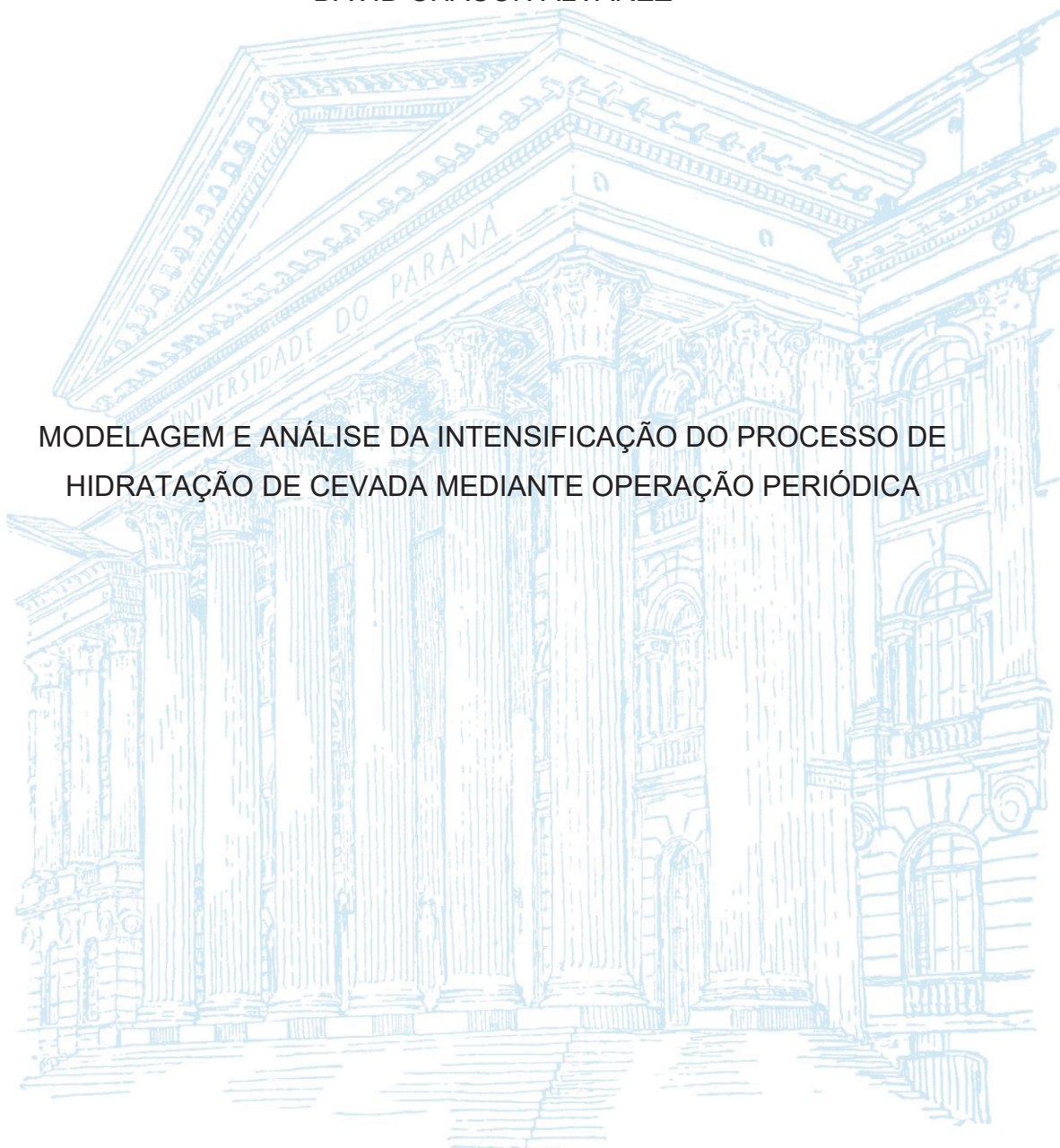


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DAVID CHACÓN ALVAREZ

MODELAGEM E ANÁLISE DA INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE
HIDRATAÇÃO DE CEVADA MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA



CURITIBA

2020

DAVID CHACÓN ALVAREZ

MODELAGEM E ANÁLISE DA INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE
HIDRATAÇÃO DE CEVADA MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA

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

Orientadora: Profa. Dr^a. Regina Maria Matos Jorge

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

A473m Alvarez, David Chacón
Modelagem e análise da intensificação do processo de hidratação de cevada mediante
operação periódica [recurso eletrônico] / David Chacón Alvarez. – Curitiba, 2020.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos, 2020.

