parâmetros (EQUAÇÃO (1)), tendo sido aplicado pela primeira vez a fim de descrever a sorção de umidade em arroz e leite em pó, em diferentes condições de temperaturas e pressão, alcançando coeficientes de correlação da ordem de 0,95 a 0,99 (PELEG, 1988).

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

Onde:  $U(t)$  é a umidade instantânea de tempo  $t$  (%);  $U_0$  a umidade inicial (%);  $t$  o tempo (h);  $k_1$  a taxa constante ( $\text{h}^{-1}$ ), inversamente relacionada à taxa inicial de absorção de água; e  $k_2$  a constante de capacidade ( $\text{h}^{-1}$ ), inversamente relacionada à constante de equilíbrio (GOWEN et al., 2007; SHARANAGAT; KANSAL; KUMAR, 2018).

Os parâmetros do modelo de Peleg podem ser obtidos a partir da equação em sua forma linearizada (EQUAÇÃO (2)), através de uma regressão linear.

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

### 2.6.2 Modelo de Page

A fim de descrever a secagem de grãos de milho, Glen E. Page desenvolveu em 1949 uma equação (EQUAÇÃO 3) matematicamente idêntica à função distribuição de Weibull, usualmente aplicada à hidratação de grãos (CUNHA; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 1998).

$$U(t) = U_{eq} + (U_0 - U_{eq}) \exp(-k_p t^N) \quad (3)$$

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

Os parâmetros do modelo de Page podem ser obtidos a partir da equação em sua forma linearizada (EQUAÇÃO (2)), através de uma regressão linear.

$$\ln\left(-\ln\left(\frac{U(t)-U_e}{U_0-U_e}\right)\right) = N \ln(t) + \ln(k_p) \quad (4)$$

### 2.6.3 Modelo de Difusão

O modelo de Difusão é baseado na segunda lei de Fick e foi proposto por Crank (1975), considerando que a taxa de difusão da água ocorre no sentido da superfície para o interior do grão, devendo ser proporcional ao gradiente de concentração de umidade entre essas duas regiões. De acordo com Miano e Augusto (2018), é o modelo fenomenológico mais aplicado na modelagem de cereais e leguminosas na operação de hidratação, especialmente por possuir apenas um parâmetro em sua solução analítica: o coeficiente de difusão efetivo médio ( $D_{ef}$ ), que possibilita a descrição da velocidade de transferência de massa.

Crank (1975) utilizou para estimativa do coeficiente de difusão efetivo médio ( $D_{ef}$ ) um balanço de massa na superfície do grão, sendo considerado o transporte de água na direção radial de um corpo esférico, sem variação do volume ao longo da hidratação (EQUAÇÃO (5)), em que a umidade é uma função do tempo  $t$  (s) e da coordenada radial  $a_r$  (m)

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D_{ef} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial a_r^2} + \frac{2}{a_r} \frac{\partial U}{\partial a_r} \right) \quad (5)$$

Pressupondo que o coeficiente de difusão ( $D_{ef}$ ) é independente da concentração e que a umidade inicial da partícula deve ser homogênea em toda área do grão, em que as condições de contorno são:

$$U = 0, a_r = 0, t > 0;$$

$$U = r U_0, a_r = r, t > 0;$$

$$U = a_r f(a_r), t = 0, 0 < a_r < r.$$

Obtém-se então a solução do modelo de Difusão, representada pela EQUAÇÃO (6):

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

Onde:  $r$  é o raio do grão (m);  $n$  o número de termos;  $U_0$  a condição inicial de umidade (%);  $U_{eq}$  a condição de contorno (%), a qual considera que a superfície do grão mantém a umidade de equilíbrio ao longo da hidratação; e  $U(t)$  é a umidade instantânea de tempo  $t$  (%).

#### 2.6.4 Modelo de Nicolin-Jorge

O modelo de Nicolin-Jorge foi desenvolvido através do processo de hidratação de soja, a partir de um balanço de massa global considerando um sistema de parâmetros concentrados e que os grãos são esféricos e mantêm volume constante. Segundo Nicolin et al. (2015), o balanço considera que a transferência de massa por convecção é predominante, em razão da água acumulada no interior dos grãos, sendo que o fluxo convectivo é dado pela EQUAÇÃO 7:

$$N_A = K_s (\rho_{eq} - \rho_A) \quad (7)$$

Onde:  $N_A$  é o fluxo mássico de água ( $\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),  $K_s$  é o coeficiente de transferência de massa ( $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $\rho_A$  a concentração mássica de água ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )  $\rho_A$  a concentração mássica de água ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) na condição de equilíbrio.

A distribuição espacial de umidade no interior do grão foi desconsiderada no modelo, ou seja, foi descrito o conteúdo médio de umidade do grão como um todo, apenas como função do tempo. A EQUAÇÃO 8 apresenta a equação diferencial resultante do balanço de massa global da hidratação dos grãos de soja.

$$V \frac{d\rho_A}{dt} = A_p K_s (\rho_{eq} - \rho_A) \quad (8)$$

Em que  $V$  e  $A$  são o volume e a área do grão, respectivamente.

Ao substituir as equações de volume ( $V = (4/3)\pi r^3$ ) e área ( $A_p = 4\pi r^2$ ) da partícula esférica na EQUAÇÃO 8 é possível obter a equação diferencial para a hidratação de grãos esféricos. Se for considerado que  $K_s$  é constante, é obtido o

modelo inicialmente proposto por Omoto et al. (2009) (EQUAÇÃO 9), onde “C” significa “constante”.

$$\frac{d\rho_A}{dt} = \frac{3K_S^C}{r}(\rho_{eq} - \rho_A) \quad (9)$$

No início da hidratação ( $t=0$ ) é considerada a condição  $\rho_A = \rho_{A0}$ , onde os grãos apresentam umidade constante, equivalente à umidade do grão *in natura* ( $\rho_{A0}$ ). Assim, é obtida a solução analítica (EQUAÇÃO 10):

$$\rho_A(t) = \rho_{eq} - (\rho_{eq} - \rho_{A0}) \exp\left(-\frac{3K_S^C}{r}t\right) \quad (10)$$

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 o vínculo entre  $K_S$  e  $\rho_A$  foi estabelecido uma dependência linear entre ambas as variáveis estabelecidas (EQUAÇÃO 11), a qual foi inserida na EQUAÇÃO 9, com “L” se referindo ao termo “linear”.

$$K_S^L = a + b\rho_A \quad (11)$$

Com as condições iniciais, referente a umidade uniformemente distribuída no grão, obtém-se a partir da EQUAÇÃO 9 a EQUAÇÃO 12, referente a equação diferencial resultante.

$$\frac{d\rho_A}{dt} = \frac{3}{r}(a + b\rho_A)(\rho_{eq} - \rho_A) \quad (12)$$

Separando as variáveis da EQUAÇÃO 12 e usando frações parciais para a integração, obteve-se a solução analítica do modelo, representada pela EQUAÇÃO 13:

$$\rho_A(t) = \frac{-a + \rho_{eq}K_1 \exp(K_2t)}{b + K_1 \exp(K_2t)} \quad (13)$$

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

O parâmetro  $K_s^C$  foi ajustado pelo modelo de Omoto, enquanto os parâmetros  $a$  e  $b$  da EQUAÇÃO 11 e a concentração mássica  $\rho_A$  foram ajustados por este modelo (Nicolin-Jorge).

## 2.7 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Conforme o exposto na revisão da literatura, pode-se dizer que o feijão-caupi é uma leguminosa com diversos atributos nutritivos, constituindo-se como uma importante fonte de proteínas e nutrientes que previnem doenças cardiovasculares, diabetes, câncer intestinal, anemia, entre outras. Considerando que atualmente está crescendo bastante o número de adeptos a dietas sem componentes de origem animal, bem como dietas mais saudáveis, leguminosas como o feijão-caupi têm se tornado essenciais para suprir as necessidades proteicas do organismo deste grupo de pessoas, além de prover um conteúdo significativo de compostos antioxidantes. Por este motivo, é cada vez mais comum ver nas prateleiras de mercados produtos que tem por base leguminosas, como *snacks*, suplementos, farinhas e biscoitos. Além disso, o feijão-caupi é economicamente acessível para todas as classes sociais, beneficiando as classes de baixa renda por ser uma fonte proteica mais barata que as carnes.

Tanto no ambiente residencial como na indústria, a hidratação de leguminosas é uma etapa primordial para reduzir a quantidade de antinutrientes presentes nos grãos e para seu processamento, facilitando etapas subsequentes como a cocção, germinação, extração de constituintes etc. Dada a importância das alterações físico-químicas que a hidratação pode proporcionar, o conhecimento da cinética da hidratação dos grãos é de suma importância para a otimização do processamento e obtenção de produtos de qualidade de forma econômica.

Neste contexto, a modelagem matemática da cinética de hidratação é uma ferramenta muito importante a ser empregada para descrever o processo, informando o tempo necessário para atingir um teor específico de umidade. Além disso, tem-se buscado cada vez mais avaliar técnicas que possam reduzir o tempo de hidratação, como a modulação de uma determinada variável do processo. No presente trabalho será abordada a hidratação com modulação da temperatura, visto que ainda são escassos na literatura os trabalhos envolvendo esta metodologia, que pode

proporcionar a intensificação do processo e redução dos custos energéticos envolvidos. Para a modelagem matemática da cinética de hidratação, serão avaliados os modelos empíricos de Peleg e de Page e os modelos fenomenológicos de Difusão e de Nicolin-Jorge, a fim de concluir qual modelo descreve o processo com maior precisão.

Levando em consideração a importância de manter a qualidade nutricional dos grãos uma vez que está sendo investigada uma metodologia alternativa para a hidratação, serão traçados o perfil de compostos fenólicos, flavonoides e taninos bem como a capacidade antioxidante dos grãos após hidratação em diferentes condições de temperatura. Para complementar o estudo, também será investigada como a germinação influencia no conteúdo destes compostos e na capacidade antioxidante após os tratamentos hidrotérmicos.

Aliado ao conhecimento cinético da hidratação, também atuam a favor da melhoria do processamento industrial o entendimento da estrutura e composição química dos grãos, bem como os eventos que podem ocorrer quando submetidos ao aquecimento, por exemplo. Neste estudo será investigado via DSC o evento de gelatinização do amido, um dos principais constituintes do feijão-caupi, bem como as alterações morfológicas que os grânulos sofrem com o processo de hidratação, por intermédio de microscopia. A gelatinização é de extrema importância para digestibilidade e amaciamento dos grãos, conferindo maior palatabilidade ao alimento.

Com os objetivos pretendidos no presente trabalho, será possível a aquisição de informações sobre variedades de feijão-caupi que são bastante cultivadas no Brasil e que são objetos de vários estudos. Isso pode auxiliar na divulgação da importância desta leguminosa e promover seu consumo. Diferentemente do feijão carioca, que é a variedade de feijão mais produzida e consumida no Brasil, o feijão-caupi tem grande aceitação no mercado externo, fazendo com que a expansão do seu cultivo colabore para o Brasil se tornar um grande exportador de feijões para países como a Índia, a China, o Egito e o Vietnã. Ao mesmo tempo, pode ser uma válvula de escape para o mercado interno, que em razão da dependência do feijão carioca, sofre com a flutuação dos preços.

No âmbito industrial, o conhecimento acadêmico gerado pode ser de grande valia na obtenção de parâmetros que permitem aprimorar os processos produtivos e desenvolver novos produtos alimentícios. Atualmente existem indústrias bem

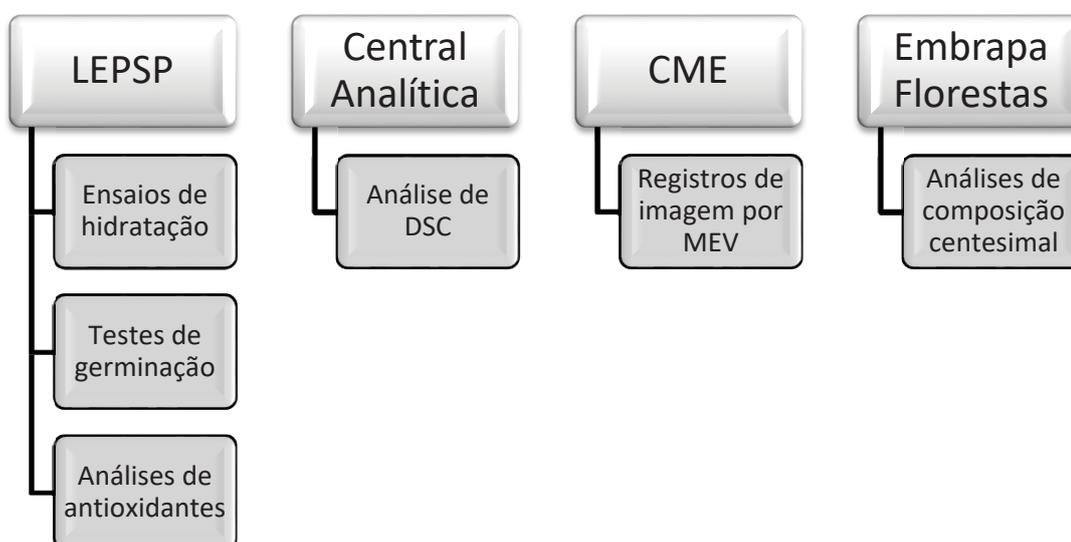
estabelecidas como a Heinz Beans, a Vapza e a Fugini, que comercializam feijões pré-cozidos e prontos para consumo, um exemplo de produto que utiliza a hidratação como pré-tratamento e que encontra cada vez mais espaço no mercado brasileiro, dada a sua praticidade.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

As análises do presente trabalho foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Processos de Sistemas Particulados (LEPSP), na Central Analítica e no Centro de Microscopia Eletrônica (CME), situados na Universidade Federal do Paraná (UFPR) no Campus Politécnico (Curitiba – PR), e na Embrapa Florestas (Colombo – PR) (

FIGURA 12).

FIGURA 12 – LOCAIS ONDE FORAM REALIZADAS AS ANÁLISES.



#### 3.1 MATÉRIA-PRIMA

Para as análises serão utilizadas duas cultivares de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.), BRS Guariba e BRS Tumucumaque (FIGURA 13), provenientes do cultivo da safra de 2018/2018 da região sul de Primavera do Leste, no Mato Grosso. As cultivares foram adquiridas através da empresa Sementes Tomazetti (MT).

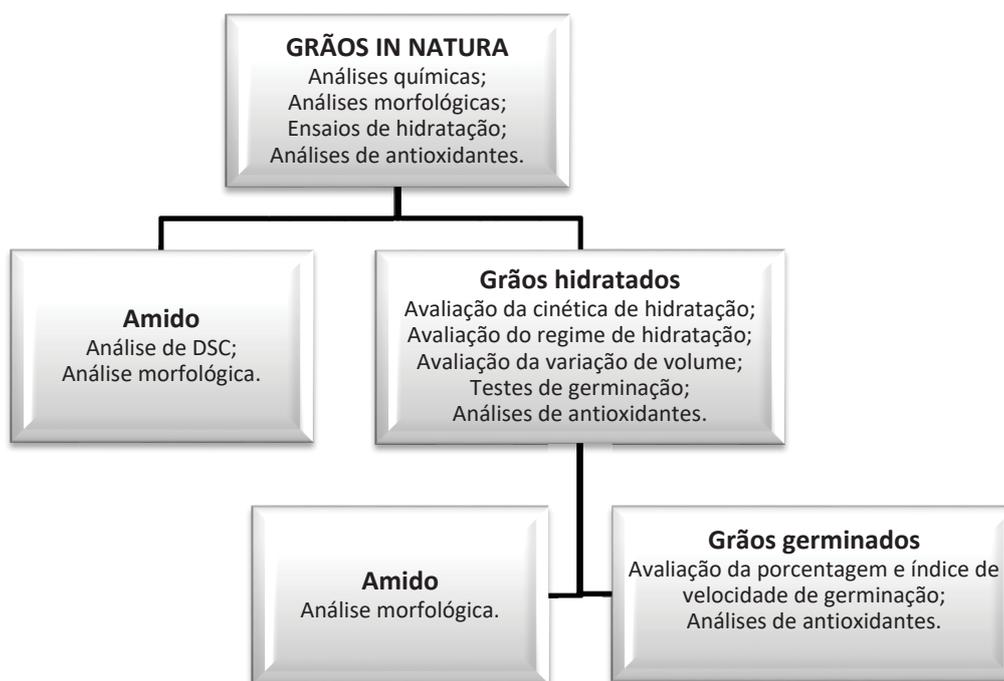
FIGURA 13 – CULTIVARES (A) BRS GUARIBA E (B) BRS TUMUCUMAQUE.



Previamente às análises, foram feitas a separação e seleção manual dos grãos de modo a uniformizar a amostragem, eliminando impurezas e grãos defeituosos.

Na FIGURA 14 constam quais análises foram realizadas a partir dos grãos *in natura*, dos grãos hidratados, dos grãos germinados e do amido extraído dos grãos *in natura* e hidratados.

FIGURA 14 - DISPOSIÇÃO DAS ANÁLISES REALIZADAS COM OS GRÃOS (*IN NATURA*, HIDRATADOS E GERMINADOS) E COM O AMIDO EXTRAÍDO DOS GRÃOS (*IN NATURA* E HIDRATADOS).



### 3.2 ANÁLISES QUÍMICAS

Com os grãos *in natura* foram realizadas análises bromatológicas e determinados os teores de umidade, cinzas, fibras (solúveis, insolúveis e totais), proteínas, lipídios, carboidratos e amido (resistente, não resistente e total).

#### 3.2.1 Composição Química

A composição centesimal foi determinada em triplicata de acordo com as metodologias do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008):

- Teor de umidade: obtido a partir da secagem de aproximadamente 5 g de amostra em estufa a 105 °C por 12h;
- Teor de cinzas: determinado utilizando método gravimétrico pela perda de massa a partir de aquecimento a 550 °C por 5 horas, para se garantir massa constante;
- Teor de lipídios: obtido a partir de extração direta com éter dietil em sistema Soxhlet;

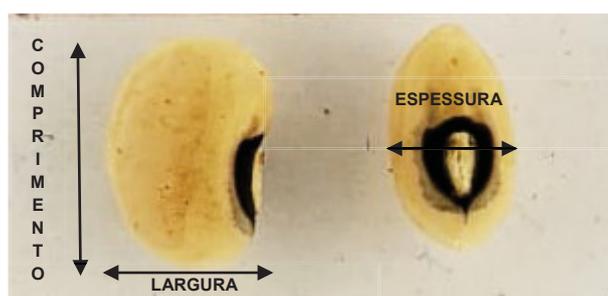
- Teor de fibras alimentares totais (solúveis e insolúveis): obtido por método enzimático-gravimétrico, utilizando o kit Megazyme (Megazyme International Ireland Ltd, Wicklow, Irlanda);
- Teor de proteína total (N x 6,25): determinado pelo método convencional de micro-Kjeldahl;
- Teor de carboidratos: obtido a partir da diferença entre 100 % e os demais teores previamente determinados.
- Teor de amido total (resistente e não resistente): quantificado utilizando o kit Megazyme Megazyme (Megazyme International Ireland Ltd, Wicklow, Irlanda) de amido resistente.

### 3.3 ANÁLISES MORFOLÓGICAS

#### 3.3.1 Tamanho dos Cultivares

Utilizando um paquímetro, 60 grãos de feijão-caupi *in natura* de cada cultivar (BRS Guariba e BRS Tumucumaque) foram medidos com relação ao seu comprimento, largura e espessura, como mostra a FIGURA 15. Como resultado, foram expressas as dimensões médias.

FIGURA 15 – DIMENSÕES MENSURADAS DOS GRÃOS DE FEIJÃO-CAUPI.



#### 3.3.2 Avaliação da Estrutura dos Grãos (MEV)

A avaliação das estruturas que compõem os grãos (tegumento, hilo, radícula e cotilédones) foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento TESCAN, modelo VEGA3 LMU, mediante aplicação de diferença de

potencial de 15 Kv. Os grãos *in natura* foram cortados longitudinalmente, posicionados em *stubs* utilizando fita dupla face com base de cobre e metalizados com ouro.

### 3.4 ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO

Os ensaios de hidratação foram realizados utilizando a proporção de 1:3 (amostra/água) com duração de 6 horas.

#### 3.4.1 Hidratação em Operação Isotérmica

Os ensaios de hidratação isotérmica foram conduzidos a 20 °C, utilizando o banho ultratermostático modelo SOLAB 155/22/Brasil, e a 30, 40, 50 e 60 °C utilizando o banho ultratermostático modelo SOLAB/152/30/Brasil. Para tanto, os grãos foram imersos em béqueres contendo água, dispostos dentro dos banhos.

Considerando cada condição de temperatura, os ensaios foram realizados ao menos duas vezes (para cada cultivar): uma para determinação da umidade e obtenção da cinética de hidratação, bem como da variação de volume dos grãos ao longo do ensaio; e outra para submeter os grãos aos testes de germinação e avaliação de antioxidantes. Para estes ensaios a massa inicial de grãos utilizada foi equivalente a 380 g.

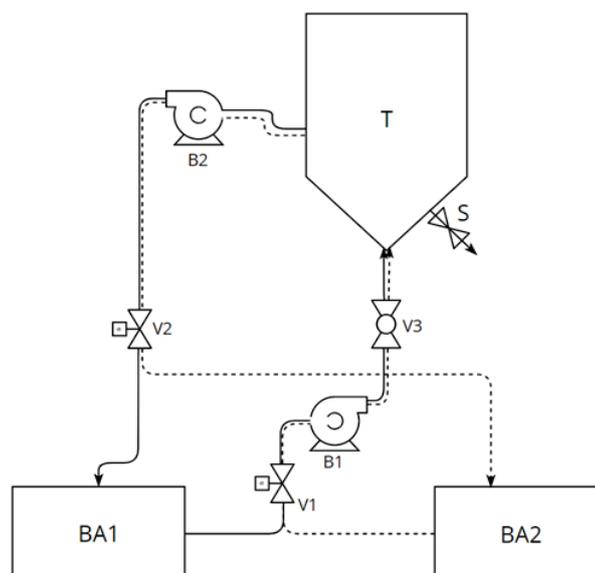
Em um dos ensaios a 60°C (para ambas as cultivares), foram coletados alguns grãos em instantes de tempo pré-estabelecidos, de modo a analisá-los via MEV da mesma forma que foram analisados os grãos *in natura* (Seção 3.3.2), a fim de avaliar como as estruturas do grão respondem à condição de maior estresse térmico.

O ensaio a 40 °C foi repetido com cada cultivar uma terceira vez, utilizando uma massa inicial de grãos equivalente a 100 g e incorporando o corante azul de metileno na água para avaliação do regime de hidratação. O ensaio a 50 °C também foi repetido com cada cultivar uma terceira vez, porém utilizando 300 g de grãos a fim de extrair amido para posterior análise morfológica.

#### 3.4.2 Hidratação em Operação Periódica

O ensaio de hidratação em operação periódica foi realizado de acordo com o sistema experimental e equacionamento proposto por Chacón Alvarez, Jorge e Jorge (2020) (FIGURA 16), constituído por um tanque de hidratação [T] com uma saída para a coleta de amostras [S], dois banhos (banho ultratermostático da SOLAB Modelo 152/30/Brasil – [BA1] e banho da SOLAB Modelo SL 155/22/Brasil – [BA2]), duas bombas centrífugas [B1] e [B2] com vazão máxima de  $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  (responsáveis, respectivamente, por enviar água para o tanque e retornar a água para os banhos em sistema de reciclo) e três válvulas, sendo duas solenoides de duas vias [V1] e [V2] e uma do tipo esfera [V3], utilizadas para controlar o fluxo de água (FIGURA 16).

FIGURA 16 – INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL UTILIZADA PARA HIDRATAÇÃO PERIÓDICA DOS GRÃOS.



O processo de modulação da temperatura da água de hidratação foi controlado através de uma placa arduino programada com código livre. Esse sistema possibilita o acionamento da bomba centrífuga [B] e das válvulas solenoides [A] e [C] de forma periódica. Conforme mostra a FIGURA 16, o sistema pode iniciar o processo de hidratação tanto através do ciclo frio, representado pela linha tracejada, quanto pelo ciclo quente, representado pela linha contínua. Para tanto, ocorre o acionamento da bomba e das válvulas solenoides conforme foram configuradas na programação até completar um período ( $\tau$ ).

A modulação da temperatura da água de hidratação no sistema periódico oscila a partir de uma temperatura fixa ( $T^*$ ) com uma determinada amplitude ( $A$ ). As

temperaturas de operação  $T_1$  (ciclo frio) e  $T_2$  (ciclo quente) são determinadas a partir das EQUAÇÕES (14) e (15), respectivamente:

$$T_1 = T^* - A \quad (14)$$

$$T_2 = T^* + A \quad (15)$$

O período total do sistema ( $\tau$ ) é determinado pela soma dos semiperíodos ( $\tau = \tau_q + \tau_f$ ). Os ensaios utilizaram um split (S) de 0,5, ou seja, os semiperíodos referentes aos ciclos quente ( $\tau_q$ ) e frio ( $\tau_f$ ) apresentam tempos de duração iguais, conforme mostra a EQUAÇÃO (16):

$$S = \frac{\tau_q}{\tau} \quad (16)$$

Os ensaios foram conduzidos nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C e a amplitude e o período foram definidos a partir de testes de hidratação, tomando por base de escolha as condições que permitiam que a temperatura do sistema se mantivesse o máximo possível em regime transiente.

Deve-se ressaltar que o tempo programado para a alimentação de água no tanque é de pelo menos 1 minuto, instante em que a água atinge o nível requerido para que o reciclo seja acionado. Para que não ocorra o contato entre a água quente e fria, também é reservado 1 minuto para que a água do tanque seja drenada a cada troca de ciclo. Sendo assim, o semiperíodo mínimo que pode ser experimentado é de 2 minutos (contabilizando 1 minuto de alimentação e 1 minuto de drenagem), sendo que o reciclo não é acionado neste caso.

Assim como a hidratação isotérmica, os ensaios de hidratação em operação periódica foram repetidos ao menos duas vezes em cada condição, para cada cultivar: uma para determinação da umidade e obtenção da cinética de hidratação, bem como da variação de volume ao longo do ensaio; e outra para submeter os grãos à avaliação de antioxidantes. A massa inicial de grãos foi a mesma utilizada nos ensaios de hidratação isotérmica (380 g). O ensaio na temperatura média de 50 °C foi repetido

com cada cultivar uma terceira vez, utilizando 300 g de grãos a fim de extrair amido para posterior análise morfológica.

### 3.5 OBTENÇÃO DA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO E AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DE VOLUME DOS GRÃOS

Para a obtenção da cinética de hidratação, bem como da variação de volume dos grãos, foram retiradas amostras em triplicata e de forma aleatória durante os ensaios nos seguintes instantes de tempo: 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330 e 360 minutos.

A umidade, expressa em base úmida (%b.u), foi determinada de acordo com a metodologia descrita pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, nº 925.09, 1995).

A variação do volume foi avaliada a partir da imersão de 20 grãos em provetas de 25 mL contendo um volume fixo de água (15 mL), para cada instante de tempo. Assim, obtinha-se o volume dos grãos hidratados até aquele instante, equivalente ao volume de água deslocado na proveta.

### 3.6 AVALIAÇÃO DO REGIME DE HIDRATAÇÃO

A fim de identificar o mecanismo de entrada de água nos grãos foi incorporado o corante azul de metileno (0,15 g/100 mL) na água de hidratação conforme a metodologia abordada por Miano, García e Augusto (2015), com modificações. O ensaio foi realizado a 40 °C, para cada cultivar, e as amostras foram retiradas nos mesmos intervalos de tempo estabelecidos para determinação da umidade (Seção 3.5), sendo secas superficialmente com papel toalha para retirar o excesso de umidade. Os grãos foram cortados longitudinalmente na altura do hilo, de modo a expor sua estrutura interna. Foram registradas imagens por meio de fotografia digital, para acompanhar o caminho da água com o traçador no interior do grão.

### 3.7 EXTRAÇÃO DO AMIDO

A extração do amido foi realizada a partir dos grãos de feijão-caupi *in natura* e hidratados a 50 °C em operação isotérmica e periódica, recolhidos em instantes de

tempo pré-determinados, durante os ensaios de hidratação. Foi utilizado 100g de grãos por extração. O procedimento foi baseado na metodologia abordada por Marquezi et al. (2016) e Rupollo et al. (2011), com modificações.

Inicialmente, os grãos foram imersos em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,2% na proporção (1:5 massa/volume) para separar a proteína aderida aos grânulos de amido e evitar o crescimento microbiano, já que o processo de extração foi realizado somente no dia seguinte (24 h após a imersão). Neste período, os béqueres contendo a solução de NaOH com os grãos foram armazenados em geladeira a 4 °C.

Após as 24 h, a água de maceração foi drenada, os grãos foram lavados com água destilada até estarem bem límpidos e em seguida triturados com água destilada na proporção de (1:5 massa/volume) em liquidificador doméstico por 3 minutos. A mistura foi peneirada em peneira de 60 *mesh*, para remoção de partículas mais grosseiras (frações mal trituradas e cascas) e o filtrado peneirado em 150 *mesh* para reter partículas menores e obter um líquido mais homogêneo, que foi posteriormente decantado em béquer por no mínimo 3 h sob refrigeração (4 °C). Após este tempo, o sobrenadante foi descartado e o amido (produto de fundo) submetido a centrifugação a 5.000 rpm por 5 minutos (EXCELSA™ II CENTRIFUGE, modelo 206 BL). O sobrenadante foi descartado novamente e os compostos indesejáveis sobrepostos sob o amido no tubo Falcon, que se dispõem em uma camada marrom, foram removidos. O amido foi então ressuspenso em água e centrifugado, procedimento este repetido por uma terceira vez a fim de obter-se um amido isento de partículas indesejáveis.

O amido obtido foi disposto em placa de Petri e seco em estufa com circulação de ar a 40 °C por 24 horas (LABSTORE, modelo 400-2ND). Posteriormente, para que os grânulos fossem padronizados, o amido foi peneirado gentilmente em peneira de 200 *mesh*, sendo em seguida armazenado em *ziplock* dentro de dessecador, de forma a manter os grânulos secos até a realização das análises.

O amido extraído dos grãos *in natura* foi avaliado em análise térmica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), enquanto o amido extraído dos grãos hidratados (bem como dos grãos *in natura*) foi avaliado quanto à sua morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

### 3.7.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O evento de gelatinização do amido da amostra foi avaliado utilizando a Calorimetria Exploratória Diferencial. Para tal, o amido extraído do feijão-caupi *in natura* foi suspenso em água destilada na proporção de 1:4 (amido/água) e cerca de 10 mg da solução foi acondicionada em um cadinho de alumínio com capacidade de 50  $\mu\text{L}$ , o qual foi hermeticamente fechado e disposto no calorímetro (Perkin-Elmer, modelo DSC 8500). Utilizou-se uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  entre 25 e  $100^{\circ}\text{C}$ , empregando nitrogênio como gás de purga a uma vazão de 20 mL/min. Um cadinho vazio foi utilizado como referência. A partir dos dados registrados pelo equipamento foi gerada a curva endotérmica correspondente ao evento de gelatinização. As temperaturas de início ( $T_i$ ), pico ( $T_p$ ) e fim ( $T_f$ ) do evento de gelatinização foram identificadas e a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) quantificada pela área do pico (PINEDA-GÓMEZ et. al, 2011).

### 3.7.2 Avaliação Morfológica dos Grânulos (MEV)

Para análise morfológica da estrutura do amido extraído dos grãos de feijão-caupi *in natura* e submetidos aos ensaios de hidratação, uma fina camada dos grânulos de amido de cada amostra foi fixada em *stubs* com fita dupla-face de cobre, sendo posteriormente metalizada com ouro. Os *stubs* contendo as amostras foram, então, submetidos a análise e registro de imagens mediante a Microscopia Eletrônica de Varredura (VEGA 3LMV, Tescan, República Tcheca), com aplicação de uma diferença de potencial de 15 Kv.

## 3.8 MODELAGEM MATEMÁTICA

Os modelos matemáticos que foram empregados para descrever a cinética de hidratação do feijão-caupi no presente trabalho foram os modelos empíricos de Peleg e de Page, e os modelos fenomenológicos de Difusão (truncado no 7º termo) e de Nicolin-Jorge, descritos nas Seções 2.6.1, 2.6.2, 2.6.3 e 2.6.4, respectivamente.

### 3.8.1 Solução Matemática e Qualidade de Ajuste dos Modelos

A solução para os modelos avaliados foi obtida por regressão não linear de forma iterativa, empregando o método de minimização de erro referente ao algoritmo de *Levenberg-Marquardt*, com o auxílio do *software Origin 8.6.*, que possibilitou a obtenção dos parâmetros  $k_1$  e  $k_2$  referentes ao modelo de Peleg, dos parâmetros  $k_p$  e  $N$  referentes ao modelo de Page, do parâmetro  $D_{ef}$  referente ao modelo de Difusão e dos parâmetros  $a$  e  $b$  referentes ao modelo de Nicolin-Jorge.

A qualidade de ajuste dos modelos matemáticos aos dados cinéticos experimentais foi avaliada considerando parâmetros estatísticos de qualidade. Foram avaliados o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o erro médio relativo (P) (EQUAÇÃO (17)), e a raiz quadrada média do erro (RMSE) (EQUAÇÃO (18)).

$$P(\%) = \frac{100}{n} \sum \frac{|E - \hat{E}|}{E} \quad (17)$$

$$RMSE(\%) = \frac{\sqrt{\frac{\sum (E - \hat{E})^2}{n}}}{E} \quad (18)$$

Onde:  $n$  é o número de dados observados;  $E$  é o valor experimental; e  $\hat{E}$  o valor obtido pelo modelo.

Um coeficiente de determinação maior que 0,92 pode ser um indicativo de uma boa representação do fenômeno estudado. Todavia, este parâmetro por si só não garante a boa representatividade (MADAMBA; DRISCOLL; BUCKLE, 1996). Neste sentido, o erro médio relativo (P), quando menor que 10%, e a raiz quadrada média do erro (RMSE), quando menor que 5%, podem corroborar a boa representatividade do modelo (MADAMBA, 2003; MOHAPATRA E RAO, 2005; RESIO; AGUERRE; SUÁREZ, 2003; SHAFAEI; MASOUMI; ROSHAN, 2016).

### 3.9 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Segundo Montanuci, Jorge e Jorge (2013), Borges, Jorge e Jorge (2017) e Balbinoti, Jorge e Jorge (2018), os parâmetros dos modelos matemáticos podem ser associados a um coeficiente difusivo. Desta forma, a equação de Arrhenius (EQUAÇÃO 19) pode ser utilizada para descrever a influência da temperatura sobre estes parâmetros (representados por “ $k$ ” na equação). A partir da equação linearizada

é possível, então, obter a energia de ativação requerida pelo processo de hidratação para o modelo que se ajusta melhor aos dados experimentais, via regressão linear.

$$k = A_0 \exp \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (19)$$

Em que:  $k$  é referente a um coeficiente difusivo, relacionado com a velocidade de ganho de água durante a hidratação;  $A_0$  é um parâmetro de referência de hidratação, a uma temperatura de referência ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $E_a$  é a energia de ativação para o processo de hidratação ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );  $T$  é a temperatura de hidratação para um dado ensaio (K) e  $T_{ref}$  é a temperatura de referência, tida como a média das temperaturas avaliadas (313,15 K).

A obtenção da energia de ativação ( $E_a$ ) e do parâmetro  $A_0$  possibilitou a generalização do modelo que apresentou melhor qualidade de ajuste bem como a obtenção das propriedades termodinâmicas do processo: a entalpia ( $\Delta H$ ) ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), a entropia ( $\Delta S$ ) ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) e a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), através das EQUAÇÕES (20), (21) e (22), respectivamente.

$$\Delta H = -E_a - RT \quad (20)$$

$$\Delta S = R \left( \ln A_0 - \ln \left( \frac{k_b}{h_p} \right) - \ln T \right) \quad (21)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (22)$$

Em que:  $k_b$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ) e  $h_p$  é a constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ).

### 3.10 TESTES DE GERMINAÇÃO

Os testes de germinação foram realizados com os grãos hidratados isotermicamente (a 20, 30, 40, 50 e 60 °C) por 6 h, utilizando 200 grãos para cada tratamento, divididos em 4 repetições. Desta forma, foram dispostos 50 grãos (equidistantes entre si) sobre duas folhas de papel “germitest”, cobertos por uma

terceira folha, umedecendo o conjunto com água destilada na proporção de 2,5 vezes o peso das folhas e organizando-o em forma de rolos. Os rolos foram envoltos por sacos plásticos, dispostos verticalmente em confinamento controlado (FULL GAUGE/modelo MT530-super/Brasil) na temperatura de 25 °C com umidade relativa do ar de 90%, na ausência de luz incidente durante 3 dias.

Este procedimento foi baseado na metodologia abordada por Chagas et al. (2018), com modificações. A temperatura de germinação, de 25 °C, seguiu as recomendações estabelecidas nas Regras para análise de Sementes (BRASIL, 2009).

A contagem dos grãos germinados foi feita a cada 24 h desde o início do teste, e a porcentagem germinada a cada dia foi calculada de acordo com EQUAÇÃO 23.

$$PG_i = \frac{N_i}{N_t} \times 100 \quad (23)$$

Em que:  $PG_i$  é a porcentagem de grãos germinados na contagem “ $i$ ” (com  $i = 1, 2$  e  $3$ ),  $N_i$  o número de grãos germinados na contagem “ $i$ ”, e  $N_t$  o número total de grãos submetidos ao teste.

Além disso, foi calculado o índice de velocidade de germinação (IVG) (EQUAÇÃO 24) conforme proposto por Maguire (1962):

$$IVG = \frac{G1}{N1} + \frac{G2}{N2} + \frac{G3}{N3} \quad (24)$$

Em que:  $G1$ ,  $G2$  e  $G3$  é o número de grãos germinados na primeira, segunda e terceira contagem, respectivamente; e  $N1$ ,  $N2$  e  $N3$  o número de dias do início do teste à primeira, segunda e terceira contagem, respectivamente.

Os testes com porcentagem de germinação satisfatórios foram reproduzidos (em ambas as operações de hidratação – isotérmica e periódica) para que os grãos germinados fossem submetidos à análise de antioxidantes.

### 3.11 AVALIAÇÃO DE ANTIOXIDANTES

#### 3.11.1 Preparação dos extratos de feijão-caupi

Com os grãos hidratados por 6h (em operação isotérmica e periódica), e germinados nas condições favoráveis determinadas nos testes de germinação, fez-se a preparação de extratos para possibilitar a quantificação dos compostos fenólicos, flavonoides, taninos e da atividade antioxidante pelos métodos DPPH e ABTS (todos em triplicata). O procedimento de extração foi baseado na metodologia abordada por Cezar (2011), com modificações.

Para tanto, foram utilizados 50 g de amostras, sendo que os grãos hidratados foram previamente secados em estufa com circulação de ar a 40 °C (LABSTORE, modelo 400-2ND) por 17h. As amostras secas foram trituradas em liquidificador doméstico e peneiradas em 60 *mesh*. Na ausência de luz, foram acrescentados metanol e água à farinha fina, na proporção de 0,3 g de farinha para 1 mL de metanol:água (2:1 v/v). A mistura foi posta em agitação magnética (FISATOM, modelo 752A, Brasil) com peixinho durante 25 minutos e em seguida centrifugada a 3600 rpm por 15 min. O sobrenadante foi armazenado sob refrigeração em vidros âmbar com tampa lacrada até a realização das análises. A umidade das farinhas utilizadas para obtenção dos extratos foi determinada através de secagem em estufa a 105 °C por 4h.

### 3.11.2 Quantificação dos Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos totais foram quantificados através do método de Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965) com adaptações. Na ausência de luz, foram acrescentados em tubos de ensaio 20 µL de cada extrato, 1,68 mL de água destilada e 100 µL do reagente Folin-Ciocalteu (2N). A mistura foi agitada com auxílio de vórtex (PHOENIX, modelo AP-56, Brasil) e foram aguardados 3 minutos. Após o tempo de espera, foram adicionados 200 µL de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a 20% e os tubos foram agitados novamente e mantidos no escuro por 1 h. Uma curva padrão de ácido gálico (0,05 – 1 mg/mL) foi preparada e as leituras foram feitas a 760 nm em espectrofotômetro (Q898DPT, Quimis, São Paulo), sendo os resultados expressos em mg equivalente de ácido gálico (GAE)/100 g de amostra seca.

### 3.11.3 Quantificação dos Flavonoides

O conteúdo de flavonoides totais foi determinado de acordo com o método proposto por Arriola et al. (2014). Em tubos de ensaio foram adicionados 500 µL dos

extratos, seguidos da adição de 150 µL de NaNO<sub>2</sub> 5%. Após 5 minutos, foram acrescentados 150 µL de AlCl<sub>3</sub> 10%, e passados 6 minutos foi feita a adição de 1000 µL de NaOH 1 M. Em seguida as amostras foram homogeneizadas em vórtex (PHOENIX, modelo AP-56, Brasil). A leitura das amostras foi feita em espectrofotômetro (Q898DPT, Quimis, São Paulo) a 425 nm, sendo os resultados expressos por intermédio da curva padrão de catequina preparada previamente (0 – 250 mg/L), em mg equivalente de catequina (CE)/100 g da amostra.

#### 3.11.4 Quantificação dos Taninos Condensados

Para a determinação de taninos condensados (PORTER, 1986) foram adicionados na ausência de luz 0,5 mL de cada amostra em tubos de ensaio e em seguida acrescentados 3 mL de butanol-HCL (95:5 v/v) e 0,1 mL de reagente férrico (preparado a partir de 2 g de sulfato de ferro e amônio diluídos em 100 mL de solução de HCl 2M). Após as adições, as misturas foram homogeneizadas em vórtex (PHOENIX, modelo AP-56, Brasil). Os tubos foram fechados e mantidos em repouso em banho-maria a 95 °C por 40 minutos. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, foram feitas as leituras a 550 nm em espectrofotômetro (Q898DPT, Quimis, São Paulo). O conteúdo de taninos condensados foi calculado segundo a EQUAÇÃO 25 e reportados como equivalente de leucocianidina (LE):

$$\%TC = \frac{A550.78,26.F}{\%M.S} \quad (25)$$

Em que: %TC é a porcentagem de taninos condensados equivalente de leucocianidina, em relação a porcentagem de matéria seca da amostra (%M.S); A550 é a absorbância da amostra a 550 nm; e F é o fator de diluição na medição espectrofotométrica.

#### 3.11.5 Determinação da Capacidade Antioxidante pelo método DPPH

O método 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) proposto por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), foi aplicado para determinação da capacidade antioxidante dos extratos, com modificações. A solução de DPPH foi preparada a partir da diluição de 4,72 mg de DPPH em 200 mL de metanol.

Na ausência de luz, adicionou-se 50  $\mu$ L do extrato e 1,95 mL de solução de DPPH em tubos de ensaio. Os tubos foram agitados em vórtex (PHOENIX, modelo AP-56, Brasil) e armazenados no escuro por 30 min. Posteriormente, realizou-se a leitura das amostras em espectrofotômetro (Q898DPT, Quimis, São Paulo) a 517 nm. A atividade antioxidante foi calculada por meio da curva padrão de Trolox (0 – 1000  $\mu$ mol/L) e os resultados foram expressos em  $\mu$ M TEAC/100 g ( $\mu$ mol Trolox/100 g de amostra seca).

#### 3.11.6 Determinação da Capacidade Antioxidante pelo método ABTS

A determinação da capacidade antioxidante pelo método ABTS foi realizada conforme metodologia adaptada de Re et al. (1999). A solução salina ABTS (7mM) foi preparada diluindo 0,0392 g de ABTS em 10 mL de tampão de acetato de sódio (20 mM/L; pH 4,5). O persulfato de potássio foi pesado (0,378 g) e diluído em 10 mL da mesma solução tampão de acetato de sódio. Aos 10 mL de solução ABTS foi adicionado 176  $\mu$ L da solução de persulfato de potássio, mantendo a mistura no escuro à temperatura ambiente por 16 h para permitir a geração completa do radical. Após esse período, foi utilizado tampão de acetato de sódio (80 mM) para ajustar a absorbância do reagente ABTS.

Na ausência de luz, foram adicionados em tubos de ensaio 3 mL de reagente ABTS em 30  $\mu$ L da amostra e, após agitação em vórtex (PHOENIX, modelo AP-56, Brasil) manteve-se os tubos no escuro por 30 min. Uma curva padrão de Trolox foi preparada (0 – 2500  $\mu$ mol/L) e a leitura foi feita em espectrofotômetro (Q898DPT, Quimis, São Paulo) a 734 nm. Os resultados foram expressos em  $\mu$ M TEAC/100 g ( $\mu$ mol Trolox/100 g de amostra seca).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta sessão estão reportados os resultados obtidos a partir dos ensaios de hidratação e demais análises realizadas utilizando as cultivares de feijão-caupi BRS Guariba e Tumucumaque.

Antes de estudar as cultivares de feijão-caupi, foi realizado um estudo prévio com uma classe comercial de feijão carioca. Este estudo foi usado para compor um artigo, redigido e submetido conforme apresentado no APÊNDICE 1, contribuindo para a discussão dos resultados do presente trabalho.

### 4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CULTIVARES

As composições bromatológicas médias das duas cultivares de feijão-caupi estão expressas na TABELA 11, em base úmida. Em essência, os teores obtidos apontam para o bom aporte nutricional de proteínas e fibras que o feijão-caupi pode oferecer.

TABELA 11 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CULTIVARES BRS GUARIBA E BRS TUMUCUMAQUE.

<b>Cultivar</b>	<b>BRS GUARIBA</b>	<b>BRS TUMUCUMAQUE</b>
Umidade	12,57 <sup>b</sup> ± 0,18	13,01 <sup>a</sup> ± 0,15
Cinzas	3,67 <sup>a</sup> ± 0,15	3,77 <sup>a</sup> ± 0,03
Proteínas	28,71 <sup>a</sup> ± 0,29	28,15 <sup>a</sup> ± 0,75
Fibras Insolúveis	23,48 <sup>b</sup> ± 1,01	29,04 <sup>a</sup> ± 0,85
Fibras Solúveis	4,78 <sup>a</sup> ± 1,78	4,91 <sup>a</sup> ± 1,53
Fibras Totais	28,26 <sup>b</sup> ± 2,79	33,95 <sup>a</sup> ± 2,38
Lipídios	0,22 <sup>a</sup> ± 0,07	0,55 <sup>a</sup> ± 0,26
Carboidratos <sup>1</sup>	26,57 <sup>a</sup> ± 3,48	20,57 <sup>a</sup> ± 3,57
Amido Resistente	1,67 <sup>a</sup> ± 0,17	1,67 <sup>a</sup> ± 0,50
Amido Não Resistente	20,26 <sup>b</sup> ± 0,89	24,96 <sup>a</sup> ± 1,37
Amido Total	21,93 <sup>b</sup> ± 1,06	26,63 <sup>a</sup> ± 1,87

Médias com letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). <sup>1</sup>Teor de carboidratos que não incluem as fibras totais.

Os teores de umidade e proteínas das cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque obtidos (TABELA 11) são maiores que os reportados por Pereira (2014) para ambas as cultivares (8,58% de umidade e 24,1% de proteínas, para a BRS Guariba, e 9,77% de umidade e 23,7% de proteínas para a BRS Tumucumaque), bem como os reportados por Bezerra et al. (2019) para oito cultivares distintas de feijão-caupi (com valores máximos de umidade e proteínas de 11,32% e 26,06%, respectivamente).

Pinheiro et al. (2013), por sua vez, obtiveram teores de umidade (12,91%) e de proteínas (27,76%) para a cultivar Pingo de Ouro 1-2 que se assemelham aos obtidos para as cultivares abordadas no presente estudo. Ferreira Neto et al. (2006) também reportaram um conteúdo de proteínas para a cultivar BRS Guariba semelhante, equivalente a 27,04%.

Os teores de cinza (TABELA 11) são similares aos apresentados por Pereira (2014), equivalentes a 3,72% para a cultivar BRS Guariba e 3,81% para a cultivar BRS Tumucumaque. O conteúdo de lipídios (TABELA 11) encontra-se dentro da faixa de valores reportada por Bezerra et al. (2019) ao considerar os desvios padrão ( $0,40 \pm 0,25\%$  a  $1,09 \pm 0,24\%$ ).

O conteúdo de fibras totais que compõem as cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque (28,26% e 33,95%, respectivamente), assim como suas parcelas solúveis (4,78%; 4,91%) e insolúveis (23,48%; 29,04%), é quantitativamente maior em relação ao conteúdo reportado por Salgado et al. (2005) referente à uma classe comercial de feijão-caupi, equivalente a 18% de fibras totais (16,37% insolúveis e 1,61% solúveis).

Ao considerar o conteúdo de carboidratos com inclusão das fibras totais para as cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque (54,83% e 54,52%, respectivamente) são obtidos teores muito próximos ao da cultivar Pingo de Ouro 1-2 (PINHEIRO et al., 2013), equivalente a 53,24%. Levando em conta estes teores, constatou-se que as quantidades de amido total obtidas (21,93% para a BRS Guariba e 26,63% para BRS Tumucumaque) foram menores do que o esperado, tendo em vista que a maior parcela dos carboidratos corresponde ao amido, como verificado por Bai et al. (2020), Moongngarm (2013) e Salgado et al. (2005). Contudo, a porcentagem de amido resistente em relação ao amido total para a cultivar BRS Guariba (7,6%) e para BRS Tumucumaque (6,2%) são pouco menores que a reportada por Moongngarm (2013) para a variedade de feijão-caupi preto (9,39%). Sreerama et al. (2012) obtiveram para a cultivar de feijão-caupi avaliada um conteúdo de amido resistente (2,5% em base seca) ligeiramente maior que os teores obtidos no presente estudo (equivalentes a 1,91%, para a BRS Guariba e 1,92% para a BRS Tumucumaque, quando convertidos para base seca).

Tais variações no conteúdo dos nutrientes pode se dar por diferentes práticas de cultivo, de armazenamento dos grãos (que interfere principalmente no teor de

umidade) e de erros experimentais durante a realização dos métodos quantitativos de determinação da composição química.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS CULTIVARES

### 4.2.1 Tamanho

As cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque foram dimensionadas em relação ao comprimento (a), largura (b) e espessura (c) dos grãos, sendo os valores médios expressos na TABELA 12.

TABELA 12 – COMPRIMENTO (A), LARGURA (B), E ESPESSURA (C) MÉDIOS DOS GRÃOS DAS CULTIVARES BRS GUARIBA E BRS TUMUCUMAQUE.

Cultivar	a (mm)	b (mm)	c (mm)
<b>BRS Guariba</b>	8,20 <sup>b</sup> ± 0,57	6,43 <sup>b</sup> ± 0,27	5,01 <sup>b</sup> ± 0,23
<b>BRS Tumucumaque</b>	9,14 <sup>a</sup> ± 0,58	6,81 <sup>a</sup> ± 0,31	5,21 <sup>a</sup> ± 0,28

Médias com letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

Pode-se observar que a cultivar BRS Tumucumaque tem os grãos maiores que a cultivar BRS Guariba, o que pode justificar possíveis diferenças na taxa e capacidade de hidratação dos grãos, por exemplo.

As dimensões obtidas para a cultivar BRS Guariba são ligeiramente menores às obtidas por Campos et al. (2010) ( $a = 9,22$ ;  $b = 6,53$ ;  $c = 5,40$ ) e Oba (2016) ( $a = 9,35$ ;  $b = 6,58$ ;  $c = 5,54$ ).

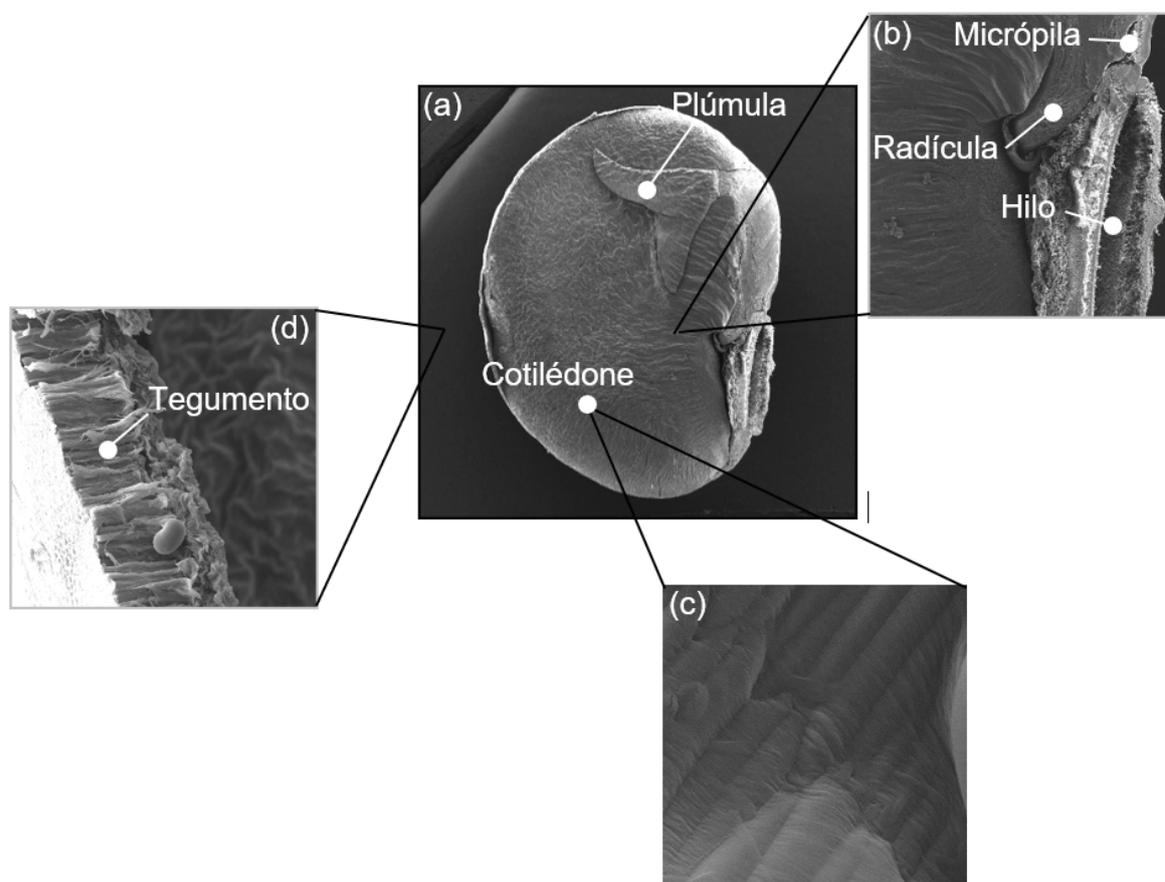
Pereira et al. (2017) obtiveram para a cultivar BRS Tumucumaque valores abaixo dos reportados na TABELA 12 ( $a = 8,88$ ;  $b = 5,87$ ;  $c = 4,84$ ), enquanto Gomes et al. (2018) obtiveram valores acima dos reportados ( $a = 10,28$ ;  $b = 6,94$ ;  $c = 5,30$ ), embora sejam valores muito semelhantes ao considerar o intervalo de confiança dos desvios padrão.