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

1. Cevada. 2. Malte. 3. Difusão. 4. Hidratação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Jorge,
Regina Maria Matos. III. Jorge, Luiz Mário de Matos. IV. Título.

CDD: 664.72

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **DAVID CHACÓN ALVAREZ** intitulada: **MODELAGEM E ANÁLISE DA INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE CEVADA MEDIANTE OPERAÇÃO PERIÓDICA**, sob orientação da Profa. Dra. REGINA MARIA MATOS JORGE, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

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

CURITIBA, 09 de Novembro de 2020.

Assinatura Eletrônica

09/11/2020 18:58:23.0

REGINA MARIA MATOS JORGE

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

09/11/2020 16:35:12.0

CHARLES WINDSON ISIDORO HAMINIUK

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

10/11/2020 06:55:32.0

RAFAEL BRUNO VIEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA)

Assinatura Eletrônica

09/11/2020 16:35:20.0

DOUGLAS JUNIOR NICOLIN

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

09/11/2020 17:01:15.0

THAISA CARVALHO VOLPE BALBINOTI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO DO SUL)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por permitir estar hoje defendendo minha tese de Doutorado.

À minha família, minha esposa Melissa, meus filhos amados João Davi e Lucas, aos meus pais, irmãs, minha sogra Albertina, meus cunhados Michelli e Rodrigo, a Silvia e Santelmo, à minha prima Blanquita e demais familiares.

Minha gratidão à minha segunda família Ranulfo, Romildo, Herta, Bruna e Osmar pelo seu apoio fraterno desde minha chegada ao Brasil. Nossa vida prossegue graças aos favores de familiares, amigos, conhecidos e inúmeras outras pessoas.

À minha orientadora professora Dra. Regina Maria Matos Jorge por seu apoio incondicional e ao meu coorientador professor Luiz Mário de Matos Jorge.

Aos meus amigos e colegas do grupo de pesquisa LEPSP (Laboratório de Processo em Sistemas Particulados) da UFPR, aos professores do PPGEAL da UFPR pelo aprendizado, e aos funcionários e responsáveis pelos laboratórios utilizados durante a pesquisa.

À UFPR pela infraestrutura disponibilizada.

À UNICENTRO pela oportunidade e apoio, a todos meus colegas de trabalho e acadêmicos.

À Cooperativa Agrária Agroindustrial de Guarapuava, na pessoa do Sr. Noemir Antoniazzi pela doação das cultivares de cevada.

Ao CNPQ e CAPES pelo subsídio destinado ao LEPSP e à UFPR.

À Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos pelas análises termogravimétricas, TGA e DSC.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR por providenciar as análises de imagem MEV.

Meus sinceros agradecimentos.

⁵Eu sou a videira; vós os ramos.
Quem permanecer em mim e eu
nele, esse dá muito fruto, porque
sem mim nada podeis fazer.

(João, 15:5)