### 4.2.2 Avaliação Morfológica dos Grãos via MEV

A FIGURA 17 apresenta a morfologia do feijão-caupi *in natura* avaliada via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na imagem estão evidenciados: (a) o

grão cortado longitudinalmente em relação ao hilo; (b) a região do hilo, onde vê-se também a micrópila e a radícula; (c) uma fração do cotilédone; e (d) uma fração do perímetro do tegumento. Ao avaliar a região do cotilédone não foi possível identificar os grânulos de amido do grão, possivelmente por estarem recobertos pelo conteúdo proteico, visto que é rico neste nutriente. Isto influencia também na extração do amido, razão pela qual os grãos são imersos inicialmente em solução de hidróxido de sódio para facilitar a separação da fração proteica (SIMONI, 2017).

FIGURA 17 – ESTRUTURAS DO GRÃO DE FEIJÃO-CAUPI: (A) GRÃO INTEIRO SECCIONADO LONGITUDINALMENTE; (B) REGIÃO DA MICRÓPILA, HILO E RADÍCULA; (C) FRAÇÃO DO COTILÉDONE; (D) FRAÇÃO DO TEGUMENTO.



Nota: Ampliação de imagem de (a) 30x, (b) 100x, (c) 5000x e (d) 2000x.

O hilo, juntamente com a micrópila, constitui-se como a região de maior permeabilidade do grão (FIGURA 17b), uma vez que são estruturas porosas que facilitam a absorção de água pelo mecanismo de capilaridade. Quando estas estruturas saturam, a absorção passa a ser mais lenta, acontecendo

preferencialmente por difusão até atingir um estado de equilíbrio (OLIVEIRA, 2019; SIMONI, 2017).

A radícula (FIGURA 17b), por sua vez, é o primeiro órgão a ser desenvolvido quando há a germinação da semente. Dela deriva o hipocótilo e em sua terminação encontra-se a plúmula, que originará as primeiras folhas da planta. O cotilédone (FIGURA 17c) contém a maior parte das substâncias de reserva, que oferece o aporte nutricional para que a planta possa se desenvolver (COSTA, 2005).

O tegumento (FIGURA 17d), segundo Guillon e Champ (2002), é a estrutura que auxilia no controle da absorção de água e que preserva a integridade do grão, protegendo o embrião. Em leguminosas, encontra-se boa parcela de fibras no tegumento, além de altos teores de celulose e baixos teores de hemicelulose e pectina (BARRUETO-GONZALEZ, 2008).

Na FIGURA 17d podemos identificar a região de epiderme e parênquima lacunoso tais como nas imagens apresentadas por João (2016), que avaliou via MEV o tegumento de diferentes cultivares de feijão-caupi. A epiderme, em algumas leguminosas, pode apresentar alto grau de impermeabilidade. O tecido parenquimático, por sua vez, apresenta células com formato aproximadamente cilíndrico, arranjadas livremente com espaços ou lacunas entre si, e participa ativamente na embebição de água pelos grãos (OLIVO et al., 2011). É no tecido parenquimático que se concentra grande parte dos compostos fenólicos (BENINGER et al., 2000; LEAKEY, 1988; THORNE, 1981).

## 4.3 CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO

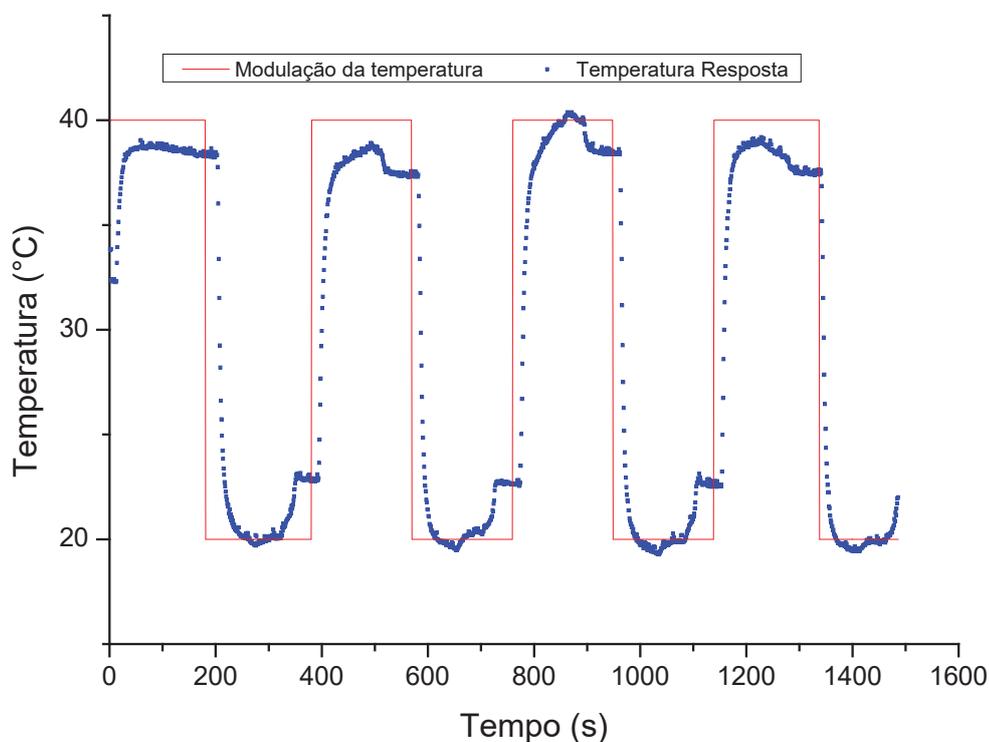
### 4.3.1 Testes de Hidratação em Operação Periódica

Para que fosse possível a realização da hidratação em operação periódica e obtenção de suas curvas cinéticas, diferentes condições de amplitude e período foram avaliadas em testes preliminares a fim de determinar a melhor combinação que “forçasse” a variável modulada (temperatura) a permanecer em regime transiente.

Como já haviam sido feitos estudos preliminares de hidratação em operação periódica com o feijão carioca utilizando período de 5 minutos, o primeiro teste (FIGURA 18) foi performado com período de 6 minutos (sendo o semiperíodo

equivalente a 3 minutos) e amplitude de 10 °C, a partir da temperatura média de 30 °C utilizando a cultivar BRS Guariba.

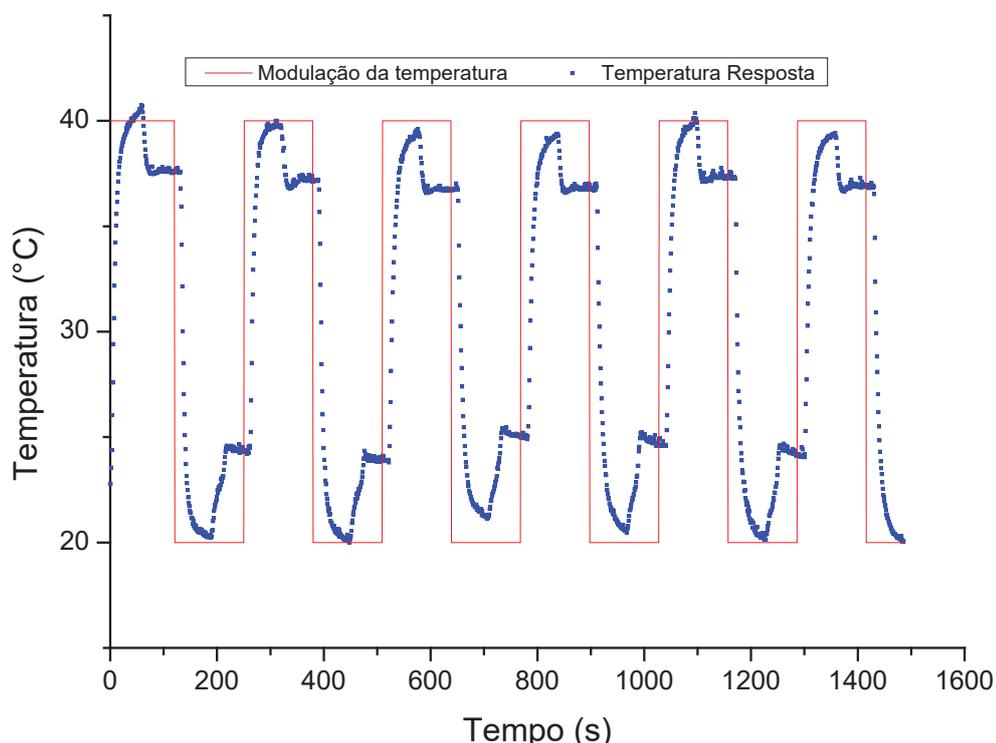
FIGURA 18 – TESTE REALIZADO COM AMPLITUDE DE 10 °C E PERÍODO DE 6 MINUTOS.



Foi possível observar que, apesar da temperatura conseguir atingir os limites almejados ao aplicar uma amplitude de 10°C, os picos ficaram muito abaulados, indicando que o período ainda estava longo, permitindo que a temperatura ficasse aproximadamente constante em certas frações de tempo (como de 50 a 200 s; de 250 a 325 s; de 1200 a 1300 s; e de 1375 a 1475 s). O mesmo comportamento foi obtido para outras temperaturas médias (de 40 e 50 °C) e utilizando a cultivar Tumucumaque.

Desta forma, um novo teste foi realizado aplicando um período de 4 minutos (sendo o semiperíodo equivalente a 2 minutos), mantendo-se as demais condições (FIGURA 19):

FIGURA 19 – TESTE REALIZADO COM AMPLITUDE DE 10 °C E PERÍODO DE 4 MINUTOS.

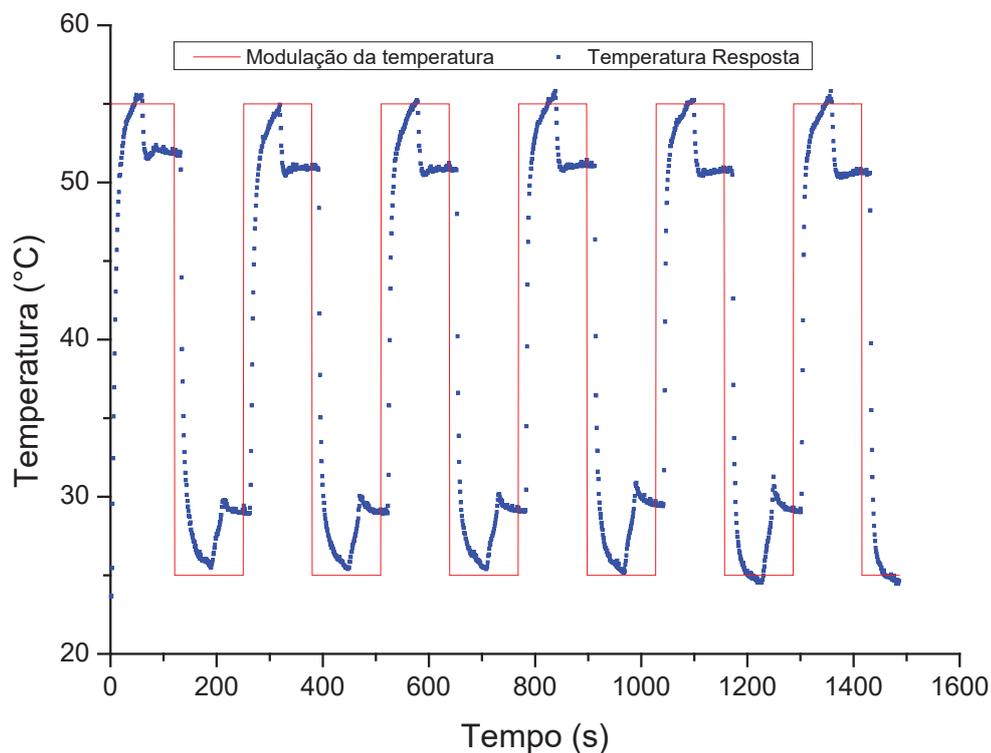


Neste teste, os picos já se mostraram bem definidos. Os “ombros” que se apresentam entre as trocas de ciclo quente e frio, onde a temperatura aparenta estar constante, são referentes aos períodos de drenagem da água. Como o termopar que registra a temperatura de resposta do sistema à modulação fica localizado no seio dos grãos, em dado momento da drenagem ele fica totalmente sem contato com a água, embora a água ainda esteja em contato com a parcela inferior dos grãos (localizados abaixo do termopar). Por este motivo, neste intervalo de tempo, o gráfico não representa corretamente a variação da temperatura a que os grãos ainda estão sendo submetidos. Pode-se considerar, portanto, que em essência o critério de regime transiente é atingido e que para estas condições foi possível caracterizar a operação como uma operação periódica.

As mesmas condições de amplitude e período foram aplicadas para outras temperaturas médias (de 40 e 50 °C) e para a variedade BRS Tumucumaque, obtendo-se comportamentos semelhantes.

Foram realizados testes com o mesmo período (de 4 minutos) apenas testando uma amplitude distinta, de 15 °C. Um comportamento semelhante foi obtido, com picos ainda mais definidos (FIGURA 20),

FIGURA 20 – TESTE REALIZADO COM AMPLITUDE DE 15 °C E PERÍODO DE 4 MINUTOS.



Todavia, como as temperaturas de hidratação em operação isotérmica foram experimentadas com 10°C de diferença entre si, optou-se por aplicar nos testes de hidratação em operação periódica a configuração anterior (amplitude de 10 °C e período de 4 minutos), para facilitar o critério de comparação entre as operações.

#### 4.3.2 Curvas Cinéticas Experimentais

Através dos dados obtidos em cada ensaio de hidratação (em operação isotérmica e periódica), calculou-se a porcentagem de umidade da amostra para cada instante (AOAC, nº 925.09, 1995), gerando a curva que representa a cinética experimental da hidratação (FIGURAS 21, 22, 23 e 24). Os ensaios que utilizaram operação periódica estão reportados de forma completa (com a função degrau correspondente à modulação da temperatura da água e a temperatura resposta do sistema registrada por termopar) no APÊNDICE 2.

Segundo Piergiovanni (2011), as leguminosas são compostas, majoritariamente, pelos cotilédones e pela casca, dois tecidos que influenciam na absorção de água. No caso do feijão, os grãos apresentam ainda diversas variações morfológicas (como tamanho e forma, coloração e espessura da casca), o que torna difícil saber, exatamente, como estas variações influenciam no perfil cinético de

hidratação. Em seu estudo, Piergiovani (2011) apresenta três tipos de perfil cinético obtidos na hidratação de amostras oriundas de diferentes classes de feijão comum: sigmoidal, com uma taxa inicial de absorção de água relativamente lenta; côncavo para baixo, com rápida absorção inicial de água; e um perfil intermediário, situado entre o sigmoidal e o côncavo para baixo. A maioria apresentou um perfil côncavo para baixo, o que corrobora com os perfis das curvas cinéticas obtidas no presente estudo para o feijão-caupi. Nos resultados obtidos por Miano et al. (2017), para diferentes cereais e leguminosas, a amostra de feijão-caupi estudada apresentou o mesmo perfil cinético (côncavo para baixo).

O perfil côncavo para baixo obtido indica possivelmente que o tegumento das cultivares de feijão-caupi estudadas não é impermeável, o que permite que a água permeie o grão por capilaridade, através do hilo, e por difusão (na direção radial, no sentido da casca para o centro do grão) ao mesmo tempo. Caso fosse impermeável, a água penetraria inicialmente somente pelo mecanismo de capilaridade, até umedecer a casca internamente e torná-la penetrável, possibilitando a difusão. Neste caso, o perfil obtido seria o sigmoidal (MIANO; AUGUSTO, 2018).

FIGURA 21 – CURVAS CINÉTICAS EXPERIMENTAIS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

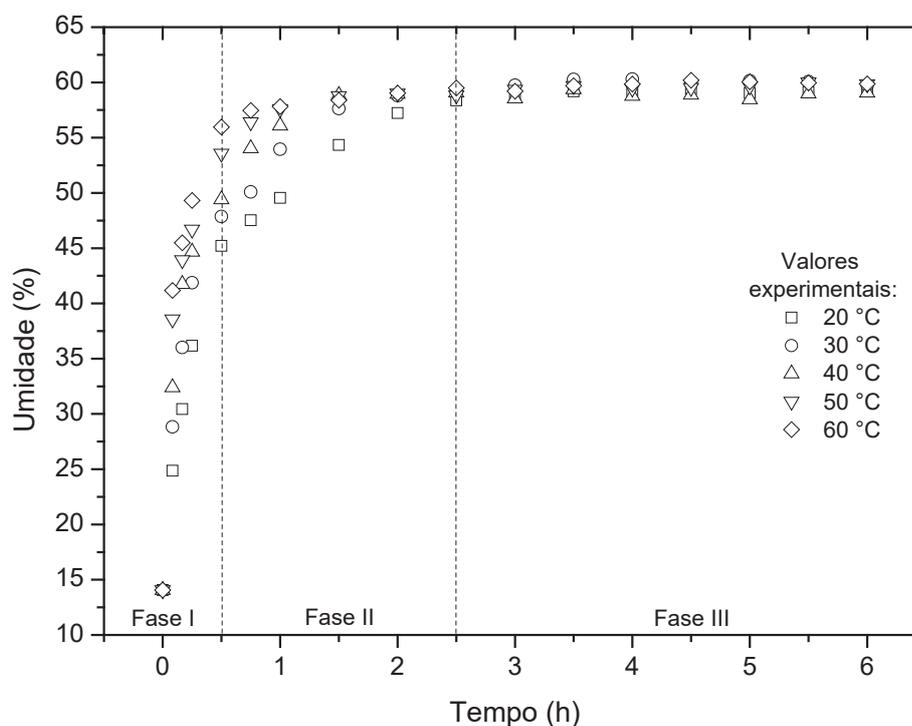


FIGURA 22 – CURVAS CINÉTICAS EXPERIMENTAIS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.

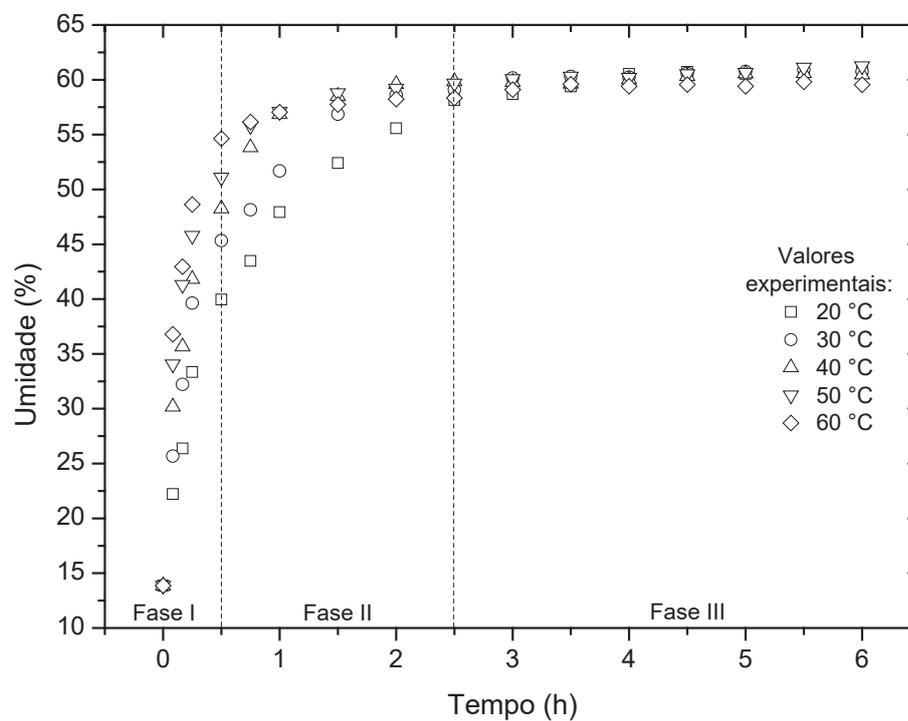


FIGURA 23 – CURVAS CINÉTICAS EXPERIMENTAIS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

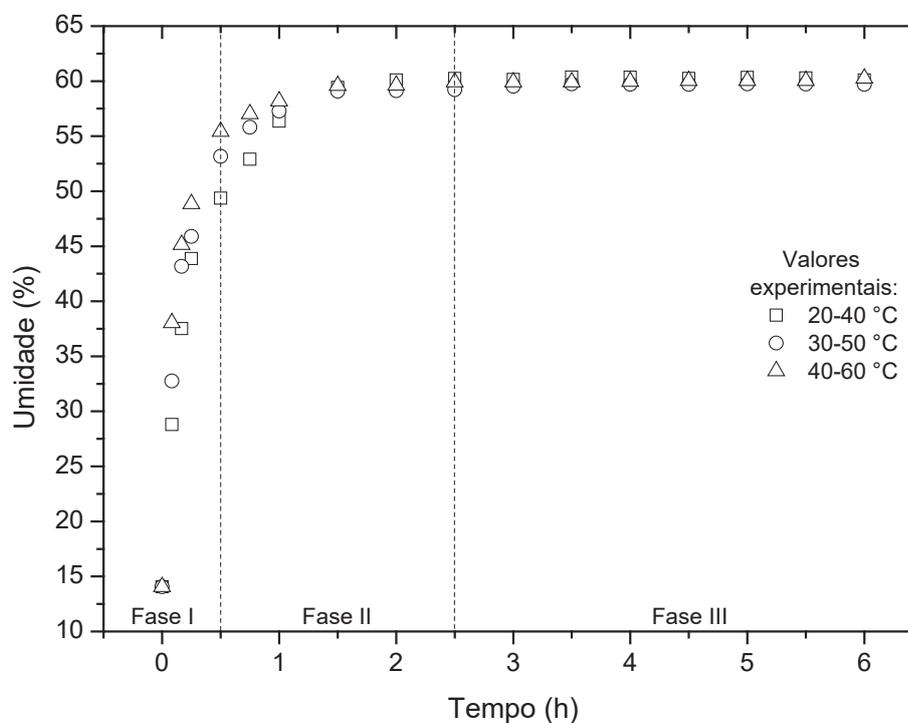
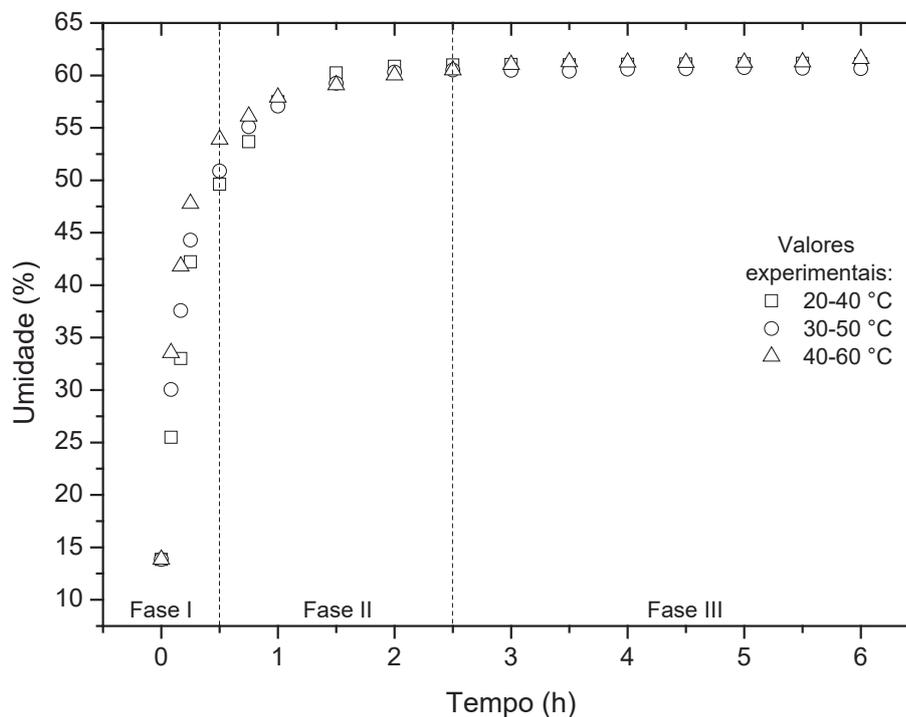


FIGURA 24 – CURVAS CINÉTICAS EXPERIMENTAIS DE HIDRATAÇÃO EM PERIÓDICA ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.



Como todas as curvas de hidratação obtidas experimentalmente (através dos ensaios isotérmicos e com modulação da temperatura) apresentaram o mesmo perfil cinético, foi possível identificar três fases do processo de hidratação do feijão-caupi (Figura 2). Estas fases também foram identificadas nos estudos cinéticos de hidratação de soja (BORGES; JORGE; JORGE, 2017), triticale (OLIVEIRA; JORGE; JORGE, 2020) e trigo (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018; MATTIODA; JORGE; JORGE, 2019a), e são atribuídas de acordo com a velocidade no ganho de umidade, que por sua vez é ditada pelas características físicas e químicas de cada grão, além da temperatura utilizada no processo e sua duração.

A Fase I (0 - 0,5 h) é caracterizada por uma taxa acelerada no ganho de umidade, tendo como força motriz de difusão da água a elevada diferença de concentração de umidade entre os grãos e o meio de hidratação. Além disso, a presença de fissuras e poros (como o próprio hilo) nos grãos favorecem os mecanismos de capilaridade e difusão (BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018; BORGES; JORGE; JORGE, 2017; FRACASSO et al., 2014; OLIVEIRA; JORGE; JORGE, 2020). A Fase II (0,5 – 2,5h) inicia quando se percebe um decaimento na taxa de hidratação, ocasionado pela parcial saturação das camadas mais externas dos grãos com água e, portanto, um menor gradiente de umidade que impulsiona a

difusão de água para o seu interior. Pode-se perceber que os teores de umidade para algumas condições de temperatura começam a se sobrepor quando esta fase se inicia. A Fase III (2,5 - 6h) é atingida quando o grão passa a ganhar (ou mesmo perder) umidade de forma quase imperceptível. Nesta fase, o processo de hidratação atinge uma condição de equilíbrio, o que quer dizer que o grão está saturado de água e a formação das ligações entre os constituintes do grão e as moléculas de água passam a ocorrer na mesma velocidade em que são quebradas (BALBINOTI; JORGE; JORGE, 2018; OLIVEIRA; JORGE; JORGE, 2020). Percebe-se uma nítida sobreposição dos teores de umidade nesta fase, mostrando que as curvas cinéticas de hidratação do feijão-caupi convergem para um teor de umidade final muito próximo para todas as condições experimentadas, em um período total de 6h.

A TABELA 13 apresenta os teores de umidade de equilíbrio atingidos em cada ensaio de hidratação, bem como o ganho total de umidade, dado pela diferença entre a umidade de equilíbrio e a umidade dos grãos *in natura*.

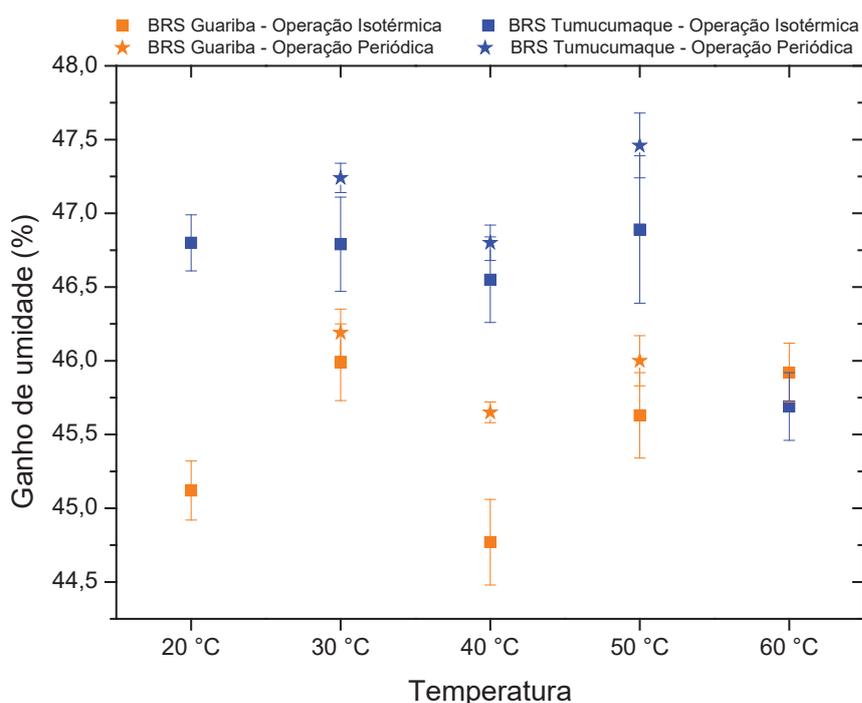
TABELA 13 – TEORES DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO E GANHO TOTAL DE UMIDADE DOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO.

Cultivar	U <sub>0</sub> <sup>1</sup> (%)	Operação	T (°C)	U <sub>f</sub> <sup>2</sup> (%)	Ganho (U <sub>f</sub> -U <sub>0</sub> ) (%)
BRS Guariba	14,07 <sup>a</sup> ± 0,06	Isotérmica	20	59,19 <sup>hi</sup> ± 0,14	45,12 ± 0,20
			30	60,06 <sup>ef</sup> ± 0,21	45,99 ± 0,26
			40	58,84 <sup>i</sup> ± 0,23	44,77 ± 0,29
			50	59,70 <sup>fg</sup> ± 0,23	45,63 ± 0,29
			60	59,99 <sup>ef</sup> ± 0,14	45,92 ± 0,20
		Periódica	30	60,26 <sup>de</sup> ± 0,10	46,19 ± 0,16
			40	59,72 <sup>fg</sup> ± 0,02	45,65 ± 0,07
			50	60,07 <sup>ef</sup> ± 0,11	46,00 ± 0,17
			20	60,65 <sup>cd</sup> ± 0,12	46,80 ± 0,19
			30	60,65 <sup>cd</sup> ± 0,26	46,79 ± 0,32
BRS Tumucumaque	13,86 <sup>b</sup> ± 0,06	Isotérmica	40	60,40 <sup>cde</sup> ± 0,23	46,55 ± 0,29
			50	60,75 <sup>bc</sup> ± 0,43	46,89 ± 0,50
			60	59,55 <sup>gh</sup> ± 0,16	45,69 ± 0,23
			30	61,10 <sup>ab</sup> ± 0,04	47,24 ± 0,10
			40	60,66 <sup>cd</sup> ± 0,06	46,80 ± 0,12
		50	61,31 <sup>a</sup> ± 0,16	47,46 ± 0,22	

Médias com letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). <sup>1</sup>Umidade *in natura*, calculada como a média dos teores de umidade *in natura* obtidos em cada ensaio. <sup>2</sup> Umidade de equilíbrio, calculada como a média dos últimos cinco teores de umidade obtidos em cada ensaio, que garantem a condição de equilíbrio.

Percebe-se que para uma mesma cultivar, há pouca diferença significativa entre os teores de umidade de equilíbrio. Para a cultivar BRS Guariba, as operações isotérmicas de 20 e 40 °C são as que atingem um menor teor de umidade (59,19% e 58,84%, respectivamente, sendo o maior teor atingido pela operação com modulação da temperatura média de 30 °C (60,26%). Para a BRS Tumucumaque, a operação isotérmica de 60 °C atinge o menor teor de umidade entre as condições experimentadas, equivalente a 59,55%. Os maiores teores de umidade são alcançados pelas operações com modulação da temperatura de 30 e 50 °C (61,10% e 61,31%, respectivamente). Assim, conclui-se que a BRS Tumucumaque é capaz de absorver uma quantidade maior de água, comparativamente a BRS Guariba. Isso reflete-se no ganho de umidade, como pode-se perceber pela FIGURA 25:

FIGURA 25 – GANHO DE UMIDADE OBTIDO EM CADA ENSAIO DE HIDRATAÇÃO.



Como visto na Seção 4.2.1, a cultivar BRS Tumucumaque tem dimensões maiores que a BRS Guariba, razão pela qual deve ser capaz de absorver uma quantidade maior de água, já que a composição química das cultivares é muito similar. Possivelmente, com dimensões maiores, há mais espaços intersticiais para que a água permeie os grãos da cultivar BRS Tumucumaque.

Nas FIGURAS 26, 27, 28 e 29 são apresentados os gráficos de pizza referentes à contribuição das Fases I, II e III nos ganhos totais de umidade das operações isotérmica e com modulação da temperatura para ambas as cultivares.

FIGURA 26 – CONTRIBUIÇÃO DAS FASES I, II E III NOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA: (A) 20 °C; (B) 30 °C; (C) 40 °C; (D) 50 °C; (E) 60 °C.

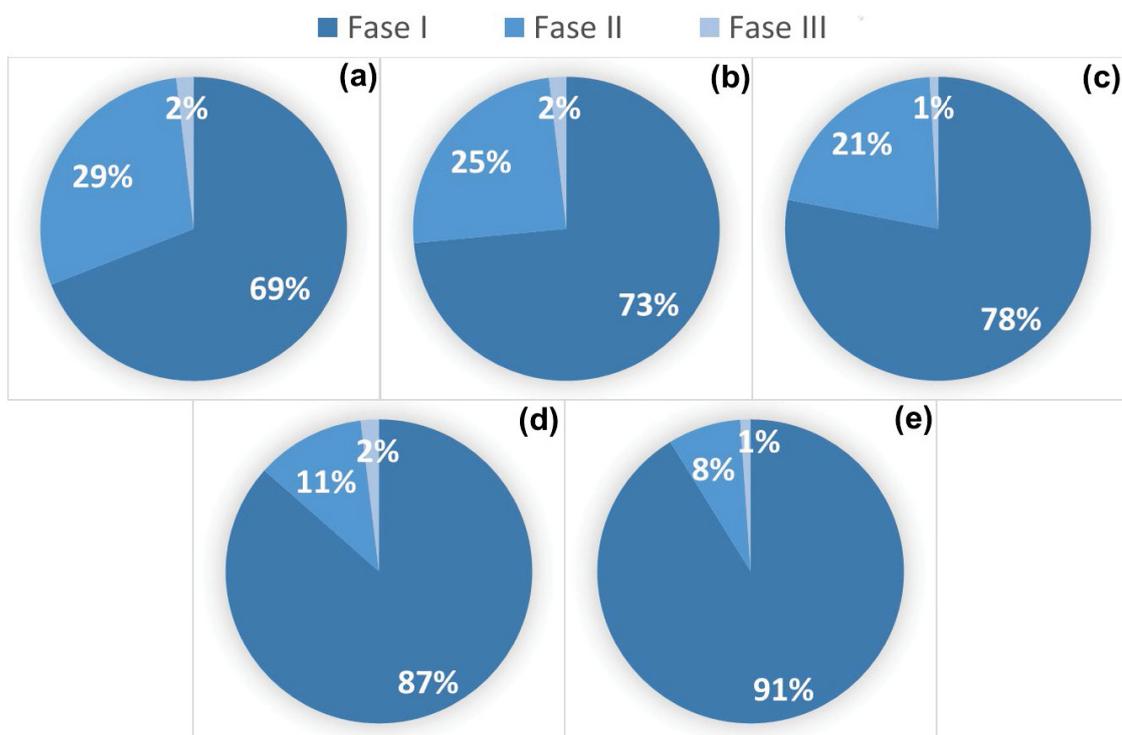


FIGURA 27 – CONTRIBUIÇÃO DAS FASES I, II E III NOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE: (A) 20 °C; (B) 30 °C; (C) 40 °C; (D) 50 °C; (E) 60 °C.

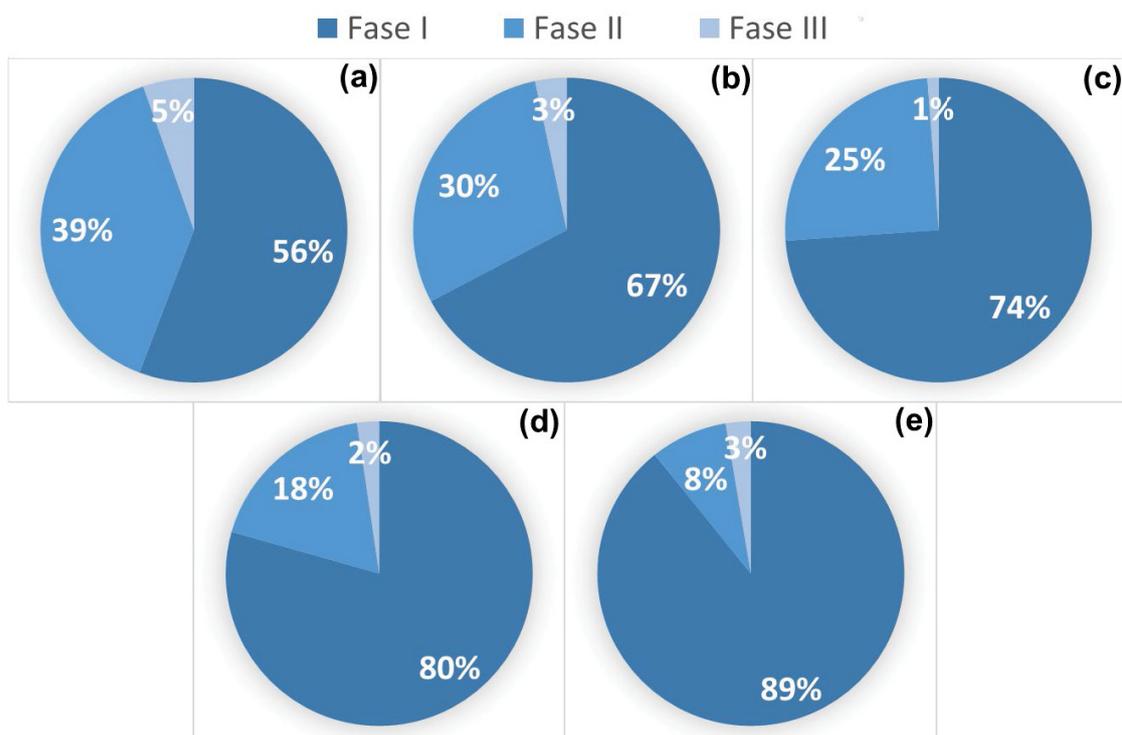


FIGURA 28 – CONTRIBUIÇÃO DAS FASES I, II E III NOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA: (A) 30 °C; (B) 40 °C; (C) 50 °C.

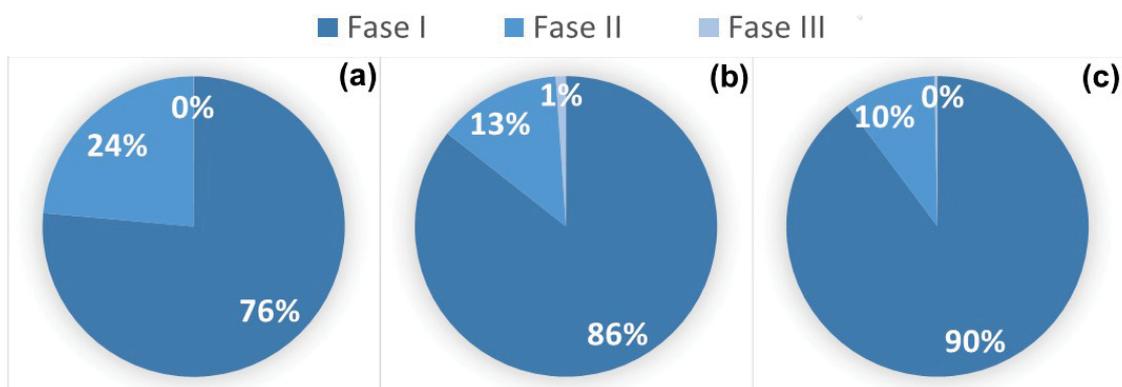
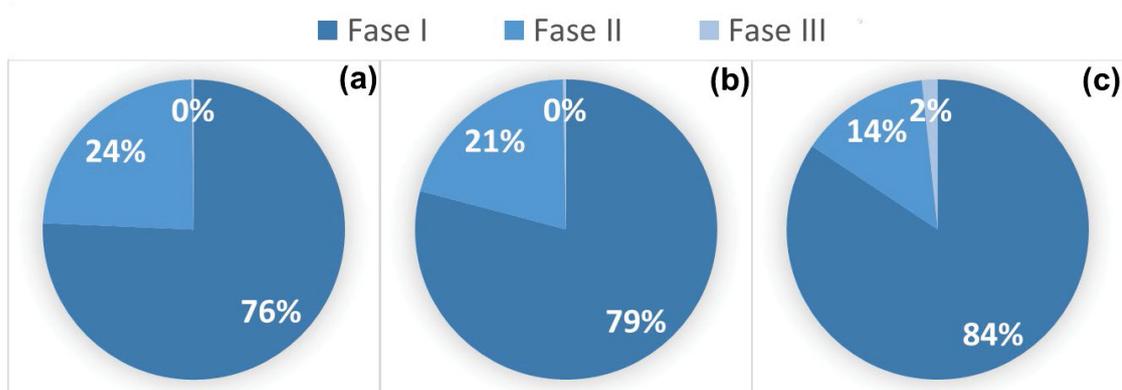


FIGURA 29 – CONTRIBUIÇÃO DAS FASES I, II E III NOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE: (A) 30 °C; (B) 40 °C; (C) 50 °C.



É possível observar pelas curvas cinéticas que o uso de temperaturas mais elevadas aumenta a velocidade inicial de ganho de umidade. Por este motivo, pode-se perceber que para ambas as cultivares e modos de operação a Fase I demonstra um acréscimo na porcentagem de contribuição com o aumento da temperatura. Este efeito potencializador se deve, de acordo com Miano e Augusto (2018), ao aumento na velocidade das reações, à redução da viscosidade da água (que facilita o permeio da água por capilaridade), à dilatação dos tecidos e poros e à solubilização parcial de algum componente que aumente o tamanho dos poros. Por consequência, com o aumento e dilatação dos poros e espaços vazios dentro dos grãos, uma maior quantidade de água é capaz de ser absorvida. Esta mesma tendência foi verificada em outros estudos (KASHIRI; KASHANINEJAD; AGHAJANI, 2010; MASKAN, 2002; MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018; MATTIODA; JORGE; JORGE, 2019a; MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2013; MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2015; RESIO;

AGUERRE; SUAREZ, 2006; SHAFAEI; MASOUMI; ROSHAN, 2016; SHARANAGAT; KANSAL; KUMAR, 2018; OLIVEIRA; JORGE; JORGE, 2020).

Também percebe-se que a hidratação em operação periódica, comparativamente à hidratação isotérmica, intensifica o processo de absorção de água dos grãos, com maior contribuição da Fase I no processo. A exemplo disto, a TABELA 14 mostra os tempos requeridos por cada operação para atingir os teores de umidade de equilíbrio referentes às hidratações isotérmicas (reportados na TABELA 13), bem como a redução no tempo de processo que a operação periódica proporciona em relação a operação isotérmica.

TABELA 14 – REDUÇÃO NO TEMPO DE PROCESSO VIA OPERAÇÃO PERIÓDICA, COMPARATIVAMENTE À OPERAÇÃO ISOTÉRMICA, PARA ATINGIR O TEOR DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO.

Cultivar	Temperatura (°C)	t <sub>iso</sub> (h)	t <sub>per</sub> (h)	Redução (%)
<b>BRS Guariba</b>	30	3,30	1,97	40,35
	40	3,18	1,43	54,96
	50	3,51	2,14	39,21
<b>BRS Tumucumaque</b>	30	4,70	1,83	61,09
	40	4,64	2,24	51,83
	50	4,99	2,73	45,29

Nota: t<sub>iso</sub> - tempo requerido pela operação isotérmica; t<sub>per</sub> – tempo requerido pela operação periódica.

Com uma redução no tempo de hidratação de até 61%, constata-se que a hidratação das cultivares de feijão-caupi em operação periódica mediante modulação da temperatura, com amplitude de 10 °C e período de 4 minutos, é bastante vantajosa ao considerar que com menos tempo de processamento, haverá uma economia significativa de energia e água.

Outros estudos corroboram para a otimização do processo de hidratação por intermédio da operação periódica com modulação da temperatura. Nos ensaios desenvolvidos por Chacón Alvarez, Jorge e Jorge (2020), grãos de cevada hidratados mediante operação periódica (na temperatura média de 20°C) atingiram a umidade adequada para germinação de 40% com uma economia de tempo de 40.8% até 82.9% em relação à hidratação isotérmica, ao avaliar a influência da amplitude (de 7.5 e 15°C) e período (de 16 e 30 min) na eficiência do processo. Já nos ensaios de Mattioda, Jorge e Jorge (2018) utilizando trigo, a umidade de 30% (adequada para o processamento industrial dos grãos) foi atingida em 30 minutos com a operação

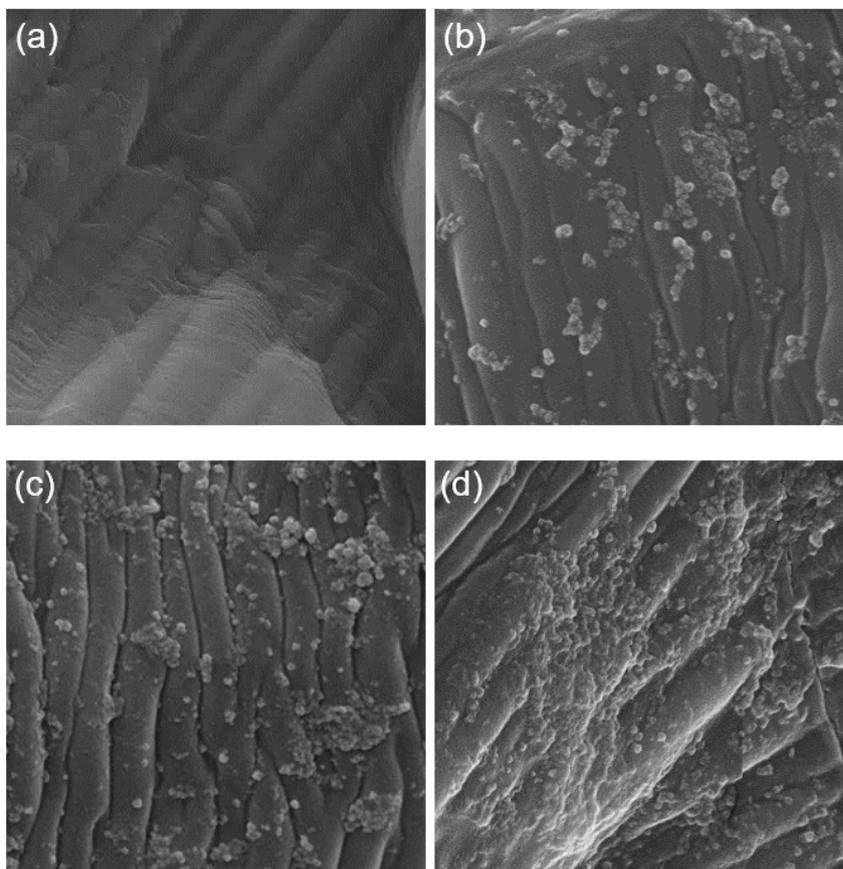
periódica (20-60°C), contra 90 minutos da hidratação isotérmica (40°C). No estudo realizado por Oliveira, Jorge e Jorge (2020), por sua vez, obtiveram uma redução no tempo de hidratação de aproximadamente 50% ao hidratarem grãos de triticales em processo periódico (20-40°C), em comparação ao processo isotérmico (30°C), para atingir a umidade de 41% (um teor médio adequado para germinação, tido como referência).

Segundo Mattioda, Jorge e Jorge (2019b), o gradiente de temperatura pode ser um fator que contribui para o aumento na taxa de absorção de água, conhecido como efeito Soret. Desta forma, este efeito poderia justificar os perfis cinéticos obtidos via operação periódica no presente estudo.

#### 4.3.3 Avaliação do Grão de Feijão-Caupi na Hidratação a 60 °C via MEV

Para verificar possíveis mudanças morfológicas ocasionadas pelo processo de hidratação, os grãos de feijão-caupi foram avaliados via MEV na condição de maior estresse térmico – a hidratação isotérmica a 60 °C. As amostras foram coletadas ao término de cada fase (30 min, 2,5 h e 6 h). O cotilédone dos grãos foi a estrutura que demonstrou uma nítida alteração, como pode-se observar na FIGURA 30.

FIGURA 30 - COTILÉDONE DO GRÃO DE FEIJÃO-CAUPI IN NATURA (A) E HIDRATADO A 60°C EM: (B) 30 MIN; (C) 2,5 H; (D) 6 H.



Nota: Ampliação de imagem de 20kx.

O cotilédone dos grãos *in natura* possui uma estrutura naturalmente estriada, apresentando ondulações em sua superfície (FIGURA 30a). Conforme o grão vai sendo hidratado sob condição de estresse térmico (60 °C), é observada a formação de estruturas granulosas, com formato aproximadamente esférico, que vão aumentando em quantidade e extensão até o término da hidratação (FIGURA 30b, FIGURA 30c e FIGURA 30d).

Estas estruturas granulosas possivelmente referem-se ao amido que vai sendo exposto conforme vai ocorrendo a desnaturação de proteínas, além do possível inchamento que sofrem ao passo que a água vai sendo absorvida ao longo do processo (MIRANDA et al., 2019). Desta forma, a investigação dos grânulos de amido submetidos à hidratação é muito útil para avaliar estas possíveis alterações morfológicas, como inchamento e solubilização por gelatinização.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MORFOLÓGICA DOS GRÂNULOS DE AMIDO

##### 4.4.1 Análise do Evento de Gelatinização do Amido por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Através da análise de DSC do amido extraído dos grãos de feijão-caupi *in natura* (de ambas as cultivares), foram obtidas as curvas que evidenciam um pico endotérmico, correspondente ao evento de gelatinização do amido. Na TABELA 15 constam as temperaturas iniciais ( $T_i$ ), de pico ( $T_p$ ) e finais ( $T_f$ ) do evento de gelatinização, bem como as variações de entalpia correspondentes ( $\Delta H$ ).

TABELA 15 – PROPRIEDADES DO EVENTO DE GELATINIZAÇÃO DO AMIDO EXTRAÍDO DOS GRÃOS DE FEIJÃO *IN NATURA*, OBTIDAS VIA DSC.

Cultivar	$T_i$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
<b>BRS Guariba</b>	62,97 <sup>a</sup> ± 0,22	71,57 <sup>a</sup> ± 0,56	79,29 <sup>b</sup> ± 0,42	16,31 <sup>b</sup> ± 0,48	13,17 <sup>a</sup> ± 0,32
<b>BRS Tumucumaque</b>	62,56 <sup>a</sup> ± 0,24	71,83 <sup>a</sup> ± 0,50	81,90 <sup>a</sup> ± 0,35	19,34 <sup>a</sup> ± 0,30	12,94 <sup>a</sup> ± 0,27

Médias com letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

As temperaturas de pico ( $T_p$ ) para variedades diversas de feijão, de acordo com o exposto por demi-Pérez e Paredes-Lopez (2009) e Demiate et al. (2016), variam de 69,9-76,5 °C e 63,1-74,0 °C, respectivamente, enquadrando bem os valores obtidos no presente estudo (71,57 °C, para a BRS Guariba e 71,83 °C para a BRS Tumucumaque). As variações de entalpia obtidas também se encontram dentro da faixa obtida por Demiate et al. (2016), de 12,4-15,9 J/g. Segundo Chung, Liu e Hoover (2009), temperaturas de gelatinização mais elevadas estão relacionadas a uma maior quantidade de amilopectina, enquanto menores valores de  $\Delta H$  relacionam-se à maior proporção de amilopectinas de cadeias curtas.

Como os ensaios de hidratação foram experimentados em temperaturas que não ultrapassaram 60 °C, espera-se que os grânulos de amido avaliados via MEV não apresentem evidências de gelatinização, visto que este evento inicia somente acima de 62,5 °C para ambas as cultivares.

##### 4.3.3 Análise Morfológica do Amido via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliar a existência de alterações morfológicas nos grânulos de amido extraídos dos grãos de feijão-caupi *in natura* e submetidos ao processo de hidratação (em operação isotérmica e periódica), os grânulos foram analisados através de imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (FIGURA 31 e FIGURA 32).

As amostras equivalentes aos grânulos submetidos à hidratação foram extraídas a partir de grãos coletados ao término de cada fase (30 min, 2,5 h e 6 h) dos ensaios realizados na temperatura média de 50 °C, por ser a condição de maior estresse térmico comum a ambas as operações.