RESUMO

A cevada é o quarto cereal mais produzido no mundo, e é destinado principalmente à produção de malte cervejeiro. No Brasil a cevada é produzida principalmente na região sul com destaque para o estado do Paraná. Na primeira fase do projeto foi realizado um screening a partir de três cultivares de cevadas: ANAG01, BRS BRAU e BRS ELIS, para selecionar a cultivar que apresenta a maior velocidade de absorção de água e índice e energia de germinação. Ao estudar a influência da temperatura de germinação e da umidade relativa do ar, no processo de germinação de grãos de cevada, observou-se que a umidade relativa de 70% e temperatura de 16°C favoreceram o processo de germinação apresentando energia de germinação de 90% para a cultivar BRSELIS, sob condições prévias de hidratação a 15°C. Os resultados obtidos mostram que o aumento da temperatura do processo convencional influencia positivamente na velocidade de hidratação dos grãos, sendo a cultivar BRSELIS a que apresentou os melhores índices de absorção de água, portanto esta cultivar foi utilizada no estudo da aplicação da operação periódica no processo de hidratação e comparados os resultados com os obtidos em condições isotérmicas. Ao aplicar a modelagem matemática aos dados experimentais, observou-se que os modelos de Peleg, Page, Omoto-Jorge e de Fick ajustaram-se satisfatoriamente a cinética do processo. Já o modelo Exponencial mostrou-se não adequado no ajuste aos dados. A aplicação da operação periódica no processo de hidratação de grãos de cevada diminuiu a barreira da energia de ativação da reação de absorção potencializando a velocidade de entrada de água nos grãos principalmente nas duas primeiras horas de processo. A operação periódica intensificou o processo de absorção de água, havendo uma redução na energia de ativação de 19,8% em comparação com o processo convencional. Os resultados das propriedades termodinâmicas evidenciam que o processo de hidratação de grãos de cevada é endotérmico ($\Delta H > 0$) e endergônico ($\Delta G > 0$). O coeficiente de transferência de massa da operação periódica obtido a partir do modelo de Omoto-Jorge ($K_{SPER15-34} = 0,55 \text{ cm h}^{-1}$) foi superior ao alcançado na hidratação isotérmica ($K_{SISO} = 0,42 \text{ cm h}^{-1}$) incrementando em 31% a velocidade de absorção de água para a amplitude de 15°C e período de 34 minutos. A redução no tempo de maceração dos grãos de cevada submetidos ao processo de operação periódica não prejudicou a energia e índice de germinação dos grãos de BRS ELIS, mantendo preservados os índices obtidos quando no processo isotérmico. Frente ao alto custo energético do processo de malteação este trabalho prova que a operação periódica (OP) pode ser empregada na intensificação do processo industrial de produção de malte de cevada. O processo de hidratação por modulação da temperatura da água de maceração com amplitude de 15°C e períodos de 34 min (split = 0,5), resultou ser o mais eficiente em comparação com o processo isotérmico, atingindo a umidade necessária para a germinação em apenas 3,49 horas. Isto representa uma economia de 82,88% no tempo de hidratação para os grãos atingirem a umidade de 40% (b.u).

Palavras-chave: *Hordeum vulgare*. Peleg. Difusão. Malteação. Modulação da Temperatura.

ABSTRACT

The Barley is the fourth most produced cereal in the world and is mainly used for the production of brewing malt, in Brazil barley is produced mainly in the southern region, mainly in the Paraná state. In the present research, in a first phase, a screening was carried out from three barley cultivars: ANAG01, BRS BRAU and BRS ELIS, to select the cultivar that has the highest water absorption speed and germination index and energy. The influence of the germination temperature and the relative humidity of the air, in the germination process of barley grains was studied, it was observed that the relative humidity of 70% and temperature of 16°C favored the germination process presenting germination energy of 90% for the cultivar BRS ELIS, under 15°C prior hydration conditions. The results obtained show that the increase in the temperature of the conventional process has a positive influence on the hydration speed of the grains, with the cultivar BRS ELIS having the best water absorption rates, therefore this cultivar was used in the study of the application of the periodic operation in the process. hydration and compared the results with those obtained under isothermal conditions. Mathematical modeling to experimental data was applied and it was observed that the Peleg, Page, Omoto-Jorge and Fick models satisfactorily adjusted the process kinetics. The Exponential model, on the other hand, proved to be inadequate in adjusting to the data. The application of the periodic operation in the hydration process of barley grains decreased the energy barrier of activation of the absorption reaction, increasing the speed of water entry into the grains, mainly in the first two hours of the process. The periodic operation intensified the water absorption process, with a reduction in activation energy of 19,8% compared to the conventional process. The results of thermodynamic properties show that the hydration process of barley grains is endothermic ($\Delta H > 0$) and endergonic ($\Delta G > 0$). The mass transfer coefficient of the periodic operation obtained from the Omoto-Jorge model ($K_{SPER15-34} = 0,55 \text{ cm h}^{-1}$) was higher than that achieved in isothermal hydration ($K_{SISO} = 0,42 \text{ cm h}^{-1}$) increasing in 31% the speed of water absorption for the amplitude of 15°C and period of 34 minutes. The reduction in the maceration time of the barley grains submitted to the periodic operation process did not affect the energy and germination index of the BRS ELIS grains, maintaining the indices obtained when in the isothermal process. In view of the high energy cost of the malting process, this work proves that periodic operation (PO) can be used to intensify the industrial process of producing barley malt. The hydration process by modulating the temperature of the maceration water with an amplitude of 15°C and periods of 34 min (split = 0,5), proved to be the most efficient compared to the isothermal process, reaching the necessary moisture content for germination in just 3,49 hours. This represents a saving of 82,88% in the hydration time to reach the grains with a moisture of 40% (w.b).