FIGURA 31 – IMAGENS OBTIDAS VIA MEV DOS GRÂNULOS DE AMIDO EXTRAÍDOS DOS GRÃOS DE FEIJÃO-CAUPI *IN NATURA* E HIDRATADOS EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (50 °C) E PERIÓDICA (40-60 °C), DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

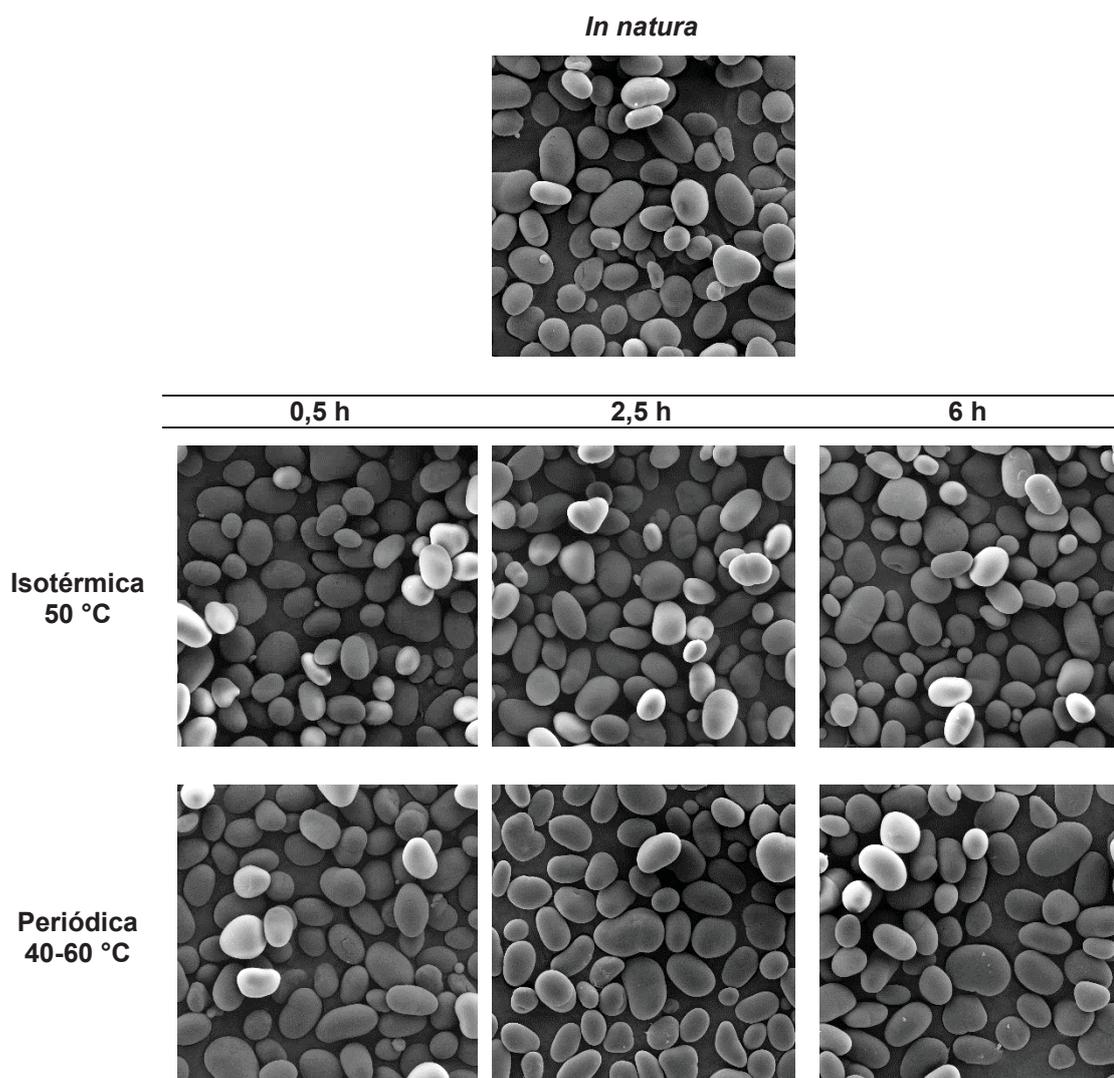
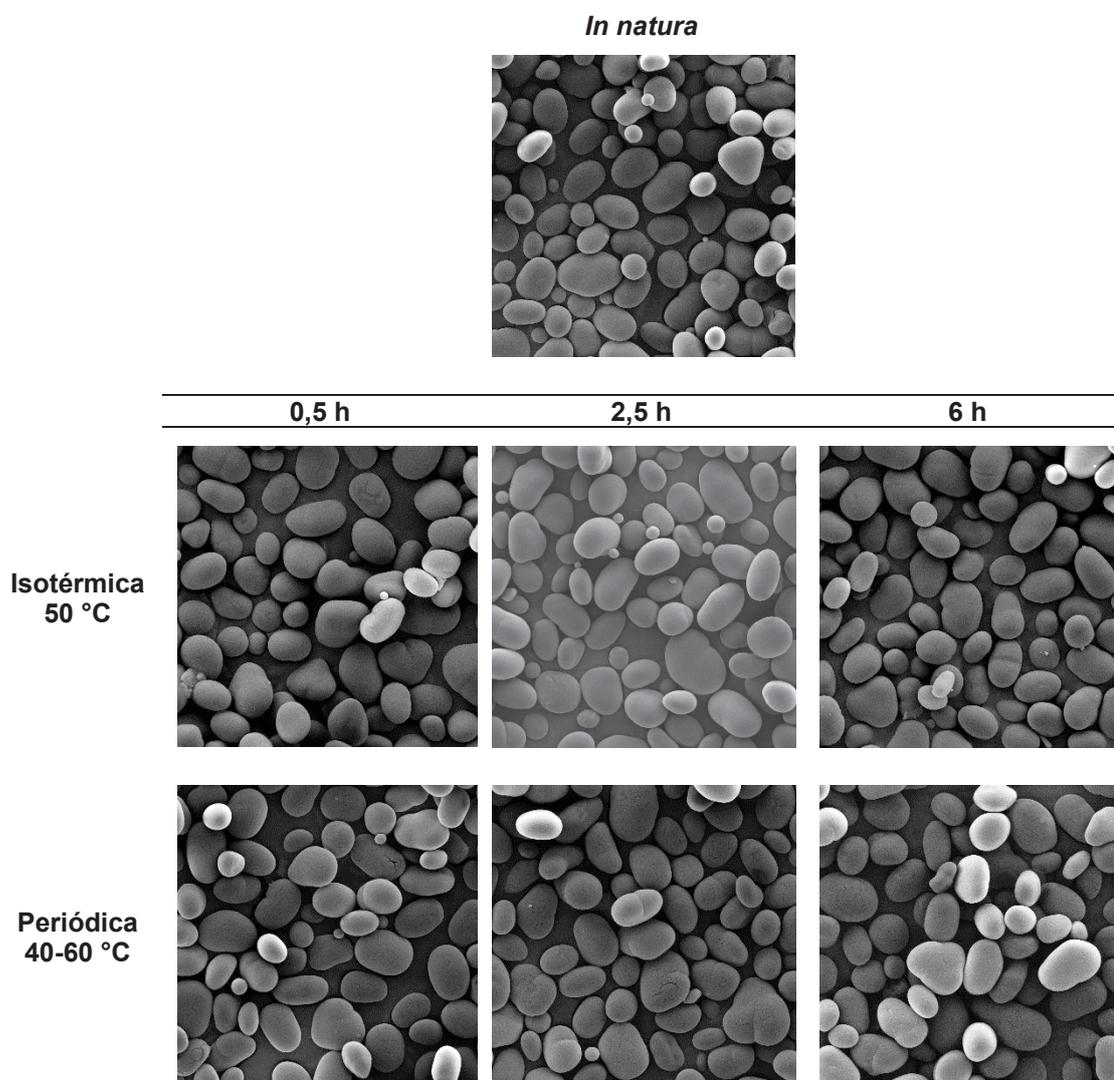


FIGURA 32 – IMAGENS OBTIDAS VIA MEV DOS GRÂNULOS DE AMIDO EXTRAÍDOS DOS GRÃOS DE FEIJÃO-CAUPI IN NATURA E HIDRATADOS EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (50 °C) E PERIÓDICA (40-60 °C), DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.



É possível observar que os grânulos de amido apresentam, em sua maioria, morfologia esférica (grânulos menores) e elíptica (grânulos maiores), além de uma superfície lisa. Além disso, para ambas as cultivares, não são verificadas alterações morfológicas em ambos os modos de hidratação (isotérmico e periódico), para qualquer instante avaliado.

Nos estudos desenvolvidos por Miranda et al. (2019), com amido extraído de feijão-caupi, preto e carioca na sua forma cozida; Oliveira (2019), com amido extraído de triticale; e Simoni (2017), com amido extraído de grão de bico, as imagens obtidas via MEV evidenciaram a gelatinização do amido, com a formação de uma estrutura amorfa e compactada correspondente à amilose solubilizada. Como no presente

estudo não foram feitos ensaios em temperaturas altas o suficiente para ocorrer a gelatinização (acima de 60 °C, como demonstrado através das curvas obtidas pela técnica de DSC), já era esperado que os grânulos mantivessem sua morfologia.

Ainda, não é possível identificar quaisquer alterações morfológicas entre os grânulos de amido extraídos dos grãos *in natura* e dos grãos que foram submetidos à hidratação. Os grânulos poderiam apresentar inchamento ou rachaduras em sua superfície, devido à desintegração do amido pela expansão de sua estrutura ao absorver umidade (MIRANDA et al., 2019; SIMONI, 2017). Todavia, não foi possível identificar tais eventos.

#### 4.5 VARIAÇÃO DO VOLUME DAS CULTIVARES DURANTE A HIDRATAÇÃO

A variação do volume dos grãos foi avaliada ao longo dos processos de hidratação em operação isotérmica e periódica (FIGURAS 33, 34, 35 e 36), apresentando comportamento análogo às curvas cinéticas de hidratação para ambas as cultivares, com uma variação do volume acentuada na Fase I da hidratação com posterior estabilidade.

Também foi verificada a mesma influência da temperatura, com uma maior expansão volumétrica dos grãos nos ensaios que experimentaram temperaturas mais elevadas. De acordo com Coutinho et al. (2007) e Steffe e Singh (1980), a variação do volume para grãos ao longo do processo de hidratação é proporcional a quantidade de umidade absorvida. Sendo assim, quanto maior a temperatura aplicada na hidratação, maior será o ganho de água pelo grão e conseqüentemente maior será a variação do volume.

FIGURA 33 – VARIÇÃO DO VOLUME DA CULTIVAR BRS GUARIBA AO LONGO DOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA.

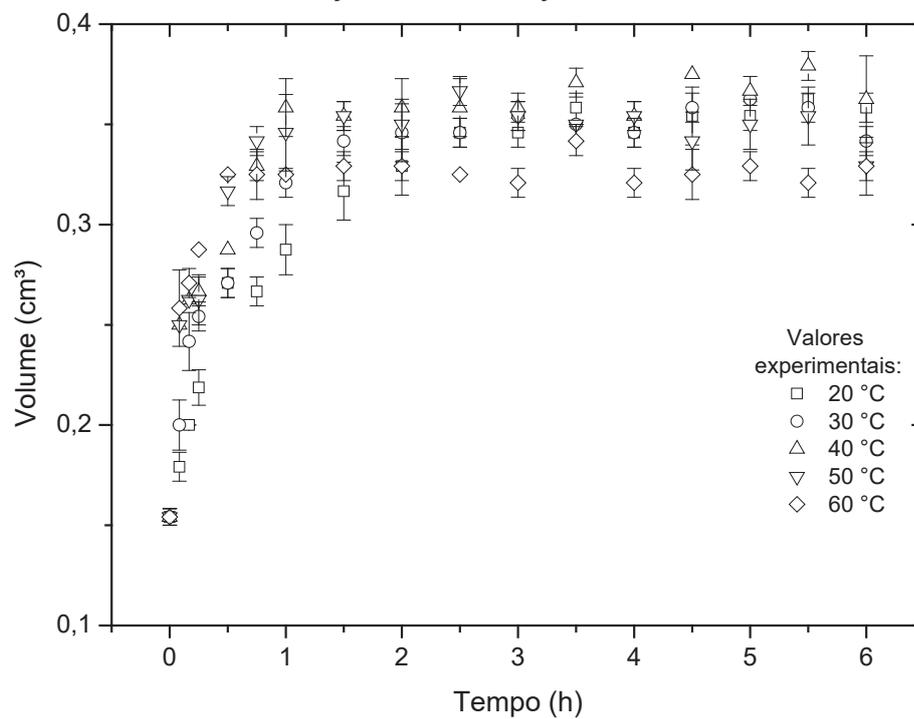


FIGURA 34 – VARIÇÃO DO VOLUME DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE AO LONGO DOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA.

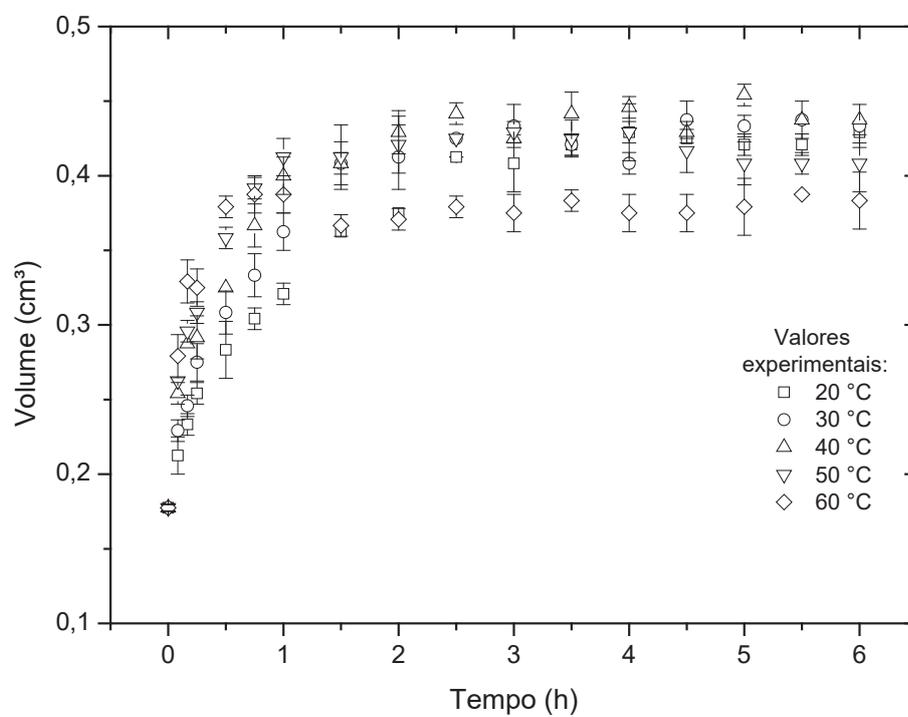


FIGURA 35 – VARIACÃO DO VOLUME DA CULTIVAR BRS GUARIBA AO LONGO DOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA.

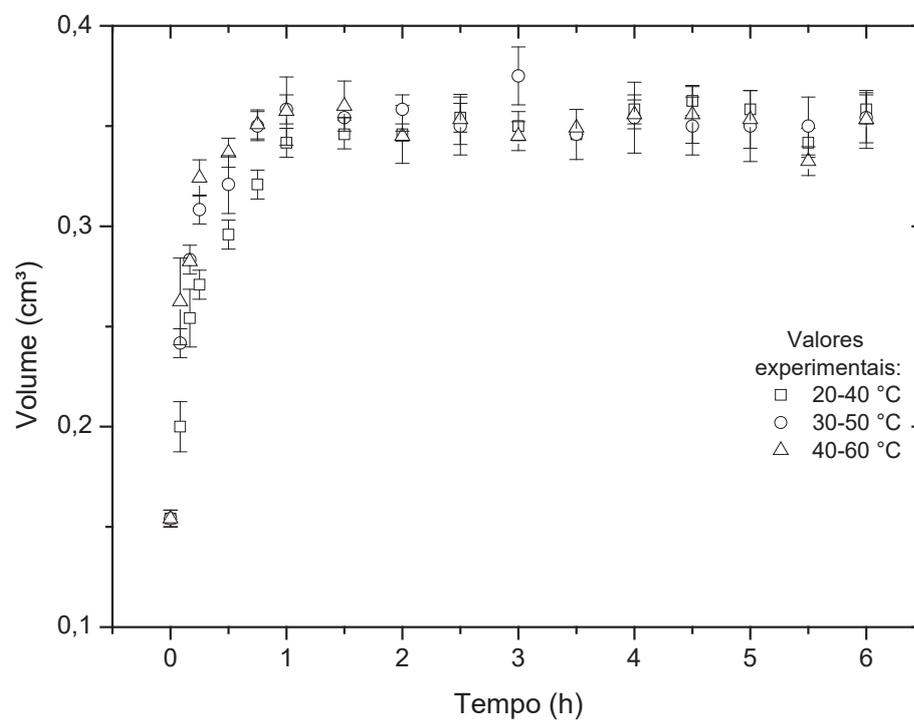
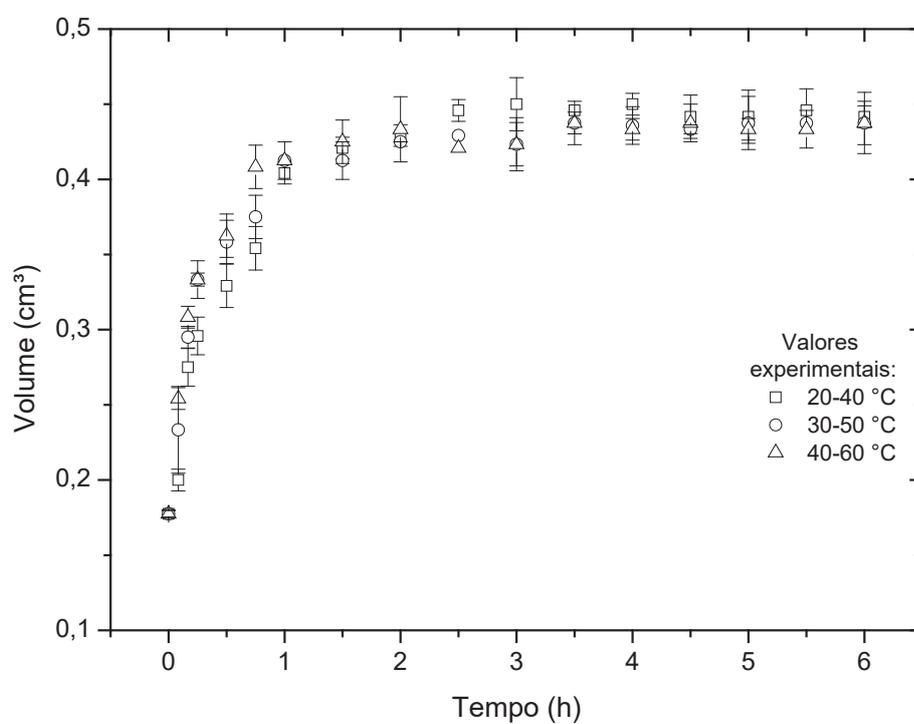


FIGURA 36 – VARIACÃO DO VOLUME DA CULTIVAR BRS GUARIBA AO LONGO DOS ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA.



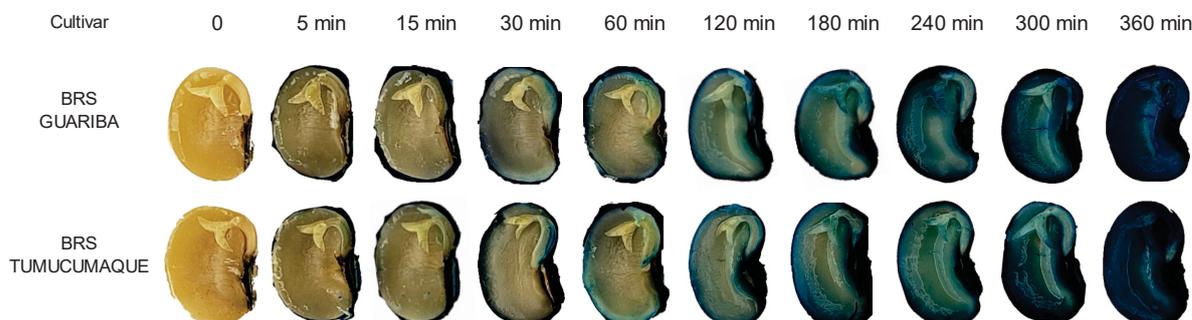
A média do volume *in natura* para as cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque obtido foi de 0,154 cm<sup>3</sup> e 0,178 cm<sup>3</sup>, respectivamente. Ao final da hidratação, a cultivar BRS Tumucumaque apresentou uma variação de volume ligeiramente maior, corroborando para o fato de que esta cultivar tem uma maior capacidade de absorção de água. Para as 6 h de hidratação em operação isotérmica, a cultivar BRS Guariba variou 0,204 cm<sup>3</sup>, 0,188 cm<sup>3</sup>, 0,208 cm<sup>3</sup>, 0,175 cm<sup>3</sup>, e 0,175 cm<sup>3</sup>, enquanto a BRS Tumucumaque variou 0,252 cm<sup>3</sup>, 0,256 cm<sup>3</sup>, 0,260 cm<sup>3</sup>, 0,231 cm<sup>3</sup>, e 0,206 cm<sup>3</sup> para as temperaturas de 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C, respectivamente. O processo de hidratação em operação periódica também apresentou um comportamento semelhante para os dois cultivares. A BRS Guariba variou 0,204 cm<sup>3</sup>, 0,200 cm<sup>3</sup> e 0,199 cm<sup>3</sup> e a IPR Aimoré variou 0,264 cm<sup>3</sup>, 0,260 cm<sup>3</sup> e 0,260 cm<sup>3</sup>, para as temperaturas moduladas em 20-40 °C, 30-50 °C e 40-60 °C, respectivamente.

Desta forma, a variação volumétrica média foi de 23,4% para a BRS Guariba e 35,4% para a BRS Tumucumaque nas temperaturas de 20 a 60 °C, enquanto para a operação periódica a variação volumétrica média foi de 30,5% para a BRS Guariba e 46,8% para a BRS Tumucumaque, a partir das temperaturas moduladas em 20-40 °C a 40-60 °C. Isto é um indicativo de que a operação periódica, para as cultivares e condições de hidratação avaliadas, pode contribuir para intensificar não apenas a taxa de hidratação dos grãos, mas a capacidade de absorção de água, visto que sofreram maior variação volumétrica em virtude do ganho de água pelos grãos.

#### 4.6 DETERMINAÇÃO DO REGIME DE HIDRATAÇÃO

Nos ensaios de hidratação isotérmica em que foi utilizado solução de azul de metileno como traçador, a 40 °C, foi registrado através de aquisição de imagem o avanço da migração do traçador no interior do grão ao longo do tempo. Esta temperatura foi escolhida por ser uma temperatura intermediária em relação as demais condições de hidratação experimentadas. O resultado pode ser verificado na FIGURA 37.

FIGURA 37 – AVANÇO DO TRAÇADOR AZUL DE METILENO NOS GRÃOS DE FEIJÃO-CAUPI AO LONGO DA HIDRATAÇÃO A 40 °C.



Mediante inspeção das imagens, pode-se concluir que ambas as cultivares (BRS Guariba e BRS Tumucumaque) apresentaram perfis de migração muito semelhante, que aponta para uma distribuição de corante heterogênea no interior dos grãos, comportando-se como um sistema de parâmetros distribuídos. Observa-se que a região mais externa dos cotilédones dos grãos vai ficando cada vez mais escura e o grão vai adquirindo, ao longo do tempo, coloração com intensidade variada no sentido das bordas para o centro, até atingir uma coloração praticamente homogênea ao final do experimento.

Não há evidências, nas imagens, de que no início da hidratação há um caminho preferencial de migração da água pelo hilo dos grãos, como reportado nos estudos de Mattioda, Jorge e Jorge (2018), Miano, García e Augusto (2015) e Oliveira (2019). Conforme abordado por Miano e Augusto (2018), grãos com perfis cinéticos de hidratação côncavos para baixo, como os obtidos no presente estudo, possuem a casca permeável, o que permite a migração da água tanto pelo hilo como pela casca dos grãos de forma simultânea. Por este motivo, percebe-se somente a intensificação gradual da coloração no sentido das bordas para o centro do grão.

## 4.7 APLICAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS À CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO

### 4.7.1 Modelo de Peleg

As FIGURAS 38, 39, 40 e 41 apresentam as curvas experimentais e as previstas pelo modelo de Peleg para as hidratações em operação isotérmica e periódica, com os respectivos parâmetros do modelo reportados na TABELA 16.

FIGURA 38 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PELEG PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

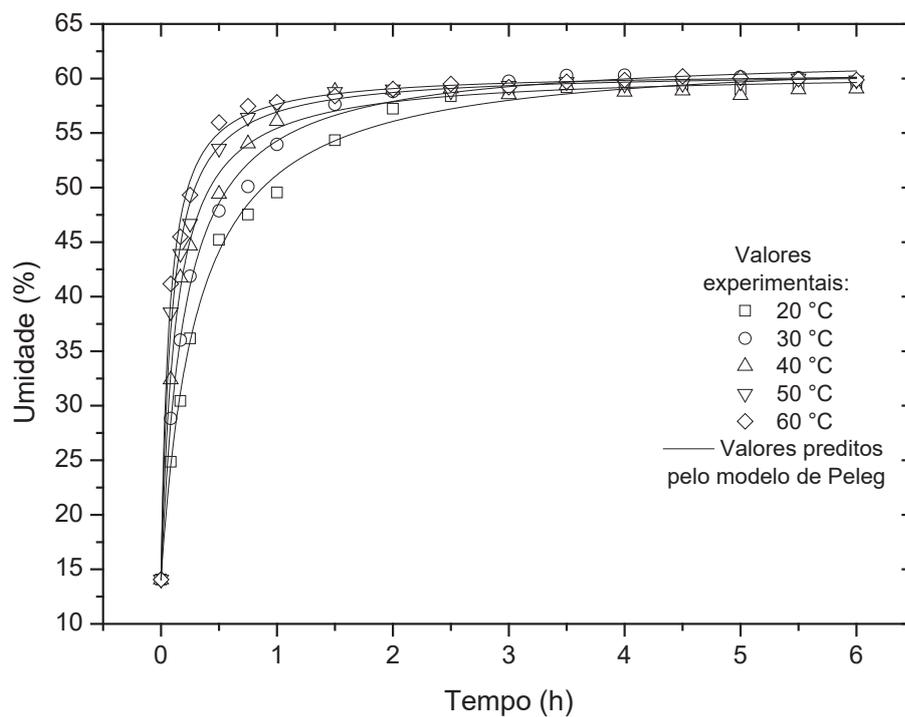


FIGURA 39 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PELEG PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.

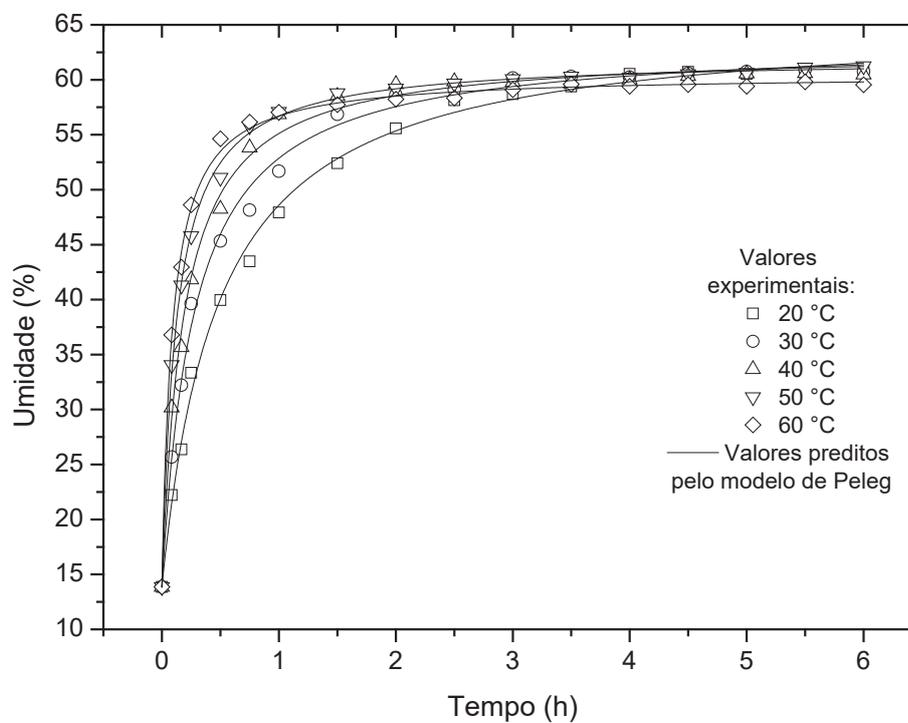


FIGURA 40 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PELEG PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

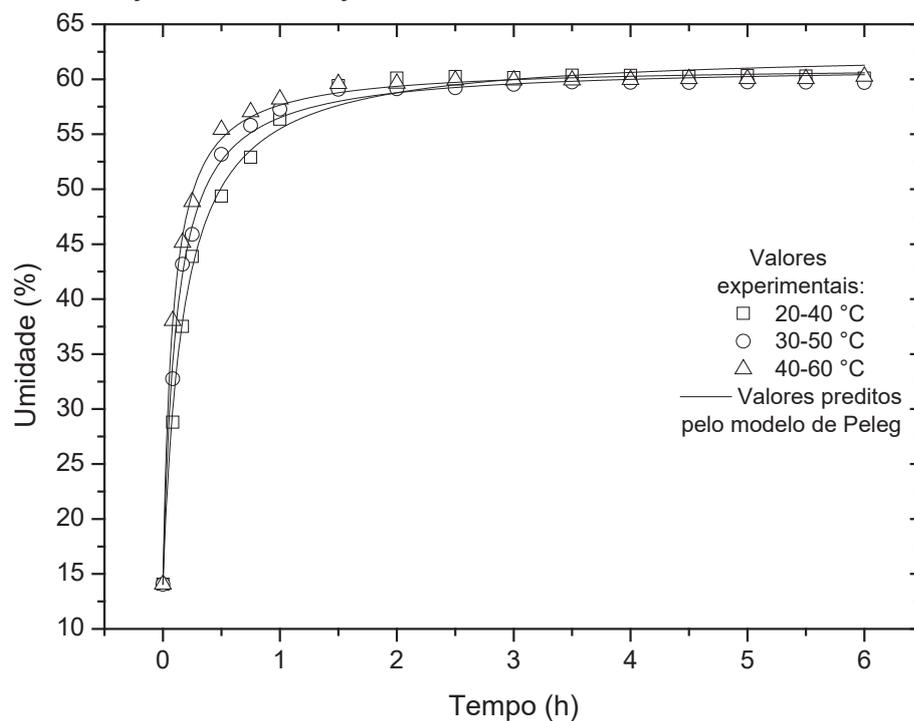


FIGURA 41 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PELEG PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.

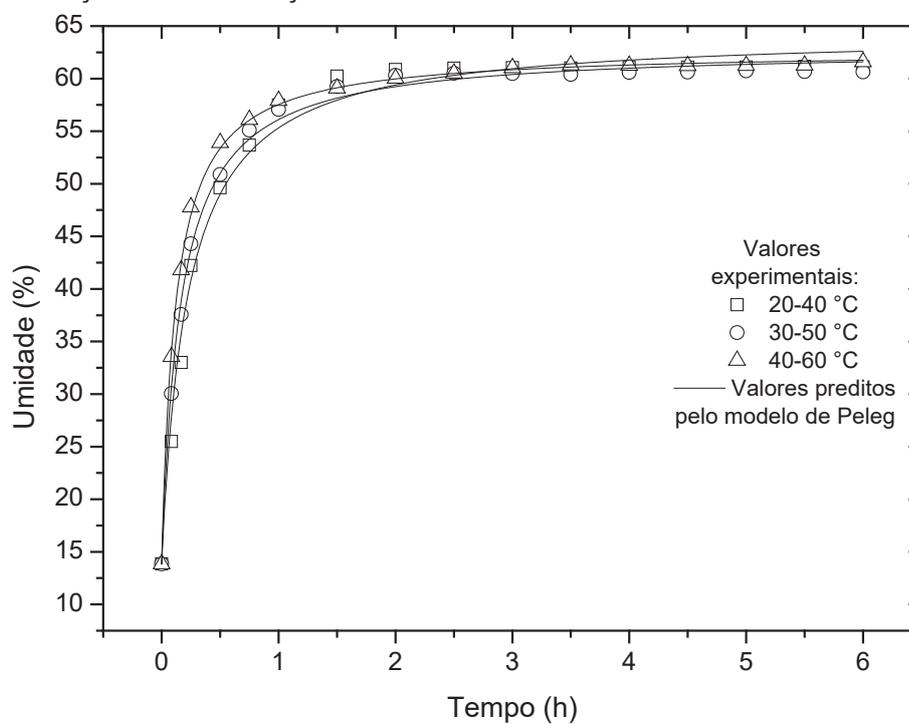
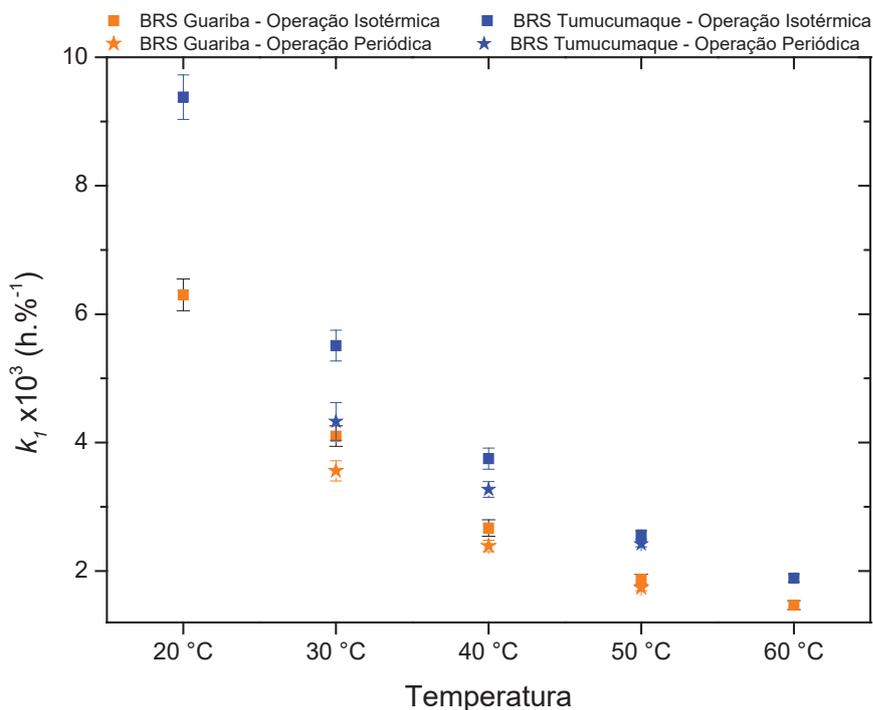


TABELA 16 – VALORES DOS PARÂMETROS “ $k_1$ ” E “ $k_2$ ” DO MODELO DE PELEG.

Cultivar	Operação	Temperatura (°C)	$k_1 \times 10^3$ (h.% <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (% <sup>-1</sup> )		
<b>BRS Guariba</b>	Isotérmica	20	6,300 ± 0,247	2,066 ± 0,017		
		30	4,100 ± 0,159	2,077 ± 0,014		
		40	2,670 ± 0,129	2,150 ± 0,015		
		50	1,870 ± 0,082	2,146 ± 0,012		
		60	1,470 ± 0,069	2,148 ± 0,012		
	Periódica	30	3,560 ± 0,157	2,059 ± 0,015		
		40	2,390 ± 0,089	2,118 ± 0,011		
		50	1,740 ± 0,049	2,121 ± 0,008		
		<b>BRS Tumucumaque</b>	Isotérmica	20	9,380 ± 0,347	1,941 ± 0,018
				30	5,510 ± 0,240	2,013 ± 0,018
40	3,750 ± 0,164			2,049 ± 0,015		
50	2,560 ± 0,064			2,078 ± 0,008		
60	1,890 ± 0,059			2,145 ± 0,009		
Periódica	30	4,330 ± 0,294	1,979 ± 0,025			
	40	3,270 ± 0,122	2,040 ± 0,012			
	50	2,420 ± 0,045	2,048 ± 0,006			

Embora seja um modelo baseado no empirismo, os parâmetros do modelo de Peleg têm representatividade física – são inversamente relacionados com a velocidade ( $k_1$ ) e a capacidade ( $k_2$ ) de absorção de água pelo grão. Ao observar os valores de  $k_1$  percebe-se uma clara tendência decrescente em seus valores com comportamento exponencial (FIGURA 42), mostrando que é um parâmetro sensível ao aumento da temperatura. Isso corrobora para o aumento da velocidade de hidratação em temperaturas mais elevadas, como já discutido anteriormente (Seção 4.3.2). Além disso, constata-se que a cultivar BRS Guariba apresenta uma taxa de absorção de água ligeiramente maior que a BRS Tumucumaque, tendo em vista que foram obtidos valores mais baixos para  $k_1$ .

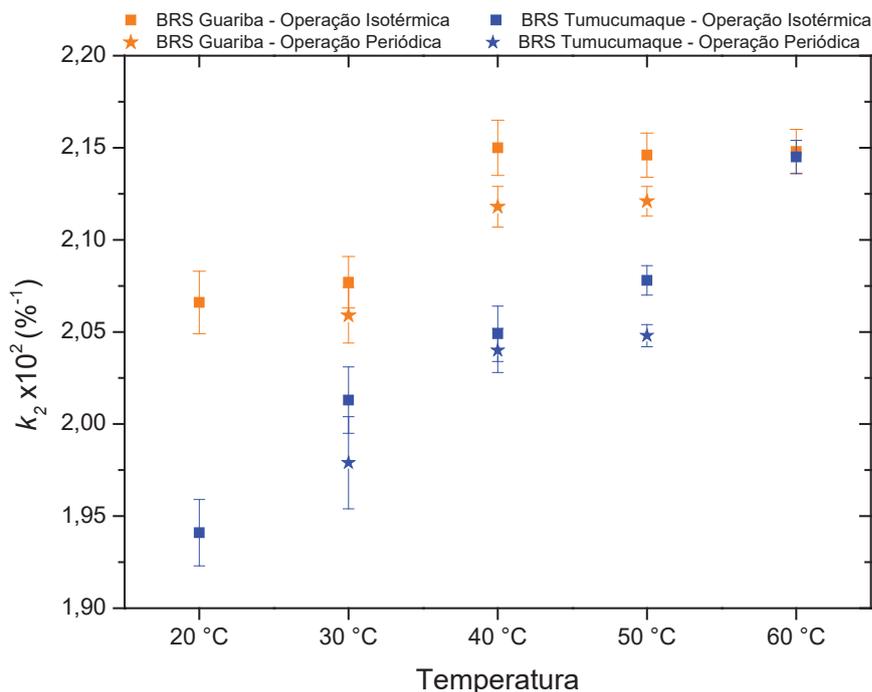
FIGURA 42 – VALORES DO PARÂMETRO “ $k_1$ ” DO MODELO DE PELEG PARA CADA CONDIÇÃO DE HIDRATAÇÃO.



A mesma tendência decrescente nos valores de  $k_1$  com o aumento da temperatura foi verificada nos estudos de hidratação de trigo (MASKAN, 2002; MATTIODA; JORGE; JORGE, 2019a; MATTIODA; JORGE; JORGE, 2019b), amaranto (RESIO; AGUERRE; SUAREZ, 2006), sorgo (KASHIRI; KASHANINEJAD; AGHAJANI, 2010), cevada (MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2013; MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2015), feijão comum (SHAFAEI; MASOUMI; ROSHAN, 2016), feijão mungo (SHARANAGAT; KANSAL; KUMAR, 2018), gergelim (KHAZAEI; MOHAMMADI, 2009) e triticale (OLIVEIRA; JORGE; JORGE, 2020).

O parâmetro  $k_2$ , entretanto, não demonstra esta tendência decrescente, inclinando-se para uma tendência contrária (crescente), e para várias condições seus valores não apresentam diferença significativa ao considerar o intervalo de confiança conferido pelos desvios padrão (FIGURA 43).

FIGURA 43 – VALORES DO PARÂMETRO “ $k_2$ ” DO MODELO DE PELEG PARA CADA CONDIÇÃO DE HIDRATAÇÃO.



De acordo com Miano e Augusto (2018), quando temperaturas elevadas estão sendo usadas no processo de hidratação, o teor de umidade no equilíbrio pode aumentar, diminuir ou até mesmo manter-se constante, dependendo da termosensibilidade dos grãos e das temperaturas avaliadas.

Alguns estudos reportam a redução da capacidade de absorção de água pelos grãos com o aumento da temperatura, conforme os valores de  $k_2$  obtidos (BORGES; JORGE; JORGE, 2017; PRASAD; VAIRAGAR; BERA, 2010; JOHNNY; RAZAVI; KHODAEI, 2015). Este comportamento pode ser causado por uma alta quantidade de componentes solúveis em água, que são lixiviados (ABU-GHANNAM; MCKENNA, 1997), por danos às membranas e parede celulares, e pela rápida saturação da camada externa dos grãos com água, diminuindo a força motriz de transferência de massa (OLIVEIRA et al., 2013). Kaptso et al. (2008) obtiveram, por sua vez, valores aproximadamente constantes para  $k_2$ , indicando que a capacidade de absorção de água por grãos de feijão-caupi e bambara não é alterada significativamente em temperaturas elevadas. Possivelmente, na faixa de temperatura estudada o teor de umidade de equilíbrio é pouco afetado.

A intensificação do processo pela operação periódica também é percebida através do parâmetro  $k_1$ , com valores ligeiramente menores comparados às operações

isotérmicas. Neste sentido, ao optar por hidratar os grãos em operação periódica, o parâmetro  $k_1$  indica uma taxa de hidratação média 10,2% maior para a cultivar BRS Guariba e 13,2% maior para a BRS Tumucumaque, em relação à operação isotérmica.

No estudo desenvolvido por Oliveira, Jorge e Jorge (2020), em que utilizaram o modelo de Peleg para ajuste da cinética experimental da hidratação de triticale (tanto em modo isotérmico como periódico), os valores dos parâmetros  $k_1$  mostraram-se mais baixos para a operação periódica (20-40 °C) comparativamente à hidratação isotérmica a 30 °C. Mattioda, Jorge e Jorge (2019b), por sua vez, obtiveram de acordo com  $k_1$  uma velocidade de hidratação até 35% maior com a operação periódica de 10-50 °C, em relação a hidratação isotérmica a 30 °C. Chacon, Jorge e Jorge (2020), compararam a hidratação em operação isotérmica a 20 °C e periódica na temperatura média de 20 °C, experimentando as amplitudes de 7,5 °C e 15 °C e períodos de 16 e 30 minutos. O valor do parâmetro  $k_1$  foi significativamente menor apenas para a operação com amplitude de 7,5 °C e período de 30 minutos, indicando que nem toda condição de amplitude e período aplicados vão proporcionar uma intensificação do processo por meio da operação periódica.

#### 4.7.2 Modelo de Page

As FIGURAS 44, 45, 46 e 47 apresentam as curvas experimentais e as preditas pelo modelo de Page para as hidratações em operação isotérmica e periódica, com os respectivos parâmetros do modelo reportados na TABELA 17.

FIGURA 44 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

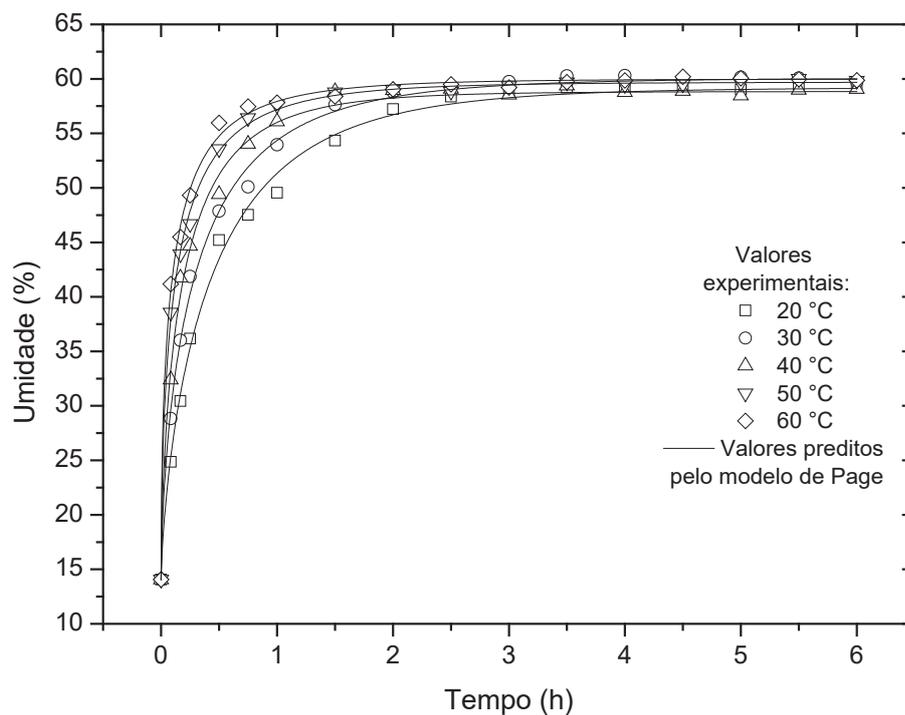


FIGURA 45 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.

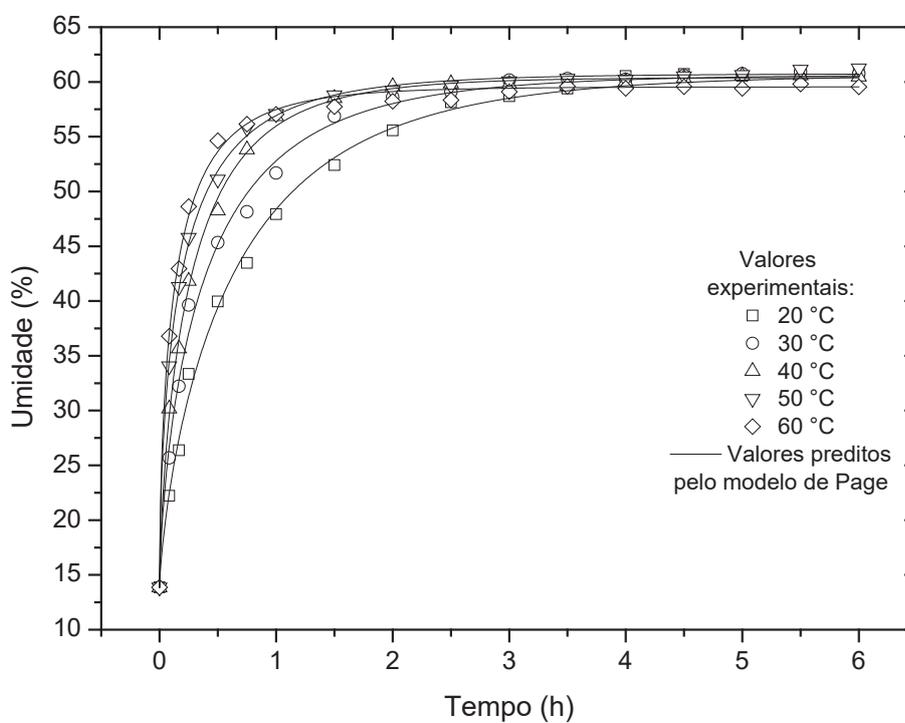


FIGURA 46 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

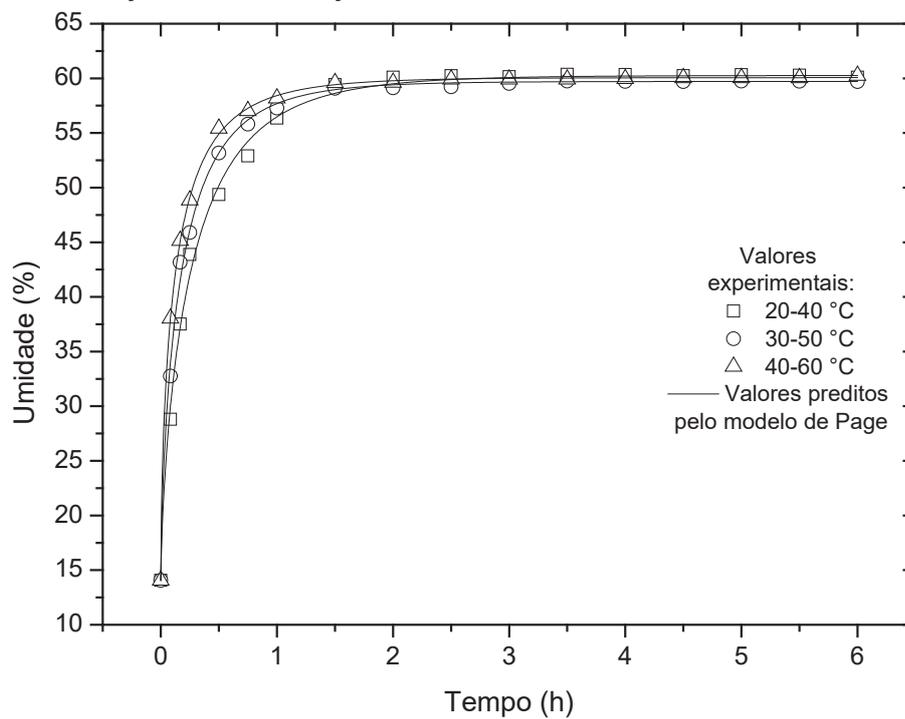


FIGURA 47 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR TUMUCUMAQUE.

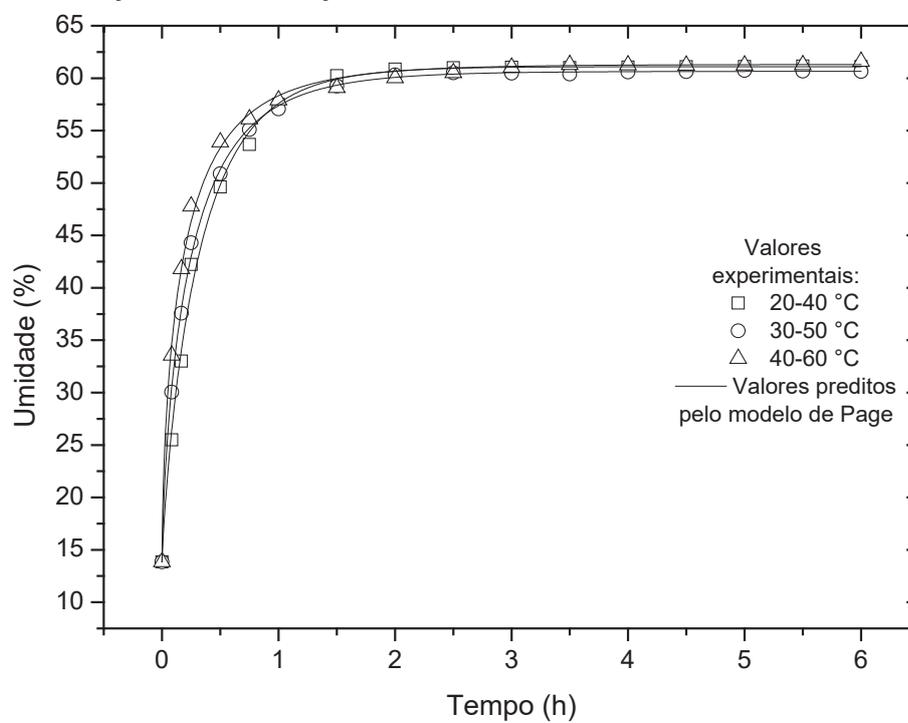


TABELA 17 – VALORES DOS PARÂMETROS “ $k_p$ ” E “ $N$ ” DO MODELO DE PAGE.

Cultivar	Operação	Temperatura (°C)	$k_p$ (h <sup>-1</sup> )	$N$		
<b>BRS Guariba</b>	Isotérmica	20	1,747 ± 0,049	0,729 ± 0,024		
		30	2,086 ± 0,060	0,653 ± 0,022		
		40	2,759 ± 0,129	0,642 ± 0,030		
		50	2,900 ± 0,078	0,552 ± 0,016		
		60	3,107 ± 0,117	0,519 ± 0,022		
	Periódica	30	2,500 ± 0,097	0,716 ± 0,027		
		40	3,112 ± 0,119	0,681 ± 0,023		
		50	3,331 ± 0,048	0,608 ± 0,008		
		<b>BRS Tumucumaque</b>	Isotérmica	20	1,338 ± 0,028	0,760 ± 0,022
				30	1,784 ± 0,055	0,691 ± 0,026
40	2,351 ± 0,059			0,704 ± 0,018		
50	2,507 ± 0,051			0,590 ± 0,013		
60	3,094 ± 0,124			0,596 ± 0,024		
Periódica	30	2,598 ± 0,114	0,858 ± 0,032			
	40	2,657 ± 0,058	0,725 ± 0,015			
	50	2,766 ± 0,092	0,632 ± 0,021			

Ao contrário do parâmetro  $k_1$  do modelo de Peleg, o parâmetro  $k_p$  do modelo de Page é diretamente relacionado com a taxa de absorção de água do processo, apresentando, portanto, uma tendência crescente em seus valores com o aumento da temperatura (FIGURA 48). Para a cultivar BRS Tumucumaque, na condição periódica de hidratação, esta tendência não foi significativa. O parâmetro adimensional  $N$ , por sua vez, apresentou uma tendência decrescente, sendo que algumas condições não apresentaram variação significativa entre si (FIGURA 49). Os valores mais altos de  $k_p$  obtidos para a BRS Guariba, para a maioria das condições de temperatura experimentadas, apontam para uma maior facilidade desta cultivar na absorção de água no início da hidratação, comparativamente à BRS Tumucumaque.