Keywords: *Hordeum vulgare*. Peleg. Diffusion. Malting. Temperature Modulation.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DE CULTIVARES DE CEVADA NACIONAIS.....	27
TABELA 2 – FAIXAS DE TEMPERATURA E DURAÇÃO DE ALGUNS PROCESSOS DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICOS RELATADAS EM CEREAIS.....	31
TABELA 3 – FAIXAS DE TEMPERATURA E DURAÇÃO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO EXPLORADAS EM LEGUMINOSAS E OUTRAS SEMENTES.	32
TABELA 4 – ALGUNS ESTUDOS REALIZADOS EM ALIMENTOS RELACIONADOS COM A APLICAÇÃO DA OPERAÇÃO PERIÓDICA E PROCESSOS INTERMITENTES.	43
TABELA 5 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL $2^2 + 3$ PC CONTENDO AS VARIÁVEIS INDEPENDENTES CODIFICADAS E REAIS, APLICADO AO PROCESSO DE GERMINAÇÃO.....	53
TABELA 6 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL 2^2 CONTENDO AS VARIÁVEIS INDEPENDENTES CODIFICADAS E REAIS, APLICADAS NO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO PERIÓDICA.	56
TABELA 7- COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS CULTIVARES DE CEVADA ESTUDADOS.....	65
TABELA 8– RESULTADOS DA ENERGIA DE GERMINAÇÃO (EG) E ÍNDICE DE GERMINAÇÃO (IG) DAS DIFERENTES CULTIVARES PARA A TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO DE 15°C	68
TABELA 9 - RESULTADOS DA ENERGIA DE GERMINAÇÃO (EG) E ÍNDICE DE GERMINAÇÃO (IG) DAS DIFERENTES CULTIVARES PARA A TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO DE 30°C	70
TABELA 10 - PARÂMETROS DO MODELO EXPONENCIAL PARA AS CULTIVARES DE CEVADA ESTUDADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	72
TABELA 11 - PARÂMETROS DO MODELO DE PAGE PARA AS CULTIVARES DE CEVADA ESTUDADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	73
TABELA 12 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG PARA OS CULTIVARES DE CEVADA ESTUDADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	73
TABELA 13 - DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO DE VOLUME DAS CULTIVARES ANAG01, BRS BRAU E BRS ELIS, DURANTE O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO (30°C) POR 12 HORAS NA TEMPERATURA DE 30°C.	76

TABELA 14 - PARÂMETROS DO MODELO DE OMOTO-JORGE PARA AS CULTIVARES DE CEVADA PESQUISADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	77
TABELA 15 – RESULTADOS DA ANÁLISE EDS PARA A CULTIVAR BRS ELIS <i>IN NATURA</i> .	84
TABELA 16 – RESULTADOS DA ANÁLISE EDS PARA O MALTE DA CULTIVAR BRS ELIS.	85
TABELA 17 – RESULTADOS DA ANÁLISE EDS PARA DIFERENTES PARTES DO GRÃO DE CEVADA APÓS 24 HORAS DE HIDRATAÇÃO (CULTIVAR BRS ELIS).	86
TABELA 18 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG PARA A CULTIVAR DE CEVADA ANAG01 EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICAS.	95
TABELA 19 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DO MODELO DE PELEG GENERALIZADO PARA A CULTIVAR DE CEVADA ANAG01 (HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA).	96
TABELA 20 – ENERGIA DE ATIVAÇÃO E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DOS PROCESSOS DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO DA CULTIVAR DE CEVADA ANAG01.	97
TABELA 21 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG PARA A CULTIVAR DE CEVADA BRS BRAU EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS DE HIDRATAÇÃO.	98
TABELA 22- PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DO MODELO DE PELEG GENERALIZADO PARA A CULTIVAR DE CEVADA BRS BRAU (HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA).	100
TABELA 23 – ENERGIA DE ATIVAÇÃO E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO DA CULTIVAR DE CEVADA BRS BRAU.	100
TABELA 24 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG PARA A CULTIVAR DE CEVADA BRS ELIS EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS DE HIDRATAÇÃO.	102
TABELA 25 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DO MODELO GENERALIZADO DE PELEG PARA A CULTIVAR DE CEVADA BRS ELIS (HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA).	106