FIGURA 48 – VALORES DO PARÂMETRO “ $k_p$ ” DO MODELO DE PAGE PARA CADA CONDIÇÃO DE HIDRATAÇÃO.

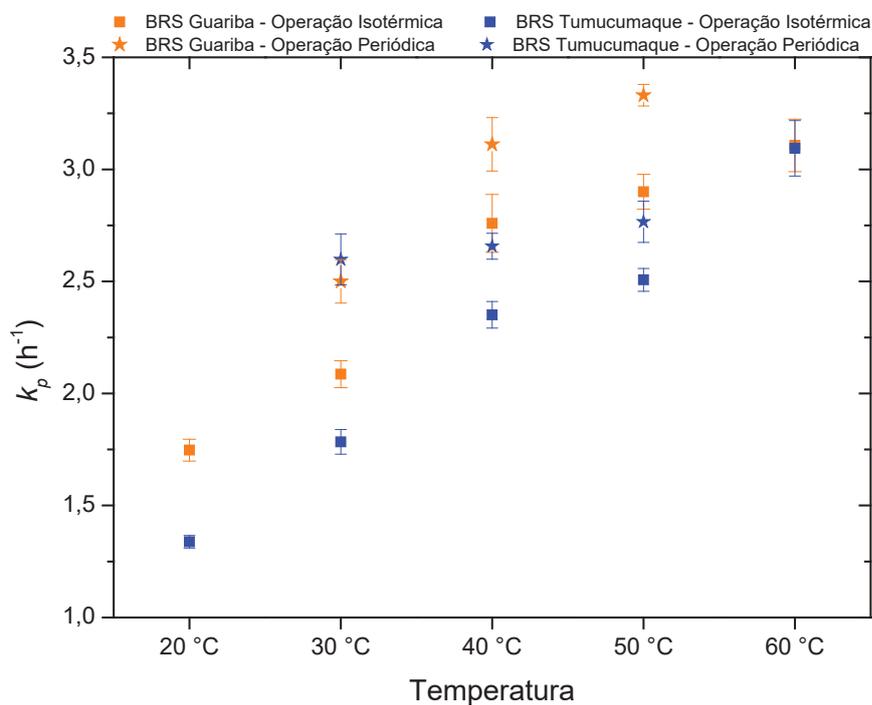
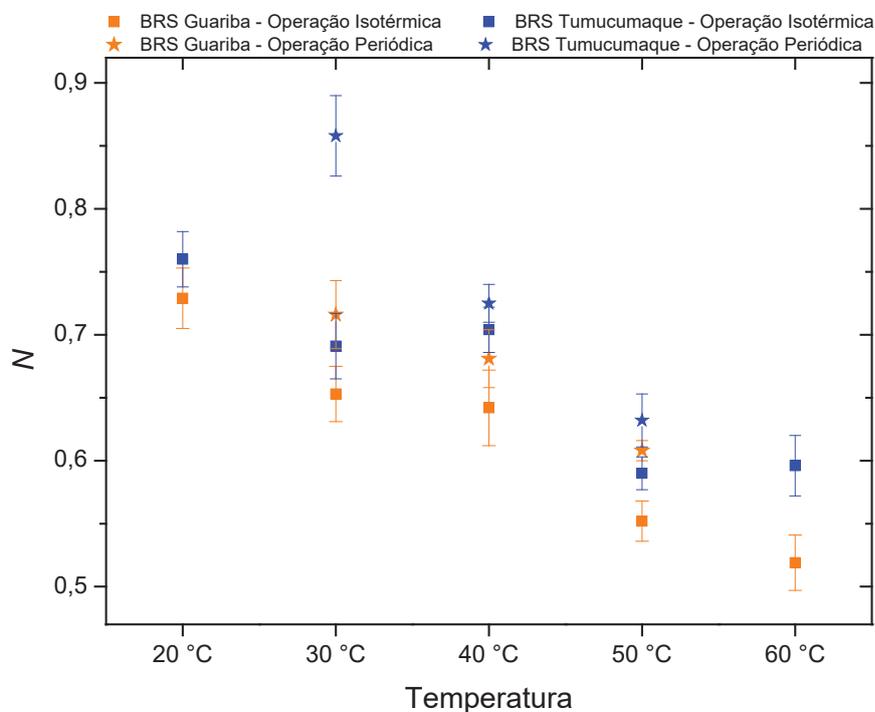


FIGURA 49 – VALORES DO PARÂMETRO “ $N$ ” DO MODELO DE PAGE PARA CADA CONDIÇÃO DE HIDRATAÇÃO.



Kashaninejad et al. (2007) e Kashiri, Garmakhany e Dehghani (2012) obtiveram a mesma tendência para ambos os parâmetros, enquanto Silva (2016) obteve a

mesma tendência apenas para o parâmetro  $k_p$ , sendo que o parâmetro  $N$  não apresentou variação proporcional a mudança da temperatura. Ao comparar os valores do parâmetro  $k_p$  obtidos na hidratação de feijão-caupi com os obtidos por Silva (2016), na hidratação de sorgo ( $0,530 \text{ h}^{-1}$ ,  $0,658 \text{ h}^{-1}$ ,  $0,892 \text{ h}^{-1}$  e  $0,181 \text{ h}^{-1}$  para as hidratações isotérmicas a 30, 40, 50 e 60 °C, respectivamente), constata-se que a velocidade de hidratação do feijão-caupi é maior, para as mesmas condições de temperatura. Leguminosas em geral tendem a apresentar uma maior taxa inicial de absorção de água comparativamente aos cereais, uma vez que possuem a casca mais permeável (MIANO; AUGUSTO, 2018).

Os valores do parâmetro  $k_p$  obtidos no presente estudo reafirmam a intensificação do processo via operação periódica em comparação à isotérmica, indicando uma taxa de hidratação média 15,8% e 23,0% maior para as cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque, respectivamente.

#### 4.7.3 Modelo de Difusão

As FIGURAS 50, 51, 52 e 53 apresentam as curvas experimentais e as preditas pelo modelo de Difusão para as hidratações em operação isotérmica e periódica, com os respectivos parâmetros do modelo reportados na TABELA 18.

FIGURA 50 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE DIFUSÃO PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

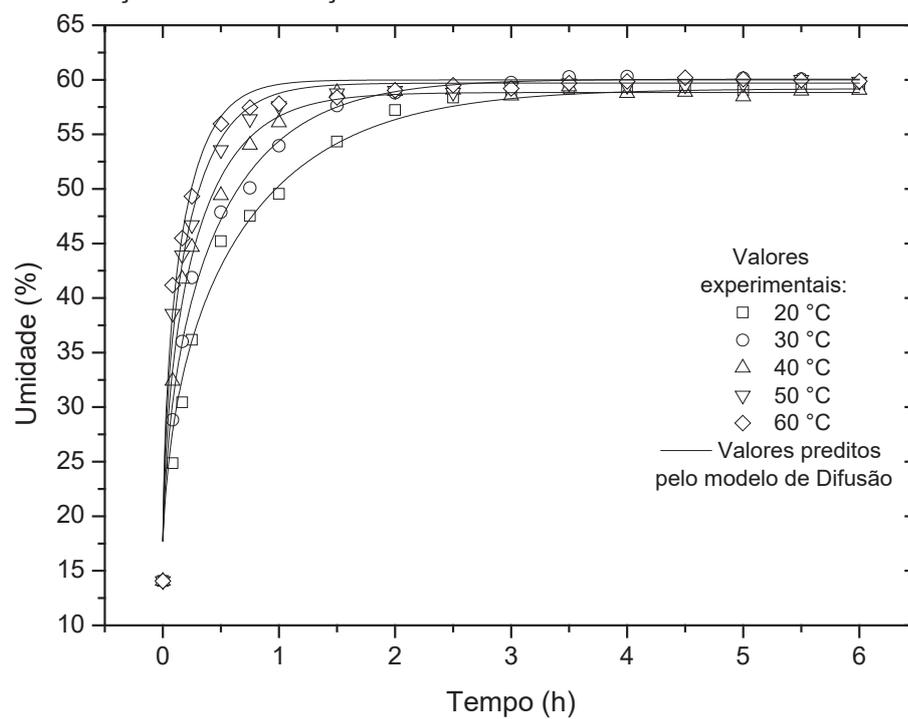


FIGURA 51 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE DIFUSÃO PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.

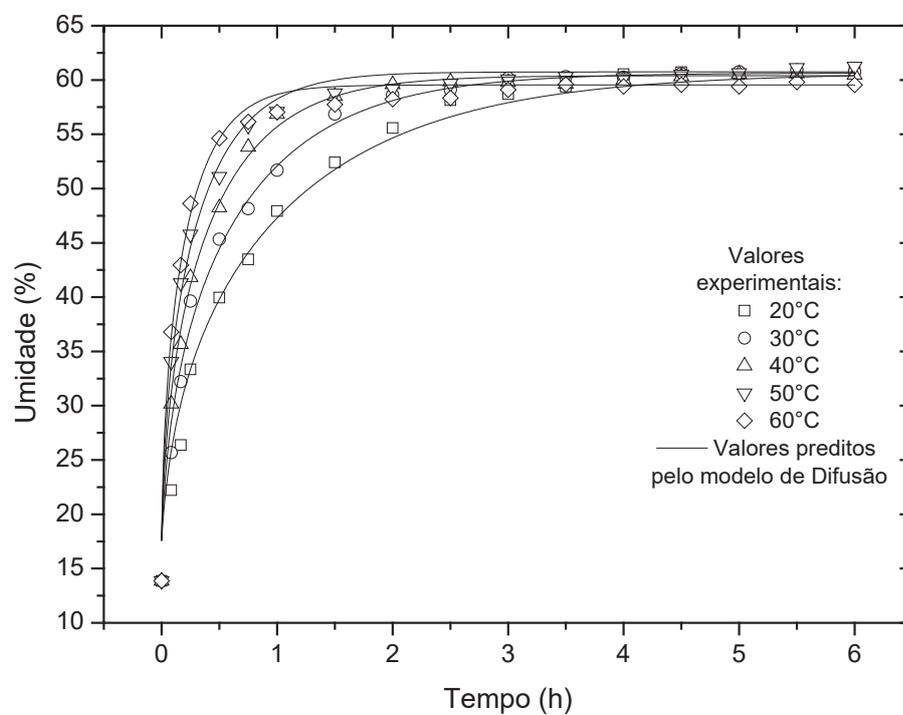


FIGURA 52 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE DIFUSÃO PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

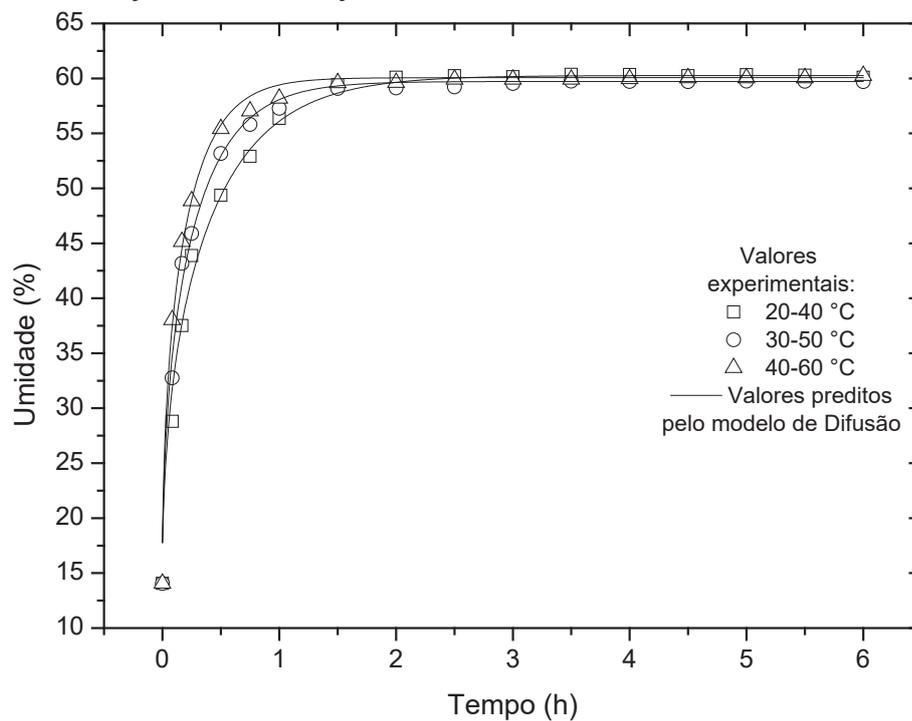


FIGURA 53 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE DIFUSÃO PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.

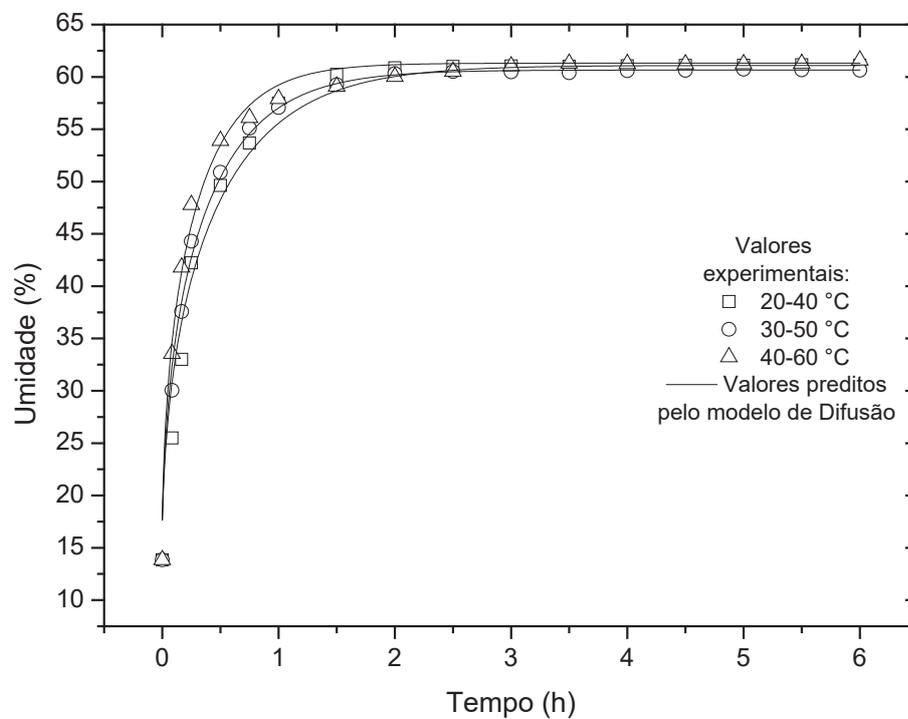


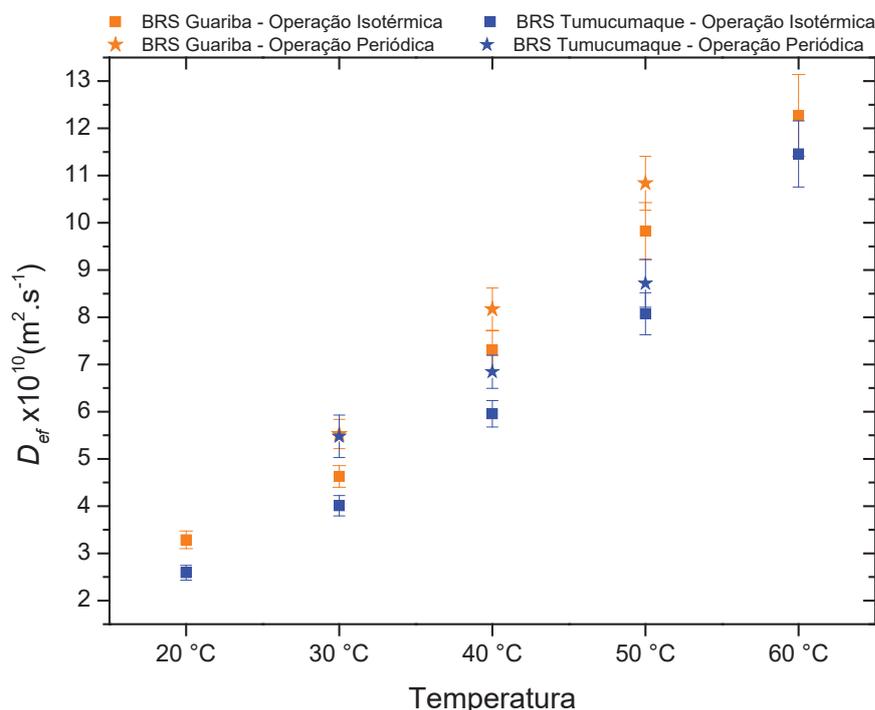
TABELA 18 – VALORES DO PARÂMETRO “ $D_{ef}$ ” DO MODELO DE DIFUSÃO.

Cultivar	Operação	Temperatura (°C)	$D_{ef} \times 10^{10} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$		
<b>BRS Guariba</b>	Isotérmica	20	3,286 ± 0,187		
		30	4,628 ± 0,229		
		40	7,302 ± 0,412		
		50	9,824 ± 0,603		
		60	12,271 ± 0,867		
	Periódica	30	5,529 ± 0,310		
		40	8,172 ± 0,449		
		50	10,839 ± 0,571		
		<b>BRS Tumucumaque</b>	Isotérmica	20	2,590 ± 0,156
				30	4,009 ± 0,216
40	5,957 ± 0,280				
50	8,075 ± 0,444				
60	11,460 ± 0,700				
Periódica	30	5,478 ± 0,450			
	40	6,844 ± 0,350			
	50	8,719 ± 0,506			

Os valores do coeficiente de difusão efetivo ( $D_{ef}$ ) mostraram uma tendência crescente com o aumento da temperatura de hidratação, o que era esperado, visto que este coeficiente engloba diretamente todos os tipos de fenômenos de transferência de massa do processo de hidratação (MIANO; AUGUSTO, 2018), que ocorrem em maior intensidade em temperaturas mais altas (FIGURA 54). A mesma tendência foi obtida em estudos de hidratação de arroz (BELLO; TOLABA; SUAREZ, 2004), grão de bico (PRASAD; VAIRAGAR; BERA, 2010), quinoa (RAMOS et al., 2016), feijão mungo (SHARANAGAT; KANSAL; KUMAR, 2018), trigo (MATTIODA; JORGE; JORGE, 2018; MATTIODA; JORGE; JORGE, 2019b), soja (BORGES; JORGE; JORGE, 2019) e cevada (CHACÓN ALVAREZ; JORGE; JORGE, 2020).

Os valores ligeiramente mais altos de  $D_{ef}$  obtidos para a BRS Guariba, comparativamente à BRS Tumucumaque, são indicativos de que o fenômeno de difusão de água para o interior dos grãos desta cultivar acontece em maior intensidade.

FIGURA 54 – VALORES DO PARÂMETRO “ $D_{ef}$ ” DO MODELO DE DIFUSÃO PARA CADA CONDIÇÃO DE HIDRATAÇÃO.



De acordo com os valores obtidos para o coeficiente  $D_{ef}$ , a operação periódica aponta para uma taxa de hidratação média 13,9% e 19,8% maior para as cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque, respectivamente, em comparação à operação isotérmica. Todavia, ao considerar os valores dos desvios padrão, não há diferença significativa entre as operações para a temperatura de 50 °C. No estudo de Mattioda, Jorge e Jorge (2018), em foi utilizado o modelo de Difusão para ajuste da cinética, ao comparar os modos de hidratação de trigo (isotérmico a 40 °C, e periódicos de 30-50 °C, com período de 30 min, e 20-60 °C, com período de 40 min), apenas o periódico de 20-60 °C apresentou um coeficiente de difusão mais elevado que o isotérmico a 40°C. Chacón Alvarez, Jorge e Jorge (2020), por sua vez, não obtiveram diferença significativa entre os valores de  $D_{ef}$  obtidos para as operações isotérmicas (a 15, 20 e 30 °C) e periódicas, a partir das mesmas temperaturas, aplicando uma amplitude de 7,5 °C e período de 16 min. Segundo os autores, baixas amplitudes e períodos curtos para o ciclo de hidratação podem não ser suficientes para causar uma diferença expressiva na taxa de difusão.

#### 4.7.4 Modelo de Nicolin-Jorge

As FIGURAS 55, 56, 57 e 58 apresentam as curvas experimentais e as previstas pelo modelo de Nicolin-Jorge para as hidratações em operação isotérmica e periódica, com os respectivos parâmetros do modelo reportados na TABELA 19.

FIGURA 55 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE NICOLIN-JORGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

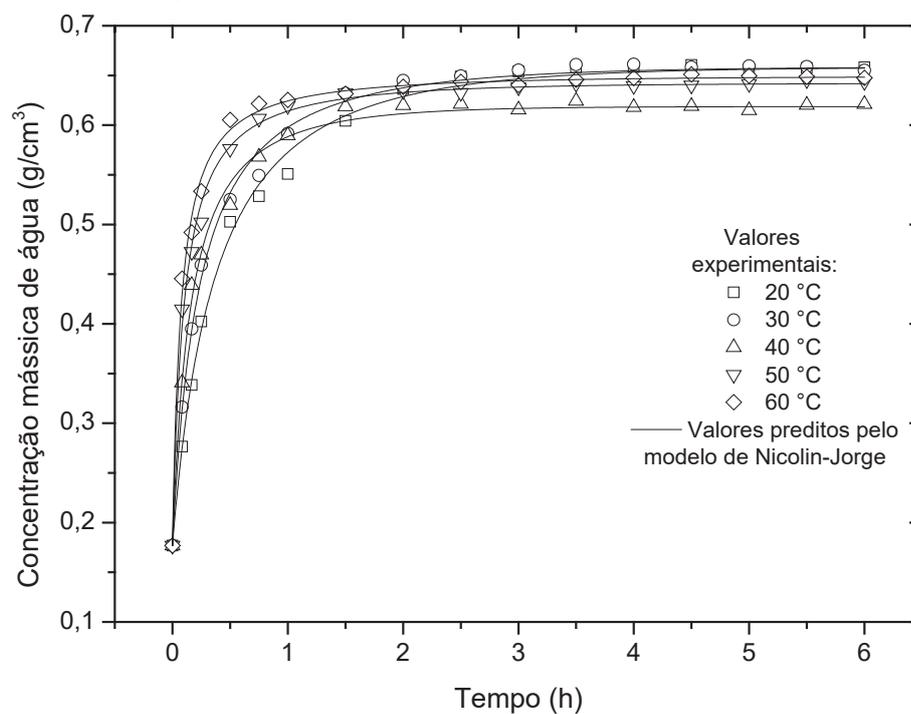


FIGURA 56 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE NICOLIN-JORGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.

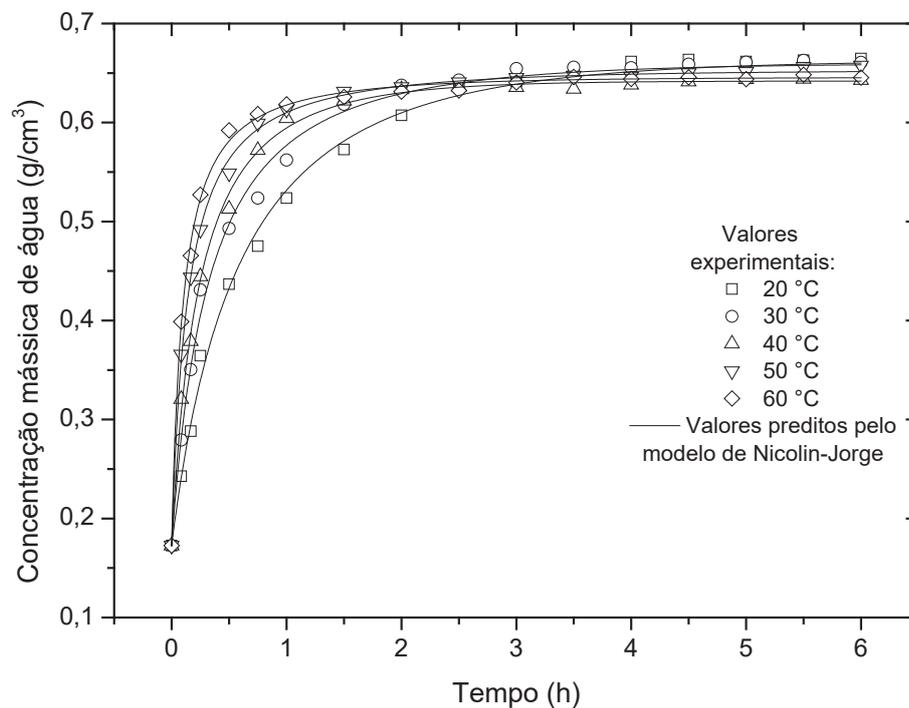


FIGURA 57 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE NICOLIN-JORGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

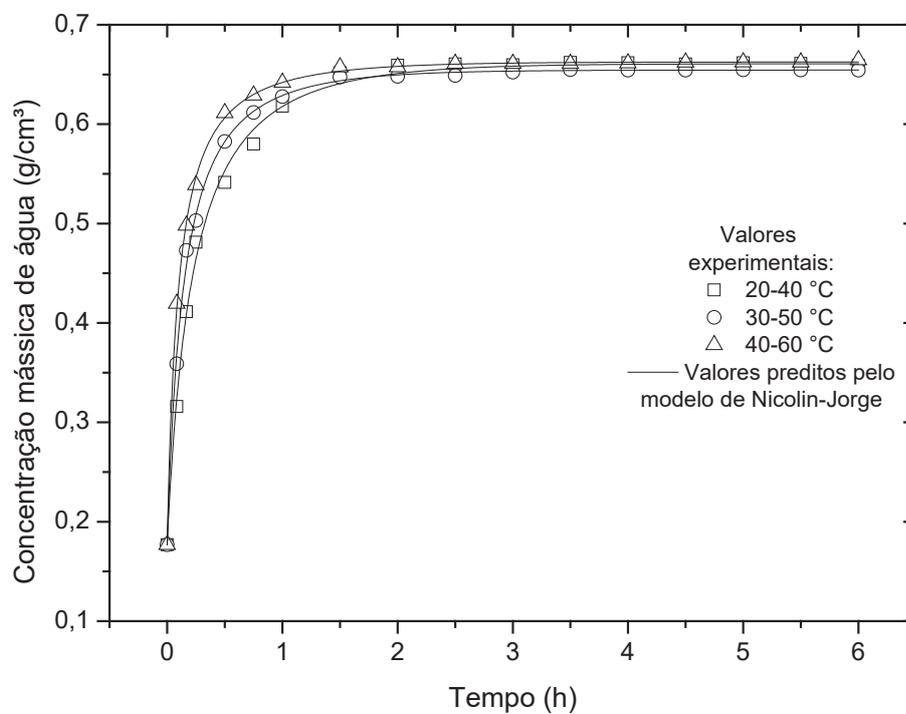


FIGURA 58 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO DE NICOLIN-JORGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.

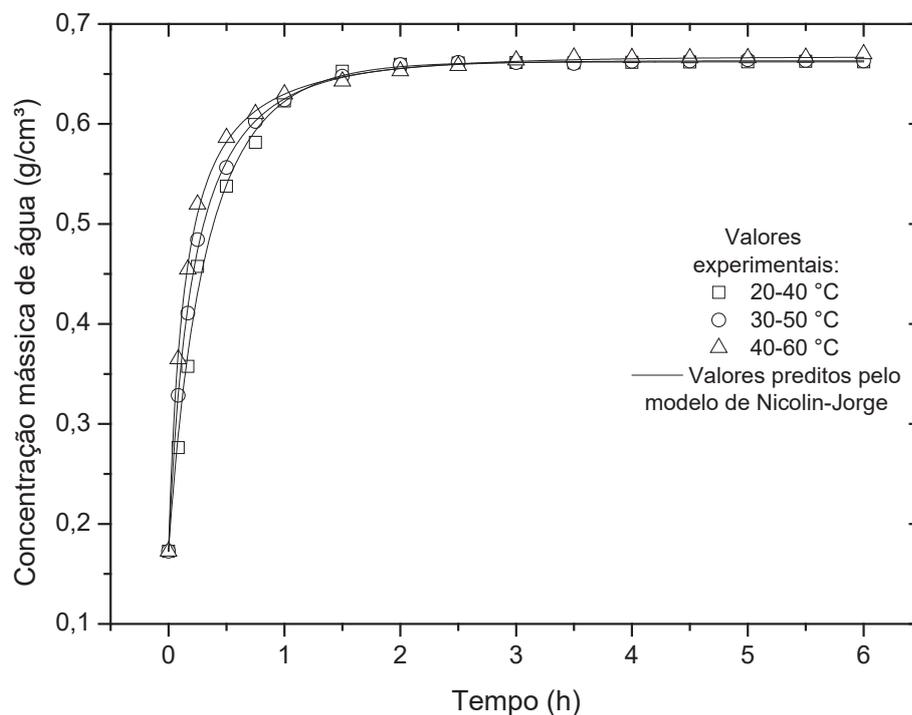


TABELA 19 – VALORES DOS PARÂMETROS “a” E “b” DO MODELO DE NICOLIN-JORGE.

Cultivar	Operação	Temperatura (°C)	$a \times 10^3 \text{ (cm.h}^{-1}\text{)}$	$b \times 10^3 \text{ (cm}^4\text{.g}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$
<b>BRS Guariba</b>	Isotérmica	20	$3,980 \pm 0,260$	$-4,680 \pm 0,579$
		30	$6,400 \pm 0,372$	$-8,480 \pm 0,774$
		40	$9,710 \pm 0,724$	$-13,550 \pm 1,620$
	Periódica	50	$15,010 \pm 0,861$	$-22,080 \pm 1,690$
		60	$19,490 \pm 1,130$	$-29,070 \pm 2,080$
		30	$6,700 \pm 0,416$	$-8,020 \pm 0,922$
<b>BRS Tumucumaque</b>	Isotérmica	40	$10,440 \pm 0,451$	$-13,490 \pm 0,971$
		50	$15,170 \pm 0,412$	$-20,740 \pm 0,825$
		20	$2,640 \pm 0,180$	$-2,770 \pm 0,409$
	Periódica	30	$4,860 \pm 0,345$	$-6,100 \pm 0,739$
		40	$6,640 \pm 0,364$	$-8,190 \pm 0,829$
		50	$11,310 \pm 0,370$	$-16,230 \pm 0,723$
		60	$15,740 \pm 0,655$	$-22,910 \pm 1,290$
		30	$4,440 \pm 0,403$	$-3,130 \pm 1,010$
		40	$7,560 \pm 0,229$	$-8,890 \pm 0,512$
		50	$11,510 \pm 0,297$	$-15,760 \pm 0,589$

No presente estudo, o parâmetro  $a$  do modelo de Nicolin-Jorge apresentou uma nítida tendência crescente (FIGURA 59), enquanto o parâmetro  $b$  apresentou uma tendência decrescente (FIGURA 60), ambos com um comportamento parabólico em relação ao aumento da temperatura. O mesmo perfil foi obtido por Nicolin et al. (2017)

ao aplicarem o modelo de Nicolin-Jorge para ajuste na cinética de hidratação de arroz e milho, e por Nicolin et al. (2015) na cinética de hidratação de soja.

FIGURA 59 – VALORES DO PARÂMETRO “a” DO MODELO DE NICOLIN-JORGE PARA CADA CONDIÇÃO DE HIDRATAÇÃO.

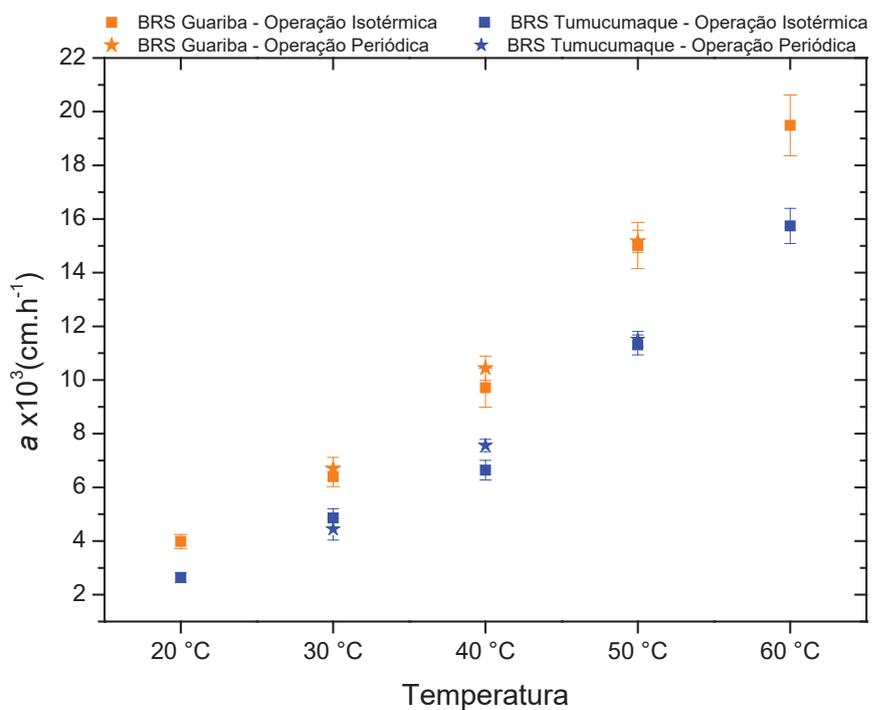
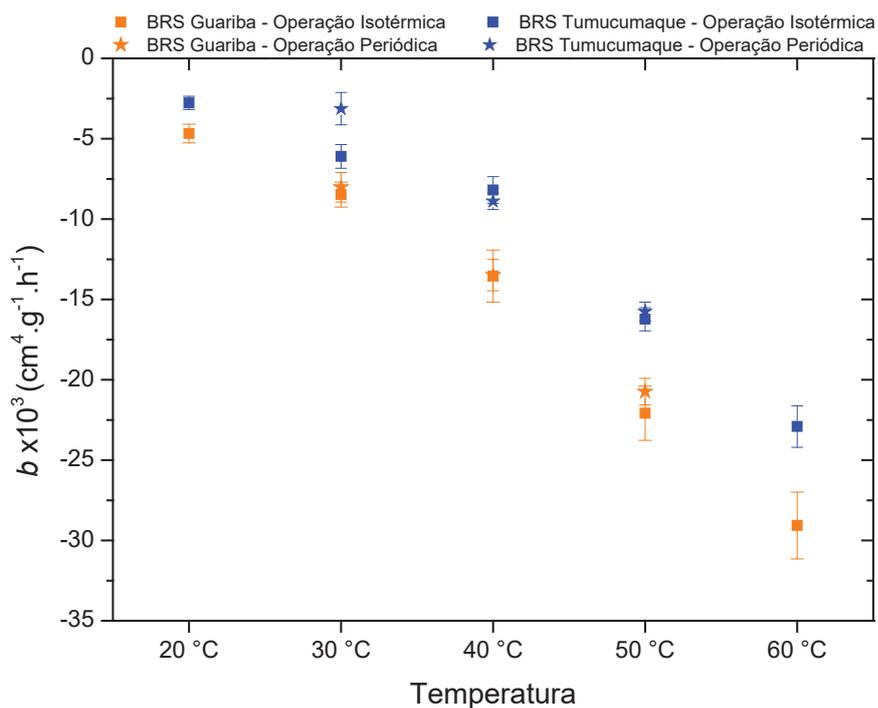


FIGURA 60 – VALORES DO PARÂMETRO “b” DO MODELO DE NICOLIN-JORGE PARA CADA CONDIÇÃO DE HIDRATAÇÃO.



Levando em consideração a relação linear do coeficiente de transferência de massa ( $K_s$ ) que o modelo toma por base,  $K_s = a + b\rho_A$ , quanto maior forem os valores de  $a$  e  $b$  (em módulo), maior será o valor de  $K_s$  para um dado instante da hidratação. Desta forma, as tendências obtidas para ambos os parâmetros corroboram com a intensificação da transferência de umidade para o interior dos grãos em temperaturas mais elevadas. De acordo com os valores dos parâmetros  $a$  e  $b$ , as operações periódicas não apresentaram uma diferença significativa em relação às correspondentes isotérmicas, levando em consideração o intervalo de confiança dos desvios padrão. Porém, como a equação linear de  $K_s$  considera os valores de concentração mássica de água ao longo da hidratação ( $\rho_A$ ), a operação periódica se mostra capaz de intensificar o processo praticamente na mesma proporção verificada pelas curvas cinéticas experimentais (Seção 4.3.2).

As FIGURAS 61 e 62 mostram o comportamento do coeficiente de transferência de massa ( $K_s$ ) em relação à concentração mássica de água dos grãos durante as hidratações em operação isotérmica e periódica, para as cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque, respectivamente.

FIGURA 61 – COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ( $K_s$ ) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE ÁGUA ( $\rho_A$ ) REFERENTE ÀS HIDRATAÇÕES EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (A) E PERIÓDICA (B) DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

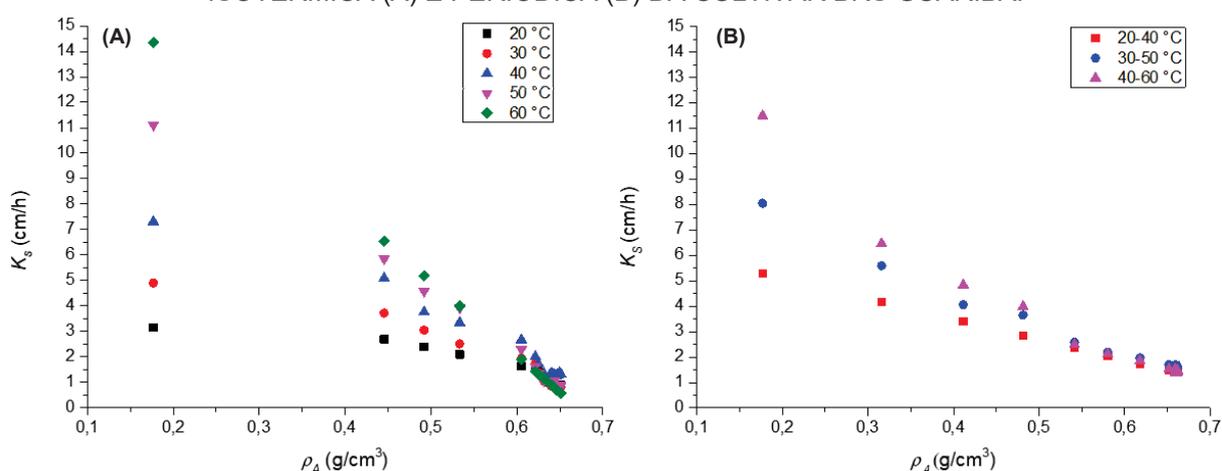
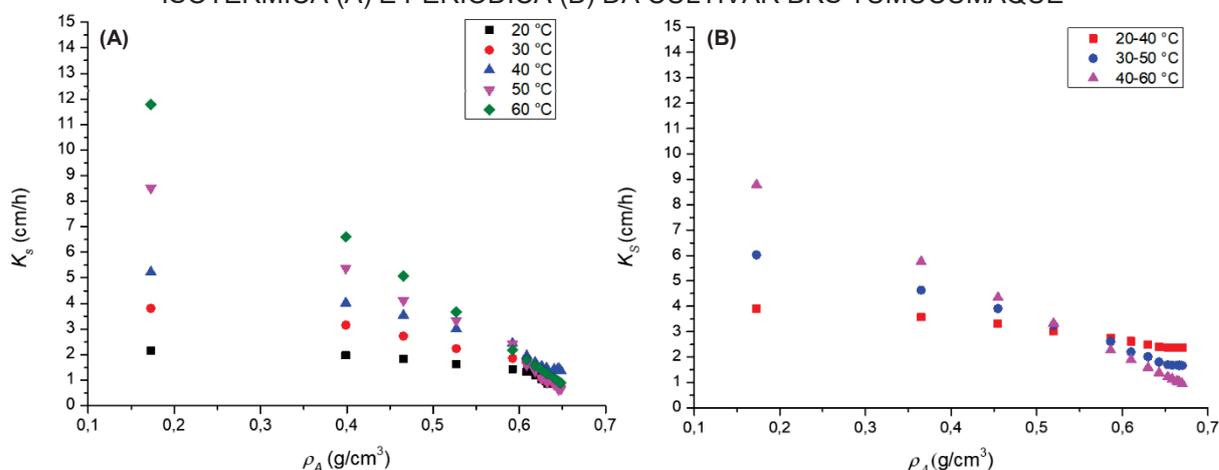


FIGURA 62 – COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ( $K_s$ ) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE ÁGUA ( $\rho_A$ ) REFERENTE ÀS HIDRATAÇÕES EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA (A) E PERIÓDICA (B) DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE



Pode-se perceber que, mesmo nas regiões de equilíbrio (em que há maior concentração mássica de água), o valor de  $K_s$  não chega a 0, indicando que para a transferência de massa ser concluída seria necessário hidratar o grão por um período mais longo.

#### 4.7.5 Qualidade do Ajuste dos Modelos Matemáticos

Após o ajuste dos modelos matemáticos (Peleg, Page, Difusão e Nicolin-Jorge) à cinética de hidratação das cultivares de feijão-caupi (BRS Guariba e BRS Tumucumaque) foi possível discutir os parâmetros de qualidade estatística dos dados preditos pelos modelos em relação aos dados experimentais. Na TABELA 20 estão apresentados os parâmetros estatísticos dos modelos empíricos e na TABELA 21 dos modelos fenomenológicos.

A qualidade dos modelos foi avaliada estatisticamente pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o erro médio relativo (P) (EQUAÇÃO 17) e raiz quadrada média do erro (RMSE) (EQUAÇÃO 18). De acordo com o exposto por Madamba, Driscoll e Buckle (1996), uma boa representação do fenômeno investigado deve possuir um coeficiente de determinação acima de 0,92. Todavia, apenas a utilização do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) como o único critério para avaliar a qualidade de ajuste dos modelos matemáticos não confere boa confiabilidade. Logo, foram considerados o erro médio relativo (P) abaixo de 10% (Madamba, 2003; Mohapatra e Rao, 2005; Shafaei; Masoumi; Roshan, 2016) e a raiz quadrada média do erro (RMSE) abaixo de 5% (Resio; Aguerre; Suárez, 2003).

TABELA 20 – PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DE QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS EMPÍRICOS.

<b>MODELO DE PELEG</b>							
<b>Cultivar</b>	<b>Operação</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>R<sup>2</sup> (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>RMSE (%)</b>		
<b>BRS Guariba</b>	Isotérmica	20	0,9963	1,3783	1,6585		
		30	0,9963	1,1791	1,5105		
		40	0,9946	1,2850	1,6656		
		50	0,9959	0,9804	1,3534		
		60	0,9959	0,9161	1,3052		
	Periódica	30	0,9953	1,4374	1,6788		
		40	0,9969	1,0904	1,2519		
		50	0,9984	0,7102	0,8535		
		<b>BRS Tumucumaque</b>	Isotérmica	20	0,9968	1,5373	1,7117
				30	0,9954	1,4063	1,8255
40	0,9953			1,4759	1,6893		
50	0,9985			0,6348	0,8740		
60	0,9979			0,6856	0,9675		
Periódica	30		0,9892	2,6019	2,7538		
	40		0,9967	1,2204	1,3971		
	50		0,9992	0,5294	0,6490		
	<b>MODELO DE PAGE</b>						
	<b>Cultivar</b>		<b>Operação</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>R<sup>2</sup> (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>RMSE (%)</b>
<b>BRS Guariba</b>	Isotérmica	20	0,9967	1,2848	1,5776		
		30	0,9971	0,9799	1,3457		
		40	0,9958	1,0791	1,4570		
		50	0,9986	0,5967	0,7891		
		60	0,9977	0,7565	0,9902		
	Periódica	30	0,9968	1,0474	1,3823		
		40	0,9979	0,6567	1,0138		
		50	0,9997	0,2281	0,3412		
		<b>BRS Tumucumaque</b>	Isotérmica	20	0,9972	1,4283	1,6137
				30	0,9957	1,3960	1,7732
40	0,9984			0,8229	0,9887		
50	0,9989			0,6294	0,4048		
60	0,9975			0,7750	0,5640		
Periódica	30		0,9969	0,9918	1,4843		
	40		0,9991	0,4994	0,7274		
	50		0,9978	0,7816	1,0579		

TABELA 21 – PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DE QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS FENOMENOLÓGICOS.

<b>MODELO DE DIFUSÃO</b>							
<b>Cultivar</b>	<b>Operação</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>P (%)</b>	<b>RMSE (%)</b>		
<b>BRS Guariba</b>	Isotérmica	20	0,9894	3,4365	2,9074		
		30	0,9920	2,6280	2,3013		
		40	0,9903	2,7206	2,2931		
		50	0,9887	2,8045	2,3190		
		60	0,9857	2,9252	2,5228		
	Periódica	30	0,9904	2,7651	2,4777		
		40	0,9911	2,4952	2,1787		
		50	0,9920	2,2090	1,9400		
		<b>BRS Tumucumaque</b>	Isotérmica	20	0,9870	4,3787	3,5707
				30	0,9903	3,3737	2,7417
40	0,9930			2,6086	2,1366		
50	0,9903			2,8897	2,3076		
60	0,9890			2,6423	2,3109		
Periódica	30		0,9805	4,4560	3,8289		
	40		0,9921	2,6024	2,2340		
	50		0,9897	2,8527	2,3886		
	<b>MODELO DE NICOLIN-JORGE</b>						
	<b>Cultivar</b>		<b>Operação</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>R<sup>2</sup> (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>RMSE (%)</b>
<b>BRS Guariba</b>	Isotérmica	20	0,9965	1,2313	1,5786		
		30	0,9964	1,0826	1,4608		
		40	0,9952	1,0025	1,4962		
		50	0,9962	0,8807	1,2539		
		60	0,9959	0,8884	1,2487		
	Periódica	30	0,9971	0,9541	1,2894		
		40	0,9985	0,5448	0,8303		
		50	0,9994	0,3569	0,5128		
		<b>BRS Tumucumaque</b>	Isotérmica	20	0,9966	1,4514	1,7381
				30	0,9950	1,3443	1,8528
40	0,9976			0,9474	1,1692		
50	0,9986			0,5619	0,8316		
60	0,9980			0,6722	0,9123		
Periódica	30		0,9967	1,0335	1,4858		
	40		0,9993	0,3956	0,6177		
	50		0,9993	0,4658	0,6030		

Os parâmetros estatísticos obtidos para todos os modelos avaliados indicaram um bom ajuste para ambas as cultivares, tanto para a operação isotérmica quanto para a periódica. De acordo com os parâmetros R<sup>2</sup>, P e RMSE, os modelos apresentaram uma boa predição, uma vez que para todas as condições experimentadas os valores obtidos ficaram acima de 0,92, para R<sup>2</sup>, e abaixo de 10% e de 5%, para P e RMSE, respectivamente.

Visto que o modelo empírico de Page apresentou os melhores resultados frente aos parâmetros avaliados (R<sup>2</sup>, P e RMSE), associado ao fato de que é um modelo de simples compreensão e aplicação, este modelo foi escolhido para ser generalizado e para ser base de cálculo das propriedades termodinâmicas.

## 4.7.6 Modelo Generalizado

Os modelos generalizados possibilitam a obtenção de informações sobre a cinética de hidratação das cultivares levando em consideração a influência da temperatura, sem a necessidade de realizar novos ensaios, desde que os modelos generalizados sejam aplicados dentro da faixa de temperatura avaliada.

A equação de Arrhenius (EQUAÇÃO 19) permite elaborar um modelo generalizado a partir da substituição de seu coeficiente difusivo “ $k$ ” pelo parâmetro com caráter difusivo de um modelo de origem. Como no presente estudo o modelo de Page foi escolhido para ser generalizado, seu parâmetro  $k_p$  foi substituído na equação de Arrhenius, e a influência da temperatura foi analisada através da linearização da equação, possibilitando a obtenção do parâmetro  $A_0$  e da energia de ativação ( $E_a$ ) por regressão linear com valores de  $R^2$  acima de 0,92. As equações resultantes deste passo a passo (EQUAÇÕES 26, 27, 28 e 29) estão apresentadas na TABELA 22.

A influência da temperatura sobre o parâmetro  $N$  foi aproximada por equações de reta (EQUAÇÕES 30, 31, 32 e 33), tendo em vista sua tendência linearmente decrescente avaliada na Seção 4.7.2.

TABELA 22 - DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS “ $k_p$ ” e “ $N$ ” COM A TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO.

Cultivar	Parâmetro	Operação	Equação	$R^2$
BRS Guariba	$k_p$ ( $h^{-1}$ )	Isotérmica	$k_p = 2,486 e^{\frac{-12130,86}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)}$ (26)	0,9337
		Periódica	$k_p = 2,968 e^{\frac{-11748,92}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)}$ (27)	0,9255
BRS Tumucumaque	$k_p$ ( $h^{-1}$ )	Isotérmica	$k_p = 2,155 e^{\frac{-16459,90}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)}$ (28)	0,9709
		Periódica	$k_p = 2,675 e^{\frac{-2543,31}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)}$ (29)	0,9678
BRS Guariba	$N$	Isotérmica	$N = -0,0052 T + 2,251$ (30)	0,9600
		Periódica	$N = -0,0054 T + 2,359$ (31)	0,9604
BRS Tumucumaque	$N$	Isotérmica	$N = -0,0043 T + 2,012$ (32)	0,8537
		Periódica	$N = -0,0113 T + 4,277$ (33)	0,9897

As equações apresentadas na TABELA 22 foram substituídas na solução analítica do modelo de Page (EQUAÇÃO 3) resultando nas equações do modelo generalizado de Page para a cultivar BRS Guariba, em operação isotérmica

(EQUAÇÃO 34) e periódica (EQUAÇÃO 35) e para a BRS Tumucumaque, em operação isotérmica (EQUAÇÃO 36) e periódica (EQUAÇÃO 37):

$$U(t, T) = U_{eq} + (U_0 - U_{eq}) \exp\left(-2,486 \exp\left(\frac{-12130,86}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) t^{-0,0052 T+2,251}\right) \quad (34)$$

$$U(t, T) = U_{eq} + (U_0 - U_{eq}) \exp\left(-2,968 \exp\left(\frac{-11748,92}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) t^{-0,0054 T+2,359}\right) \quad (35)$$

$$U(t, T) = U_{eq} + (U_0 - U_{eq}) \exp\left(-2,155 \exp\left(\frac{-16459,90}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) t^{-0,0043 T+2,012}\right) \quad (36)$$

$$U(t, T) = U_{eq} + (U_0 - U_{eq}) \exp\left(-2,675 \exp\left(\frac{-2543,31}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) t^{-0,0113 T+4,277}\right) \quad (37)$$

As equações do modelo generalizado de Page (EQUAÇÕES 34, 35, 36 e 37) foram ajustadas aos dados cinéticos experimentais de hidratação para avaliar a sua qualidade de predição (FIGURAS 63, 64, 65 e 66).

FIGURA 63 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

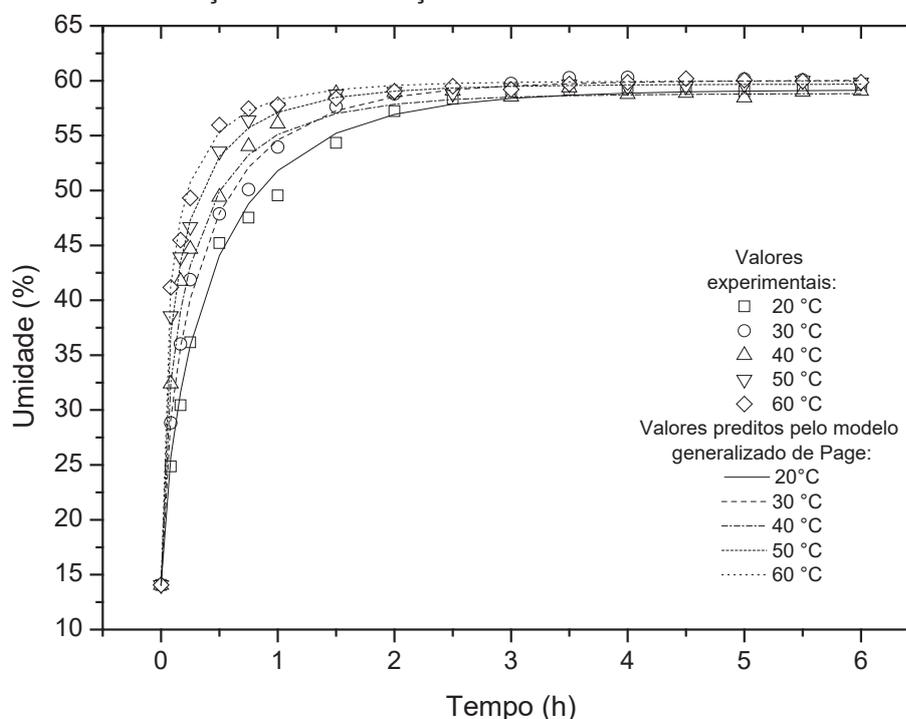


FIGURA 64 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.

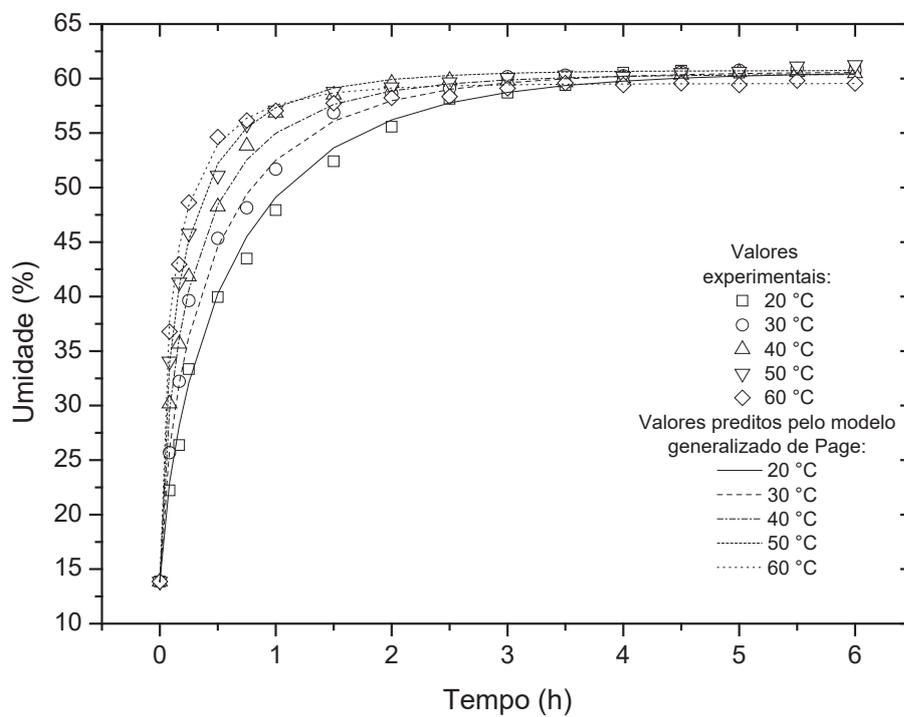


FIGURA 65 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

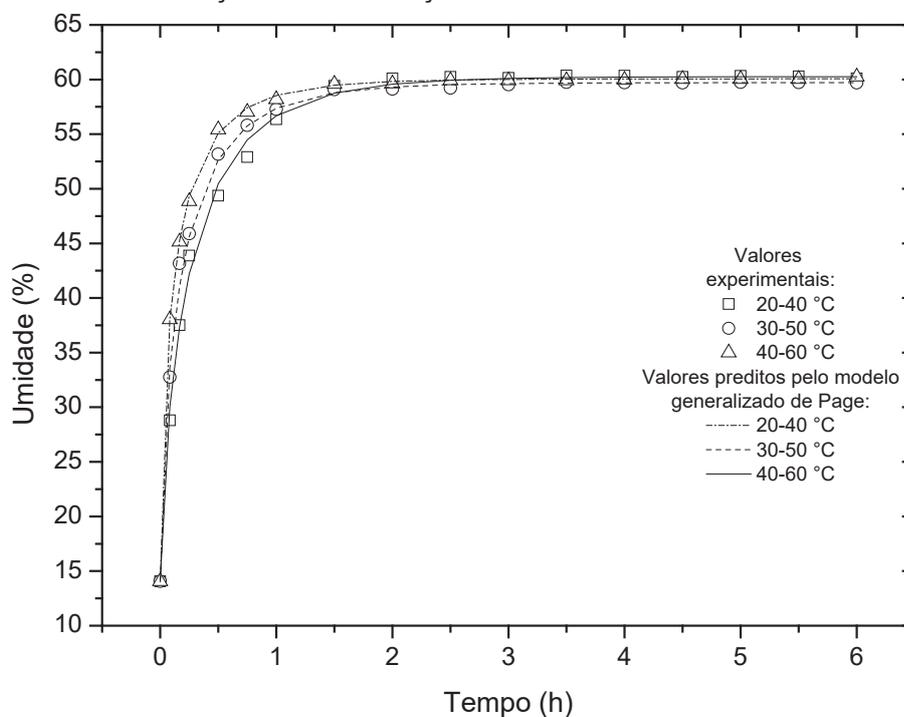
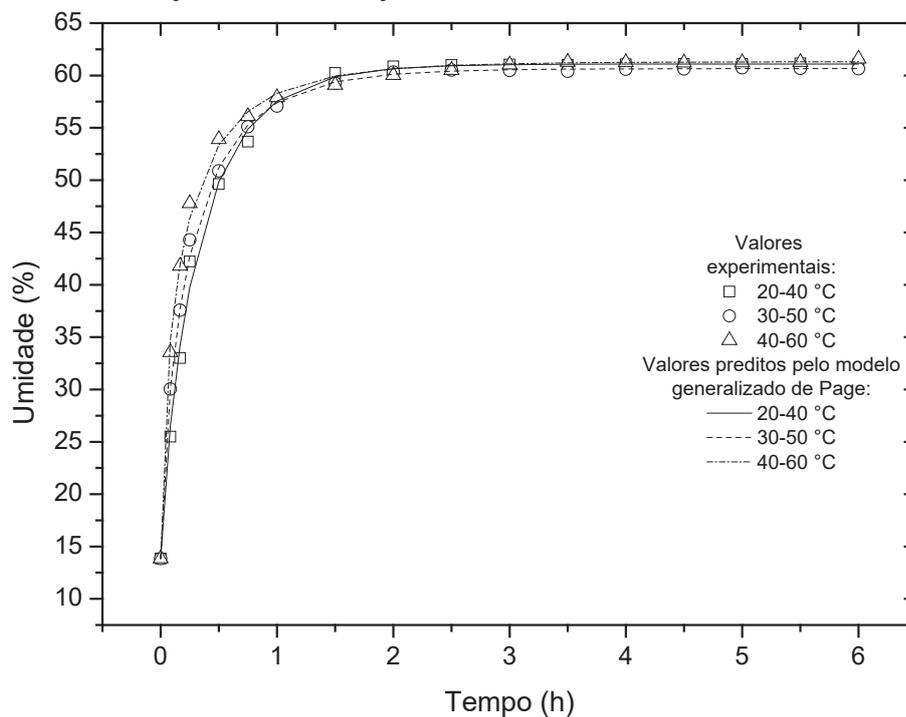


FIGURA 66 – CURVAS EXPERIMENTAIS E PREDITAS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.



O ajuste dos modelos generalizados de Page obtidos possibilitaram a predição da umidade experimental para qualquer tempo durante o processo de hidratação tanto em operação isotérmica quanto periódica, dentro da faixa das temperaturas investigadas. Os valores preditos apresentaram desvios máximos (em relação valores observados experimentalmente) de 7% e 9% para a hidratação em operação isotérmica das cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque, respectivamente, e desvios máximos de 5% e 6% para a hidratação em operação periódica das cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque, respectivamente (FIGURAS 67, 68, 69 e 70).

FIGURA 67 – RELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE UMIDADE OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE E OS PREDITOS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

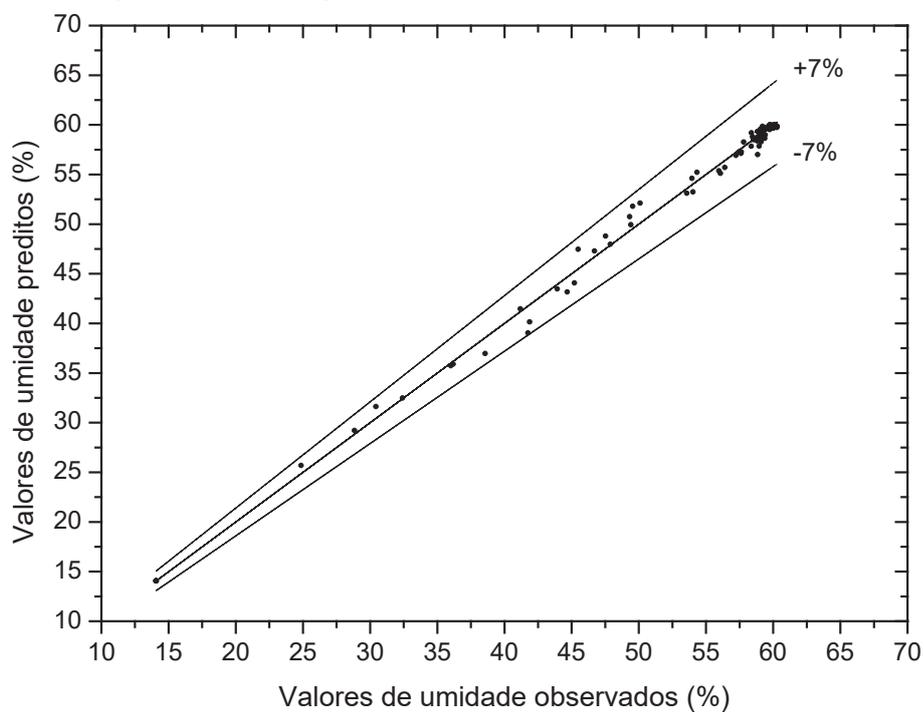


FIGURA 68 – RELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE UMIDADE OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE E OS PREDITOS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.

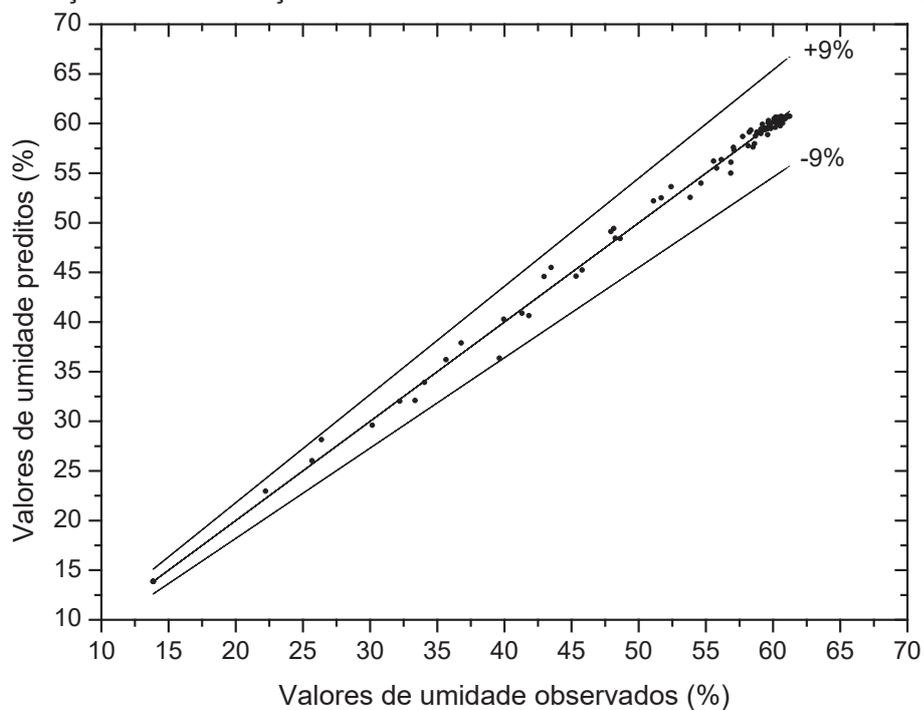


FIGURA 69 – RELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE UMIDADE OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE E OS PREDITOS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS GUARIBA.

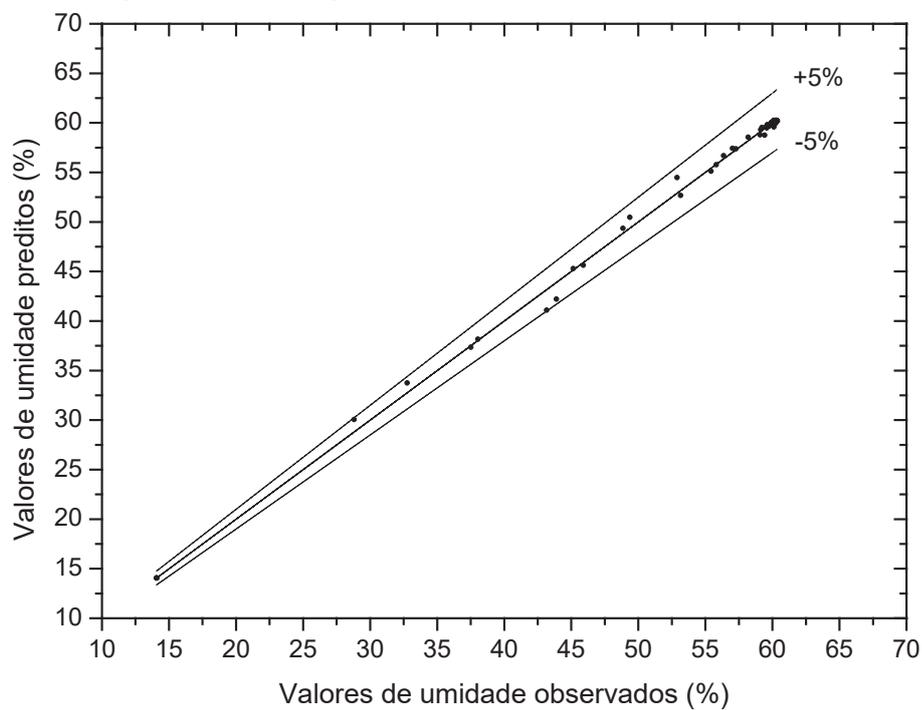
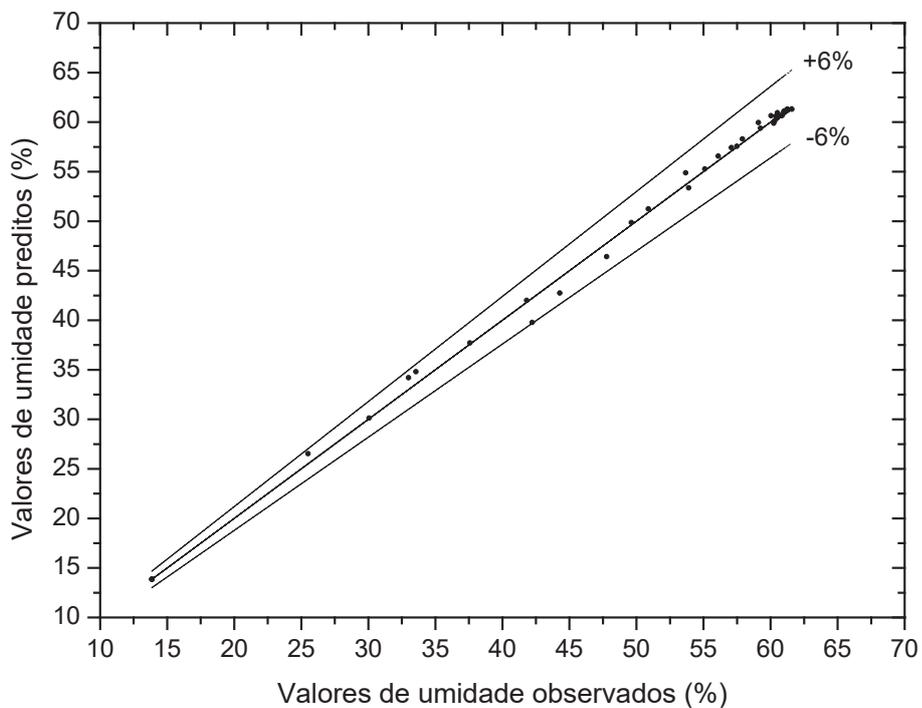


FIGURA 70 – RELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE UMIDADE OBSERVADOS EXPERIMENTALMENTE E OS PREDITOS PELO MODELO GENERALIZADO DE PAGE PARA A HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS TUMUCUMAQUE.



Ao comparar os modos de hidratação e as cultivares, observa-se que para todos os casos o modelo generalizado de Page desempenhou um ajuste satisfatório, com desvios menores que 10% em relação aos dados experimentais. Obteve-se uma precisão de predição ligeiramente maior para a cultivar BRS Guariba e para as operações periódicas comparativamente às isotérmicas, provavelmente pelo fato de envolver um menor número de condições avaliadas.

A predição do modelo foi avaliada através dos parâmetros estatísticos que ditam a qualidade do ajuste – o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o erro médio relativo (P) e a raiz quadrada média do erro (RMSE) (TABELA 23).

TABELA 23 – PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DE QUALIDADE DO AJUSTE DOS MODELOS GENERALIZADOS DE PAGE.

Cultivar	Operação	Temperatura (°C)	R <sup>2</sup> (%)	P (%)	RMSE (%)
<b>BRS Guariba</b>	Isotérmica	20	0,9966	1,4006	1,7196
		30	0,9971	0,9297	1,3885
		40	0,9954	1,3855	1,9526
		50	0,9983	0,7455	0,9830
		60	0,9971	0,8917	1,2908
	Periódica	30	0,9970	1,0561	1,4062
		40	0,9978	0,6658	1,1106
		50	0,9997	0,2938	0,3993
<b>BRS Tumucumaque</b>	Isotérmica	20	0,9968	1,7687	1,9143
		30	0,9959	1,2933	1,8972
		40	0,9977	1,0494	1,3980
		50	0,9988	0,7235	0,8885
		60	0,9976	0,9575	1,2583
	Periódica	30	0,9971	1,0376	1,4883
		40	0,9991	0,4162	0,7675
		50	0,9981	0,8092	1,0643

Ao analisar todas as condições de hidratação para ambas as cultivares, constata-se que os valores de  $R^2$  ficaram acima de 0,9954 e os valores de P e RMSE ficaram compreendidos entre 0,29 e 1,77% e entre 0,39 e 1,96%, respectivamente. Desta forma, todos os valores ficaram abaixo do sugerido por Resio, Aguerre e Suárez, (2003), Mohapatra e Rao, (2005) e Shafaei, Masoumi e Roshan, (2016) que relatam que o erro médio relativo e a raiz quadrada média do erro devem ficar abaixo de 10% e 5%, respectivamente. Em suma, o modelo generalizado de Page possui uma representatividade muito boa do processo de hidratação para as cultivares e condições avaliadas.

#### 4.8 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

A influência da temperatura sobre o parâmetro  $k_p$  do modelo de Page foi avaliada por intermédio da equação de Arrhenius, o que possibilitou a obtenção dos valores de energia de ativação ( $E_a$ ) para cada operação e cultivar avaliadas, conforme discutido na Seção 4.7.6. Com os valores de  $E_a$  foi possível calcular as propriedades termodinâmicas da imersão sólido-líquido do feijão-caupi: a entalpia ( $\Delta H$ ) (EQUAÇÃO 20), a entropia ( $\Delta S$ ) (EQUAÇÃO 21) e a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) (EQUAÇÃO 22) (TABELA 24). De acordo com Oulahna et al. (2012), as propriedades termodinâmicas fornecem informações sobre a espontaneidade da reação e a energia absorvida ou liberada pelo processo.

TABELA 24 – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS REFERENTES À HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA DAS CULTIVARES BRS GUARIBA E BRS TUMUCUMAQUE.

Cultivar	Operação	Temperatura (°C)	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	
<b>BRS Guariba</b>	Isotérmica	20	12,131	9,6935	-0,2372	79,2306	
		30		9,6103	-0,2375	81,6040	
		40		9,5272	-0,2378	83,9802	
		50		9,4440	-0,2380	86,3591	
		60		9,3609	-0,2383	88,7405	
	Periódica	30	11,749	9,2284	-0,2360	80,7755	
		40		9,1452	-0,2363	83,1369	
		50		9,0621	-0,2365	85,5011	
		20		16,460	14,0225	-0,2384	83,9086
		30			13,9394	-0,2387	86,2940
40	13,8562	-0,2389	88,6821				
50	13,7731	-0,2392	91,0729				
60	13,6899	-0,2395	93,4662				
<b>BRS Tumucumaque</b>	Periódica	30	2,543	0,0228	-0,2369	71,8326	
		40		-0,0604	-0,2371	74,2027	
		50		-0,1435	-0,2374	76,5755	

A energia de ativação  $E_a$  representa a barreira energética necessária para que a transformação ocorra, ou seja, para que os grãos secos consigam absorver umidade e aumentar seu volume (SHAFAEI; MASOUMI; ROSHAN, 2016). Os valores de energia de ativação obtidos no presente trabalho encontram-se acima dos valores obtidos para três cultivares de feijão-caupi, de 6,26 a 7,27 kJ.mol<sup>-1</sup> (IDUN-ACQUAH; ADDO; BART-PLANGE, 2019), exceto para a operação periódica de hidratação da BRS Tumucumaque, e abaixo dos valores obtidos para cinco variedades de feijão-bambara, de 16,46 a 39,6 kJ mol<sup>-1</sup> (JIDEANI; MPOTOKWANA, 2009) e para feijão

branco, equivalente a  $54,15 \text{ kJ mol}^{-1}$  (MIANO; SABADOTI; AUGUSTO, 2018). Isto mostra que a energia requerida para que o processo de hidratação ocorra pode variar bastante entre as variedades de feijão bem como entre as cultivares de uma mesma variedade. Estas diferenças podem ser ocasionadas tanto pela composição química quanto pela morfologia dos grãos, que são características intrínsecas de cada variedade e cultivar. É possível que o feijão-caupi seja uma variedade cuja hidratação é facilitada por suas características químicas e morfológicas (como a espessura e permeabilidade do tegumento).

A entalpia ( $\Delta H$ ), a entropia ( $\Delta S$ ) e a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) informam sobre a variação energética, o grau de desordem e a espontaneidade de uma determinada reação, respectivamente (OULAHNA et al., 2012). No presente estudo, foram obtidos para a maior parte das condições avaliadas valores positivos de entalpia e energia livre e negativos de entropia. Padrões semelhantes foram obtidos por: Shafaei, Nourmohamadi-Moghadami e Kamgar (2019), com cevada; Shafaei, Nourmohamadi-Moghadami e Kamgar (2018) e Mattioda, Jorge e Jorge (2019a), com trigo; e Miano, Sabadoti e Augusto (2018), com feijão branco.

Os valores positivos de entalpia obtidos referem-se à um processo endotérmico, o que significa que é preciso fornecer energia para que as transformações moleculares associadas à hidratação dos grãos ocorram (SHAFAEI; NOURMOHAMADI-MOGHADAMI; KAMGAR, 2018; SHAFAEI; NOURMOHAMADI-MOGHADAMI; KAMGAR, 2019). Os valores negativos de entropia apontam para um grau maior de organização das moléculas, indicando um sistema menos randômico (JIDEANI; MPOTOKWANA, 2009). Por fim, os valores positivos de energia livre de Gibbs indicam a não espontaneidade do processo de hidratação.

Ainda, segundo Miano, Sabadoti e Augusto (2018), o fato de o processo de hidratação não ser espontâneo gera estranheza, o que pode ser justificado considerando a formação de um complexo ativado durante o processo, estando os valores dos parâmetros termodinâmicos associados à formação deste complexo. De acordo com esta teoria, ao fornecer energia para o sistema (mediante aumento da temperatura), há uma alteração nas interações moleculares até que, ao atingir o valor da energia de ativação, é formado um complexo ativado, caracterizado por uma forte interação entre as moléculas do grão seco e as moléculas de água. Este estado antecede a hidratação propriamente dita, que é concluída ao manter o fornecimento

de energia. Esta teoria adequa-se satisfatoriamente aos resultados obtidos.

Os valores negativos de entalpia obtidos para hidratação da cultivar BRS Tumucumaque em operação periódica (nas temperaturas médias de 40 e 50 °C), devem-se ao fato de que a temperatura não teve uma influência significativa sobre a cinética de hidratação em operação periódica para esta cultivar, conseqüentemente fazendo com que o parâmetro  $k_p$  do modelo de Page não apresentasse uma variação significativa entre as diferentes condições de temperatura avaliadas (FIGURA 48). Desta forma, ao avaliá-lo pela equação de Arrhenius (EQUAÇÃO 19) em sua forma linearizada, de forma a descrever a influência da temperatura sobre o parâmetro, percebe-se uma baixa inclinação da reta, o que por consequência gerou um valor relativamente baixo para a energia de ativação ( $E_a$ ). Termodinamicamente, isto quer dizer que a energia demandada para o processo de hidratação ocorrer, nestas condições, é irrisório.

#### 4.9 TESTES DE GERMINAÇÃO

Os testes de germinação foram conduzidos utilizando grãos hidratados isotermicamente durante 6 h a 20, 30, 40, 50 e 60 °C, a fim de determinar a condição de temperatura que favorecia a germinação dos grãos. As contagens dos grãos germinados foram feitas ao longo de três dias, a cada 24 h desde o início do teste. A TABELA 25 apresenta a porcentagem de grãos germinados a cada dia e o índice de velocidade de germinação.

TABELA 25 – PORCENTAGEM DOS GRÃOS DE FEIJÃO-CAUPI GERMINADOS A CADA CONTAGEM (PG) E ÍNDICE DE VELOCIDADE DE GERMINAÇÃO (IVG).

Cultivar	Hidratação (°C)	PG <sub>1</sub> (%)	PG <sub>2</sub> (%)	PG <sub>3</sub> (%)	IVG
<b>BRS Guariba</b>	20	6,5 <sup>c</sup> ± 1,9	14,5 <sup>d</sup> ± 1,0	22,0 <sup>c</sup> ± 5,9	10,5 <sup>c</sup> ± 1,0
	30	48,0 <sup>a</sup> ± 7,8	80,5 <sup>a</sup> ± 4,1	85,5 <sup>a</sup> ± 2,5	58,4 <sup>a</sup> ± 4,2
	40	17,0 <sup>b</sup> ± 5,3	28,5 <sup>c</sup> ± 6,8	31,0 <sup>c</sup> ± 6,2	20,8 <sup>b</sup> ± 5,1
	50	*	*	*	*
	60	*	*	*	*
<b>BRS Tumucumaque</b>	20	0,5 <sup>c</sup> ± 1,0	1,0 <sup>e</sup> ± 1,2	1,5 <sup>d</sup> ± 1,0	0,8 <sup>d</sup> ± 0,8
	30	17,5 <sup>b</sup> ± 5,3	44,5 <sup>b</sup> ± 11,1	51,5 <sup>b</sup> ± 9,4	28,5 <sup>b</sup> ± 6,6
	40	0,5 <sup>c</sup> ± 1,0	4,0 <sup>de</sup> ± 3,3	4,5 <sup>d</sup> ± 4,1	2,0 <sup>cd</sup> ± 1,6
	50	*	*	*	*
	60	*	*	*	*

Foi observado que a germinação não ocorreu para os grãos previamente

hidratados a 50 e 60 °C. Como os teores de umidade atingidos em 6 h de hidratação são muito próximos para todas as temperaturas avaliadas, este fato é atribuído a temperatura. De acordo com Chavan e Kadam (1989) e Khazaei e Mohammadi (2009), altas condições térmicas acarretam alterações de aspectos físico-químicos, morfológicos e bioquímicos do grão, oportunizando o não desenvolvimento do embrião.

Através das porcentagens de grãos germinados a cada dia, percebe-se que a maioria dos grãos germinam dentro das primeiras 48 h, havendo um decréscimo germinativo entre o segundo e o terceiro dia. A hidratação prévia a 30 °C foi o tratamento que melhor favoreceu a germinação, com porcentagens germinadas na última contagem (terceiro dia) de 85,5% e 51,5% e índices de velocidade de germinação de 58,4 e 28,5, para as cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque, respectivamente. Ao considerar estes valores, constata-se uma melhor resposta germinativa para a cultivar BRS Guariba.

Esta diferença entre as cultivares pode ter se dado pela diferença de tamanho dos grãos. Nos estudos desenvolvidos por Fantinatti (2002), foram obtidas diferenças significativas ao comparar a germinação de grãos de feijão comum de tamanhos diferentes, foram obtidas diferenças significativas. De acordo com Vanzolini e Nakagawa (2007), as sementes menores geralmente germinam mais rapidamente, o que pode ser justificado pelo fato de as sementes menores necessitarem de menor quantidade de água, de forma que são as primeiras a germinar (Krzyzanowski et al., 1999).

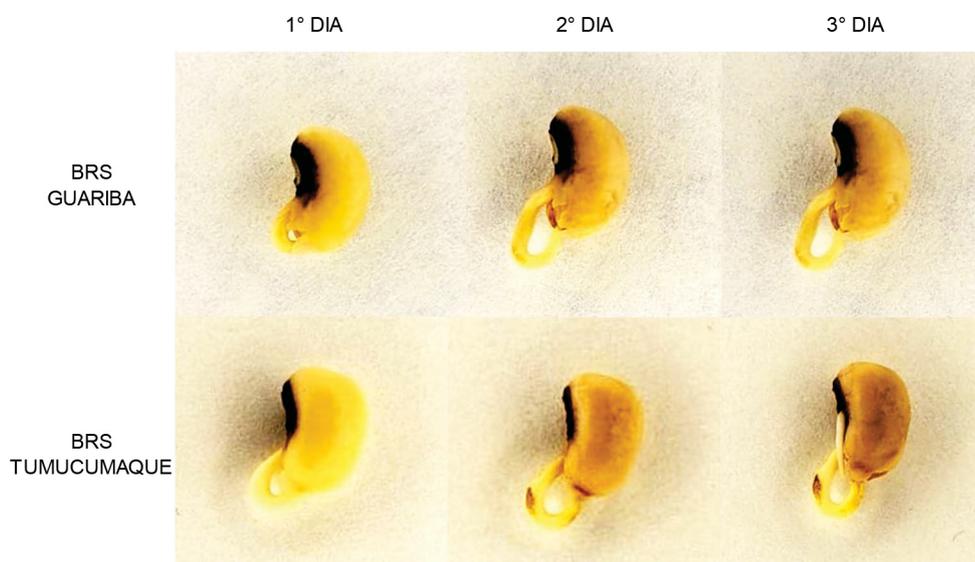
No estudo desenvolvido por Forti, Cicero e Pinto (2009), envolvendo a germinação de diferentes cultivares de feijão comum durante nove dias, sem prévia hidratação, obtiveram uma porcentagem de germinação na faixa de 71,5 a 95,5%. Oliveira et al. (2015), por sua vez, obtiveram uma porcentagem de germinação média de 88% para os testes de germinação desenvolvidos ao longo de 8 dias com a cultivar BRS Cauamé, de feijão-caupi, sem nenhum tipo de tratamento. Estas porcentagens são próximas à porcentagem de germinação obtida no presente estudo com a cultivar BRS Guariba, de 85,5%. A vantagem que se apresenta ao hidratar os grãos previamente a 30 °C, é que esta porcentagem de grãos germinados é obtida em apenas três dias, refletindo em um IVG consideravelmente mais alto – Araujo Neto et al. (2014) obtiveram um IVG médio de 28,3 ao germinar por 8 dias a cultivar Novaera,

de feijão-caupi, sem prévia hidratação, um índice 51,5% menor em relação ao obtido no presente estudo para a cultivar BRS Guariba.

Vale a pena ressaltar que os testes foram realizados a partir de grãos com um elevado teor de umidade, o que pode ter prejudicado a germinação. Segundo Braccini et al. (1997) a água é um fator imprescindível, pois somente com a absorção de água por embebição que se inicia o processo da germinação. A semente precisa alcançar um nível adequado de umidade que permita a reativação dos processos metabólicos para que a germinação aconteça. Todavia, o excesso de água pode provocar decréscimo na germinação, impedindo a penetração do oxigênio e reduzindo todo o processo metabólico resultante. Além disso, pode causar a infestação dos grãos por fungos, levando à redução na viabilidade germinativa (YAP, 1981).

A FIGURA 71 apresenta a evolução da germinação com hidratação prévia a 30 °C para as cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque. Pode-se perceber a clara protusão e crescimento da radícula ao longo dos dias.

FIGURA 71 – EVOLUÇÃO DA GERMINAÇÃO DAS CULTIVARES BRS GUARIBA E BRS TUMUCUMAQUE.



Como a cultivar BRS Guariba apresentou um IVG maior em relação a BRS Tumucumaque, ao terceiro dia já era possível visualizar o desenvolvimento da plúmula para alguns grãos (FIGURA 72).

FIGURA 72 – GRÃO DA CULTIVAR BRS GUARIBA NO TERCEIRO DIA DE GERMINAÇÃO, COM EXPOSIÇÃO DA PLÚMULA.



Tendo em vista que a cultivar BRS Guariba apresentou os melhores resultados em relação à germinação dos grãos, e levando em conta que a porcentagem mínima de germinação para a comercialização de sementes é de 80%, conforme estabelecido pela RAS (BRASIL, 2009), optou-se por desempenhar a germinação somente com esta cultivar.

Seguindo a mesma metodologia adotada nos testes, foram germinados os grãos hidratados em operação isotérmica, a 30 °C e em operação periódica, de 20 a 40 °C, por 6 h. Estes grãos foram avaliados quanto ao perfil e atividade de antioxidantes.

#### 4.10 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

Os grãos de feijão-caupi *in natura* e hidratados em operação isotérmica (20, 30, 40, 50 e 60 °C) e periódica (nas temperaturas médias de 30, 40 e 50 °C aplicando uma amplitude de 10 °C e período de 4 minutos) de ambas as variedades (BRS Guariba e BRS Tumucumaque) bem como os grãos germinados após hidratação isotérmica e periódica na temperatura média de 30°C da cultivar BRS Guariba foram avaliados quanto ao teor de compostos fenólicos, flavonoides, taninos condensados e à capacidade antioxidante pelos métodos DPPH e ABTS.

##### 4.10.1 Compostos Fenólicos, Flavonoides e Taninos Condensados

O conteúdo de compostos fenólicos, flavonoides e taninos condensados das cultivares de feijão-caupi *in natura* e submetidas a diferentes tipos de tratamento encontram-se dispostos na TABELA 26.

TABELA 26 – CONTEÚDO DE COMPOSTOS FENÓLICOS, FLAVONOIDES E TANINOS RESULTANTES DOS TRATAMENTOS REALIZADOS COM AS CULTIVARES DE FEIJÃO-CAUPI (BRS GUARIBA E BRS TUMUCUMAQUE).

Cultivar	Tratamento (°C)	C. Fenólicos (mg GAE/100 g)	Flavonoides (mg CE/100 g)	Taninos x10 <sup>2</sup> (%LE)
BRS Guariba	<i>In natura</i>	185,02 <sup>c</sup> ± 0,53	73,24 <sup>d</sup> ± 0,50	75,90 <sup>b</sup> ± 0,59
	I20	101,00 <sup>f</sup> ± 0,35	41,47 <sup>fg</sup> ± 0,27	63,68 <sup>d</sup> ± 0,21
	I30	98,02 <sup>f</sup> ± 0,65	39,30 <sup>gh</sup> ± 2,85	55,11 <sup>f</sup> ± 1,56
	I40	84,44 <sup>g</sup> ± 0,43	34,38 <sup>ijk</sup> ± 1,22	41,79 <sup>i</sup> ± 0,17
	I50	48,44 <sup>j</sup> ± 0,76	25,05 <sup>l</sup> ± 1,02	8,97 <sup>l</sup> ± 0,83
	I60	21,39 <sup>l</sup> ± 0,37	13,06 <sup>n</sup> ± 0,18	4,86 <sup>mn</sup> ± 0,37
	P30	88,62 <sup>g</sup> ± 0,25	35,05 <sup>ij</sup> ± 2,54	50,55 <sup>g</sup> ± 1,43
	P40	72,69 <sup>h</sup> ± 1,30	30,66 <sup>k</sup> ± 1,09	38,34 <sup>j</sup> ± 0,15
	P50	42,55 <sup>k</sup> ± 1,85	22,34 <sup>lm</sup> ± 0,91	8,22 <sup>l</sup> ± 0,76
	I30 + G	467,50 <sup>a</sup> ± 5,23	240,66 <sup>a</sup> ± 2,33	83,99 <sup>a</sup> ± 1,26
	P30 + G	259,47 <sup>b</sup> ± 6,11	171,94 <sup>b</sup> ± 1,11	73,97 <sup>b</sup> ± 1,41
BRS Tumucumaque	<i>In natura</i>	253,26 <sup>b</sup> ± 1,39	91,67 <sup>c</sup> ± 0,50	69,04 <sup>c</sup> ± 1,1
	I20	136,82 <sup>d</sup> ± 0,53	52,36 <sup>e</sup> ± 0,54	59,14 <sup>e</sup> ± 0,28
	I30	115,18 <sup>e</sup> ± 1,48	49,21 <sup>e</sup> ± 0,87	50,78 <sup>g</sup> ± 0,19
	I40	97,76 <sup>f</sup> ± 1,30	37,52 <sup>hi</sup> ± 0,55	36,83 <sup>j</sup> ± 0,08
	I50	50,10 <sup>i</sup> ± 1,84	21,27 <sup>m</sup> ± 0,04	7,33 <sup>l</sup> ± 0,63
	I60	22,50 <sup>l</sup> ± 0,78	14,92 <sup>n</sup> ± 0,57	3,49 <sup>n</sup> ± 0,24
	P30	102,98 <sup>f</sup> ± 1,98	43,89 <sup>f</sup> ± 0,78	46,59 <sup>h</sup> ± 0,18
	P40	88,67 <sup>g</sup> ± 1,51	33,47 <sup>jk</sup> ± 0,49	33,79 <sup>k</sup> ± 0,08
	P50	41,03 <sup>k</sup> ± 0,50	18,97 <sup>m</sup> ± 0,03	6,73 <sup>lm</sup> ± 0,58

Médias com letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). "I" – Tratamento Isotérmico; "P" – Tratamento periódico; "G" – Germinação; "GAE" – Equivalente ao ácido gálico; "CE" – Equivalente à catequina; "LE" – Equivalente à leucocianidina. Os cálculos foram feitos em relação a 100 g de amostra seca.

O teor de compostos fenólicos dos grãos *in natura* obtido para a cultivar BRS Guariba (185,02 mg GAE/100 g) encontra-se dentro da faixa de valores obtida por Yadav et al. (2018) (78,3 a 187,3 mg GAE/100g) e por Barros et al. (2017) (132,83 a 205,10 mg GAE/100g) para cultivares distintas de feijão-caupi. O teor obtido para a cultivar BRS Tumucumaque *in natura*, por sua vez, é próximo aos teores obtidos por Abreu et al. (2019) para as cultivares BRS Aracê (227,98 mg GAE/100 g) e BRS Tumucumaque (297,23 mg GAE/100 g). Teka et al. (2020) reportaram teores de flavonoides na faixa de 40 a 160 mg CE/100 g para 14 variedades diferentes de feijão-caupi *in natura* cultivadas na Etiópia, com uma média de 85,71 mg CE/ 100g. Esta faixa enquadra os teores de flavonoides obtidos no presente estudo para os grãos *in natura* da cultivar BRS Guariba (73,24 mg CE/100 g) e da cultivar BRS Tumucumaque

(91,67 mg CE/100 g). Os teores de taninos condensados obtidos para os grãos *in natura* das cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque (aproximadamente 0,76% e 0,70%, respectivamente), foram consideravelmente maiores que os reportados por Chipurura et al. (2018), equivalentes a 0,276% e 0,284% para duas variedades de feijão-caupi. É importante ressaltar que as diferenças no conteúdo dos compostos bioativos abordados no presente estudo e na literatura podem ser ocasionadas não apenas por tratar-se de cultivares diferentes de feijão-caupi, mas também ao método que foi utilizado para a extração destes compostos.

Pode-se perceber que os grãos submetidos a hidratação (tanto isotérmica quanto periódica) sofreram redução no teor de fenólicos, flavonoides e taninos condensados, comparativamente aos teores dos grãos *in natura*, sendo que para as hidratações em temperaturas mais elevadas esta redução mostrou-se mais acentuada. Este comportamento normalmente é justificado pela lixiviação destes compostos na água de maceração (MECHA et al., 2019; RANILLA; GENOVESE; LAJOLO, 2009; SINGH et al., 2017; YADAV et al., 2018) e ao processamento térmico, que pode promover a destruição de compostos bioativos levando à redução dos mesmos, e/ou a formação de novos compostos com ação pró-oxidante (ABREU et al., 2019). Ambas as variedades responderam de forma muito similar aos tratamentos a que foram submetidas.

Nos estudos de Yadav et al. (2018), com a maceração por 6 h em água a temperatura ambiente (25 a 30°C), foi obtido uma redução de 31,34 a 54,05% no conteúdo de compostos fenólicos e de 27,62 a 59,05% no conteúdo de flavonoides. No presente estudo, com o tratamento hidrotérmico a 30 °C por 6 h, obteve-se um comportamento similar, com reduções equivalentes a 47,02% e 46,30% nos teores de compostos fenólicos e flavonoides para a cultivar BRS Guariba, respectivamente, e a 54,52% e 46,3%, para nos teores de compostos fenólicos e flavonoides para a cultivar BRS Tumucumaque, respectivamente. Em relação ao conteúdo de taninos condensados, foram obtidos decréscimos de 27,39% e de 26,4% ao hidratar os grãos a 30 °C para as cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque, respectivamente. Chipurura et al. (2018) ao hidratar duas cultivares de feijão-caupi em temperatura ambiente por 6 h obtiveram reduções de 21,83% e 39,86%.

Para a hidratação isotérmica a 60 °C (condição de maior estresse térmico), os compostos fenólicos e flavonoides reduziram, em média (considerando ambas as

cultivares – BRS Guariba e BRS Tumucumaque), 91,05% e 82,95%. Cavalcante et al. (2017) avaliou os compostos fenólicos e os flavonoides antes e após cozimento de 5 cultivares de feijão-caupi, incluindo a cultivar BRS Guariba, obtendo para os grãos cozidos desta cultivar decréscimos de 45,19% no teor de fenólicos e de 36,42% no teor de flavonoides. Já Barros et al. (2017) obtiveram após cocção da cultivar BRS Tumucumaque reduções de 28,51% e 21,16% no conteúdo de fenólicos e flavonoides. Isto é um indicativo de que quando os grãos são submetidos ao cozimento sem prévia maceração (com descarte da água), há menor redução dos compostos fenólicos (que englobam os flavonoides). Os resultados obtidos por Chipurura et al. (2018) corroboram com esta afirmação, uma vez que ao hidratar os grãos de feijão-caupi por 24 h em temperatura ambiente foi atingido um decréscimo de até 76,80% no conteúdo de compostos fenólicos.

O fator de maior destaque ao analisar a TABELA 26 foi o aumento significativo dos teores de fenólicos e flavonoides para os grãos da cultivar BRS Guariba submetidos a germinação, com hidratação prévia a 30 °C por 6 h. O conteúdo de compostos fenólicos aumentou 152,68% e 40,24% ao germinar os grãos previamente hidratados em operação isotérmica e periódica, respectivamente, em relação aos grãos *in natura*. Para estas mesmas condições, o conteúdo de flavonoides aumentou respectivamente 228,59% e 134,76%. Este incremento provido pela germinação pode ser atribuído à liberação e biossínteses de compostos pelas enzimas de degradação da parede celular ativa após germinação (NELSON et al., 2016).

Fernandez-Orozco et al. (2009), ao germinar grão de bico a 20 °C por 3 dias, também hidratado previamente por 6 h totais (30 min em solução de hipoclorito de sódio 0,07% e 5h 30 min em água destilada), obteve um acréscimo no teor de fenólicos semelhante ao obtido no presente estudo via hidratação isotérmica, equivalente a 155,56%. Benevides et al. (2019) ao avaliar a germinação de grãos de feijão guandu e mangalô na temperatura média de 21 °C ao longo de 3 dias, após hidratação por 8 h, obtiveram um aumento no teor de flavonoides de 129,54% e 231,32% para as variedades guandu e mangalô, respectivamente.

O teor de taninos não foi afetado de forma significativa pela germinação em relação aos grãos *in natura*, apresentando um acréscimo baixo (10,66%) para os grãos hidratados em operação isotérmica a 30 °C de forma prévia à germinação. No estudo de James et al. (2020), a quantidade de taninos do feijão-caupi não apresentou

variação entre os grãos crus e germinados. Alguns autores reportam o acréscimo no conteúdo de taninos promovidos pela germinação (ABBAS; MUSHARAF, 2008; LEE; LEE; LEE, 2004; OLOYO, 2004;), enquanto outros reportam o decréscimo (JAMES et al., 2020; KHANDELWAL; UDIPI; GHUGRE, 2010), evidenciando que ainda não há uma relação claramente estabelecida entre a germinação e seu efeito no teor de taninos. Ao considerar que os taninos também podem atuar como antinutrientes, o fato de não ter apresentado uma variação significativa com a germinação não é ruim.

Ao comparar os tratamentos isotérmicos e periódicos para os grãos não germinados, identificou-se, em geral, que para as temperaturas médias de 30 e 40 °C a operação periódica promove um ligeiro decréscimo nos teores de fenólicos, flavonoides e taninos, comparativamente à operação isotérmica (na mesma temperatura média), enquanto que para a temperatura média de 50 °C não foram obtidas diferenças significativas. Estes decréscimos, entretanto, são menores que 14%. Desta forma, pode-se considerar que para os grãos apenas hidratados (sem germinação) a operação periódica não interfere de forma expressiva no conteúdo destes compostos.

Entretanto, ao avaliar a influência do modo de operação para os grãos germinados da cultivar BRS Guariba, constata-se que o pré-tratamento de hidratação em operação periódica faz com que os teores de fenólicos, flavonoides e taninos sofram uma redução de 44,5%, 28,6% e 11,9%, respectivamente, em relação ao pré-tratamento de hidratação isotérmico. A principal diferença entre as operações, no que tange a lixiviação dos compostos em água, é que na operação periódica há um fluxo de água, que atua constantemente ao longo da operação (na alimentação e descarga de água do tanque), enquanto na operação isotérmica a água fica estática dentro do béquer. Desta forma, o fluxo de água pode fazer com que a lixiviação destes compostos seja mais intensa. Ainda assim, caso o interesse seja o consumo dos grãos não germinados, a operação periódica é fortemente recomendada, uma vez que não diminui significativamente os compostos antioxidantes avaliados em relação a operação isotérmica, e que possibilita a intensificação da cinética de hidratação, promovendo a redução do consumo de água no processamento e dos gastos energéticos.

## 4.10.2 Capacidade Antioxidante pelos Métodos DPPH e ABTS.

Através dos métodos DPPH e ABTS foi quantificada a capacidade antioxidante das cultivares de feijão-caupi *in natura* e submetidas a diferentes tipos de tratamento (TABELA 27).

TABELA 27 – CAPACIDADE ANTIOXIDANTE QUANTIFICADA PELOS MÉTODOS DPPH E ABTS REFERENTE AOS TRATAMENTOS REALIZADOS COM AS CULTIVARES DE FEIJÃO-CAUPI (BRS GUARIBA E BRS TUMUCUMAQUE).

Cultivar	Tratamento (°C)	DPPH (µmol TEAC/100 g)	ABTS (µmol TEAC/100 g)
BRS Guariba	<i>In natura</i>	464,96 <sup>c</sup> ± 2,37	1822,88 <sup>d</sup> ± 7,27
	I20	325,59 <sup>e</sup> ± 2,15	1216,7 <sup>e</sup> ± 8,18
	I30	293,93 <sup>f</sup> ± 1,71	851,99 <sup>f</sup> ± 9,14
	I40	237,44 <sup>h</sup> ± 2,77	660,15 <sup>g</sup> ± 14,67
	I50	30,24 <sup>k</sup> ± 2,68	183,8 <sup>j</sup> ± 6,73
	I60	15,10 <sup>l</sup> ± 0,32	94,68 <sup>k</sup> ± 2,58
	P30	267,21 <sup>g</sup> ± 1,56	689,71 <sup>g</sup> ± 7,4
	P40	214,83 <sup>i</sup> ± 4,06	534,40 <sup>h</sup> ± 12,11
	P50	27,49 <sup>k</sup> ± 2,43	148,79 <sup>jk</sup> ± 5,45
		I30 + G	508,12 <sup>b</sup> ± 2,03
	P30 + G	372,51 <sup>d</sup> ± 4,26	3197,39 <sup>b</sup> ± 78,9
BRS Tumucumaque	<i>In natura</i>	525,47 <sup>a</sup> ± 4,43	1909,17 <sup>c</sup> ± 7,63
	I20	367,90 <sup>d</sup> ± 3,93	1271,42 <sup>e</sup> ± 12,28
	I30	327,52 <sup>e</sup> ± 2,88	889,21 <sup>f</sup> ± 13,87
	I40	260,17 <sup>g</sup> ± 4,44	640,53 <sup>g</sup> ± 8,28
	I50	62,29 <sup>j</sup> ± 1,63	257,82 <sup>i</sup> ± 8,85
	I60	27,62 <sup>k</sup> ± 0,85	85,64 <sup>k</sup> ± 4,16
	P30	299,26 <sup>f</sup> ± 4,91	712,45 <sup>g</sup> ± 13,72
	P40	237,13 <sup>h</sup> ± 4,91	518,52 <sup>h</sup> ± 6,7
	P50	56,63 <sup>j</sup> ± 1,48	208,71 <sup>ij</sup> ± 7,17

Médias com letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). “I” – Tratamento Isotérmico; “P” – Tratamento periódico; “G” – Germinação; “TEAC” – Capacidade antioxidante equivalente ao Trolox. Os cálculos foram feitos em relação a 100 g de amostra seca.

Dentre os três métodos utilizados para avaliar a capacidade antioxidante das cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque, o que se mostrou mais efetivo foi o ABTS, apresentando os maiores valores para todos os tratamentos avaliados. Todavia, os três métodos apresentaram perfis parecidos no que diz respeito à redução ou acréscimo da capacidade antioxidante de acordo com o tratamento em questão.

Pelo método DPPH, Barros et al. (2017) quantificou a capacidade antioxidante dos grãos *in natura* da cultivar BRS Tumucumaque em 551,5 µmol TEAC/100 g, um valor muito próximo ao obtido no presente estudo (525,47 µmol TEAC/100 g).

Cavalcante et al. (2017), utilizando o mesmo método, estimaram a capacidade antioxidante da BRS Guariba em 362,9  $\mu\text{mol TEAC}/100\text{ g}$ , estando aquém do valor reportado na TABELA 27. Ávila (2014) obteve para a cultivar de feijão-caupi Novaera uma capacidade antioxidante equivalente a 1613,7  $\mu\text{mol TEAC}/100\text{ g}$  pelo método ABTS, indicando que esta cultivar possui atividade antioxidante pouco menor que as cultivares BRS Guariba (1822,88  $\mu\text{mol TEAC}/100\text{ g}$ ) e BRS Tumucumaque (1909,17  $\mu\text{mol TEAC}/100\text{ g}$ ), conforme disposto na TABELA 27.

Pode-se observar que a capacidade antioxidante reflete o comportamento obtido para a quantificação de compostos fenólicos, flavonoides e taninos diante dos tratamentos hidrotérmicos aplicados (TABELA 26). Assim, a capacidade antioxidante é reduzida ao hidratar os grãos, fato este acentuado ao utilizar temperaturas mais elevadas. Yadav et al. (2018) reportaram uma redução de até 31,39% pelo método DPPH ao hidratar grãos de feijão-caupi durante 6 h em temperatura ambiente (25-30 °C). No presente estudo, para a hidratação isotérmica a 30 °C, o método DPPH quantificou o decréscimo da capacidade antioxidante em 36,78%, para a cultivar BRS Guariba, e em 37,67% para a BRS Tumucumaque. Por intermédio da hidratação isotérmica a 60 °C, a capacidade antioxidante é reduzida em 96,75% pelo método DPPH, para a cultivar BRS Guariba, e em 95,51% pelo método ABTS, para a BRS Tumucumaque.

É importante ressaltar que a diferença na capacidade antioxidante entre os grãos hidratados em operação isotérmica e em operação periódica não é muito expressiva – para as temperaturas médias de 30 e 40 °C nota-se que a operação periódica provoca um leve decréscimo em relação às respectivas operações isotérmicas, menor que 9,5%, pelo método DPPH, e que 19,9% pelo método ABTS. Ao comparar as operações para os grãos germinados da cultivar BRS Guariba, constata-se que a operação periódica provoca um decréscimo da capacidade antioxidante em aproximadamente 19,8% pelo método ABTS. Ainda assim, como a capacidade antioxidante resultante ainda é bem considerável, a operação periódica ainda é recomendada, levando em conta a intensificação da cinética de hidratação.

Os grãos da cultivar BRS Guariba germinados após prévia hidratação isotérmica apresentaram uma capacidade antioxidante superior aos grãos *in natura* de acordo com ambos os métodos, com um acréscimo de 9,28% pelo método DPPH e 118,71% pelo método ABTS. Khyade e Jagtap (2016) também obtiveram um

acrécimo baixo na capacidade antioxidante aferida pelo método DPPH (8,33%) para os grãos de feijão-caupi previamente hidratados por 8-10 h e germinados em 48 h, em relação aos grãos *in natura*. James et al. (2020), por sua vez, reportaram um acréscimo de 53,58% pelo mesmo método para grãos de feijão-caupi germinados em 3 dias, após hidratação por 12 h. Utilizando o método ABTS, Gan et al. (2016b) observaram um aumento na capacidade antioxidante de feijão mungo verde ( $\approx 134,50\%$ ) e feijão mungo preto ( $\approx 201,43\%$ ) germinados por 5 dias, com prévia hidratação por 10 h. Utilizando a mesma metodologia, Gan et al. (2016a) obtiveram um acréscimo de 70,66% com a germinação de feijão-caupi. Os grãos germinados após hidratação em operação periódica só obtiveram uma capacidade antioxidante superior aos grãos *in natura* pelo método ABTS, com um acréscimo de 75,40%.

#### 4.11 DISCUSSÃO COMPARATIVA EM RELAÇÃO AO ESTUDO PRÉVIO REALIZADO COM FEIJÃO-CARIOCA

Na presente seção será feita uma avaliação comparativa entre as análises realizadas com o feijão-caupi e em estudo prévio com o feijão carioca, conforme reportado no APÊNDICE 1.

##### 4.11.1 Metodologias adotadas nos ensaios e análises com feijão carioca

Foram utilizados grãos de feijão carioca da marca Caldo-Bom, adquiridos em comércio local. Os ensaios de hidratação em operação isotérmica foram realizados nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, e no ensaio de hidratação em operação periódica utilizou-se a temperatura média de 40 °C com amplitude de 10°C e período de 5 minutos, utilizando a mesma metodologia abordada no item 3.5. Os modelos matemáticos aplicados as curvas cinéticas experimentais obtidas foram os modelos de Peleg e Difusão, descritos nas seções 2.6.1 e 2.6.3, respectivamente, e a solução matemática bem como a qualidade do ajuste dos modelos foram realizadas conforme a metodologia descrita na seção 3.8.1. O regime de hidratação foi avaliado para um ensaio isotérmico a 60°C, seguindo a mesma metodologia descrita na seção 3.6. Realizou-se a extração do amido *in natura* e hidratado por 0,75, 5 e 10 horas (isotermicamente, a 40 °C, e periodicamente, de 30-50 °C), seguindo a mesma

metodologia descrita na seção 3.7. A técnica de DSC, a avaliação morfológica do amido *in natura* e hidratado via MEV, e a obtenção das propriedades termodinâmicas foram realizadas seguindo as mesmas metodologias descritas nas seções 3.7.1, 3.7.2, e 3.9, respectivamente.