TABELA 26 – ENERGIA DE ATIVAÇÃO E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DOS PROCESSOS DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO DA CULTIVAR DE CEVADA BRS ELIS.	107
TABELA 27 - INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE TERMOS DA SÉRIE DE CRANK NO RESULTADO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVA PARA A CULTIVAR ANAG01 A 20°C	115
TABELA 28 - INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE TERMOS DA SÉRIE DE CRANK NA QUALIDADE DO AJUSTE DO MODELO DE DIFUSÃO PARA A CULTIVAR ANAG01 A 20°C	116
TABELA 29 – PARÂMETROS OBTIDOS DO MODELO DE DIFUSÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS ELIS.	117
TABELA 30 – ENERGIA DE ATIVAÇÃO E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DOS PROCESSOS DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO E PERIÓDICOS PARA A CULTIVAR DE CEVADA BRS ELIS.....	120
TABELA 31 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG PARA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA.	127
TABELA 32 - PREVISÃO DE ECONOMIA POR REDUÇÃO NO TEMPO DE HIDRATAÇÃO QUANDO APLICADA A OPERAÇÃO PERIÓDICA.	129
TABELA 33 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS E COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA A HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICAS DA CULTIVAR DE CEVADA BRS ELIS.....	130
TABELA 34 - ENERGIA E ÍNDICE DE GERMINAÇÃO DOS ENSAIOS PERIÓDICOS E ISOTÉRMICO	132

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- CEVADA (HORDEUM VULGARE L.)	20
FIGURA 2 - PRODUÇÃO MUNDIAL DE CEVADA	23
FIGURA 3 - PRODUÇÃO BRASILEIRA DE GRÃOS SAFRA 2018/2019.	23
FIGURA 4 - PRODUÇÃO BRASILEIRA DE CEVADA SAFRA 2017/2018.	24
FIGURA 5 - VARIEDADES DE CEVADA.	25
FIGURA 6 - ESTRUTURA DA SEMENTE DE CEVADA	26
FIGURA 7 – OPERAÇÃO ALTERNADA COM MODULAÇÃO DA PRESSÃO.....	47
FIGURA 8 - MODULAÇÃO DA TEMPERATURA DO AR DE SECAGEM.	48
FIGURA 9 – ESQUEMA ORGANIZACIONAL DO MATERIAL E MÉTODOS.	51
FIGURA 10 - MODULAÇÃO DA TEMPERATURA DA ÁGUA DE HIDRATAÇÃO.	53
FIGURA 11 - INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO PERIÓDICA.....	55
FIGURA 12 - ESTIMATIVA DA UMIDADE DE EQUILÍBRIO DAS TRÊS CULTIVARES DE CEVADA A 30°C. TEMPO = 24 HORAS.	66
FIGURA 13 - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DAS CULTIVARES DE CEVADA ANAG01, BRS BRAU E BRS ELIS NAS TEMPERATURAS DE 15 E 30°C. TEMPO = 12 HORAS.....	67
FIGURA 14 – GRÁFICO DE PARETO DA ENERGIA DE GERMINAÇÃO (A) E ÍNDICE DE GERMINAÇÃO (B), DA CULTIVAR BRS ELIS.	69
FIGURA 15 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DA ENERGIA DE GERMINAÇÃO (A) E ÍNDICE DE GERMINAÇÃO (B), DA CULTIVAR BRS ELIS.	70
FIGURA 16 - DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELOS MODELOS EMPÍRICOS (HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR ANAG01 - 30°C).....	74
FIGURA 17 - DADOS EXPERIMENTAIS E PREDIÇÃO DO MODELO DE OMOTO PARA A CULTIVAR ANAG01 (15°C E 30°C).....	77
FIGURA 18 - CORTE TRANSVERSAL DE UM GRÃO DE CEVADA (AUMENTO 2500X).....	79
FIGURA 19 - ANÁLISES MORFOLÓGICA DE GRÃOS DE CEVADA.....	80
FIGURA 20 – MODIFICAÇÕES MORFOLÓGICAS DA CULTIVAR BRS ELIS DURANTE A CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO A 30°C.	82
FIGURA 21 - CORTE TRANSVERSAL DE UM GRÃO DE CEVADA (CULTIVAR BRS ELIS)	83
FIGURA 22– CINÉTICA DA PERDA DE MASSA DA CULTIVAR ANAG01.....	87

FIGURA 23 – CINÉTICA DA PERDA DE MASSA DA CULTIVAR BRS BRAU.....	87
FIGURA 24 – CINÉTICA DA PERDA DE MASSA DA CULTIVAR BRS ELIS.....	88
FIGURA 25 – REPRESENTAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO OBTIDAS PELA ANÁLISE DSC PARA A CULTIVAR ANAG01	90
FIGURA 26 – MICROGRAFIA DE PARTES DO GRÃO DE CEVADA IN NATURA. A) CORTE LONGITUDINAL (2,50KX), B) CORTE TRANSVERSAL (2,50KX), C) CORTE TRANSVERSAL (700X).	91
FIGURA 27 – MONITORAMENTO DO MECANISMO DE TRANSPORTE DA ÁGUA DE HIDRATAÇÃO MEDIANTE O EMPREGO DO TRAÇADOR AZUL DE METILENO.	93
FIGURA 28 – CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR ANAG01.	94
FIGURA 29 - CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS K_1 (A) E K_2 (B) DE PELEG EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (CULTIVAR ANAG01).	95
FIGURA 30 — CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS BRAU.	97
FIGURA 31.- CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS K_1 (A) E K_2 (B) DE PELEG EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (CULTIVAR BRS BRAU).	99
FIGURA 32 – CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS ELIS.	101
FIGURA 33 – INTERVALOS DE CONFIANÇA DO PARÂMETRO K_1 DE PELEG DAS CULTIVARES ESTUDADAS (HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA).	102
FIGURA 34 – INTERVALOS DE CONFIANÇA DO PARÂMETRO K_2 DE PELEG DAS CULTIVARES ESTUDADAS (HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA).	104
FIGURA 35 - CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS K_1 (A) E K_2 (B) DE PELEG EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (CULTIVAR BRS ELIS).	105
FIGURA 36.- CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS ELIS AJUSTADA PELO MODELO GENERALIZADO DE PELEG.	106
FIGURA 37 - GRÁFICO DOS VALORES OBSERVADOS VS PREDITOS PELO MODELO DE PELEG GENERALIZADO PARA A CULTIVAR ANAG 01.	108
FIGURA 38 - GRÁFICO DOS VALORES OBSERVADOS VS PREDITOS PELO MODELO DE PELEG GENERALIZADO PARA A CULTIVAR BRS BRAU.	108
FIGURA 39 - GRÁFICO DOS VALORES OBSERVADOS VS PREDITOS PELO MODELO DE PELEG GENERALIZADO PARA A CULTIVAR BRS ELIS.	109