#### 4.11.2 Comparação entre os resultados obtidos (feijão-caupi *versus* feijão carioca)

##### 4.11.2.1 Cinética de Hidratação

Ao avaliar as curvas cinéticas experimentais obtidas para as cultivares de feijão-caupi e para o feijão carioca, nas mesmas condições experimentadas em ambos os estudos (operação isotérmica a 30, 40 e 50 °C e operação periódica de 30-50 °C), percebe-se que o feijão carioca é uma variedade com hidratação mais lenta, sendo necessárias 10 horas para garantir a condição de equilíbrio da hidratação. Além disso, também são percebidos os efeitos intensificadores ao se utilizar temperaturas mais elevadas e maiores ainda ao aplicar a operação periódica. Foi constatado que a operação periódica é capaz de reduzir o tempo necessário do processo de hidratação do feijão carioca em 65%, comparativamente à operação isotérmica. No presente estudo, com feijão-caupi, observou-se uma redução de aproximadamente 55% e 52% no tempo de processo para as cultivares BRS Guariba e BRS Tumucumaque, respectivamente, nas mesmas condições avaliadas. Isso é um indicativo de que, entre as variedades avaliadas, obtém-se um maior efeito intensificador para o feijão carioca, ao aplicar a operação periódica de 30-50 °C, em relação a hidratação isotérmica a 40 °C. Cabe lembrar, porém, que os períodos utilizados nas operações periódicas são distintos entre as variedades de feijão (5 minutos, para o feijão carioca e 4 minutos, para o feijão-caupi). Desta forma, seria interessante reavaliar o efeito da operação periódica utilizando o mesmo período para as duas variedades.

##### 4.11.2.2 Ajuste dos Modelos de Peleg e Difusão

Em relação aos modelos matemáticos investigados em comum (modelo de Peleg e de Difusão), percebe-se que os parâmetros  $k_1$  e  $D_{ef}$  apresentaram a mesma tendência (decrecente e crescente, respectivamente) com o aumento da

temperatura, possuindo valores indicativos da intensificação do processo de hidratação ao utilizar a operação periódica. Para a hidratação de feijão carioca, os parâmetros  $k_1$  e  $D_{ef}$  indicaram, respectivamente, uma taxa de hidratação 45,1% e 24,3% maior para a operação periódica de 30-50 °C, em relação à hidratação isotérmica a 40 °C. Para o feijão-caupi, o parâmetro  $k_1$  indicou uma taxa de hidratação média 10,2% maior para a cultivar BRS Guariba e 13,2% maior para a BRS Tumucumaque, ao comparar a operação periódica com a isotérmica. O parâmetro  $D_{ef}$ , por sua vez, apontou para uma taxa de difusão de água 13,9% maior para a cultivar BRS Guariba e 19,8% maior para a BRS Tumucumaque, ao optar pela operação periódica em detrimento da isotérmica. Estes resultados corroboram para o maior efeito intensificador obtido ao hidratar feijão carioca, comparativamente ao feijão-caupi, em operação periódica. Adicionalmente, os valores obtidos para o parâmetro  $k_2$  do modelo de Peleg referentes a hidratação isotérmica e periódica do feijão carioca, evidenciaram que para esta variedade não apenas a taxa de hidratação é maior, mas também a capacidade de absorção de água, ao optar por hidratar os grãos em operação periódica. Este fenômeno não foi identificado para o feijão-caupi, cujos valores de  $k_2$  não variaram significativamente entre as condições avaliadas (TABELA 16).

Ambos os modelos (de Peleg e de Difusão) geraram bons ajustes à cinética de hidratação experimental do feijão carioca, com valores de  $R^2$  acima de 0,95 e de P e RMSE abaixo de 4,1% e 4,0%, respectivamente. Comparando os mesmos parâmetros estatísticos que ditam a qualidade do ajuste, conclui-se que os modelos ajustam-se melhor à cinética de hidratação do feijão-caupi (TABELA 20 e TABELA 21).

#### 4.11.2.3 Modelo Generalizado

No estudo com feijão carioca, o modelo de Peleg apresentou uma maior qualidade de ajuste comparativamente ao modelo de Difusão, razão pela qual foi escolhido para ser generalizado. A equação generalizada de Peleg apresentou uma boa predição do teor de umidade dos grãos para a maior parte do processo de hidratação do feijão carioca nas temperaturas investigadas, com um desvio máximo de 5% em relação aos dados de umidade experimentais.

O modelo escolhido para ser generalizado no estudo com o feijão-caupi, por sua vez, foi o de Page, que também apresentou boas predições. A maior porcentagem

de desvio dos dados preditos em relação aos observados foi de 9%, para a cultivar BRS Tumucumaque, ao avaliar as condições isotérmicas de hidratação. A menor porcentagem, de 5%, foi obtida para a hidratação em operação periódica da cultivar BRS Guariba.

Ao comparar a qualidade do ajuste entre os modelos generalizados avaliados (de Peleg, para o feijão carioca (TABELA 2 do APÊNDICE 1), e de Page, para o feijão-caupi), vê-se que o modelo generalizado de Page apresenta valores mais altos de R e porcentagens mais baixas de P e RMSE (TABELA 20), indicando que a predição por intermédio deste modelo generalizado para a hidratação de feijão-caupi foi melhor do que a predição da cinética de hidratação do feijão carioca pelo modelo generalizado de Peleg.

#### 4.11.2.4 Propriedades termodinâmicas

Os valores obtidos no presente estudo para a energia de ativação ( $E_a$ ), para a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ), referentes aos processos de hidratação isotérmicos do feijão-caupi (TABELA 24), mostraram-se mais baixos que os obtidos para o feijão carioca (equivalentes a  $18,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e, em média, a  $15,8048 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $-0,2037 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , respectivamente). Os valores de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) obtidos, por sua vez, foram mais altos em relação ao obtido para o feijão carioca, equivalente em média a  $79,6058 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Termodinamicamente, isso quer dizer que a hidratação do feijão-caupi demanda menor energia para ocorrer, e que o sistema de hidratação é menos randômico (mais organizado). Além disso, o processo é menos espontâneo que o processo de hidratação do feijão carioca.

#### 4.11.2.5 Análise térmica e morfológica do amido

Ao avaliar termicamente o amido extraído dos grãos *in natura* do feijão-caupi e do feijão carioca via DSC, são observados eventos endotérmicos de gelatinização do amido muito semelhantes. Para o feijão carioca, a temperatura inicial ( $T_i$ ), a temperatura de pico ( $T_p$ ) e a temperatura final ( $T_f$ ) do evento, bem como a variação de entalpia correspondente ( $\Delta H$ ), foram equivalentes a  $62,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $74,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $80,3 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $13,82$

J.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes valores são muito próximos aos obtidos para o amido do feijão-caupi (TABELA 15), diferindo apenas pela temperatura de pico, que é mais baixa para o feijão-caupi (aproximadamente 71,7 °C), indicando que o pico máximo da gelatinização é atingido em uma temperatura um pouco mais branda para esta variedade.

Em ambos os estudos morfológicos do amido *in natura* e submetido ao processo de hidratação isotérmico e periódico (na temperatura média de 40°C, para o feijão carioca e 50°C, para o feijão-caupi), o evento de gelatinização não foi identificado, visto que não foram praticados ensaios de hidratação acima de 60°C, que é a temperatura necessária para o início do evento de gelatinização. Também não foram identificadas alterações morfológicas entre os grânulos *in natura* e submetidos à hidratação (como um possível inchamento e/ou rachaduras na superfície dos grânulos pela expansão volumétrica ao absorver água). Ambas as variedades de feijão apresentaram grânulos com morfologia aproximadamente esférica e elíptica.

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho possibilitou qualificar as cultivares de feijão-caupi (BRS Guariba e BRS Tumucumaque) como ricas em proteínas e fibras, propiciando um bom aporte destes nutrientes para quem as consome. Seu teor proteico beneficia as classes de baixa renda por ser um alimento mais barato que as carnes, bem como os adeptos do vegetarianismo/veganismo.

Com o estudo cinético de hidratação desenvolvido (em operação isotérmica e em operação periódica), foi possível avaliar a dinâmica do ganho de umidade dos grãos de feijão-caupi em função do tempo, que apresentou um perfil cinético côncavo para baixo para todas as condições experimentadas. Isto permitiu caracterizar a hidratação em três fases distintas (Fase I – taxa acelerada de hidratação; Fase II – decaimento da taxa de hidratação; Fase III – condição de estabilidade/equilíbrio). Atribuiu-se a este perfil obtido a justificativa de que os grãos possuem um tegumento permeável, o que faz com que a água seja absorvida simultaneamente pelo hilo e pela casca dos grãos, com ganho inicial de umidade acelerado.

O ensaio realizado com o traçador azul-de-metileno corroborou com esta hipótese, visto que não foi identificado um comportamento migratório preferencial – os grãos foram adquirindo, ao longo do tempo, coloração com intensidade variada no sentido das bordas para o centro, até atingir uma coloração praticamente homogênea ao final do experimento. Assumiu-se, portanto, que o regime de hidratação dos grãos comporta-se como um sistema de parâmetros distribuídos.

A influência da temperatura também foi percebida através das curvas cinéticas experimentais de hidratação. Com o aumento da temperatura, percebeu-se uma maior contribuição da Fase I para o ganho total de umidade, indicando que a velocidade de hidratação é intensificada. Assim como a temperatura, a operação periódica também mostrou-se como condição intensificadora do processo – foi possível, via operação periódica, reduzir em até 54,96%, para a cultivar BRS Guariba, e em até 61,09% para a BRS Tumucumaque, o tempo requerido para atingir os teores de umidade de equilíbrio referentes às hidratações isotérmicas. Estas porcentagens refletem a grande capacidade desta metodologia alternativa em intensificar o processo de hidratação das cultivares de feijão-caupi avaliadas.

A variação do volume dos grãos durante a hidratação apresentou comportamento análogo às curvas cinéticas de hidratação para ambas as cultivares,

considerando que a expansão volumétrica é proporcional a quantidade de umidade absorvida. Ao avaliar os grãos hidratados via MEV na condição de maior estresse térmico (60 °C), observou-se que gradualmente são evidenciadas estruturas granulosas na região do cotilédone, possivelmente relacionada aos grânulos de amido que vão desprendendo-se das proteínas sob o tratamento hidrotérmico. A técnica de DSC possibilitou caracterizar o evento endotérmico de gelatinização do amido das cultivares, que inicia-se acima de 62,5 °C com pico em 71,7 °C, em média. Desta forma, nas imagens registradas via MEV, não foram verificadas alterações morfológicas nos grânulos de amido submetidos à hidratação que indicariam a gelatinização, uma vez que não foram realizados ensaios com temperatura superior à 60 °C.

Os modelos matemáticos ajustados às curvas cinéticas de hidratação (modelo de Peleg, de Page, de Difusão e de Nicolin-Jorge) apresentaram uma boa qualidade de ajuste, com valores de  $R^2$  acima de 0,98, e de P e RMSE abaixo de 4,46% e de 3,83%, respectivamente. O modelo de Page, por ter apresentado melhor qualidade de ajuste, além da sua simplicidade, foi generalizado por intermédio da equação de Arrhenius, possibilitando a predição da umidade para qualquer tempo durante o processo de hidratação tanto em operação isotérmica quanto periódica, dentro da faixa das temperaturas investigadas. Os valores preditos apresentaram desvios menores que 9% (em relação valores observados experimentalmente). Ao utilizar a equação de Arrhenius, foi possível a obtenção das propriedades termodinâmicas dos processos de hidratação avaliados, qualificando-os como não espontâneos e para a maior parte dos casos, endotérmicos.

A partir dos testes de germinação realizados, verificou-se que a temperatura de 30 °C foi a condição de hidratação que favoreceu a germinação dos grãos, com destaque para a cultivar BRS Guariba, que apresentou uma porcentagem de germinação equivalente a 85,5% e um IVG igual a 58,4. Por isso, apenas esta cultivar foi germinada (após hidratação em modo isotérmico e periódico a 30 °C) a fim de ter seus compostos fenólicos e capacidade antioxidante quantificada.

Os grãos submetidos a hidratação (tanto isotérmica, quanto periódica) sofreram redução no teor de fenólicos, flavonoides e taninos condensados e, conseqüentemente, na capacidade antioxidante. Para as hidratações em temperaturas mais elevadas esta redução mostrou-se mais acentuada, evidenciando

que o tratamento hidrotérmico provoca modificações físico-químicas nos grãos que transformam ou degradam estes compostos, além da lixiviação dos mesmos para a água de hidratação. Para os grãos germinados, todavia, obteve-se um acréscimo no conteúdo de fenólicos e flavonoides, evidenciando a vantagem em consumi-los após germinação.

A aplicação da operação periódica não provocou alterações expressivas na capacidade antioxidante dos grãos comparativamente à operação isotérmica, com decréscimos menores que 20%. Como a operação periódica envolve um fluxo de água, a lixiviação dos compostos antioxidantes pode ser mais intensa, causando estes decréscimos. Ainda assim, a atividade antioxidante resultante é bem considerável, não sendo prejudicial, deste ponto de vista nutricional, optar por hidratar os grãos em operação periódica. Sendo assim, esta metodologia (nas condições investigadas) é fortemente recomendada, levando em consideração que possibilita a intensificação da cinética de hidratação, promovendo a redução do consumo de água no processamento e dos gastos energéticos.

## REFERÊNCIAS

- ABBAS, T. E. E.; MUSHARAF, N. A. The effect of germination of low tannin sorghum grains on its nutrient contents and broiler chick's performance. **Pakistan Journal of Nutrition**, v. 7, n. 3, p. 470-474, 2008.
- ABREU, B. B.; BARROS, N. D. A.; ARAÚJO, M. D. M.; ROCHA, M. D. M.; MOREIRA-ARAÚJO, R. D. R. **Compostos fenólicos e atividade antioxidante em cultivares biofortificadas de feijão-caupi antes e depois do cozimento**. In: CONGRESSO NACIONAL DE FEIJÃO-CAUPI, 5., 2019, Fortaleza. Sustentabilidade e inovações tecnológicas para o feijão-caupi: desafios e perspectivas: anais. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará: Embrapa Meio-Norte, 2019.
- ABU-GHANNAM, N.; MCKENNA, B. Hydration kinetics of red kidney beans (*Phaseolus Vulgaris L.*). **Journal of Food Science**, v. 62, n. 3, p. 520-523, 1997.
- ALBUQUERQUE, F. S. M. **Estudo das características estruturais e das propriedades funcionais do amido de sementes de jaca (*Artocarpus heterophyllus Lam*) variedades "mole" e "dura"**. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- ANBA (Agência de Notícias Brasil-Árabe). **Egito é terceiro maior importador de feijão do Brasil**. 2019. Disponível em: <<https://anba.com.br/>>. Acesso em: 23 de maio de 2020.
- ANDRADE JÚNIOR, A. S. de; SANTOS, A. A. dos; ATHAYDE SOBRINHO, C.; BASTOS, E. A.; MELO, F. de B.; VIANA, F. M. P.; FREIRE FILHO, F. R.; CARNEIRO, J. da S.; ROCHA, M. de M.; CARDOSO, M. J.; SILVA, P. H. S. da; RIBEIRO, V. Q. **Cultivo do feijão-caupi (*Vignunguiculata (L.) Walp*)**. Teresina: Embrapa Meio-Norte, 2002. 108p. (Embrapa Meio-Norte. Sistemas de Produção).
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos: uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, p. 232-240, 2007.
- ARAUJO, K. C. **Avaliação de linhagens melhoradas de feijão-caupi (*Vigna Unguiculata L. Walp*) na região noroeste fluminense para estudo de valor de cultivo e uso**. 115 f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – Rio de Janeiro, 2019.
- ARAUJO NETO, A. C.; NUNES, R. T. C.; DA ROCHA, P. A.; ÁVILA, J. S.; MORAIS, O. M. Germinação e vigor de sementes de feijão-caupi, *Vigna unguiculata L. Walp.*, de diferentes tamanhos. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 9, n. 2, p. 13, 2014.
- ARAUJO, R. S.; RAVA, C. A.; STONE, L. F.; ZIMMERMANN, M. J. O. **Cultura do Feijoeiro Comum no Brasil**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1996.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. **Official methods of analysis of AOAC**. 16 ed. Arlington: AOAC, v. 2, 1995.
- ATHAWALE, V. D.; LELE, V. Thermal studies on granular maize starch and its graft copolymers with vinyl monomers. **Starch/Stärke**, v. 52, n. 6-7, p. 205-213, 2000.
- ÁVILA, B. P. **Efeito dos processamentos nas propriedades tecnológicas, sensoriais e nutricionais de feijão comum e caupi e sua aplicação em panificação**. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Pelotas, Pelotas – Rio Grande do Sul, 2014.
- BALBINOTI, T. C. V.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Mathematical modeling and thermodynamic properties of rice parboiling. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 5, p. 1-8, 2018.
- BANDEIRA, E. I. **Desenvolvimento e caracterização de micropartículas de amido reticuladas com agente fosfatado e avaliação da adsorção do azul de metileno**. 114 f. Dissertação (Mestrado

em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco – Paraná, 2016.

BARBOSA, C. Z. de M. C. D. **Seleção de linhagens elite de feijão-caupi (*Vigna Unguiculata* (L.) Walp.) para biofortificação de ferro e zinco.** 78f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição), Universidade Federal do Piauí, Teresina – Piauí, 2015.

BARROS, E. K. do C.; **Caracterização e divergência genética entre genótipos de feijão-caupi com base nos teores de proteínas, ferro e zinco e na qualidade de cocção.** 80 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição), Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2019.

BARROS, N. V. D. A.; ROCHA, M. D. M.; GLÓRIA, M. B. A.; ARAÚJO, M. A. D. M.; MOREIRA-ARAÚJO, R. S. D. R. Effect of cooking on the bioactive compounds and antioxidant activity in grains cowpea cultivars. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, p. 824-831, 2017.

BARRUETO-GONZALEZ, N. B. Biodisponibilidade de minerais das fontes leguminosas. **Revista Simbio-Logias**, v. 1, n. 1, 2008.

BELLO, M. O.; TOLABA, M. P.; SUÁREZ, C. Hydration Kinetics of Rice Kernels under Vacuum and Pressure. **International Journal of Food Engineering**, v.4, n. 4, 2008.

BELLO-PÉREZ, L. A., PAREDES-LÓPEZ, O. Starches of Some Food Crops, Changes During Processing and Their Nutraceutical Potential. **Food Engineering Reviews**, v. 1, p. 50-65, 2009.

BENEVIDES, C. M. J.; COSTA, A. S.; PINTO, D.; ALVES, R. C.; NUNES, A. M.; OLIVEIRA, M. B. P. P. Germinação e desidratação de leguminosas: efeito na composição nutricional, compostos bioativos e atividade antioxidante de feijão andu e mangalô do Peru. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 4, 2019.

BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; SILVA CARVALHO FILHO, M. A. DA; DEMIATE, I. M.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. Thermal, rheological, and structural behaviors of natural and modified cassava starch granules, with sodium hypochlorite solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 3, p. 2217–2222, 2013.

BENINGER, C. W.; HOSFIELD, G. L.; BASSETT, M. J.; OWENS, S. Chemical and morphological expression of the B and Asp seedcoat genes in *Phaseolus vulgaris* L. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, Alexandria, v. 125, n. 1, p. 52-58, 2000.

BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. **Analytical biochemistry**, v. 239, n. 1, p. 70-76, 1996.

BERNAL C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de Alguns Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais (DSC). **Revista Química Nova**, v. 25, n. 5, 849-855, 2002.

BEZERRA, J. M. **Quantificação de compostos bioativos e capacidade antioxidante em cultivares de feijão-caupi.** 66 f. Dissertação (Mestrado em Sistemas Agroindustriais), Centro de Ciência e Tecnologia Agroalimentar, Universidade Federal de Campina Grande, Pombal, 2015.

BEZERRA, J. M.; DA SILVA VIEIRA, M. M.; DOS SANTOS, A. F.; DO RÊGO FARIAS; E. T., LOPES, M. F.; DOS SANTOS SOUZA, A. Composição química de oito cultivares de feijão-caupi. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 14, n. 1, p. 41-47, 2019.

BERTOFT, E. Understanding Starch Structure: Recent Progress. **Agronomy**, v. 7, n. 3, p. 56, 2017.

BICUDO, S. C. W. **Caracterização de amidos nativos de diferentes fontes botânicas através de técnicas termo analíticas e teor de amilose.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa – Paraná, 2008.

- BICUDO, S. C. W.; DEMIATE, I. M.; BANNACH, G.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermoanalytical study and characterization of native starches of Paraná pine seeds (*Araucaria angustifolia*, Bert O. Ktze) and European chestnut seeds (*Castanea sativa*, Mill). **Eclética Química**, v.34, n. 1, p. 7-12, 2009.
- BOATENG, J.; VERGHESE, M.; WALKER, L.T.; OGUTU, S. Effect of processing on antioxidant contents in selected dry beans (*Phaseolus* spp. L.). **LWT – Food Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 1541-1547, 2008.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 30º ed. São Paulo: Varela, 2001. p. 143.
- BORGES C. W. C.; JORGE L. M. M.; JORGE R M M. Kinetic modeling and thermodynamic properties of soybean cultivar (BRS257) during hydration process. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 6, 2017.
- BORGES, C. W. C.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Modeling and thermodynamic properties of soybean cultivar BRS257 hydration. **Journal of Food Process Engineering**, v. 42, n. 2, 2019.
- BOTELHO, F. T. **Consumo de feijão e efeitos do processamento na cocção sobre compostos fenólicos, capacidade antioxidante e atributos sensoriais**. 135f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas - RS, 2014.
- BRACCINI, A. L. Avaliação da qualidade fisiológica e sanitária da semente de genótipos de soja (*Glycine max* (L.) Merrill) com diferentes graus de impermeabilidade do tegumento. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 16, n. 2, p. 195-200, 1997.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. L. W. T. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT-Food science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 12 de 28 mar. 2008**. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília - DF, Seção 1, p. 11-14, 2008.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, DF: MAPA/ ACS, 2009.
- BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85-112, 1998.
- CAMPOS, E. S.; ALVES, J. M. A.; UCHÔA, S. C. P.; DE ALBUQUERQUE, J. D. A. A.; DOS SANTOS, C. S. V. Características morfológicas e físicas de grãos secos e hidratados de cinco cultivares de feijão-caupi. **Revista Agro@mbiente On-line**, v. 4, n. 1, p. 34-41, 2010.
- CASTANHA, N.; MIANO, A. C.; SABADOTI, V. D.; AUGUSTO, P. E. D. Irradiation of mung beans (*Vigna radiata*): A prospective study correlating the properties of starch and grains. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 460-470, 2019.
- CASTELLETTI, C.H.M.; COSTA, A.F. da. Feijão-caupi: alternativa sustentável para os sistemas produtivos. **Pesquisa Agropecuária Pernambucana**. Recife, v.18, n.1, p.1-2, 2013.
- CAVALCANTE, E. da S.; FREIRE FILHO, F. R.; ROCHA, M. de M.; GOES, A. C. P.; RIBEIRO, V. Q.; SILVA, K. J. D. e. **BRS Tumucumaque: cultivar de feijão-caupi para o Amapá e outros estados do Brasil**. Macapá: Embrapa Amapá, 5 p., 2014. (Embrapa Amapá. Comunicado técnico, 124).
- CAVALCANTE, R. B. M. Pão de Queijo Enriquecido com Feijão-Caupi Biofortificado e duas Características Sensoriais, Nutritivas e Funcionais. 121 f. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição),

Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição, Universidade Federal Do Piauí – UFPI, Teresina – PI, 2018.

CAVALCANTE, R. B. M.; ARAÚJO, M. A. D. M.; ROCHA, M. D. M.; MOREIRA-ARAÚJO, R. S. D. R. Effect of thermal processing on chemical compositions, bioactive compounds, and antioxidant activities of cowpea cultivars. **Revista Caatinga**, v. 30, p. 1050-1058, 2017.

CECCHIN, G. **Avaliação comparativa e modelagem matemática da hidratação convencional e periódica de diferentes cultivares de feijão**. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2016.

CEZAR, T. M. **Fatores nutricionais e antinutricionais no processamento de feijão comum armazenado**. 58 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel - PR, 2011.

CHACÓN ALVAREZ, D.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. The impact of periodic operation on barley hydration. **Journal of Food Process Engineering**, v. 43, n. 2, p. 1-11, 2020.

CHAGAS, C. T. G.; DE SOUSA OLIVEIRA, K. S.; BARBOSA, J. B.; DA SILVA, F. D. P.; DANTAS, T. O.; DE QUADROS, B. R. Sementes de feijão-caupi (*Vigna unguiculata (L.) Walp*) submetidas a estresse salino. **Revista Cultivando o Saber**, v. 11, n. 3, p. 37-43, 2018.

CHAVAN, J. K.; KADAM, S. S. Nutritional improvement of cereals by sprouting. **Critical Reviews in Food Science and Technology**, v.28, n.5, p.401-437, 1989.

CHEYNIER, V. Polyphenols in foods are more complex than often thought. **The American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 81, n. 1, p. 223-229, 2005.

CHIPURURA, B.; BAUDI, J. S.; MUNODAWAFA, T.; BENHURA, C. Effect of soaking, dehulling and boiling on protein, polyphenolic and antinutrient content of cowpeas (*Vigna unguiculata L. Walp*). **International Journal on Nutraceuticals, Functional Foods and Novel Foods**, 2018.

CHOUNG, M. G. CHOI, B. R; AN, Y. N; CHU, Y. H; CHO, Y. S. Anthocyanin profile of Korean cultivated kidney bean (*Phaseolus vulgaris L.*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 24, p. 7040-7043, 2003.

CHUNG, H.; LIU, Q.; HOOVER, R. Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 3, p. 436-447, 2009.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira grãos**. v. 7 - Safra 2019/20 - Décimo levantamento, Brasília, p. 1-31, 2020a. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 23 de maio de 2020.

CONAB. **Oferta e demanda de grãos – Julho/2020**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 23 de maio de 2020. (2020b).

CONAB. **Perspectivas para a agropecuária**. v.4 – Safra 2016/17, Brasília, p.1-129, 2016. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 23 de maio de 2020.

CONAB. **Perspectivas para a agropecuária**. v.7 – Safra 2019/20, Brasília, p.1-100, 2019. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 23 de maio de 2020.

COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMA, N.H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food hydrocolloids**, v.23, p.1527-1534, 2009.

- CORDOBA, L. do P. **Efeito da modificação enzimática nas propriedades térmicas, reológicas e estruturais do amido de pinhão (*Araucaria angustifolia*)**. 60 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa – Paraná, 2015.
- COSTA, F. J. O. G. da. **Emprego de técnicas e termoanalíticas na análise de amidos nativos e modificados de mandioca**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa – Paraná, 2010.
- COSTA, J. G. C. da. **Semente**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Ano de lançamento: 2005. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/>>. Acesso em: 23 de maio de 2020.
- COUTINHO, M. R.; CONCEIÇÃO, W. A. dos S.; OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. Novo modelo de parâmetros concentrados aplicado à hidratação de grãos. **Ciência e Tecnologia Alimentos**, v.27, n.3, p.451-455, 2007.
- CRAIG, D. Q. M.; READING, M. **Thermal analysis of pharmaceuticals**. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- CUNHA, E. M. F. **Composição química e atividade antioxidante de linhagens de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* L. Walp.)**. 87 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição), Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição, Universidade Federal do Piauí, Teresina – PI, 2015.
- 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.
- DEFENDI, R. O.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. Optimization Study of Soybean Intermittent Drying in Fixed Bed. **Journal Drying Technology**, v.35, n.1, p.125-137, 2017.
- DEFENDI, R. O.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. The Air Temperature Modulation Impact on the Drying of Soybeans in Fixed Bed. **Drying Technology**, v.34, n.5, p.516-529, 2016.
- DEFENDI, R. O.; SILVA, R. O. da; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. Modelagem, simulação e análise da secagem de arroz em operação periódica, p. 12297-12304 In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]**, São Paulo: Blucher, 2014.
- DEMIATE, I. M.; FIGUEROA, A. M.; ZORTÉA, G. M. E. B.; RODRIGUES DOS SANTOS, T. P.; YANGCHENG, H.; CHANG, F.; JANE, J. Physicochemical characterization of starches from dry beans cultivated in Brazil. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 812–820, 2016.
- DEMIRHAN, E.; ÖZBEK, B. Modeling of the water uptake process for cowpea seeds (*Vigna unguiculata* L.) under common treatment and microwave treatment. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 37, n. 1, p. 1–10, 2015.
- DENARI, G.B; CAVALHEIRO, E.T.G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. Material de Apoio, São Carlos: IQSC, 2012.
- DREOSTI, I. E. Antioxidant polyphenols in tea, cocoa, and wine. **Nutrition**, v. 7-8, n. 16, p. 692-694, 2000.
- EMBRAPA. **BRS Guariba: Nova cultivar de feijão-caupi para a Região Meio-Norte**. Unidade: Embrapa Meio-Norte, Teresina – Piauí, 2004.

EMBRAPA. **BRS Tumucumaque: Cultivar de feijão-caupi com ampla adaptação e rica em ferro e zinco**. Centro de Pesquisa Agropecuária do Meio-Norte. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Unidade: Embrapa Meio-Norte, Teresina – Piauí, 2009.

EMBRAPA. **Feijão-caupi: Melhoramento genético para o avanço da cultura**. Unidade: Embrapa Meio-Norte, Teresina – Piauí, 2016.

EMBRAPA. **Relatório de avaliação dos impactos de tecnologias geradas pela EMBRAPA. Nome da solução tecnológica: BRS Tumucumaque**. Unidade: Embrapa Meio-Norte, Teresina - Piauí, 2018. Disponível em: <[https://bs.sede.embrapa.br/2017/relatorios/meionorte\\_2017\\_tumucumaque.pdf](https://bs.sede.embrapa.br/2017/relatorios/meionorte_2017_tumucumaque.pdf)>. Acesso em: 24 de maio de 2020.

EMBRAPA. **Embrapa Agrossilvipastoril: primeiras contribuições para o desenvolvimento de uma Agropecuária Sustentável**. Brasília, DF: Embrapa, 2019.

EMBRAPA. **Relatório de avaliação dos impactos de tecnologias geradas pela EMBRAPA. Nome da tecnologia: Inoculação do feijão-caupi com rizóbio**. Unidade: Embrapa Agrobiologia (CNPAB), Seropédica, 2020. Disponível em: <[https://bs.sede.embrapa.br/2019/relatorios/conjunto\\_agrobiologia\\_cerrados\\_inoculantes.pdf](https://bs.sede.embrapa.br/2019/relatorios/conjunto_agrobiologia_cerrados_inoculantes.pdf)>. Acesso em: 23 de maio de 2020.

FANTINATTI, B. Qualidade de sementes de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) de diversas densidades obtidas na mesa gravitacional. **Revista Brasileira de Sementes**. Brasília, v.24 n.1, p.24-32, 2002.

FERNÁNDEZ, M. E. A.; STAMFORD, T. C. M.; VIANA, R. D.; DOS SANTOS, C. A. C.; DA COSTA, A. F.; STAMFORD, T. L. M. **Efeitos da germinação em leguminosas e cereais: propriedades nutricionais e tecnológicas**. Avanços em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Volume 3, 2021.

FERNANDEZ-OROZCO, R.; FRIAS, J.; ZIELINSKI, H.; MUÑOZ, R.; PISKULA, M. K.; KOZLOWSKA, H.; VIDAL-VALVERDE, C. Evaluation of bioprocesses to improve the antioxidant properties of chickpeas. **LWT-Food Science and Technology**, v. 42, n. 4, p. 885-892, 2009.

FERREIRA NETO, J. R. C.; ROCHA, M. D. M.; FREIRE FILHO, F. R.; SILVA, S. D. S.; LOPES, A. D. A.; FRANCO, L. Composição química dos grãos secos em genótipos de feijão-caupi. In: **Embrapa Meio-Norte-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: CONGRESSO NACIONAL DE FEIJÃO-CAUPI, 1.; REUNIÃO NACIONAL DE FEIJÃO-CAUPI, 6., 2006, Teresina. Tecnologias para o agronegócio: anais. Teresina: Embrapa Meio-Norte, 2006.

FIGUEROA, A. M. **Caracterização de amidos obtidos de diferentes feijões e sua aplicação em filmes biodegradáveis**. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa – Paraná, 2016.

FIGUEROA, A. M.; LACERDA, L. G.; SCHNITZLER, E.; DEMIATE, I. M. Caracterização das propriedades de pasta e térmicas de amidos de feijão Branco, Carioca, Fradinho e Preto. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 4, n. 3, p. 12-16, 2015.

FONTES, S. de M. **Caracterização e prospecção tecnológica do amido de banana verde variedade mysore**. 92 f. Dissertação (Mestrado em Sistemas Agroindustriais), Universidade Federal de Campina Grande, Pombal – Paraíba, 2016.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Base de dados Faostat**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>>. Acesso em: 23 de maio de 2020.

FORTI, V. A.; CICERO, S. M.; PINTO, T. L. F. Efeitos de potenciais hídricos do substrato e teores de água das sementes na germinação de feijão. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 31, n. 2, p. 63-70, 2009.

FRACASSO, A. F. **Cinética de hidratação de soja: estudo comparativo entre**

**soja transgênica e convencional.** 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

FRACASSO, A. F.; PERUSSELLO, C. A.; HAMINIUK, C. W. I.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Hydration kinetics of soybeans: Transgenic and conventional cultivars. **Journal of Cereal Science**, v. 60, n. 3, p. 584–588, 2014.

FRAIRE, P. da S. **Proteômica quantitativa no estudo das vias metabólicas de ácidos graxos e amido associada à capacidade de expansão de milho pipoca.** 152 f. Tese (Doutorado em Genética e Melhoramento), Universidade Estadual de Maringá, Maringá – Paraná, 2018.

FRANCO JUNIOR, H. C.; MORAIS, R. A.; SILVA, W. G. da; OLIVEIRA, M. O. S.; MARTINS, G. A. de S. Mathematical modeling for determination of the maximum mass transfer capacity of cowpea beans. **Engenharia Agrícola**, v. 40, n. 2, 2020.

FREIRE FILHO, F.R. **Origem, evolução e domesticação do caupi.** In: ARAÚJO, J.P.P. de; WATT, E.E., org. O caupi no Brasil. Brasília: EMBRAPA/IITA, p.27-46, 1988.

FREIRE FILHO, F. R.; RIBEIRO, V. Q.; SANTOS, A. A. **Cultivares de caupi para região Meio-Norte do Brasil.** In: CARDOSO, M. J. (Org.). A cultura do feijão caupi no Meio-Norte do Brasil. Teresina: Embrapa Meio-Norte, p. 67-88, 2000.

FREIRE FILHO, F. R.; RIBEIRO, V. Q.; BARRETO, P. D.; SANTOS, C. A. A. **Melhoramento genético.** In: FREIRE FILHO, F. R.; LIMA, J. A. de A.; RIBEIRO, V. Q. (Ed.). Feijão-caupi: avanços tecnológicos. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Teresina: Embrapa Meio-Norte, p. 29-92, 2005.

FREIRE FILHO, et al. **Feijão-caupi no Brasil: produção, melhoramento genético, avanços e desafios.** Teresina, PI: Embrapa Meio-Norte, 84p., 2011.

FROTA, K. M. G.; SOARES, R. A. M.; ARÊAS, J. A. G. Composição química do feijão-caupi (*Vigna unguiculata* L. Walp), cultivar BRS Milênio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 2, p. 407-476, 2008.

GAN, R. Y.; LUI, W. Y.; WANG, M. F.; CORKE, H.; SUI, Z. Q. Accumulation of solvent-soluble and solvent-insoluble antioxidant phenolics in edible bean sprouts: implication of germination. **Functional Foods in Health and Disease**, v. 6, n. 8, p. 519-535, 2016a.

GAN, R. Y.; WANG, M. F.; LUI, W. Y.; WU, K.; CORKE, H. Dynamic changes in phytochemical composition and antioxidant capacity in green and black mung bean (*Vigna radiata*) sprouts. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 51, n. 9, p. 2090-2098, 2016b.

GAN, R. Y.; LUI, W. Y.; WU, K.; CHAN, C. L.; DAI, S. H.; SUI, Z. Q.; CORKE, H. Bioactive compounds and bioactivities of germinated edible seeds and sprouts: An updated review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 59, p. 1-14, 2017.

GHAFOOR, M.; MISRA, N. N.; MAHADEVAN, K.; TIWARI, B. K. Ultrasound assisted hydration of navy beans (*Phaseolus vulgaris*). **Ultrason Sonochem**, v. 21, n. 1, p. 409–14, 2014.

GOMES, F. H. F.; LOPES FILHO, L. C.; DE OLIVEIRA, D. E. C.; RESENDE, O.; SOARES, F. A. L. Tamanho e forma de grãos de feijão-caupi em função de diferentes teores de água. **Revista Engenharia na Agricultura**, v. 26, n. 5, p. 407-416, 2018.

GONÇALVES, A. E. S. S. **Avaliação da capacidade antioxidante de frutas e polpas de frutas nativas e determinação dos teores de flavonóides e Vitamina C.** 88f. Dissertação (Mestrado em ciência dos alimentos) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

GONÇALVES, J. R. P; FONTES, J. R. A.; DIAS, M. C.; ROCHA, M. S.; FREIRE FILHO, F. R. **BRS Guariba – Nova cultivar de feijão-caupi para o estado do Amazonas.** 2009. Disponível em:

<<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/63843/1/ComTec-76-2009.pdf>>. Acessado em: 24 de maio de 2020.

GOWEN, A.; GHANNAM, A. N.; FRIAS, J.; OLIVEIRA, J. Modelling the water absorption process in chickpeas (*Cicer arietinum* L.) - The effect of blanching pretreatment 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.; DA ROZ, A. L.; CORRADINI, E.; MATTOSO, L. H. C; et al. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochemica Acta**, v. 447, n. 2, p. 190–196, 2006.

HALADJIAN, N.; FAYAD, R.; TOUFEILI, I.; SHADAREVIAN, S.; SIDAHMED, M.; BAYDOUN, E.; KARWE, M. pH, temperature and hydration kinetics of faba beans (*Vicia Faba* L.). **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 27, n. 1, p. 9–20, 2003.

HAYTA, M.; İŞÇİMEN, E. M. Optimization of ultrasound-assisted antioxidant compounds extraction from germinated chickpea using response surface methodology. **LWT - Food Science and Technology**, v. 77, p. 208–216, 2017.

HENRIQUES, I. P. S. A. **Caracterização Térmica de Soro de Leite Caprino e Bovino através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análises Termogravimétricas (TGA)**. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2018.

HOLLMAN, P. C. H. Evidence for health benefits of plant phenols: local or systemic effects? **Journal of the Science of Food and Agriculture**., v. 81, p.842-852, 2001.

HOOVER, R.; HUGHES, T.; CHUNG, H. J. J.; LIU, Q. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food Research International**, v. 43, n. 2, p. 399-413, 2010.

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**. Wageningen, The Netherlands, 2006. 152 p. Ph.D. thesis (Agrotechnology and Food Sciences). Wageningen University.

HUBER, L. S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Flavonóis e flavonas: fontes brasileiras e fatores que influenciam a composição em alimentos. **Alimentos e Nutrição**. Araraquara, v. 19, n. 1, p. 97-108, 2008.

IDUN-ACQUAH, N. N.; ADDO, A.; BART-PLANGE, A. Effect of Soaking Temperature on Water Absorption Characteristics of Selected Ghanaian Cowpea Varieties. **Open Journal of Applied Sciences**, v. 9, n. 9, p. 736-748, 2019.

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

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

ISA, J.; OYERINDE, A. S.; JIMOH, K. A.; JEGEDE, A. O. Modelling of Hydration Characteristics of Five Varieties of Cowpea Grains. **Asian Food Science Journal**, v. 8, n. 3, p. 1-16, 2019.

- JAMES, S.; NWABUEZE, T. U.; NDIFE, J.; ONWUKA, G. I.; USMAN, M. A. A. Influence of fermentation and germination on some bioactive components of selected lesser legumes indigenous to Nigeria. **Journal of Agriculture and Food Research**, v. 2, 2020.
- 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.
- JOÃO, E. C. B. **Qualidade Tecnológica de Grãos de Feijão Carioca Armazenados**. 151 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2016.
- JOHNNY, S.; RAZAVI, S.; KHODAEI, D. Hydration kinetics and physical properties of split chickpea as affected by soaking temperature and time. **Journal of food science and technology**, v. 52, n. 12, p. 8377-8382, 2015.
- KAPTSO, K. 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, n. 4, 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 & Foods**, v. 4, n. 4, p. 179–184, 2012.
- KASHIRI, M.; KASHANINEJAD, M.; AGHAJANI, N. J. L. A. Modeling water absorption of sorghum during soaking. **Latin American applied research**, v. 40, n. 4, p. 383-388, 2010.
- KAUR, C.; KAPOOR, H. Antioxidants in fruits and vegetables – the millennium's health. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 36, p. 703-725, 2001.
- KHANDELWAL, S.; UDIPI, S. A.; GHUGRE, P. Polyphenols and tannins in Indian pulses: Effect of soaking, germination and pressure cooking. **Food Research International**, v. 43, n. 2, p. 526-530, 2010.
- KHAZAEI, J.; MOHAMMADI, N. Effect of temperature on hydration kinetics of sesame seeds (*Sesamum indicum L.*). **Journal of Food Engineering**, v.91, n.4, p.542- 552, 2009.
- KHYADE, V. B.; JAGTAP, S. G. Sprouting exert significant influence on the antioxidant activity in selected pulses (black gram, cowpea, desi chickpea and yellow mustard). **World Scientific News**, n. 35, p. 73-86, 2016.
- KINYANJUI P. K.; NJOROGI, D. M.; MAKOKHA, A. O.; CHRISTIAENS, S.; NDAKA, D. S.; HENDRICKX, M. Hydration properties and texture fingerprints of easy and hard-to-cook bean varieties. **Food Science & Nutrition**, v. 3, n. 1, p.39–47, 2015.
- KOHYAMA, K.; MATSUKI, J.; YASUI, T.; SASAKI, T. A differential thermal analysis of the gelatinization and retrogradation of wheat starches with different amylopectin chain lengths. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 71-77, 2004.
- KRZYZANOWSKI, F. C.; FRANÇA-NETO, J. B. Vigor de sementes. **Embrapa Soja-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 1999.
- KUBIAKI, F. T. **Avaliação das propriedades térmicas, reológicas e estruturais do amido de castanha portuguesa (*Castanea sativa*, Mill) modificado por hidrólise ácido-alcoólica**. 76 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa – Paraná, 2016.

LACERDA, L. G. **Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos e de matérias-primas tropicais**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa – Paraná, 2006.

LEAKEY, C. L. A. **Genotypic and phenotypic markers in common bean**. In: GEPTS, P. (Ed.). Genetic resources of Phaseolus beans. Dordrecht: Kluwer Academic, p. 245-327, 1988.

LEE, M. H.; LEE, J. S.; LEE, T. H. Germination of buckwheat grain: Effects on minerals, rutin, tannins and colour. **Advances in Buckwheat research**, p. 50-54, 2004.

LIMA, D. E. S. **Influência do melhoramento genético convencional sobre os constituintes do feijão-caupi (*Vigna unguiculata (L.) Walp*)**. 55 f. Dissertação (mestrado em Nutrição) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

LIU, X.; YU, L., XIE, F., LI, M. et al. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of corn starches with different amylose/amylopectin ratios. **Starch**, v. 62, n. 3-4, p. 139– 146, 2010.

LOPES, R. M.; OLIVEIRA, T. D.; NAGEM, T. J.; PINTO, A. D. S. Flavonóides. **Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**, Brasília, v. 3, n. 14, p. 18-22, 2010.

LÓPEZ, L. R. L.; ULLOA, J. A.; ULLOA, P. R.; RAMIREZ, J. C. R.; CARRILLO, Y. S.; RAMOS, A. Q. Modeling of hydration of bean (*Phaseolus vulgaris* L.): effect of the low-frequency ultrasound. **Italian Journal of Food Science**, v. 29, n. 2, p. 288–301, 2017.

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

MADAMBA, P. S. Thin layer drying models for osmotically pré-dried young coconut. **Drying technology**, v.21, n.9, p.1759-1780, 2003.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. The thin layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v.29, n.11, p.75-98, 1996.

MAGUIRE, J. D. Speed of germination and in selection and evaluation for seedling emergence and vigour. **Crop Science**, v.2, p. 176-177, 1962.

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.

MARATHE, S. A.; RAJALAKSHMI, V.; JAMDAR, S. N.; SHARMA, A. Comparative study on antioxidant activity of different varieties of commonly consumed legumes in India. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, n. 9, p. 2005-2011, 2011.

MARQUES, B. C.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Hydration kinetics, physicochemical composition, and textural changes of transgenic corn kernels of flint, semi-flint, and dent varieties. **Food Science and Technology**, v. 34, n. 1, p. 88–93, 2014.

MARQUEZI, M.; GERVIN, V. M.; WATANABE, L. B.; BASSINELLO, P. Z.; AMANTE, E. R. Physical and chemical properties of starch and flour from different common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivars. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 19, 2016.

MARTINEZ-VALVERDE, I.; PERIAGO, M. J.; ROS, G. Significado nutricional de los compuestos fenólicos de la dieta. caracas. **Archivos Latino Americanos de Nutricion**. v.50, n.1, p. 5-18, 2000.

- MARTINHO, C. A. C. **Estudo sobre o conhecimento da população portuguesa acerca de fibras alimentares**. 91 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Tecnologia Alimentar), Instituto Politécnico de Viseu - Escola Superior Agrária de Viseu, Portugal, 2011.
- 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, May 2002.
- MATTIODA, F.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Evaluation of water diffusivity in wheat hydration (*Triticum spp*): Isothermal and periodic operation. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 2, 2018.
- MATTIODA, F.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Mathematical modeling of wheat hydration: Process and starch properties. **Journal of Food Process Engineering**, v. 42, n. 1, 2019a.
- MATTIODA, F.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Wheat Hydration Process Intensification By Periodic Operation. **Journal of Food Engineering**, v. 246, p. 153-159, 2019b.
- MECHA, E.; LEITÃO, S. T.; CARBAS, B.; SERRA, A. T.; MOREIRA, P. M.; VELOSO, M. M.; ...; BRONZE, M. R. Characterization of soaking process' impact in common beans phenolic composition: Contribute from the unexplored Portuguese germplasm. **Foods**, v. 8, n. 8, p. 296, 2019.
- MIANO, A. C.; AUGUSTO, P. E. D. The Hydration of Grains: A Critical Review from Description of Phenomena to Process Improvements. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.17, 2018.
- 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, n.2, p.290-298, 2015.
- MIANO A. C.; IBARZ A.; AUGUSTO P. E. D. Ultrasound technology enhances the hydration of corn kernels without affecting their starch properties. **Journal of Food Engineering**, v. 197, p.34–43, 2017.
- MIANO A. C.; SABADOTI V. D.; PEREIRA J. C.; AUGUSTO, P. E. D. Hydration kinetics of cereal and pulses: new data and hypothesis evaluation. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 1, 2017.
- MIANO A. C.; SABADOTI V. D.; AUGUSTO, P. E. D. Enhancing the hydration process of common beans by ultrasound and high temperatures: Impact on cooking and thermodynamic properties. **Journal of Food Engineering**, v. 225, n. 1, 53–61, 2018.
- MIANO, A. C.; SALDAÑA, E.; CAMPESTRINI, L. H.; CHIORATO, A. F.; AUGUSTO, P. E. D. Correlating the properties of different carioca bean cultivars (*Phaseolus vulgaris*) with their hydration kinetics. **Food Research International**, v. 107, p. 182–194, 2018.
- MIRANDA, J. A. T.; CARVALHO, L. M. J.; VIEIRA, A. C. M.; CASTRO, I. M. Scanning Electron Microscopy and Crystallinity of starches granules from cowpea, black and carioca beans in raw and cooked forms. **Food Science and Technology**, v. 39, n. 2, p. 1-7, 2019.
- MKANDA, A. V.; MINNAAR, A.; DE KOCK, H. L. Relating consumer preferences to sensory and physicochemical properties of dry beans (*Phaseolus vulgaris*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, n. 15, p. 2868-2879, 2007.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 4, p. 513–518, 2005.
- MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. de M.; JORGE, R. M. M. Kinetic, thermodynamic properties, and optimization of barley hydration. **Food Science and Technology**, v. 33, n. 4, p. 690-698, 2013.

- MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. de M.; JORGE, R. M. M. Effect of time and temperature on the hydration process of barley grains. **Heat and Mass Transfer**, v.51, n.3, p.363-572, 2015.
- MONTEIRO, R. L.; CARCIOFI, B. A. M.; LAURINDO, J. B. A microwave multi-flash drying process for producing crispy bananas. **Journal of Food Engineering**, v.178, p.1-11, 2016.
- MOREIRA, A. V. B.; MANCINI-FILHO, J. Influence of spices phenolic compounds on lipoperoxidation and lipid profile of rats tissues. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 17, n. 4, p. 411-424, 2004.
- MUNSON-MCGEE, S. H. Moisture profiles during intermittent soaking of an oblate spheroid. **Journal of Food Engineering**, v.125, p.77-83, 2014.
- NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, n. 1-2, p. 95-111, 2004.
- NASCIMENTO, T. L. de A. B. **Preparo de amostras aplicado a análise de proteínas em sementes de feijão-caupi (*Vigna Unguiculata (L.) Walp.*)**. 46f. Dissertação (Mestrado em Química), Centro De Ciências Da Natureza, Universidade Federal do Piauí, Teresina – Piauí, 2016.
- NAVIGLIO, D.; FORMATO, A.; PUCILLO, G. P.; GALLO, M. A cyclically pressurized soaking process for the hydration and aromatisation of cannellini beans. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 7, p. 65–74, 2013.
- NELSON, K.; MATHAI, M.; ASHTON, J.; DONKOR, O.; VASILJEVIC, T.; MAMILLA, R.; STOJANOVSKA, L. Effects of malted and non-malted whole-grain wheat on metabolic and inflammatory biomarkers in overweight/obese adults: A randomised crossover pilot study. **Food Chemistry**, v. 194, p. 495-502, 2016.
- NELSON, K.; STOJANOVSKA, L.; VASILJEVIC, T.; MATHAI, M. Germinated grains: a superior whole grain functional food?. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 91, n. 6, p. 429-441, 2013.
- NG, N. Q.; MARÉCHAL, R. **Cowpea taxonomy, origin germ plasm**. In: Singh, S. R.; Rachie, K. O. Cowpea research, production and utilization. Chichester: John Wiley, p.11-21, 1985.
- 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., MARQUES, B. C., BALBINOTI, T. C. V., JORGE, R. M. M., & JORGE, L. M. D. M. Modeling rice and corn hydration kinetic by Nicolin-Jorge model. **Journal of Food Process Engineering**, v.40, n.6, 2017.
- 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.
- NUTTI, M. R.; ROCHA, M. M.; WATANABE, E.; CARVALHO, J. L. V. de; FREIRE FILHO, F. R.; SILVA, K. J. D. **Biofortificação do feijão-caupi no Brasil**, In: CONGRESSO NACIONAL DE FEIJÃO CAUPI, 2, 2009, Belém, Da Agricultura de Subsistência ao agronegócio: Anais. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2009.
- Oba, G. C. **Caracterização física de sementes de feijão-caupi durante o processo de secagem**. 98 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Produção Vegetal, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados – MS, 2016.
- OBOH, H. A.; AGU, K. The effects of various traditional processing methods on the glycemic index and glycemic load of cowpeas (*Vigna Unguiculata*). **Journal of Food Biochemistry**. v. 34, n. 6, p.1332-1342, 2010.

OLADELE, S. O.; AGBETOYE, L. A. S.; OSUNDAHUNSI, O. F.; AUGUSTO, P. E. D. Oat hydration kinetics at different temperatures: Evaluation, model, and validation. **Journal of Food Process Engineering**, v. 42, n. 6, p. 1-9, 2019.

OLADELE, S. O.; OSUNDAHUNSI, O. F.; AGBETOYE L. A. S.; AUGUSTO, P. E. D. Hydration kinetics of Carioca beans at different pHs. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 8, 2018.

OLIVEIRA, A. L.; COLNAGHI, B. G.; SILVA, E. Z. DA; GOUVÊA, I. R.; VIEIRA, R. L.; AUGUSTO, P. E. D. Modelling the effect of temperature on the hydration kinetic of adzuki beans (*Vigna angularis*). **Journal of Food Engineering**, v. 118, n. 4, p. 417–420, 2013.

OLIVEIRA, D. G. **Seleção simultânea para produção, biofortificação e culinária em populações segregantes de feijão-caupi**. Dissertação (Mestrado em Genética e Melhoramento). Universidade Federal do Piauí, Teresina – Piauí, 2014a.

OLIVEIRA, I. J., et al. **BRS Tumucumaque - cultivar de feijão caupi com valor nutritivo para o Amazonas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 4 p., 2014b. (Embrapa Amazônia Ocidental. Comunicado técnico, 106).

OLIVEIRA, C. S. de. **Tratamento físico e caracterização térmica, reológica e estrutural de amidos nativos e das misturas binárias de amidos de mandioca, batata doce e batata**. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa – Paraná, 2014c.

OLIVEIRA, L. M.; SCHUCH, L. O. B.; BRUNO, R. D. L. A.; PESKE, S. T. Quality of cowpea seeds treated with chemicals and stored in controlled and uncontrolled temperature and humidity conditions. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 36, n. 3, p. 1263-1276, 2015.