FIGURA 40 SCRIPT PROGRAMADO EM MATLAB PARA SIMULAR A MODULAÇÃO DE UMA ONDA QUADRADA POR SÉRIE DE FOURIER.	111
FIGURA 41 - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA ($T_{iso} = 15^{\circ}$, PERÍODO = 17 MIN. E AMPLITUDE = $7,5^{\circ}\text{C}$	112
FIGURA 42 - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA ($T_{iso} = 20^{\circ}$, PERÍODO = 17 MIN. E AMPLITUDE = $7,5^{\circ}\text{C}$	113
FIGURA 43 - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA ($T_{iso} = 30^{\circ}$, PERÍODO = 17 MIN. E AMPLITUDE = $7,5^{\circ}\text{C}$	114
FIGURA 44- RESULTADO EXPERIMENTAL DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (15°C , 20°C E 30°C) VERSUS HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS ELIS.	114
FIGURA 45 - CINÉTICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO DA CULTIVAR BRS ELIS (15 , 20 E 30°C), AJUSTADO PELO MODELO DE DIFUSÃO.	118
FIGURA 46 - COMPARATIVO DA CINÉTICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO VERSUS OPERAÇÃO PERIÓDICA. AJUSTE REALIZADO PELO MODELO DE DIFUSÃO.	119
FIGURA 47. - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DE BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA. AMPLITUDE DE $7,5^{\circ}\text{C}$ - PERÍODO DE 17 MIN – ISO 20°C	122
FIGURA 48.- CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DE BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA. AMPLITUDE DE $7,5^{\circ}\text{C}$ - PERÍODO DE 34 MIN – ISO 20°C	124
FIGURA 49.- CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DE BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA. AMPLITUDE DE 15°C - PERÍODO DE 17 MIN – ISO 20°C	125
FIGURA 50.- CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DE BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA. AMPLITUDE DE 15°C - PERÍODO DE 34 MIN – ISO 20°C	126
FIGURA 51- IMAGEM AMPLIADA DA MODULAÇÃO DA TEMPERATURA NA FIGURA 50.	126
FIGURA 52- CINÉTICA DOS PROCESSOS ISOTÉRMICO E PERIÓDICOS DE HIDRATAÇÃO DO CULTIVAR BRS ELIS, AJUSTADOS POR PELEG.	128
FIGURA 53 - CINÉTICA DA CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA DO CULTIVAR BRS ELIS EM CONDIÇÕES DE MACERAÇÃO DIFERENTES.	131

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS.....	19
2 REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1 CEVADA	20
2.1.1 CULTIVARES DE CEVADA.....	26
2.2 APLICAÇÕES DA CEVADA E DERIVADOS	28
2.3 PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE GRÃOS E OUTROS ALIMENTOS.....	28
2.3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A PROCESSOS DE HIDRATAÇÃO	33
2.3.1.1 MODELOS EMPÍRICOS.....	33
2.3.1.1.1 MODELO EXPONENCIAL OU CINÉTICO DE PRIMEIRA ORDEM	35
2.3.1.1.2 MODELO DE PAGE.....	35
2.3.1.1.3 MODELO DE PELEG	35
2.3.1.2 MODELOS FENOMENOLÓGICOS	36
2.3.1.2.1 MODELO DE PARÂMETROS CONCENTRADOS	37
2.3.1.2.2 ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	39
2.3.1.3 MODELAGEM E SIMULAÇÃO	40
2.3.1.3.1 VERIFICAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MODELOS DE SIMULAÇÃO	41
2.4 OPERAÇÃO PERIÓDICA E PROCESSOS INTERMITENTES	42
3 MATERIAL E MÉTODOS	51
3.1 AMOSTRAS DE CEVADA	52
3.2 OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA E UMIDADE DO PROCESSO DE GERMINAÇÃO DE CEVADA.....	52
3.2.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL – ETAPA DE GERMINAÇÃO	52
3.3 PROCESSO DE HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA.....	53
3.3.1 INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL PARA O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO PERIÓDICA	54
3.3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL – HIDRATAÇÃO PERIÓDICA	56
3.4 AMOSTRAGEM	57
3.5 CARACTERIZAÇÃO DA CEVADA	57
3.5.1 COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS GRÃOS DE CEVADA	57

3.5.2 ENERGIA E ÍNDICE DE GERMINAÇÃO DOS GRÃOS DE CEVADA.....	58
3.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).	58
3.5.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS).....	59
3.5.5 ANÁLISES TÉRMICAS	59
3.5.5.1 ANÁLISE DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	59
3.5.5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).	59
3.5.6 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE.	60
3.6 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO	60
3.7 REGIME DE HIDRATAÇÃO	62
3.8 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS.....	63
3.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS CULTIVARES DE CEVADA	64
4.2 ESTUDO CINÉTICO DA HIDRATAÇÃO CONVENCIONAL DE GRÃOS DE CEVADA.	65
4.2.1 ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DA HIDRATAÇÃO DAS TRÊS CULTIVARES DE CEVADA.	65
4.2.2 ESTUDO DO PROCESSO GERMINATIVO DE GRÃOS DE CEVADA SOB CONDIÇÕES DIFERENTES DE UMIDADE RELATIVA DO AR E TEMPERATURA.....	68
4.2.3 MODELAGEM DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE CULTIVARES DE CEVADA, UTILIZANDO MODELOS EMPÍRICOS.....	71
4.2.4 MODELAGEM DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE CULTIVARES DE CEVADA, UTILIZANDO UM MODELO FENOMENOLÓGICO.	74
4.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS GRÃOS DE CEVADA APÓS PROCESSO DE HIDRATAÇÃO.	78
4.4 RESULTADOS DA ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS).	83
4.5 RESULTADOS DAS ANÁLISES TÉRMICAS	86
4.7 PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO, OBTENÇÃO DE MODELOS GENERALIZADOS.	93
4.7.1 CINÉTICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO DA CULTIVAR ANAG01	94
4.7.1.1 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA CULTIVAR ANAG01	96