OLIVEIRA, D. S. V. de. **Caracterização química, minerais, tempo de cocção e produtividade de genótipos de feijão-caupi**. 122 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição), Universidade Federal do Piauí, Teresina – Piauí, 2016.

OLIVEIRA, L. C. DE; **Avaliação da Intensificação do Processo de Hidratação de Triticale para a Produção de Malte mediante a Operação Periódica**. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 2019.

OLIVEIRA, K. A. B. D. **Composição Centesimal, Teor de Minerais e Compostos Bioativos de Linhagens de Feijão-Azuki (*Vigna Angularis*)**. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição), Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição, Universidade Federal Do Piauí – UFPI, Teresina – PI, 2020.

OLIVEIRA, L. C. DE; JORGE, L. M. DE M.; JORGE, R. M. M. Intensification of the triticale ( $\times$  triticosecale Wittmac) hydration process using periodic operation. **Journal of Food Process Engineering**, v. 43, n. 7, 2020.

OLIVO, F.; DE TUNES, L. M.; OLIVO, M.; BERTAN, I.; PESKE, S. T. Espessura do tegumento e qualidade física e fisiológica de sementes de feijão. **Revista Verde**, Mossoró, v. 6, n. 1, p. 89-88, 2011.

OLOYO, R. A. Chemical and nutritional quality changes in germinating seeds of *Cajanus cajan* L. **Food Chemistry**, v. 85, n. 4, p. 497-502, 2004.

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, 2009.

OROIAN, M. The temperature hydration kinetics of *Lens culinaris*. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 16, n. 3, p. 250–256, 2017.

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.

PADULOSI, S.; NG, N. Q. **Origin taxonomy, and morphology of Vigna unguiculata (L.) Walp.** In: SINGH, B. B.; MOHAN RAJ, D. R.; DASHIELL, K. E.; JACKAI, L. E. N. (Ed.). *Advances in cowpea research*. Ibadan: International Institute of Tropical Agriculture; Tsukuba: Japan International Research Center for Agricultural Sciences, 1997. p. 1-12. *Trabalhos selecionados do Second World Cowpea Research Conference, 1995, Accra, Ghana*.

PAJAŁ, P.; SOCHA, R.; GAŁKOWSKA, D.; ROŻNOWSKI, J.; FORTUNA, T. Phenolic profile and antioxidant activity in selected seeds and sprouts. **Food Chemistry**, v. 143, p. 300-306, 2014.

PANDA, B. K.; SHRIVASTAVA, S. L. Microwave assisted rapid hydration in starch matrix of paddy (*Oryza sativa* L.): Process development, characterization, and comparison with conventional practice. **Food Hydrocolloids**, v. 92, p. 240-249, 2019.

PATERO, T.; AUGUSTO, P. E. D. Ultrasound (US) enhances the hydration of sorghum (*Sorghum bicolor*) grains. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 23, p. 11-15, 2015.

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

PEREIRA, L. B. **Caracterização de suspensões e géis de amido de amaranto: efeito da adição de sacarose e NaCl nas propriedades reológicas e térmicas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas – São Paulo, 2004.

PEREIRA, R. F. **Caracterização bioquímica, nutricional e funcional dos genótipos elite de feijão-caupi [*Vigna unguiculata* (L.) Walp.].** 78 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

PEREIRA, E. de J. **Estudo da composição em macronutrientes, retenção e bioacessibilidade de ferro e zinco em cultivares de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* L Walp) em grãos crus e após o cozimento.** 115 f. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

PEREIRA, J. A.; PEREIRA, J. C. A.; DA SILVA, R. C.; DE OLIVEIRA, R. Determinação das Propriedades Físicas de Grãos de Feijão-Caupi. **Editora Realize: Anais do II Congresso Internacional da Diversidade do Semiárido**, 2017.

PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. **Food Research International**, v. 39, n. 7, p. 791- 800, 2006.

PILOSO, 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.

PINEDA-GÓMEZ, P.; ANGEL-GIL, N. C.; VALENCIA-MUÑOZ, C.; ROSALES-RIVERA, A.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, M. E. Thermal degradation of starch sources: Green banana, potato, cassava, and corn - kinetic study by non-isothermal procedures. **Starch**, v. 66, n. 7-8, p. 691-699, 2014.

PINEDA-GÓMEZ, P.; CORAL, D.F.; RAMOS-RIVERA, D.; ROSALES-RIVERA, A. Estudio de las propiedades térmicas de harinas de maíz producidas por tratamiento térmico-alcalino. **Ingeniería y Ciencia**, Medellín, v. 7, n. 14, p. 119-142, 2011.

PINEDA-GOMEZ, P.; ROSALES-RIVERA, A.; GUTIERREZ-CORTEZ, E.; RODRIGUEZ-GARCIA, M. E. Comparative analysis of the water diffusion in the corn grains, with and without pericarp during the thermo-alkaline treatment. **Food and Bioproducts Processing**, v. 119, p. 38-47, 2020.

PINHEIRO, É. M.; CUNHA, E. M. F.; ARAÚJO, M. D. M.; MOREIRA-ARAÚJO, R. D. R.; ROCHA, M. D. M. Composição centesimal e efeito do cozimento no genótipo de feijão-caupi Pingo de Ouro-1-2.

In: **Embrapa Meio-Norte-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: CONGRESSO NACIONAL DE FEIJÃO-CAUPI, 3., 2013, Recife. Feijão-Caupi como alternativa sustentável para os sistemas produtivos familiares e empresariais. Recife: IPA, 2013.

PIRES, C. V. **Caracterização bromatológica e digestibilidade in vitro de proteínas de cultivares de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.)**. 68 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – Minas Gerais, 2002.

PORTER, L. J. Number-and weight-average molecular weights for some proanthocyanidin polymers (condensed tannins). **Australian Journal Of Chemistry**, v. 39, n. 4, p. 557-562, 1986.

PRAMIU, P. V.; RIZZI, R. L.; ANTUNES, F. C. A.; DENES, F. M.; COELHO, S. R. M. Solutions and parameterizations of common bean (*Phaseolus vulgaris*) rehydration models at different temperatures and pressures. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 2, 2017.

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

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

RAMASWAMY R.; BALASUBRAMANIAM V. M.; SASTRY, S. K. Effect of high pressure and irradiation treatments on hydration characteristics of navy beans. **International Journal of Food Engineering**, v.1, n. 4, 2005.

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, 2008.

RAMOS, A. P.; GUERRERO, K. M. L.; ROMERO, J. T.; LOPES FILHO, J. F. Hydration kinetics of four quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) varieties. **Revista colombiana de investigaciones agroindustriales**, v. 3, p. 23–33, 2016.

RANILLA, L. G.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Effect of different cooking conditions on phenolic compounds and antioxidant capacity of some selected Brazilian bean (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 13, p. 5734-5742, 2009.

RASERA, G. B.; CASTRO, R. J. S. de. Germinação de grãos: Uma revisão sistemática de como os processos bioquímicos envolvidos afetam o conteúdo e o perfil de compostos fenólicos e suas propriedades antioxidantes. **Brazilian Journal of Natural Sciences**, v. 3, n. 1, p. 287-300, 2020.

RATNAYAKE, W.S.; HOOVER, R.; WARKENTIN, T. Pea starch: composition, structure and properties - a review. **Starch/Stärke**, v. 54, n. 6, p. 217-234, 2002.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.

REGO, C. H. Q. **Avaliação da morfologia interna e do vigor de sementes de feijão-caupi por meio de técnicas de análise de imagens**. 56 f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2019.

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.

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

RIOS, A. O.; ABREU, C. M. P.; CORRÊA, A. D. Efeito da estocagem e das condições de colheita sobre algumas propriedades físicas, químicas e nutricionais de três cultivares de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, p. 39-45, 2003.

ROCHA, M. de M. **Qualidade tecnológica dos grãos**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Ano de lançamento: 2011. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/>>. Acesso em: 25 de maio de 2020.

ROCHA, M. de M.; DAMASCENO-SILVA, K. J.; FREIRE-FILHO, F. R.; MENEZES-JÚNIOR, J. A. N. de; RIBEIRO, V. Q. **Melhoramento genético do feijão-caupi no Brasil**. In: JORNADA TECNOLÓGICA INTERNACIONAL SOBRE EL FRÍJOL CAUPÍ, 1., 2013, Montería, Colômbia. [Memórias...]. Montería, Colômbia: Universidade de Córdoba, 2013.

RODRÍGUEZ-PINEDA; L.M., MUÑOZ-PRIETO, E. J.; RIUS-ALONSO, C. A.; PALACIOS-ALQUISIRA, J. Preparation and characterization of potato starch microparticles with acrylamide by microwave radiation. **Ciencia en Desarrollo**, v. 9, n. 2, p. 149-159, 2018.

RUBERT, A.; ENGEL, B.; ROHLFES, A.; MARQUARDT, L.; BACCAR, N. Vitaminas do complexo B: uma breve revisão. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 7, n. 1, p. 30-45, 2017.

RUPOLLO, G.; VANIER, N. L.; ZAVAREZE, E. R.; OLIVEIRA, M.; PEREIRA, J. M.; PARAGINSKI, R. T.; DIAS, A. R. G.; ELIAS, M. C. Pasting, morphological, thermal and crystallinity properties of starch isolated from beans stored under different atmospheric conditions. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 86, n. 3, p. 1403-1409, 2011.

SALEH, H. M.; HASSAN, A. A.; MANSOUR, E. H.; FAHMY, H. A.; EL-BEDAWEY, A. E. F. A. Melatonin, phenolics content and antioxidant activity of germinated selected legumes and their fractions. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 18, n. 3, p. 294-301, 2019.

SALGADO, S. M.; GUERRA, N. B.; ANDRADE, S. A. C.; LIVERA, A. V. S. Physico-chemical characteristics of the granule of the starch of the cowpea bean. **Food Science and Technology**, v. 25, p. 525-530, 2005.

SANTIAGO, G. de L. **Compostos bioativos fenólicos de frutos nativos da família Myrtaceae: Avaliação da bioacessibilidade e do potencial funcional relacionado às doenças cardiovasculares**. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos), Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2018.

SANTOS, M. S. dos. **Efeitos das condições de armazenamento sobre parâmetros de avaliação tecnológicos e nutricionais de feijão caupi de tegumento branco**. 78 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas – Rio Grande do Sul, 2016.

SANTOS, S. P. dos; **Controle genético dos caracteres relacionados à maturação e produção em feijão-caupi**. 98 f. Dissertação (Mestrado em Genética e Melhoramento), Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2019.

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.

SAXENA, S.; GAUTAM, S.; SHARMA, A. Physical, biochemical and antioxidant properties of some Indian honeys. **Food Chemistry**, v. 118, n. 2, p. 391-397, 2010.

SERMARINI, B. F. **Análise do Cardápio, de Compostos Bioativos e da Capacidade Antioxidante: Foco em uma Preparação de Brócolis (*Brassica Oleracea Italica*) Obtida em uma Unidade de Alimentação e Nutrição Hospitalar**. Dissertação (Mestrado em Nutrição), Instituto de Nutrição Josué de Castro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2013.

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, 2016.

SHAFAEI, S. M.; NOURMOHAMADI-MOGHADAMI, A.; KAMGAR, S. An insight into thermodynamic aspects of ultrasonication effect on hydration mechanism of wheat. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 7, p. 1-11, 2018.

SHAFAEI, S. M.; NOURMOHAMADI-MOGHADAMI, A.; KAMGAR, S. The combined effect of ultrasonication and hydration temperature on water absorption of barley: Analysis, modeling, kinetics, optimization, and thermodynamic parameters of the process. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 43, n. 4, p. 1-19, 2019.

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**, v. 17, n. 3, p. 268–274, 2018.

SILVA, S.M. de S. e: FREIRE FILHO, F.R. **Proteínas de feijão-caupi [Vigna unguiculata (L) Walp]: caracterização e aplicação nutricional**. Teresina: Embrapa Meio-Norte, 20 p., 1999. (Embrapa Meio-Norte. Documentos, 46)

SILVA, A. S. S. **A raiz da yacon (Smallanthus sonchifolius Poepping & Endlicher) como fonte de fibras alimentares, sua caracterização físico-química, uso na panificação e sua influência na glicemia pós-prandial**. 158 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – Santa Catarina, 2007.

SILVA, S. Z. **Resistência e qualidade tecnológica de cultivares de feijão-caupi (Vigna unguiculata) a Colleosobruchus maculatus**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2011.

SILVA JÚNIOR, E. B. da; OLIVEIRA, S. S.; MARTINS, L. V. M.; OLIVEIRA, P. J. de; ZILLI, J. E.; BODDEY, R. M.; XAVIER, G. R.; Pré-inoculação de sementes de Vigna unguiculata (L) Walp. com inoculante polimérico no Centro-Oeste. **Pesquisa Agropecuária Pernambucana**. Recife, v.21, n.1, p.39-42, 2016.

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, C. de F.; MOURA, M. F. de; VILELA, A. R. R.; ARAÚJO, M. B. de; MARQUES, J. D. da S. Produção de feijão-caupi em função do emprego de inoculante e adubos orgânicos e mineral. **Diversitas Journal**. v. 4, n. 3, p. 1130-1145, 2019.

SILVA, E. T. D. V. **Efeito da germinação sobre três cultivares de amendoim**. 171 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2020.

SILVESTON, P. L. **Composition modulation of catalytic reactors**. University of Waterloo, 1 ed. Cap.1, Canadá, 1998.

SIMÕES, M. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5. ed. Rio Grande do Sul: Ed. da UFRGS, 1102p, 2003.

SIMONI, R. C. **Hidratação de grão-de-bico (Cicer arietinum L.): Estudo cinético e influência na qualidade tecnológica do grão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

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, B.; SINGH, J. P.; KAUR, A.; SINGH, N. Phenolic composition and antioxidant potential of grain legume seeds: A review. **Food Research International**, v. 101, p. 1-16, 2017.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição da PUCAMP**, Campinas, v. 15, n. 1, p. 71-81, 2002.

SOUSA, A. R. R. C. **Transformação genética de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* L. Walp) visando à introdução de genes de resistência a viroses**. Brasília: Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, 2013, 122 p. Tese de Doutorado.

SOUZA, J. A. de. **Estudo termoanalítico, reológico e estrutural de amido de trigo modificado por umidade e temperatura controladas (HMT)**. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa – Paraná, 2014.

SRITONGTAE, B.; SANGSUKIAM, T.; MORGAN, M. R.; DUANGMAL, K. Effect of acid pretreatment and the germination period on the composition and antioxidant activity of rice bean (*Vigna umbellata*). **Food Chemistry**, v. 227, p. 280–288, 2017.

STEELE, W. M.; MEHRA, K. L. **Structure, evolution and adaptation to farming systems and environment in *Vigna***. In: SUMMERFIELD, R. J.; BUNTING, A. H., eds. *Advances in Legume Science*. England: Royal Botanic Gardens, 1980. p.459-68.

STEFFE, J. R.; SINGH, R. P. Note of volumetric reduction of short grain rice during drying. **Cereal Chemistry**, v.57, p.148-150, 1980.

STERMAN, L. E.; YDSTIE, B. E. The steady-state process with periodic perturbations. **Chemical Engineering Science**, v.45, n.3, p.721-736, 1990.

STRINGHETA, P. C. **Identificação da estrutura e estudo da estabilidade das antocianinas extraídas da fluorescência de capim gordura (*Melinis minutiflora*, Pal de Beauv)**. 138 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

TEKA, T. A.; RETTA, N.; BULTOSA, G.; UDENIGWE, C.; SHUMOY, H.; RAES, K. Phytochemical profiles and antioxidant capacity of improved cowpea varieties and landraces grown in Ethiopia. **Food Bioscience**, v. 37, 2020.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; Qi, X. Starch—composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p.151-165, 2004.

THORNE, J. H. Morphology and ultrastructure of maternal seed tissues of soybean in relation to the import of photosynthate. **Plant Physiology**, Rockville, v. 67, p. 1016-1025, 1981.

TOMEI, R.R.; SALVADOR, M.J. **Metodologias analíticas atuais para avaliação da atividade antioxidante de produtos naturais**. In: Encontro Latino Americano De Iniciação Científica, 11. Encontro Latino Americano De Pós Graduação, 7. Vale do Paraíba Anais: 1963-1967, 2007.

ULLOA, J. A.; ENRÍQUEZ, L. K. V.; CONTRERAS, M. Y. B.; ROSAS, U. P.; RAMÍREZ, R. J. C.; ULLOA, R. B. E. Effect of ultrasound treatment on the hydration kinetics and cooking times of dry beans (*Phaseolus vulgaris*). **CyTA - Journal of Food**, v. 13, n. 4, p. 1–9, 2015.

- UMEDA, W. M. **Caracterização nutricional, capacidade antioxidante e compostos bioativos de grãos de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.)**. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto – SP, 2017.
- VALKO, M. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. **International Journal of Biochemistry and Cell Biology**, Oxford, v. 32, n. 3, p. 3-41, 2006.
- VAMADEVAN, V.; BERTOFT, E. Structure-function relationships of starch components. **Starch/Stärke**, v. 67, n. 1–2, p. 55–68, 2015.
- VANZOLINI, S.; NAKAGAWA, J. Testes de vigor baseados no desempenho de plântulas. **Informativo ABRATES**, Brasília, v. 17, n. 1-3, p. 76-83, 2007.
- Vidal, R. F. **Qualidade, compostos bioativos e atividade antioxidante de genótipos de mangabeiras (*Hancornia speciosa* GOMES) nativos do litoral Cearense**. 92 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia), Programa de Pós-Graduação em Agronomia/Fitotecnia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, 2010.
- WAIGA, L. H. **Extração e caracterização térmica, morfológica e de pasta do amido de gengibre nativo e modificado quimicamente**. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa – Paraná, 2018.
- 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, 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**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 814 p.
- XAVIER, F. A. M. de S.; MORAES, J. G. L.; SILVA, M. L. S.; NETO, R. B. de M.; FIRMINO, D. de O.; MARQUES, G. V.; BLEICHER, E. Comportamento de genótipos de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* L. Walp., Fabaceae) sob infestação de *Empoasca* sp. (Hemiptera: Cicadellidae) e *Liriomyza* sp. (Diptera: Agromyzidae) em Redenção, Ceará, Brasil. **Paubrasilia**, v. 3, n. 1, p. 18-23, 2020.
- YADAV, N.; KAUR, D.; MALAVIYA, R.; SINGH, M.; FATIMA, M.; SINGH, L. Effect of thermal and non-thermal processing on antioxidant potential of cowpea seeds. **International Journal Of Food Properties**, v. 21, n. 1, p. 437-451, 2018.
- YAP, S. K. Collection, germination and storage of dipterocarp seeds. **Malasyan Forester**, Selangor, v. 44, n.2 - 3, p. 281 - 300, 1981.
- YEO, J.; SHAHIDI, F. Critical Evaluation of Changes in the Ratio of Insoluble Bound to Soluble Phenolics on Antioxidant Activity of Lentils during Germination. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 2, p. 379–381, 2015.
- ZAIDUL, I.S.M.; YAMAUCHI, H.; MATSUURA-ENDO, C.; TAKIGAWA, S.; NODA, T. Thermal analysis of mixtures of wheat flour and potato starches. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 4, p. 499–504, 2008.
- ZANELLA-DÍAZ, E.; MÚJICA-PAZ, H.; SOTO-CABALLERO, M. C.; WELTI-CHANES, J.; VALDEZ-FRAGOSO, A. Quick hydration of tepary (*Phaseolus acutifolius* A. Gray) and pinto beans (*Phaseolus vulgaris* L.) driven by pressure gradients. **LWT – Food Science and Technology**, v. 59, n. 2, p. 800–805, 2014.

ZHANG, Y.; ZHANG, G. Starch content and physicochemical properties of green wheat starch. **International Journal of Food Properties**, v. 22, n. 1, p. 1463–1474, 2019.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch/ Stärke**, v. 40, n. 2, p. 44-50, 1988.

ZOTARELLI, M. F.; PORCIUNCULA, B. D. A.; LAURINDO, J. B. A convective multflash drying process for producing dehydrated crispy fruits. **Journal of Food Engineering**, v.108, p. 523-531, 2012.



25 umidade que a hidratação a 40°C com uma redução de 65% no tempo de processo. Através da análise  
26 térmica de DSC, foi visto que o amido extraído do feijão *in natura* sofre gelatinização a 74.6°C,  
27 temperatura não praticada nos ensaios de hidratação, tendo sido preservada a estrutura do amido, como  
28 atestam as imagens registradas via MEV. O estudo permitiu confirmar que a operação periódica nas  
29 condições de amplitude e período experimentados pode ser uma via vantajosa para a hidratação de feijão,  
30 visto que ao reduzir o tempo de processamento torna-se possível economizar energia e água.

31

32 **Keywords:** temperature modulation; soaking; mathematical models; thermodynamic properties; starch  
33 morphology.

34

35 **Aplicações Práticas:** O feijão comum (*Phaseolus vulgaris*) é uma das leguminosas mais consumidas  
36 mundialmente, constituindo-se como uma importante fonte de proteínas. Usualmente, os grãos de feijão  
37 são hidratados a fim de reduzir seu teor de antinutrientes e facilitar etapas subsequentes pretendidas  
38 (como a cocção, a germinação etc.), embora seja um processo demorado e com grande consumo de água  
39 e energia. Desta forma, avaliar a eficácia da operação periódica como método de intensificar o processo  
40 de hidratação do feijão, preservando a qualidade dos grãos, é de grande utilidade tanto para o âmbito  
41 industrial, que está constantemente buscando formas de otimizar o processamento e reduzir os gastos de  
42 energia e água, quanto para o desenvolvimento de novos produtos a partir do conhecimento acadêmico  
43 gerado.

## 44 1 INTRODUÇÃO

45 O feijão comum (*Phaseolus vulgaris*) é considerado uma das leguminosas mais populares no que  
46 diz respeito à alimentação mundial, apresentando-se como uma das principais fontes de proteínas de  
47 origem vegetal da população (Kinyanjui et al., 2015; Naviglio et al., 2013). Uma das etapas primordiais  
48 no processamento dos grãos de feijão é a hidratação, cujo principal intuito é auxiliar no processo de

49 cocção, dado que o cozimento tradicional de grãos secos demanda muito tempo, acarretando um elevado  
50 gasto energético (Abu-Ghannam, & McKenna, 1997; Kinyanjui et al., 2015). Além disso, a hidratação  
51 possibilita a redução de fatores antinutricionais, como taninos e fitatos, melhorando a digestibilidade do  
52 grão (Miano et al., 2018; Ramaswamy, Balasubramaniam, & Sastry, 2005; Ulloa et al., 2015).

53 Há dois parâmetros principais que influenciam no teor de umidade dos grãos na hidratação: o tempo  
54 e a temperatura, sendo possível descrever e interpretar o processo de hidratação em função destes  
55 parâmetros através de modelos matemáticos, os quais podem ser empíricos ou fenomenológicos  
56 (Balbinoti, Jorge, & Jorge, 2018; Fracasso et al., 2014). Para a hidratação de grãos de feijão comum, o  
57 modelo empírico de Peleg já foi largamente aplicado (López et al., 2017; Ghafoor et al., 2014; Miano et  
58 al., 2018; Naviglio et al., 2013; Piergiovanni, 2011; Pramiu et al., 2017; Ramaswamy, Balasubramaniam,  
59 & Sastry, 2005; Ulloa et al., 2015). Por sua vez, o modelo fenomenológico de Difusão da segunda lei de  
60 Fick foi explorado apenas por Naviglio et al. (2013).

61 Com o intuito de reduzir o tempo de imersão do feijão em água, algumas metodologias têm sido  
62 avaliadas nos últimos anos, como o uso de ultrassom (López et al., 2017; Ghafoor et al., 2014; Miano et  
63 al., 2018; Ulloa et al., 2015), a aplicação de gradientes de pressão (Pramiu et al., 2017; Ramaswamy,  
64 Balasubramaniam, & Sastry, 2005; Zanella-Dias et al., 2014;) e o aumento da temperatura da água de  
65 imersão (Piergiovanni, 2011; Pramiu et al., 2017; Ramaswamy, Balasubramaniam, & Sastry, 2005),  
66 sendo este último método o mais investigado devido a sua maior facilidade de aplicação. Entretanto, os  
67 estudos encontrados na literatura que abordam a influência da temperatura na cinética de hidratação do  
68 feijão avaliam o processo apenas em condições isotérmicas. Não foram encontrados, até o presente  
69 momento, estudos que reportassem a modulação contínua da temperatura (ou de qualquer outra variável)  
70 ao longo do processo de hidratação para o grão de feijão.

71 A modulação de uma determinada variável de processo (como a temperatura), forçada a  
72 permanecer em regime transiente, caracteriza uma operação periódica (Mattioda, Jorge, & Jorge, 2018;  
73 Silveston & Hudgins, 2013). Este tipo de operação apresenta-se como forma alternativa para

74 intensificação da hidratação de grãos, ainda com poucos trabalhos registrados em literatura. Para o  
75 processo de hidratação periódica, foram encontrados estudos envolvendo trigo (Mattioda, Jorge, & Jorge,  
76 2018; Mattioda, Jorge, & Jorge, 2019b), cevada (Chacón Alvarez, Jorge, & Jorge, 2020) e tritica  
77 (Olivera, Jorge, & Jorge, 2020). Tais estudos mostraram que esta operação pode ser mais vantajosa se  
78 comparada à hidratação convencional (isotérmica), uma vez que o transporte de massa e energia do  
79 processo foram intensificados.

80 Neste contexto, o presente trabalho pretende avaliar se o processo de hidratação do feijão é capaz  
81 de ser intensificado via operação periódica, mediante a modulação da temperatura da água. Os modelos  
82 de Peleg e de Difusão são empregados a fim de verificar a cinética do ganho de umidade dos grãos e  
83 evidenciar, através dos valores de seus parâmetros, sob quais condições o processo é favorecido. O efeito  
84 da temperatura sobre o parâmetro difusivo do modelo com melhor qualidade de ajuste é descrito por  
85 intermédio da equação de Arrhenius, possibilitando estimar a energia de ativação e as propriedades  
86 termodinâmicas do processo isotérmico de hidratação. Além disso, a partir do amido extraído dos grãos  
87 de feijão, são investigados o evento de gelatinização, através da análise térmica de DSC, e a existência  
88 de variações morfológicas nos grânulos quando submetidos à hidratação, via MEV.

## 89 **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

90 Neste estudo foram utilizados grãos de feijão carioca (*Phaseolus vulgaris*) beneficiados  
91 industrialmente e adquiridos em comércio local do município de Curitiba - PR. Os grãos foram  
92 previamente selecionados a fim de eliminar grãos quebrados e materiais estranhos.

### 93 **2.1 Ensaios de hidratação**

94 Os ensaios de hidratação foram realizados por 10 h tanto em operação isotérmica quanto em  
95 operação periódica, utilizando uma massa inicial de 200 g de grãos de feijão. Para cada ensaio, a  
96 amostragem (aproximadamente 5 g) foi feita em triplicata em ambos os processos nos seguintes instantes

97 de tempo: 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 300, 360, 420, 480, 540 e 600 min. A umidade  
98 em função do tempo de hidratação, expressa em base úmida, foi determinada de acordo com a  
99 metodologia descrita pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, n° 925.09, 1995).

#### 100 *2.1.1 Hidratação via operação isotérmica*

101 Os ensaios foram realizados tomando por base a metodologia de Borges, Jorge, and Jorge (2017)  
102 na hidratação de grãos de soja, com adaptações.

103 Os grãos de feijão foram acondicionados em béqueres de vidro de 600 mL contendo água destilada  
104 na proporção mássica de 1:3 (grão/água). Os béqueres foram mantidos aquecidos em banho termostático  
105 (SOLAB/152/30/Brasil) sob pressão atmosférica, sendo experimentadas as temperaturas de 30, 40 e 50°C.

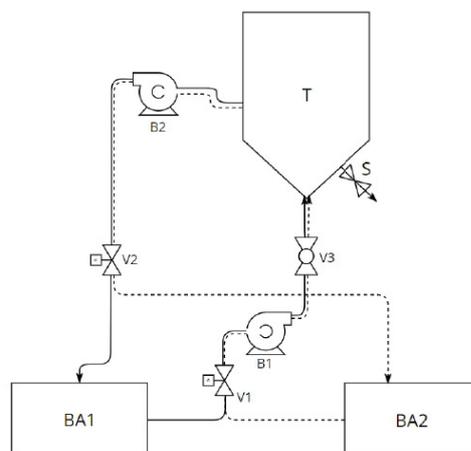
#### 106 *2.1.2 Hidratação via operação Periódica*

107 O ensaio foi realizado de acordo com o sistema experimental e equacionamento usado por Chacón  
108 Alvarez, Jorge, and Jorge (2020), na hidratação de grãos de cevada.

109 O sistema experimental é constituído por um tanque de hidratação [T] com uma saída para a coleta  
110 de amostras [S], dois banhos (banho ultratermostático da SOLAB Modelo 152/30/Brasil – [BA1] e banho  
111 da SOLAB Modelo SL 155/22/Brasil – [BA2]), duas bombas centrífugas [B1] e [B2] com vazão máxima  
112 de 5 L.min<sup>-1</sup> (responsáveis, respectivamente, por enviar água para o tanque e retornar a água para os  
113 banhos em sistema de reciclo) e três válvulas, sendo duas solenoides de duas vias [V1] e [V2] e uma do  
114 tipo esfera [V3], utilizadas para controlar o fluxo de água (Figura 1).

115

116 FIGURA 1 – INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL PARA A HIDRATAÇÃO DO FEIJÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA.



117

118 O ensaio foi conduzido em torno da temperatura média de 40°C, utilizando uma amplitude de 10°C  
 119 (mantendo-se, portanto, os banhos [BA1] e [BA2] a 30°C e 50°C, respectivamente) e período de 5  
 120 minutos. A modulação da temperatura da água de hidratação foi controlada empregando uma placa  
 121 Arduino com código livre, responsável pelo acionamento das bombas centrífugas e das válvulas  
 122 solenoides de forma periódica. Os grãos de feijão foram acondicionados no interior do tanque e a  
 123 hidratação teve início a partir do ciclo quente (linha contínua) por 2.5 minutos, para posterior  
 124 esvaziamento do tanque e início do ciclo frio (linha tracejada), por mais 2.5 minutos, completando um  
 125 período de hidratação.

## 126 2.2 Modelagem matemática da hidratação

127 Os dados experimentais de hidratação isotérmica e periódica foram ajustados utilizando os modelos  
 128 de Peleg e de Difusão, a fim de avaliar qual dos modelos descreve melhor a cinética de transferência de  
 129 água para o interior dos grãos.

130 O modelo de Peleg (Peleg, 1988) é empírico e possui dois parâmetros,  $k_1$  e  $k_2$  (Equação 1):

131

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

132

133 Em que:  $U(t)$  é a umidade da amostra em função do tempo (%);  $t$  é o tempo de hidratação (h);  $U_0$   
 134 é a umidade inicial da amostra (%);  $k_1$  é o parâmetro inversamente relacionado à taxa inicial de absorção  
 135 de água (h %<sup>-1</sup>); e  $k_2$  é o parâmetro inversamente relacionado à máxima capacidade de absorção de água  
 136 (%<sup>-1</sup>).

137 Para obtenção da solução analítica do modelo de Difusão foi utilizada a Segunda Lei de Fick  
 138 aplicada para um sistema em coordenadas esféricas, conforme proposto por Crank (1975) (Equação 2):  
 139

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

140

141 Em que:  $D$  é o coeficiente de difusão efetivo (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>);  $U$  é o teor de umidade (%);  $t$  é o tempo de  
 142 hidratação (s); e  $r$  é o raio do grão (m).

143 A partir da Equação 2, as seguintes hipóteses foram consideradas: (I) o grão de feijão exibe uma  
 144 geometria esférica; (II) o coeficiente de difusão não depende da concentração de umidade; (III) não há  
 145 variação significativa no volume dos grãos ao longo do processo de hidratação; (IV) a resistência à  
 146 transferência de massa do filme na superfície do grão é insignificante; (V) a superfície atinge a umidade  
 147 de equilíbrio instantaneamente; e (VI) o mecanismo controlador do processo é unicamente difusivo  
 148 (Bello, Tolaba, & Suarez, 2004; Crank, 1975; Prasad, Vairagar, & Bera, 2010). Desta forma, a quantidade  
 149 de água difundida para o grão em qualquer instante de tempo pode ser calculada utilizando a Equação 3:  
 150

$$MR(t) = \frac{U(t) - U_e}{U_0 - U_e} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6 e^{\left(\frac{-D \pi^2 n t}{r^2}\right)}}{n^2 \pi^2} \quad (3)$$

151

152 Em que:  $U(t)$  é a umidade em função do tempo (%);  $U_e$  é a umidade no equilíbrio (%);  $U_0$  é a  
 153 umidade inicial da amostra (%); e  $n$  é o número de termos presente no somatório. No presente estudo a  
 154 Equação 3 foi truncada no sétimo termo ( $n = 7$ ) com intuito de reduzir o erro do parâmetro  $D$ .

155 A solução para os modelos de Peleg e de Difusão foi obtida por regressão não-linear utilizando o  
 156 algoritmo de Levenberg-Marquardt, que possibilitou obter os parâmetros  $k_1$  e  $k_2$  do modelo de Peleg e o  
 157 parâmetro  $D$  do modelo de Difusão. A qualidade do ajuste dos modelos foi determinada de acordo com  
 158 a magnitude do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o erro médio relativo ( $P$ ) e a raiz do erro quadrático  
 159 médio ( $RMSE$ ). Para ser considerado um modelo com boa representatividade do fenômeno de hidratação  
 160 foram considerados valores de ( $P$ ) abaixo de 10% (Madamba, 2003; Mohapatra & Rao, 2005; Shafaei,  
 161 Masoumi, & Roshan, 2016) e ( $RMSE$ ) abaixo de 5% (Resio, Aguerre, & Suárez, 2003).

### 162 2.3 Propriedades termodinâmicas

163 Segundo Balbinoti, Jorge, and Jorge (2018), Montanuci, Jorge, and Jorge (2013) and Sopade,  
 164 Ajisehiri, and Badau (1992), o parâmetro  $k_1$  do modelo de Peleg e  $D$  do modelo de Difusão são uma  
 165 função da temperatura de hidratação e podem ser associados a um coeficiente difusivo. Levando isso em  
 166 consideração, a equação de Arrhenius (Equação 4) foi utilizada para descrever a influência da  
 167 temperatura sobre o parâmetro do modelo que apresentou melhor qualidade de ajuste.

168

$$k(T) = A_0 e^{\frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (4)$$

169

170 Em que:  $k$  trata-se de um parâmetro difusivo, relacionado com taxa de absorção de água durante a  
 171 hidratação;  $A_0$  trata-se de um parâmetro de referência de hidratação a uma temperatura de referência ( $m^2$   
 172  $s^{-1}$ );  $E_a$  é a energia de ativação para o processo de hidratação ( $kJ mol^{-1}$ );  $R$  é a constante universal dos

173 gases ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  $T$  é a temperatura de hidratação para um dado ensaio (K); e  $T_{ref}$  é a temperatura  
174 de referência, tida como a média das temperaturas avaliadas (313.15 K).

175 A obtenção da energia de ativação ( $E_a$ ) e do parâmetro  $A_0$  possibilitou a generalização do modelo  
176 e a determinação das propriedades termodinâmicas do processo: a entalpia  $\Delta H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) (Equação 5), a  
177 entropia  $\Delta S$  ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) (Equação 6) e a energia livre de Gibbs  $\Delta G$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) (Equação 7).

178

$$\Delta H = -E_a - RT \quad (5)$$

179

$$\Delta S = R \left( \ln A_0 - \ln \left( \frac{k_b}{h_p} \right) - \ln T \right) \quad (6)$$

180

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

181

182 Em que:  $k_b$  é a constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) e  $h_p$  é a constante de Plank ( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}$   
183 s).

184

#### 185 2.4 Extração do amido

186 O amido foi extraído de grãos de feijão *in natura* e hidratados via operação isotérmica ( $40^\circ\text{C}$ ) e  
187 periódica ( $30\text{-}50^\circ\text{C}$ ). O procedimento para a extração foi baseado na metodologia abordada por Marquezi  
188 et al. (2016) and Rupollo et al. (2011), com modificações, e teve como etapas: I. trituração e moagem  
189 dos grãos de feijão com água destilada (na proporção 1:1 (m/v)); II. adição de água até a mistura atingir  
190 o dobro do volume com posterior peneiramento (170 mesh); III. decantação do filtrado (durante uma  
191 hora); IV. centrifugação do produto de fundo da decantação (a 5000 rpm por 5 minutos) até a obtenção  
192 do amido isento de partículas indesejáveis; V. secagem do amido em estufa (a  $40^\circ\text{C}$  por 24 horas) com

193 posterior peneiramento (100 mesh) para padronização dos grânulos; VI. armazenamento em recipientes  
194 de vidro hermeticamente fechados e acondicionados dentro de dessecador até a realização das análises.

## 195 **2.5 Análise térmica e morfológica**

196 O evento de gelatinização do amido foi avaliado utilizando a Calorimetria Exploratória Diferencial  
197 (DSC). Para tal, ocorreu a suspensão do amido extraído do feijão *in natura* em água destilada na  
198 proporção de 1:4 (amido:água) e cerca de 10 mg da solução foi acondicionada em um cadinho de  
199 alumínio com capacidade de 50  $\mu\text{L}$ , o qual foi hermeticamente fechado e disposto no calorímetro (204-  
200 F1, Netzsch, Alemanha). Utilizou-se uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  entre 25 e  $120^{\circ}\text{C}$ ,  
201 empregando nitrogênio como gás de purga a uma vazão de  $20\text{ mL min}^{-1}$ . As temperaturas de início ( $T_i$ ),  
202 pico ( $T_p$ ) e fim ( $T_f$ ) do evento de gelatinização foram identificadas na curva gerada e a variação de  
203 entalpia ( $\Delta H$ ) foi quantificada pela área do pico (*software Pyris*).

204 Para análise morfológica do amido extraído dos grãos de feijão *in natura* e ao longo da hidratação  
205 mediante operação isotérmica ( $40^{\circ}\text{C}$ ) e periódica ( $30\text{-}50^{\circ}\text{C}$ ), uma fina camada dos grânulos de amido foi  
206 fixada com fita dupla-face em *stubs* de cobre, sendo posteriormente metalizadas com ouro em um  
207 evaporador de ouro pela técnica *sputtering* (SCD 050, Bal-Tec, EUA), até a obtenção de um revestimento  
208 superficial de 10 nm. Os *stubs* contendo as amostras foram submetidos a análise e registro de imagens  
209 mediante a Microscopia Eletrônica de Varredura (VEGA 3 LMV, Tescan, República Tcheca), com a  
210 aplicação de uma diferença de potencial de 7 Kv e um nível de magnitude de ampliação de 800x.

211

## 212 **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

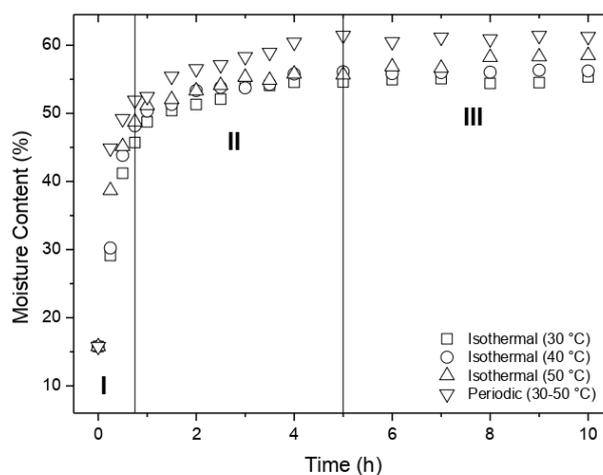
### 213 **3.1 Cinética de hidratação**

214 No estudo desenvolvido por Piergiovanni (2011) são apresentados três tipos de perfil cinético  
215 obtidos na hidratação de amostras oriundas de diferentes classes de feijão comum: sigmoidal, com uma  
216 taxa inicial de absorção de água relativamente lenta; côncavo para baixo, com rápida absorção inicial de

217 água; e um perfil intermediário, situado entre o sigmoidal e o côncavo para baixo. Das amostras de feijão  
 218 marrom, a maioria apresentou um perfil côncavo para baixo, o que corrobora com os perfis das curvas  
 219 cinéticas obtidas no presente estudo para o feijão carioca (Figura 2). Nos resultados obtidos por Miano  
 220 et al. (2018) para diferentes cereais e leguminosas, por sua vez, embora algumas variedades de feijão  
 221 (como o preto e o rosinha) tenham apresentado este mesmo perfil, a amostra de feijão carioca estudada  
 222 apresentou um perfil cinético sigmoidal.

223 O perfil côncavo para baixo obtido indica possivelmente que a casca do feijão carioca estudado  
 224 não é impermeável, o que permite que a água permeie o grão por capilaridade, através do hilo, e por  
 225 difusão (na direção radial, no sentido da casca para o centro do grão) ao mesmo tempo. Caso a casca  
 226 fosse impermeável, a água penetraria inicialmente somente pelo mecanismo de capilaridade, até  
 227 umedecer a casca internamente e torná-la penetrável, possibilitando a difusão. Neste caso, o perfil obtido  
 228 seria o sigmoidal (Miano & Augusto, 2018).

229 FIGURA 2 – CURVAS CINÉTICAS E IDENTIFICAÇÃO DAS FASES DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DO FEI-  
 230 JÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA.



231

232 Como todas as curvas de hidratação obtidas experimentalmente (através dos ensaios isotérmicos  
 233 e periódico) apresentaram o mesmo perfil cinético, foi possível identificar três fases do processo de

234 hidratação do feijão (Figura 2). Estas fases também foram identificadas nos estudos cinéticos de hidra-  
235 tação de soja (Borges, Jorge, & Jorge, 2017), triticale (Oliveira; Jorge, & Jorge, 2020) e trigo (Mattioda;  
236 Jorge, & Jorge, 2018; Mattioda; Jorge, & Jorge, 2019a), e são atribuídas de acordo com a velocidade no  
237 ganho de umidade, que por sua vez é ditada pelas características físicas e químicas de cada grão, além  
238 da temperatura utilizada no processo e sua duração.

239 A Fase I (0-0.75h) é caracterizada por uma taxa acelerada no ganho de umidade, tendo como força  
240 motriz de difusão da água a elevada diferença de concentração de umidade entre os grãos de feijão e o  
241 meio de hidratação. Além disso, a presença de fissuras e poros (como o próprio hilo) nos grãos favorecem  
242 os mecanismos de capilaridade e difusão (Balbinoti, Jorge, & Jorge, 2018; Borges, Jorge, & Jorge, 2017;  
243 Fracasso et al., 2014; Oliveira; Jorge, & Jorge, 2020). No presente estudo a Fase I é responsável, em  
244 média, por 78.55% do ganho total de umidade para a hidratação em operação isotérmica e por 79.83%  
245 em operação periódica (Tabela 1). A Fase II (0.75-5h) inicia quando se percebe um decaimento na taxa  
246 de hidratação, ocasionado pela parcial saturação das camadas mais externas dos grãos com água e,  
247 portanto, um menor gradiente de umidade que impulsiona a difusão de água para o seu interior. Os grãos  
248 de feijão apresentaram um ganho de umidade de no máximo 22.73% na Fase II (Tabela 1). A Fase III (5-  
249 10h) é atingida quando o grão passa a ganhar (ou mesmo perder) umidade de forma quase imperceptível.  
250 Nesta fase, o processo de hidratação atinge uma condição de equilíbrio, o que quer dizer que o grão está  
251 saturado de água e a formação das ligações entre os constituintes do grão e as moléculas de água passam  
252 a ocorrer na mesma velocidade em que são quebradas (Balbinoti, Jorge, & Jorge, 2018; Oliveira; Jorge,  
253 & Jorge, 2020). A variação de umidade na Fase III foi menor que 5% (Tabela 1).

254

255

256

257

258

259 TABELA 1 – DISTRIBUIÇÃO DO GANHO TOTAL DE UMIDADE NAS FASES I, II E III DE HIDRATAÇÃO DO  
 260 FEIJÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA.

Temperatura (°C)	Umidade de Equilíbrio <sup>a</sup> (%)	Ganho total de umidade (%)	Fase I <sup>b</sup> (%)	Fase II <sup>b</sup> (%)	Fase III <sup>b</sup> (%)
Isotérmicas					
30	54.86	39.09	76.61	22.73	0.66
40	56.08	40.31	80.40	19.67	-0.06
50	57.71	41.94	78.65	16.49	4.86
Média			78.55	19.63	1.82
Periódica					
30-50	61.06	45.29	79.83	21.01	-0.84

261 <sup>a</sup> Definida como sendo a média das umidades experimentais obtidas na Fase III (a partir de 5h), que compreende a condição  
 262 de equilíbrio (saturação dos grãos com água).

263 <sup>b</sup> Variação de umidade obtida no intervalo de tempo estabelecido em relação ao ganho total de umidade (dado pela diferença  
 264 entre a umidade de equilíbrio e a umidade inicial). Fase I: 0-0.75h; Fase II: 0.75-5h; Fase III: 5-10h.

265

266 Comparando as curvas cinéticas entre si (Figura 2) e os teores de umidade atingidos no equilíbrio  
 267 (Tabela 1) é possível observar que para as hidratações em condição isotérmica o uso de temperaturas  
 268 mais elevadas aumenta tanto a velocidade inicial de ganho de umidade como a capacidade de hidratação.  
 269 Este efeito potencializador da cinética de hidratação pelo aumento da temperatura se deve, de acordo  
 270 com Miano and Augusto (2018), ao aumento na velocidade das reações, à redução da viscosidade da  
 271 água (que facilita o permeio da água por capilaridade), à dilatação dos tecidos e poros e à solubilização  
 272 parcial de algum componente que aumente o tamanho dos poros. Por consequência, com o aumento e  
 273 dilatação dos poros e espaços vazios dentro dos grãos, uma maior quantidade de água é capaz de ser  
 274 absorvida. Esta mesma tendência foi verificada em outros estudos (Kashiri, Kashaninejad, & Aghajani,  
 275 2010; Maskan, 2002; Mattioda; Jorge, & Jorge, 2018; Mattioda; Jorge, & Jorge, 2019a; Montanuci, Jorge,  
 276 & Jorge, 2013; Montanuci, Jorge, & Jorge, 2015; Resio, Aguerre, & Suarez, 2006; Shafaei, Masoumi, &  
 277 Roshan, 2016; Sharanagat, Kansal, & Kumar, 2018; Oliveira, Jorge, & Jorge, 2020).

278 Também percebe-se que a hidratação periódica com modulação da temperatura de 30-50°C

279 intensifica o processo de absorção de água dos grãos de feijão. Para um mesmo tempo de imersão, tanto  
280 a taxa inicial de transferência de água para o interior do grão como a umidade de equilíbrio (61.06%) são  
281 maiores para a hidratação periódica, comparativamente às hidratações isotérmicas (Tabela 1). A exemplo  
282 disto, de acordo com as curvas cinéticas experimentais, para atingir o teor de umidade de equilíbrio da  
283 operação isotérmica de 40°C (56.08%, em média, em 5 h de processo), a operação periódica (30-50°C)  
284 requer aproximadamente 1.8h, mostrando-se 64.6% mais eficiente (Figura 2). Logo, constata-se que a  
285 hidratação periódica de grãos de feijão carioca mediante modulação da temperatura, com uma amplitude  
286 de 10°C e período de 5 minutos, é bastante vantajosa ao se considerar que com menos tempo de  
287 processamento, haverá uma economia significativa de energia e de água.

288 Outros estudos corroboram para a otimização do processo de hidratação por intermédio da  
289 operação periódica com modulação da temperatura. Nos ensaios desenvolvidos por Chacón Alvarez,  
290 Jorge, and Jorge (2020), grãos de cevada hidratados mediante operação periódica (na temperatura média  
291 de 20°C) atingiram a umidade adequada para germinação de 40% com uma economia de tempo de 40.8%  
292 até 82.9% em relação à hidratação isotérmica, ao avaliar a influência da amplitude (de 7.5 e 15°C) e  
293 período (de 16 e 30 min) na eficiência do processo. Já nos ensaios de Mattioda, Jorge, and Jorge (2018)  
294 utilizando trigo, a umidade de 30% (adequada para o processamento industrial dos grãos) foi atingida em  
295 30 minutos com a operação periódica (20-60°C), contra 90 minutos da hidratação isotérmica (40°C). No  
296 estudo realizado por Oliveira, Jorge, and Jorge (2020), por sua vez, obtiveram uma redução no tempo de  
297 hidratação de aproximadamente 50% ao hidratar grãos de triticale em processo periódico (20-40°C),  
298 em comparação ao processo isotérmico (30°C), para atingir a umidade de 41% (um teor médio adequado  
299 para germinação, tido como referência).

300 Segundo Mattioda, Jorge, and Jorge (2019b), o gradiente de temperatura pode ser um fator que  
301 contribui para o aumento na taxa de absorção de água, conhecido como efeito Soret. Desta forma, este  
302 efeito poderia justificar o perfil cinético obtido com a hidratação periódica no presente estudo, com uma  
303 taxa e capacidade de absorção de água maiores que até mesmo a hidratação isotérmica de 50°C.

304

305 **3.2 Modelagem matemática da hidratação**

306 Analisando na Figura 3 as curvas cinéticas experimentais e as preditas pelos modelos de Peleg (a)  
 307 (Equação 1) e de Difusão (b) (Equação 3) para os ensaios isotérmicos (30, 40 e 50°C) e periódico (30-  
 308 50°C) de hidratação do feijão, bem como os valores dos parâmetros que ditam a qualidade de ajuste dos  
 309 modelos (Tabela 2), pode-se dizer que tanto o modelo de Peleg como o de Difusão ajustaram-se bem aos  
 310 dados experimentais, já que a magnitude do  $R^2$  situa-se entre 95.9% e 99.6%. Além disso, os valores de  
 311 P e de RMSE são menores que 10% e 5%, respectivamente, limites que indicam a satisfatoriedade do  
 312 modelo em descrever a cinética de hidratação do feijão (Madamba, 2003; Mohapatra e Rao, 2005; Resio,  
 313 Aguerre, & Suárez, 2003; Shafaei; Masoumi; Roshan, 2016).

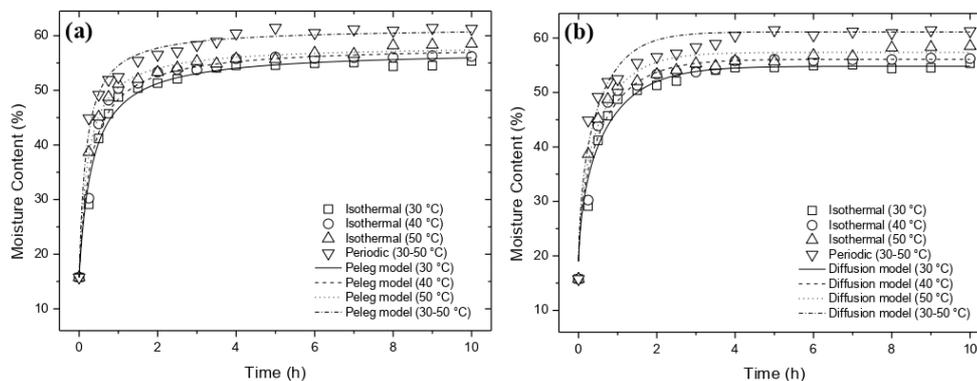
314 Todavia, ao fazer um comparativo entre os dois modelos, observa-se que o modelo empírico de  
 315 Peleg apresenta valores de  $R^2$  mais altos e de P e RMSE mais baixos para todas as condições  
 316 hidrotérmicas avaliadas, indicando uma qualidade de ajuste superior em relação ao modelo de Difusão  
 317 para descrever a cinética de hidratação do grão de feijão.

318

319 FIGURA 3 – CURVAS CINÉTICAS DE HIDRATAÇÃO DO FEIJÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA

320

AJUSTADAS PELOS MODELOS DE PELEG (a) E DIFUSÃO (b).



321

322 TABELA 2 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE PELEG ( $k_1$  E  $k_2$ ) E DE DIFUSÃO ( $D$ ) E QUALIDADE DE AJUSTE  
 323 DOS MODELOS À CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DO FEIJÃO EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA.

MODELO DE PELEG					
Temperatura (°C)	$k_1 \times 10^3$ (h <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^3$ (% <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (%)	P (%)	RMSE (%)
30	8.25 ± 0.694	24.06 ± 0.354	98.3	2.110	2,729
40	7.13 ± 0.676	23.56 ± 0.365	97.9	2.259	2,958
50	5.24 ± 0.245	23.52 ± 0.152	99.6	0.989	1,288
30-50	3.92 ± 0.317	21.87 ± 0.215	98.9	1.674	2,051
MODELO DE DIFUSÃO					
Temperatura (°C)	$D \times 10^{10}$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> (%)	P (%)	RMSE (%)	
30	3.79 ± 0.316	97.4	3.360	3,486	
40	4.15 ± 0.383	96.9	3.710	3,778	
50	4.70 ± 0.382	97.4	3.667	3,214	
30-50	5.16 ± 0.528	95.9	4.058	4,007	

324

325 Com o aumento da temperatura de hidratação (nas condições isotérmicas), os parâmetros  $k_1$  e  $k_2$  do  
 326 modelo de Peleg demonstraram uma tendência decrescente em seus valores, ainda que pouco expressiva  
 327 para  $k_2$  (Tabela 2). Este resultado faz sentido, pois embora seja um modelo baseado no empirismo, seus  
 328 parâmetros têm representatividade física – são inversamente relacionados com a velocidade ( $k_1$ ) e a  
 329 capacidade ( $k_2$ ) de absorção de água pelo grão, características que se mostraram sensíveis ao aumento da  
 330 temperatura no presente estudo, como demonstram as curvas cinéticas experimentais obtidas. Esta  
 331 mesma tendência (para ambos os parâmetros) foi verificada em estudos de hidratação de trigo (Maskan,  
 332 2002; Mattioda; Jorge, & Jorge, 2019a; Mattioda; Jorge, & Jorge, 2019b), amaranto (Resio, Aguerre, &  
 333 Suarez, 2006), sorgo (Kashiri, Kashaninejad, & Aghajani, 2010), cevada (Montanuci, Jorge, & Jorge,  
 334 2013; Montanuci, Jorge, & Jorge, 2015), feijão comum (Shafaei; Masoumi; Roshan, 2016), feijão mungo  
 335 (Sharanagat, Kansal, & Kumar, 2018), gergelim (Khazaei & Mohammadi, 2019) e triticale (Oliveira,  
 336 Jorge, & Jorge, 2020).

337 Os valores do coeficiente de difusão efetivo ( $D$ ) do modelo de Difusão, por sua vez, mostraram  
 338 uma tendência crescente com o aumento da temperatura de hidratação (Tabela 2), o que também era  
 339 esperado, visto que este coeficiente engloba diretamente todos os tipos de fenômenos de transferência de

340 massa do processo de hidratação (Miano & Augusto, 2018), que ocorrem em maior intensidade em  
341 temperaturas mais altas. A mesma tendência foi obtida em estudos de hidratação de arroz (Bello, Tolaba,  
342 & Suarez, 2004), grão de bico (Prasad, Vairagar, & Bera, 2010), quinoa (Ramos et al., 2016), feijão  
343 mungo (Sharanagat, Kansal, & Kumar, 2018, 2018), trigo (Mattioda; Jorge, & Jorge, 2018; Mattioda;  
344 Jorge, & Jorge, 2019b), soja (Borges, Jorge, & Jorge, 2019) e cevada (Chacón Alvarez; Jorge, & Jorge,  
345 2020).

346 Tendo isso em vista, a intensificação do processo de hidratação do feijão via operação periódica  
347 (30-50°C) também é constatada a partir dos valores obtidos para os parâmetros dos modelos: mais baixos,  
348 para  $k_1$  e  $k_2$  (do modelo de Peleg), e mais alto para  $D$  (do modelo de Difusão), em relação a todos os  
349 ensaios isotérmicos (Tabela 2). Neste sentido, ao optar por hidratar os grãos de feijão em operação  
350 periódica (30-50°C), o parâmetro  $k_1$  indica uma taxa de transferência de umidade 45.1% maior; o  
351 parâmetro  $k_2$  indica uma capacidade de absorção de água 7.2% maior; e o coeficiente  $D$  indica uma taxa  
352 de difusão de água 24.3% maior, em comparação à hidratação isotérmica a 40°C.

353 No estudo desenvolvido por Oliveira, Jorge, and Jorge (2020), em que utilizaram o modelo de  
354 Peleg para ajuste da cinética experimental da hidratação de triticale (tanto em modo isotérmico como  
355 periódico), os valores dos parâmetros  $k_1$  e  $k_2$  mostraram-se mais baixos para a operação periódica (20-  
356 40°C) comparativamente à hidratação isotérmica a 30°C, corroborando para intensificação da taxa e  
357 capacidade de absorção de água na hidratação dos grãos em modo periódico. No estudo de Mattioda,  
358 Jorge, and Jorge (2018), por sua vez, foi utilizado o modelo de Difusão para ajuste da cinética, e ao  
359 comparar os modos de hidratação de trigo (isotérmico a 40°C, e periódicos de 30-50°C e 20-60°C),  
360 apenas o periódico de 20-60°C apresentou um coeficiente de difusão mais elevado que o isotérmico a  
361 40°C. De acordo com Chacón Alvarez, Jorge, and Jorge (2020), baixas amplitudes e períodos curtos para  
362 o ciclo de hidratação podem não ser suficientes para causar uma diferença expressiva na taxa de difusão.

363

### 364 **3.3 Modelo generalizado**

365 O modelo de Peleg (Equação 1) foi escolhido para ser generalizado, visto que apresentou uma  
 366 qualidade de ajuste superior ao modelo de Difusão de acordo com os valores dos parâmetros estatísticos  
 367  $R^2$ , P e RMSE (Tabela 2). Com este propósito, a influência da temperatura de hidratação ( $T$ ) sobre o  
 368 parâmetro  $k_1$  do modelo de Peleg foi descrita por intermédio da equação de Arrhenius (Equação 4),  
 369 através da substituição do parâmetro difusivo ( $k$ ) por  $k_1$  e levando em consideração que  $k_1$  é inversamente  
 370 relacionado ao aumento da temperatura praticada nas hidratações isotérmicas (Equação 8).

371

$$\frac{1}{k_1(T)} = A_0 e^{\frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (8)$$

372

373 Através da linearização da Equação 8 e regressão linear dos dados, foi possível determinar os  
 374 valores de energia de ativação ( $E_a$ ) e do parâmetro de referência  $A_0$ . Em posse destes valores e  
 375 substituindo a expressão equivalente a  $k_1$  da Equação 8 na equação do modelo (Equação 1), obteve-se a  
 376 equação generalizada do modelo de Peleg, com a umidade expressa em função do tempo e da temperatura  
 377 (Equação 9).

378

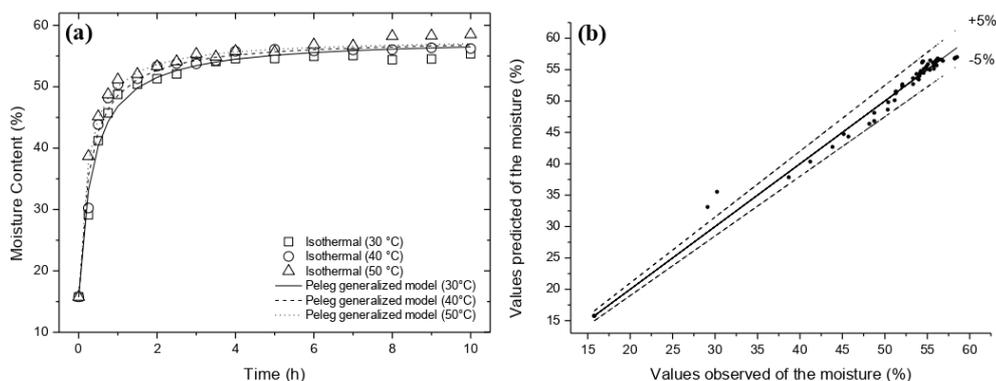
$$U(t, T) = U_0 + \frac{t}{\frac{1}{148.75 e^{\frac{-18,408.42}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)}} + 0.0237 t} \quad (9)$$

379

380 Como a influência da temperatura sobre o parâmetro  $k_2$  do modelo de Peleg não se mostrou tão  
 381 expressiva no presente estudo (Tabela 2), para fins de simplificação  $k_2$  foi considerado como constante  
 382 na equação generalizada, calculado pela média dos valores obtidos para cada temperatura.

383

384 FIGURA 4 – CURVAS CINÉTICAS DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA DO FEIJÃO AJUSTADAS PELO MODELO  
 385 GENERALIZADO DE PELEG (a) E RELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE UMIDADE OBSERVADOS EXPERIMEN-  
 386 TALMENTE E OS PREDITOS PELO MODELO GENERALIZADO DE PELEG (b).



387

388 TABELA 3 – QUALIDADE DE AJUSTE DO MODELO GENERALIZADO DE PELEG À CINÉTICA DE HIDRATA-  
 389 ÇÃO ISOTÉRMICA DO FEIJÃO.

Temperatura (°C)	R <sup>2</sup> (%)	P (%)	RMSE (%)
30	98.4	2.294	2.836
40	98.1	2.127	2.998
50	99.6	1.125	1.991

390

391 O modelo generalizado de Peleg apresentou um bom ajuste aos dados experimentais (Figura 4a),  
 392 com valores de R<sup>2</sup> ligeiramente maiores que os valores obtidos para o modelo de Peleg (Tabela 2) e  
 393 valores de P e RMSE consideravelmente baixos, abaixo de 2.3% e 3.0%, respectivamente (Tabela 3). A  
 394 equação generalizada de Peleg apresenta uma boa predição do teor de umidade dos grãos para a maior  
 395 parte do processo de hidratação nas temperaturas investigadas, com um desvio máximo de 5% ao  
 396 desconsiderar os pontos referentes a 15 minutos de hidratação a 30°C e a 40°C, que são representados  
 397 pelo modelo generalizado de Peleg com menor precisão (Figura 4b).

398

### 399 3.4 Propriedades termodinâmicas

400 A energia de ativação ( $E_a$ ) representa a barreira energética necessária para que a transformação

401 ocorra, ou seja, para que os grãos secos consigam absorver umidade e aumentar seu volume (Shafaei,  
 402 Masoumi, & Roshan, 2016). O valor da energia de ativação obtida para a hidratação do feijão carioca  
 403 ( $18.408 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (Tabela 4) está entre os valores obtidos por Jideani and Mpotokwana (2009) para cinco  
 404 variedades de feijão-bambara ( $16.46$  a  $39.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e abaixo do valor obtido por Miano, Sabadoti, and  
 405 Augusto (2018) para feijão branco ( $54.145 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Estas diferenças nos valores de energia de ativação  
 406 entre as variedades de feijão podem ser causadas pela composição química característica do grão e pelo  
 407 conteúdo da água de hidratação, que apresenta uma concentração de sólidos solúveis variável  
 408 dependendo da variedade do grão e das temperaturas praticadas na hidratação (Montanuci, Jorge, & Jorge,  
 409 2013). Estes fatores podem afetar, portanto, a quantidade de energia requerida para que a hidratação  
 410 ocorra.

411 Os valores de entalpia ( $\Delta H$ ) (Equação 5), entropia ( $\Delta S$ ) (Equação 6) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ )  
 412 (Equação 7), calculados a partir dos valores da energia de ativação ( $E_a$ ) e de  $A_0$ , informam sobre a  
 413 variação energética, o grau de desordem e a espontaneidade de uma determinada reação, respectivamente  
 414 (Oulahna et al., 2012). No presente estudo, foram obtidos valores positivos de entalpia e energia livre e  
 415 negativos de entropia, referentes ao processo de hidratação do feijão. Este mesmo padrão foi obtido em  
 416 relação à hidratação de cevada (Shafaei, Nourmohamadi-Moghadami, & Kamgar, 2019), trigo (Shafaei,  
 417 Nourmohamadi-Moghadami, & Kamgar, 2018; Mattioda, Jorge, & Jorge, 2019a) e feijão branco (Miano,  
 418 Sabadoti, & Augusto 2018).

419

420 TABELA 4 – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS REFERENTES AO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉR-  
 421 MICO DO FEIJÃO.

Temperatura (°C)	$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$R^2$	$\Delta H$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S$ ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$\Delta G$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
30			15.8879	-0.2035	77.5689
40	18.408	0.952	15.8048	-0.2037	79.6049
50			15.7216	-0.2040	81.6436

422

423 Os valores positivos de entalpia obtidos referem-se à um processo endotérmico, o que significa que

424 é preciso fornecer energia para que as transformações moleculares associadas à hidratação dos grãos  
425 ocorram (Shafaei, Nourmohamadi-Moghadami, & Kamgar, 2018; Shafaei, Nourmohamadi-Moghadami,  
426 & Kamgar, 2019). Os valores negativos de entropia apontam para um grau maior de organização das  
427 moléculas, indicando um sistema menos randômico (Jideani & Mpotokwana, 2009). Por fim,  
428 conseqüentemente, foram obtidos valores positivos de energia livre de Gibbs, que indicam a não  
429 espontaneidade do processo de hidratação.

430 Segundo Miano, Sabadoti, and Augusto (2018), o fato do processo de hidratação não ser  
431 espontâneo gera estranheza, o que pode ser justificado considerando a formação de um complexo ativado  
432 durante o processo, estando os valores dos parâmetros termodinâmicos associados à formação deste  
433 complexo e não ao produto final (grão hidratado). De acordo com esta teoria, quando a água entra em  
434 contato com o grão há uma alteração nas interações moleculares (as distâncias interatômicas e o ângulo  
435 das ligações mudam, por exemplo), e estas mudanças fazem com que o sistema atinja sua máxima energia  
436 potencial, chamada de energia de ativação, em que o complexo ativado é formado. Este complexo ativado  
437 é caracterizado por uma forte interação entre as moléculas do grão seco e as moléculas de água, e este  
438 estado antecede a hidratação propriamente dita, que é concluída ao fornecer mais energia. Esta teoria  
439 adequa-se satisfatoriamente aos resultados obtidos.

440

### 441 **3.5 Análise de DSC e MEV**

442 A curva obtida via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) apresentou um pico endotérmico,  
443 associado ao evento de gelatinização do amido de feijão *in natura*. Foram identificadas a temperatura  
444 inicial ( $T_i$ ), a temperatura de pico ( $T_p$ ) e a temperatura final ( $T_f$ ) do evento, bem como a variação de  
445 entalpia correspondente ( $\Delta H$ ) (Tabela 5).

446

447 TABELA 5 – PROPRIEDADES DO EVENTO DE GELATINIZAÇÃO DO AMIDO EXTRAÍDO DO  
 448 FEIJÃO *IN NATURA*, OBTIDAS VIA DSC.

T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J/g)
62.6	74.6	80.3	17.7	13.82

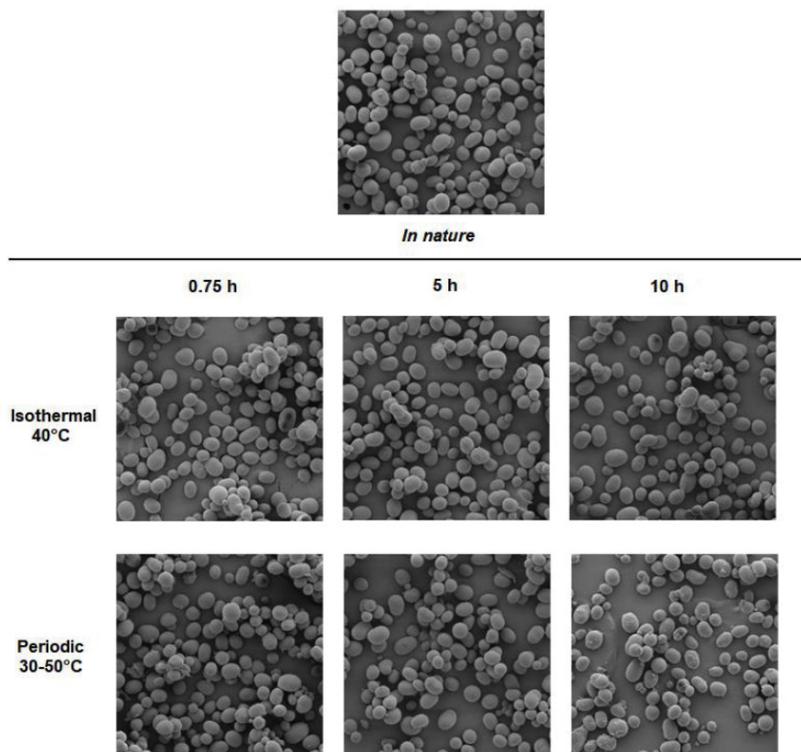
449

450 As temperaturas de pico (T<sub>p</sub>) para variedades diversas de feijão, de acordo com o exposto por  
 451 Bello-Pérez and Paredes-Lopez (2009) and Demiate et al. (2016), variam de 69.9-76.5°C e 63.1-74.0°C,  
 452 respectivamente, enquadrando o valor obtido no presente estudo (74.6°C). A variação de entalpia obtida  
 453 (13.82 J/g) também se encontra dentro da faixa obtida por Demiate et al. (2016), de 12.4-15.9 J/g, sendo  
 454 que para o feijão carioca, os valores de temperatura e entalpia que caracterizam o evento endotérmico (T<sub>i</sub>  
 455 – 62.2°C, T<sub>p</sub> – 73.2°C, T<sub>f</sub> – 82.9°C, e ΔH – 13.3 J/g) são bem próximos aos obtidos. Segundo Chung, Liu,  
 456 and Hoover (2009), temperaturas de gelatinização mais elevadas estão relacionadas a uma maior  
 457 quantidade de amilopectina, enquanto menores valores de ΔH relacionam-se à maior proporção de  
 458 amilopectinas de cadeias curtas.

459 As imagens registradas via MEV dos grânulos de amido extraídos dos grãos de feijão *in natura* e  
 460 hidratados em operação isotérmica e periódica (nos instantes 0.75h, 5h e 10h de processo, equivalentes  
 461 ao término de cada fase da hidratação), possibilitaram caracterizar os grânulos quanto à sua morfologia  
 462 (Figura 5).

463

464 FIGURA 5 – IMAGENS OBTIDAS VIA MEV DOS GRÂNULOS DE AMIDO EXTRAÍDOS DOS GRÃOS DE FEIJÃO  
 465 *IN NATURA* E HIDRATADOS EM DIFERENTES TEMPOS, EM OPERAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA  
 466 (AUMENTO DE 800X).



467

468

469 Foi possível observar que os grânulos de amido do feijão carioca apresentam, em sua maioria,  
 470 morfologia esférica (grânulos menores) e elíptica (grânulos maiores) e uma superfície lisa. Além disso,  
 471 não foi possível identificar alterações morfológicas nos grânulos para ambos os processos de hidratação,  
 472 indicando que as condições de tempo e temperatura investigadas mantêm a integridade do amido (Figura  
 473 5).

474 Os grânulos provenientes do feijão hidratado poderiam apresentar rachaduras em sua superfície,

475 devido à desintegração do amido pela expansão de sua estrutura ao absorver umidade. Todavia, estas  
476 características não foram identificadas nas imagens. Nos estudos desenvolvidos por Miranda et al. (2019),  
477 as imagens obtidas via MEV evidenciaram tanto rachaduras superficiais como também a gelatinização  
478 dos grânulos de amido (extraídos de feijão caupi, preto e carioca na sua forma cozida), com a formação  
479 de uma estrutura amorfa e compactada correspondente à amilose solubilizada. Como no presente estudo  
480 não foram realizados ensaios de hidratação com temperaturas altas o suficiente para ocorrer a  
481 gelatinização (acima de 60°C, como demonstrado através da análise de DSC), já era esperado que este  
482 evento não fosse identificado nas imagens.

483

#### 484 **CONCLUSÃO**

485 A partir das curvas cinéticas de hidratação do feijão obtidas (em operação isotérmica e periódica)  
486 foi possível constatar uma tendência crescente na velocidade e capacidade de absorção de água com o  
487 aumento da temperatura da água de imersão. Ainda, o processo foi intensificado em operação periódica,  
488 possibilitando uma redução no tempo de hidratação de 64.6% quando comparado a hidratação isotérmica  
489 a 40°C e atingindo o maior teor de umidade (61.06%) entre todas as condições experimentadas.

490 Tanto o modelo empírico de Peleg quanto o modelo de Difusão ajustaram-se bem às curvas  
491 cinéticas experimentais, embora o modelo de Peleg tenha apresentado uma qualidade de ajuste superior  
492 (valores de  $R^2$  mais elevados e de P e RMSE mais baixos). Os parâmetros do modelo de Peleg estimaram  
493 uma taxa de transferência de umidade 45.1% maior ( $k_1$ ) e uma capacidade de absorção de água 7.2%  
494 maior ( $k_2$ ) ao hidratar os grãos em operação periódica (em comparação à hidratação isotérmica a 40°C).

495 A influência da temperatura no parâmetro  $k_1$  do modelo de Peleg permitiu obter, através da equação  
496 de Arrhenius, a energia de ativação do processo de hidratação isotérmico, possibilitando a solução do  
497 modelo generalizado de Peleg com desvio máximo de 5% em relação aos dados experimentais para a  
498 maior parte da hidratação nas temperaturas investigadas. Além disso, foram calculadas as propriedades  
499 termodinâmicas que caracterizaram o processo como sendo endotérmico, entropicamente desfavorável e

500 não espontâneo.

501 Na análise de DSC, identificou-se o evento endotérmico de gelatinização do amido, com a  
502 temperatura de pico em 74.6°C. Desta forma, nas imagens registradas via MEV, não foram verificadas  
503 alterações morfológicas nos grânulos de amido submetidos à hidratação que indicariam a gelatinização,  
504 uma vez que não foram realizados ensaios com temperatura superior à 50°C.

505 Por fim, é possível dizer que este estudo confirma a intensificação do processo de hidratação do  
506 feijão através da operação periódica nas condições de temperatura, amplitude e período experimentados,  
507 tratando-se de uma estratégia altamente promissora visto que foi capaz de reduzir consideravelmente o  
508 tempo de processo, possibilitando a economia de água e energia necessária para a hidratação.

509

#### 510 ACKNOWLEDGMENTS

511 The authors would like to the Higher Level Personnel Improvement Coordination (CAPES), and  
512 the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for the financial support  
513 they provided, as well as the Center for Electronic Microscopy of the UFPR (CEM), for the image  
514 analysis.

515

#### 516 CONFLICT OF INTEREST

517 The co-authors declare there are no conflict of interest and that there is no data available from an open  
518 source, as a repository. Ethics approval was not required for this research.

519

520

521

522 **REFERÊNCIAS**

- 523 Abu-Ghannam, N., & McKenna, B. (1997). Hydration kinetics of red kidney beans (*Phaseolus Vulgaris*  
524 *L.*). *Journal of Food Science*, 62(3), 520-523. <http://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1997.tb04420.x>
- 525 Association of Official Analytical Chemists (AOAC). (1995). *Official methods of analysis of the*  
526 *Association of Official Analytical Chemists* (Vol. 39, p. 21). Arlington: Association of Official Analytical  
527 Chemists (AOAC).
- 528 Balbinoti, T. C. V., Jorge, L. M. M., & Jorge, R. M. M. (2018). Mathematical modeling and  
529 thermodynamic properties of rice parboiling. *Journal of Food Process Engineering*, 41(5), e12691, 2018.  
530 <https://doi.org/10.1111/jfpe.12691>
- 531 Bello, M., Tolaba, M. P., & Suarez, C. (2004). Factors affecting water uptake of rice grain during soaking.  
532 *LWT - Food Science and Technology*, 37(8), 811–816. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2004.02.014>
- 533 Bello-Pérez, L. A., & Paredes-López, O. (2009). Starches of Some Food Crops, Changes During  
534 Processing and Their Nutraceutical Potential. *Food Engineering Reviews*, 1, 50-65.  
535 <https://doi.org/10.1007/s12393-009-9004-6>
- 536 Borges, C. W. W., Jorge, L. M. M., & Jorge, R. M. M. (2017). Kinetic modeling and thermodynamic  
537 properties of soybean cultivar (BRS257) during hydration process. *Journal of Food Process Engineering*,  
538 40(6), e12579. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12579>
- 539 Borges, C. W. C., Jorge, L. M. M., & Jorge, R. M. M. (2019). Modeling and thermodynamic properties  
540 of soybean cultivar BRS257 hydration. *Journal of Food Process Engineering*, 42(2), e12970.  
541 <https://doi.org/10.1111/jfpe.12970>

- 542 Chacón Alvarez, D., Jorge, L. M. M., & Jorge, R. M. M. (2020). The impact of periodic operation on  
543 barley hydration. *Journal of Food Process Engineering*, 43(2), e13326.  
544 <https://doi.org/10.1111/jfpe.13326>
- 545 Chung, H., Liu, Q., & Hoover, R. (2009). Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly  
546 digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil  
547 starches. *Carbohydrate Polymers*, 75(3), 436-447. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.006>
- 548 Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion* (2th ed.). Oxford: Oxford University Press/Ely  
549 House/London Press.
- 550 Demiate, I. M., Figueroa, A. M., Zortéa, G. M. E. B., dos Santos, T. P. R., Yangcheng, H., Chang, F., &  
551 Jane, J. (2016). Physicochemical characterization of starches from dry beans cultivated in Brazil. *Food*  
552 *Hydrocolloids*, 61, 812–820. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.07.014>
- 553 Fracasso, A. F., Perussello, C. A., Haminiuk, C. W. I., Jorge, L. M. M., & Jorge, R. M. M. (2014).  
554 Hydration kinetics of soybeans: Transgenic and conventional cultivars. *Journal of Cereal Science*, 60(3),  
555 584–588. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2014.07.011>
- 556 Ghafoor, M., Misra, N. N., Mahadevan, K., & Tiwari, B. K. (2014). Ultrasound assisted hydration of  
557 navy beans (*Phaseolus vulgaris*). *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(1), 409–14.  
558 <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.05.016>
- 559 Guinesi, L. S., da Roz, A. L., Corradini, E., Mattoso, L. H. C., Teixeira, E. M., & Curvelo, A. A. S. (2006).  
560 Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal  
561 procedures. *Thermochimica Acta*, 447(2), 190–196. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.06.002>
- 562 Jideani, V. A., & Mpotokwana, S. M. Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using  
563 Peleg's equation. *Journal of Food Engineering*, 92(2), 182-188.

- 564 <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.10.040>
- 565 Kashiri, M., Kashaninejad, M., & Aghajani, N. (2010). Modeling water absorption of sorghum during  
566 soaking. *Latin American Applied Research*, 40, 383-388, 2010.
- 567 Khazaei, J., & Mohammadi, N. (2009). Effect of temperature on hydration kinetics of sesame seeds  
568 (*Sesamum indicum* L.). *Journal of Food Engineering*, 91(4), 542e552.  
569 <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.10.010>
- 570 Kinyanjui P. K., Njoroge, D. M., Makokha, A. O., Christiaens, S., Ndaka, D. S., & Hendrickx, M. (2015).  
571 Hydration properties and texture fingerprints of easy and hard-to-cook bean varieties. *Food Science &*  
572 *Nutrition*, 3(1), 39–47. <https://doi.org/10.1002/fsn3.188>
- 573 Lima, B. N. B., Cabral, T. B., Neto, R. P. C., & Tavares, M. I. B. (2012). Estudo do amido de farinhas  
574 comerciais comestíveis. *Polímeros*, 22(5), 486-490. <http://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000062>
- 575 Liu, X., Yu, L., Xie, F., Li, M., Chen, L., & Li, X. (2010). Kinetics and mechanism of thermal  
576 decomposition of corns starches with different amylose/amylopectin ratios. *Starch*, 62(3-4), 139– 146.  
577 <https://doi.org/10.1002/star.200900202>
- 578 Marquezi, M., Gervin, V. M., Watanabe, L. B., Bassinello, P. Z., & Amante, E. R. (2016). Physical and  
579 chemical properties of starch and flour from different common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivars.  
580 *Brazilian Journal of Food Technology*, 19, e2016005. <http://doi.org/10.1590/1981-6723.0516>
- 581 Maskan, M. (2002). Effect of processing on hydration kinetics of three wheat products of the same variety.  
582 *Journal of Food Engineering*, 52(4), 337-341. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00124-8](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00124-8)
- 583 Mattioda, F., Jorge, L. M. M., & Jorge, R. M. M. (2018). Evaluation of water diffusivity in wheat  
584 hydration (*Triticum spp*): Isothermal and periodic operation. *Journal of Food Process Engineering*, 41(4),

- 585 e12683. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12683>
- 586 Mattioda, F., Jorge, L. M. M., & Jorge, R. M. M. (2019a). Mathematical modeling of wheat hydration:  
587 Process and starch properties. *Journal of Food Process Engineering*, 42(1), e12936.  
588 <https://doi.org/10.1111/jfpe.12936>
- 589 Mattioda, F., Jorge, L. M. M., & Jorge, R. M. M. (2019b). Wheat hydration process intensification by  
590 periodic operation. *Journal of Food Engineering*, 246, 153–159.  
591 <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.11.012>
- 592 Miano A. C., Sabadoti, V. D., Pereira, J. C., & Augusto, P. E. D. (2018). Hydration kinetics of cereal and  
593 pulses: new data and hypothesis evaluation. *Journal of Food Process Engineering*, 41(1), e12617.  
594 <https://doi.org/10.1111/jfpe.12617>
- 595 Miano, A. C., & Augusto, P. E. D. (2018). The Hydration of Grains: A Critical Review from Description  
596 of Phenomena to Process Improvements. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*,  
597 17(2), 352-370. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12328>
- 598 Miano, A. C., Sabadoti, V. D., & Augusto, P. E. D. (2018). Enhancing the hydration process of common  
599 beans by ultrasound and high temperatures: Impact on cooking and thermodynamic properties. *Journal*  
600 *of Food Engineering*, 225, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.01.015>
- 601 Miranda, J. A. T., Carvalho, L. M. J., Vieira, A. C. M., & Castro, I. M. (2019). Scanning Electron  
602 Microscopy and Crystallinity of starches granules from cowpea, black and carioca beans in raw and  
603 cooked forms. *Food Science and Technology*, 39(2), 718-724. <https://doi.org/10.1590/fst.30718>
- 604 Montanuci, F. D., Jorge, L. M. M., & Jorge, R. M. M. (2013). Kinetic, thermodynamic properties, and  
605 optimization of barley hydration. *Food Science and Technology*, 33(4), 690-698.  
606 <https://doi.org/10.1590/S0101-20612013000400014>

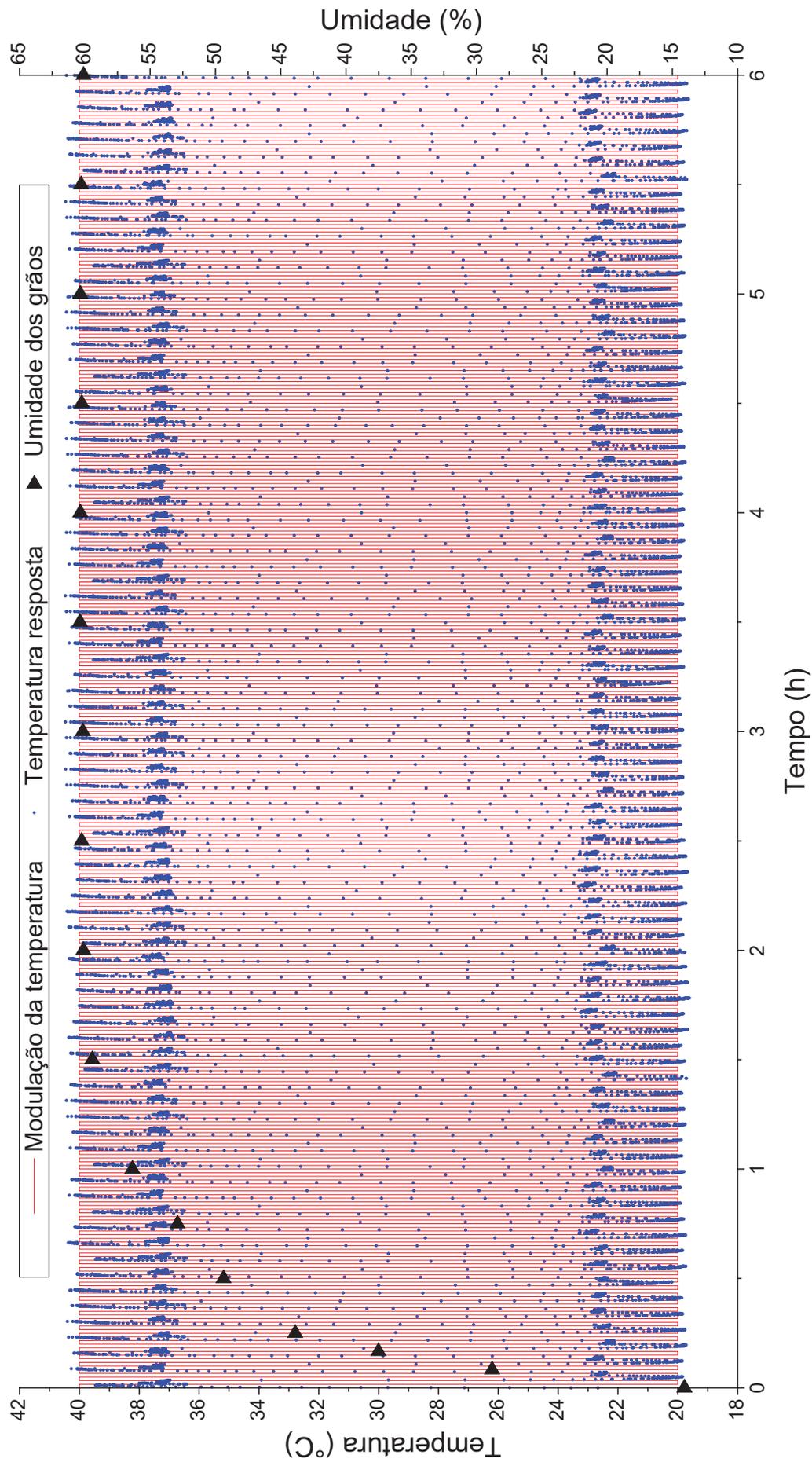
- 607 Montanuci, F. D., Jorge, L. M. M., & Jorge, R. M. M. (2015). Effect of time and temperature on the  
608 hydration process of barley grains. *Heat and Mass Transfer*, 51(3), 363-572.  
609 <https://doi.org/10.1007/s00231-014-1417-y>
- 610 Naviglio, D., Formato, A., Pucillo, G. P., & Gallo, M. (2013). A cyclically pressurized soaking process  
611 for the hydration and aromatisation of cannellini beans. *Journal of Food Engineering*, 116(7), 65-74.  
612 <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.017>
- 613 Oliveira, L. C., Jorge, L. M. M., & Jorge, R. M. M. (2020). Intensification of the triticale (*× tritico-secale*  
614 *Wittmac*) hydration process using periodic operation. *Journal of Food Process Engineering*, 43(7),  
615 e13421. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13421>
- 616 Oulahna, D., Hebrard, A., Cuq, B., Abecassis, J., & Fages, J. (2012). Agglomeration of durum wheat  
617 semolina: Thermodynamic approaches for hydration properties measurements. *Journal of Food*  
618 *Engineering*, 109(3), 619-626. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.10.003>
- 619 Peleg, M. (1988). An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food*  
620 *Science*, 53(4), 1216-1217. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1988.tb13565.x>
- 621 Piergiovanni, A. R. (2011). Kinetic of water adsorption in common bean: considerations on the suitability  
622 of Peleg's model for describing bean hydration. *Journal of Food Processing and Preservation*, 35(4),  
623 47-52. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2010.00486.x>
- 624 Pineda-Gómez, P., Angel-Gil, N. C., Valencia-Muñoz, C., Rosales-Rivera, A., & Rodríguez-García, M.  
625 E. (2014). Thermal degradation of starch sources: Green banana, potato, cassava, and corn - kinetic study  
626 by non-isothermal procedures. *Starch*, 66(7-8), 691-699. <https://doi.org/10.1002/star.201300210>
- 627 Pramiu, P. V., Rizzi, R. L., Antunes, F. C. A., Denes, F. M., & Coelho, S. R. M. (2017). Solutions and  
628 parameterizations of common bean (*Phaseolus vulgaris*) rehydration models at different temperatures

- 629 and pressures. *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(2). <https://doi.org/10.1111/jfpp.13376>
- 630 Prasad, K., Vairagar, P. R., & Bera, M. B. (2010). Temperature dependent hydration kinetics of *Cicer*  
631 *arietinum* splits. *Food Research International*, 43(2), 483-488.  
632 <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.09.038>
- 633 Ramaswamy R., Balasubramaniam, V. M., & Sastry, S. K. (2005). Effect of high pressure and irradiation  
634 treatments on hydration characteristics of navy beans. *International Journal of Food Engineering*, 1(4).  
635 <https://doi.org/10.2202/1556-3758.1024>
- 636 Ramos, A. P., Guerrero, K. M. L., Romero, J. T., & Lopes Filho, J. F. (2016). Hydration kinetics of four  
637 quinoa (*Chenopodium quinoa Willd.*) varieties. *Revista colombiana de investigaciones agroindustriales*,  
638 3(1), 23–33, 2016. <https://doi.org/10.23850/24220582.348>
- 639 Resio, A. C., Aguerre, R. J., & Suarez, C. (2006). Hydration kinetics of amaranth grain. *Journal of Food*  
640 *Engineering*, 72(3), 247–253. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.12.003>
- 641 Rupollo, G., Vanier, N. L., Zavareze, E. R., Oliveira, M., Pereira, J. M., Paraginski, R. T., Dias, A. R. G.,  
642 & Elias, M. C. (2011). Pasting, morphological, thermal and crystallinity properties of starch isolated from  
643 beans stored under different atmospheric conditions. *Carbohydrate Polymers*, 86(3), 1403-1409.  
644 <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.055>
- 645 Shafaei, S. M., Masoumi, A. A., & Roshan, H. (2016). Analysis of water absorption of bean and chickpea  
646 during soaking using Peleg model. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 15(2), 135-144.  
647 <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2014.08.003>
- 648 Shafaei, S. M., Nourmohamadi-Moghadami, A., & Kamgar, S. (2018). An insight into thermodynamic  
649 aspects of ultrasonication effect on hydration mechanism of wheat. *Journal of Food Process Engineering*,  
650 41(7), e12862. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12862>

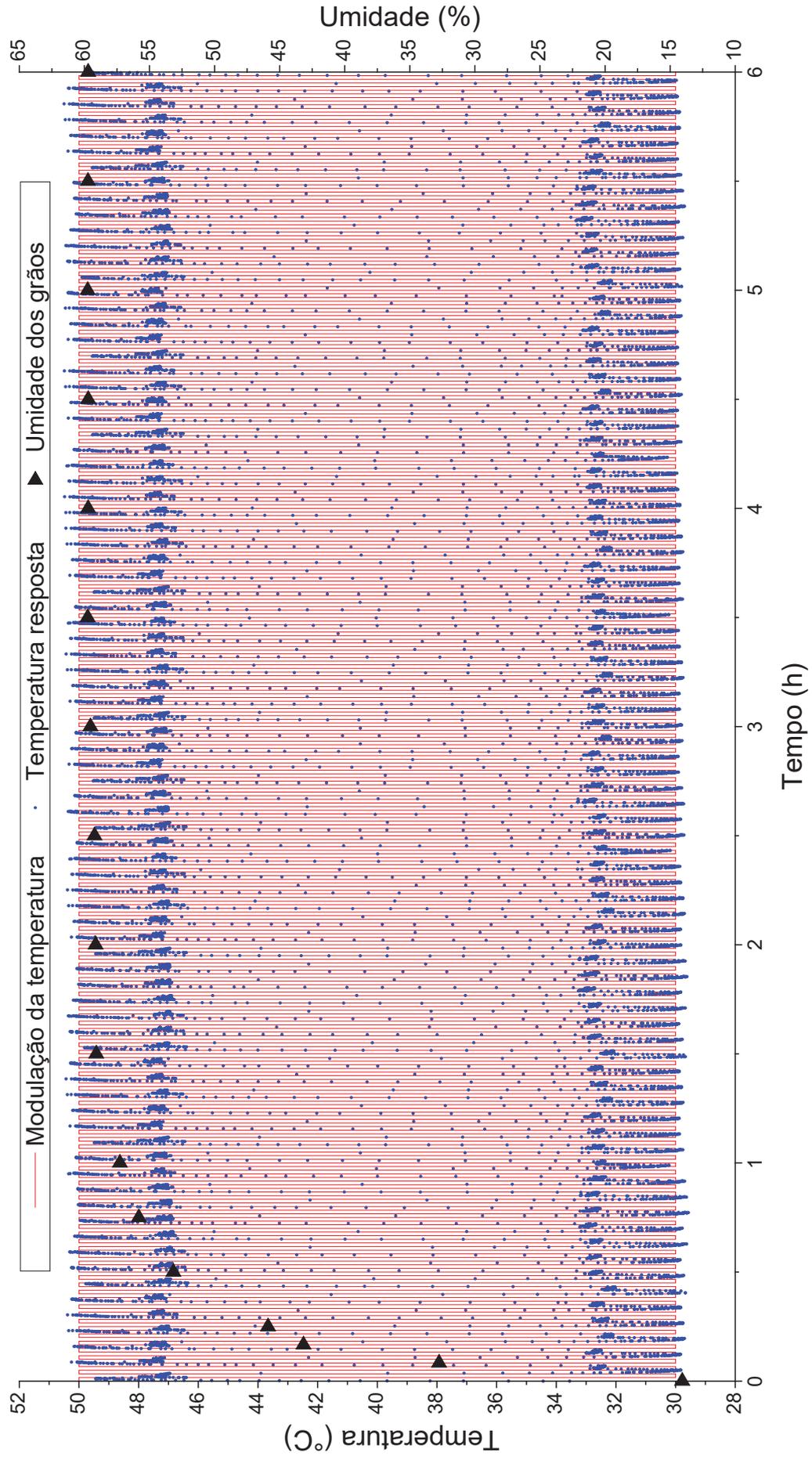
- 651 Shafaei, S. M., Nourmohamadi-Moghadami, A., & Kamgar, S. (2019). The combined effect of  
652 ultrasonication and hydration temperature on water absorption of barley: Analysis, modeling, kinetics,  
653 optimization, and thermodynamic parameters of the process. *Journal of Food Processing and*  
654 *Preservation*, 43(4), e13905. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13905>
- 655 Sharanagat, V. S., Kansal, V., & Kumar, K. (2018). Modeling the effect of temperature on the hydration  
656 kinetic whole moong grain. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 17(3), 268–274.  
657 <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2016.05.005>
- 658 Silveston, P. L., & Hudgins, R. R. (2013). *Periodic operation of reactors* (1<sup>st</sup> ed.). Waltham, MA: Elsevier.
- 659 Sopade, P. A., Ajisegiri, E. S., & Badau, M. H. (1992). The use of Peleg's equation to model water  
660 absorption in some cereal grains during soaking. *Journal of Food Engineering*, 15(4), 269–283.  
661 [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(92\)90010-4](https://doi.org/10.1016/0260-8774(92)90010-4)
- 662 Ulloa, J. A., Enríquez, L. K. V., Contreras, M. Y. B., Rosas, U. P., Ramírez, R. J. C., & Ulloa, R. B. E.  
663 (2015). Effect of ultrasound treatment on the hydration kinetics and cooking times of dry beans  
664 (*Phaseolus vulgaris*). *CyTA - Journal of Food*, 13(4), 588–596.  
665 <https://doi.org/10.1080/19476337.2015.1024173>
- 666 Zhang, Y., & Zhang, G. (2019). Starch content and physicochemical properties of green wheat starch.  
667 *International Journal of Food Properties*, 22(1), 1463–1474.  
668 <https://doi.org/10.1080/10942912.2019.1651739>

## APÊNDICE 2

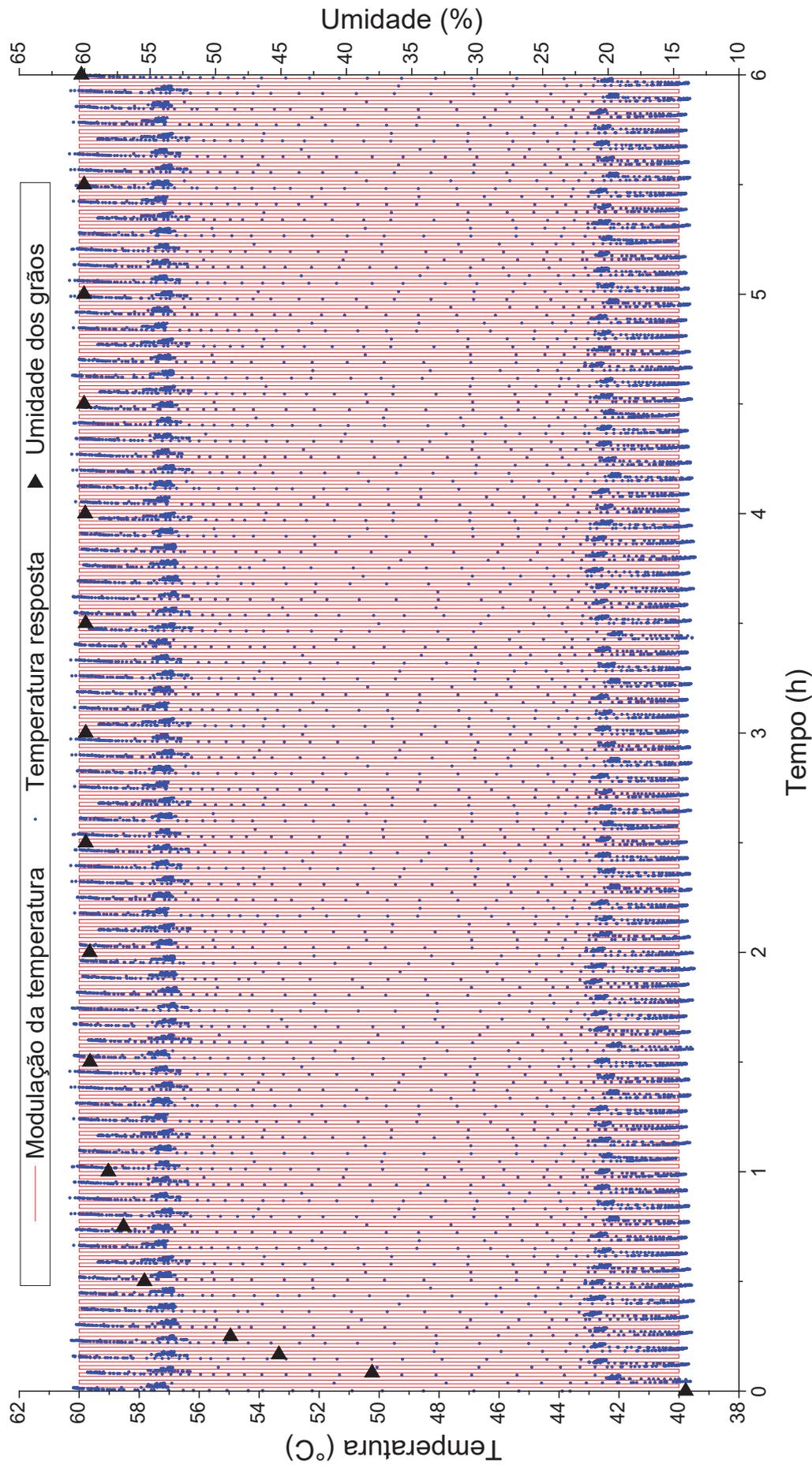
ENSAIO COMPLETO DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA (30 °C) – BRS GUARIBA



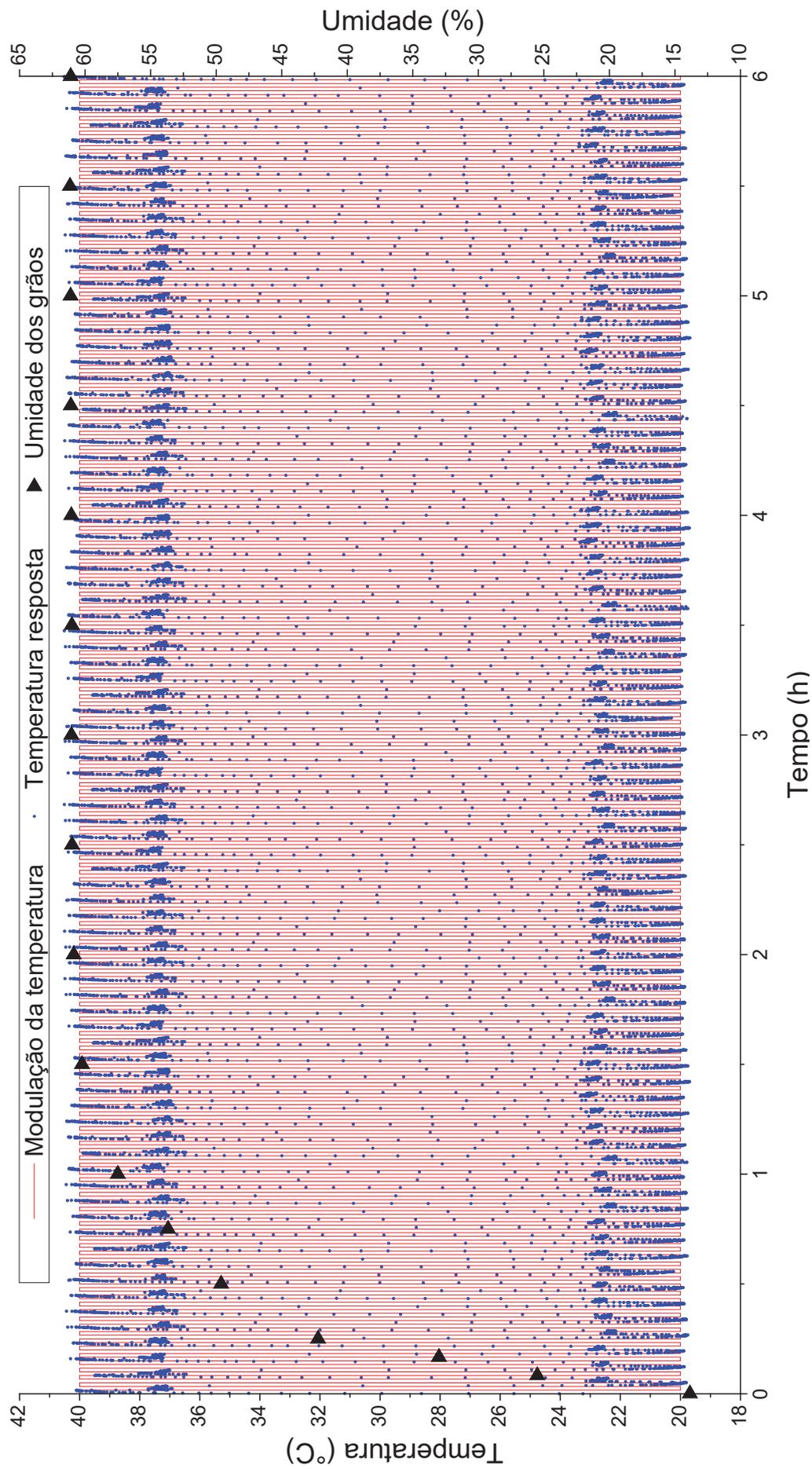
### ENSAIO COMPLETO DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA (40 °C) – BRS GUARIBA



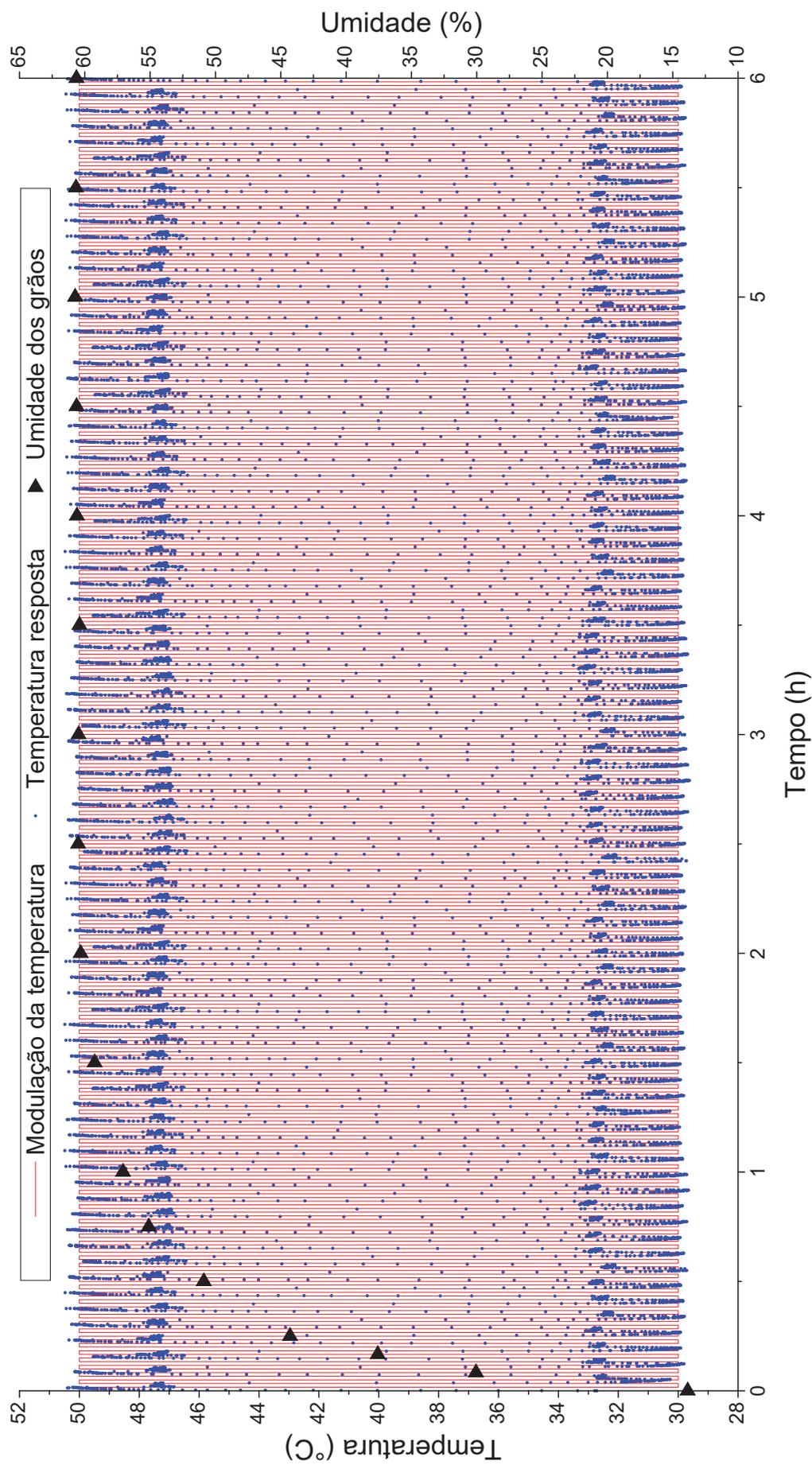
### ENSAIO COMPLETO DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA (50 °C) – BRS GUARIBA



ENSAIO COMPLETO DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA (30 °C) – BRS TUMUCUMAQUE



ENSAIO COMPLETO DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA (40 °C) – BRS TUMUCUMAQUE



### ENSAIO COMPLETO DE HIDRATAÇÃO EM OPERAÇÃO PERIÓDICA (50 °C) – BRS TUMUCUMAQUE