4.7.2 CINÉTICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO DA CULTIVAR BRS BRAU.....	97
4.7.2.1 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA CULTIVAR BRS BRAU	100
4.7.3 CINÉTICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO DA CULTIVAR BRS ELIS	101
4.7.3.1 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA CULTIVAR BRS ELIS	107
4.8 ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA.	109
4.8.1 MODELAGEM DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA APLICANDO O MODELO DE DIFUSÃO.	109
4.8.2 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA	119
4.9 INFLUÊNCIA DA AMPLITUDE E PERÍODO NO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA.....	121
5. CONCLUSÕES.....	133
REFERÊNCIAS.....	135
APÊNDICES	150
ANEXOS	167

1. INTRODUÇÃO

O descobrimento da cevada (*Hordeum vulgares sp. vulgare*) data de cerca de 4000 a.C, segundo pesquisas a cevada foi o segundo cereal mais citado na bíblia depois do trigo. A cevada é o quarto cereal mais cultivado no mundo (AGRARIASANTON, 2019), ficando atrás apenas do milho, trigo e arroz.

No Brasil a cevada é cultivada principalmente nos estados do Paraná, Rio Grande do Sul, São Paulo e Santa Catarina com alguns registros de produção nos estados Goiás e Minas Gerais. No entanto, a maior produção destina-se à produção de malte cervejeiro. Uma pequena porção da produção de cevada é destinada ao consumo humano, seja em produtos de panificação, extrusados e dietéticos, entre outros. Também existem aplicações dos derivados da cevada, como a palha, e os subprodutos da indústria cervejeira, como o bagaço de cevada, na produção de biomassa, etanol e na formulação de rações para a alimentação de aves, suínos e outras espécies de animais.

Os processos de hidratação isotérmicos têm sido utilizados com eficiência na indústria com diversas finalidades. No caso da cevada, para a produção de malte, os grãos são previamente hidratados para diminuir o tempo do processo de germinação do grão, facilitar a hidrólise do amido presente e favorecer algumas reações enzimáticas, devido à presença de enzimas amilolíticas nos grãos como a α -amilase e β -amilase, que participam da conversão do amido em açúcares redutores. Entre outras finalidades nesta etapa também são reduzidas as concentrações de β -glucana que são prejudiciais ao processo de produção de cerveja, pela sua contribuição na formação de géis. Contudo, estes produtos constituem fibras solúveis que são utilizados na elaboração de alimentos dietéticos com a finalidade de reduzir o colesterol e o índice glicêmico no sangue.

No caso de outros grãos como o feijão, arroz, milho, soja e outros, o processo de hidratação visa principalmente reduzir o tempo de cozimento destes alimentos, aumentar a massa dos grãos, ou desenvolver processos físicos e bioquímicos de transformação nos grãos visando produtos diferenciados, como é o caso do arroz parboilizado onde ocorre a difusão de micronutrientes beneficiando a parte nutricional.

Normalmente a operação de hidratação acontece no modo isotérmico em sistemas em batelada com temperatura controlada. O objetivo principal desta pesquisa consistiu em comparar o processo de hidratação de cevada convencional com a tecnologia de hidratação aplicando a operação periódica onde a temperatura

da água de hidratação passa por uma modulação visando intensificar o processo de hidratação, mantendo o sistema em regime transiente. O processo foi aplicado para a cultivar BRS ELIS (safra 2015), e os resultados obtidos por esta tecnologia de hidratação foram comparados a resultados obtidos no processo convencional. Esta proposta tecnológica de hidratação por operação periódica aumentou a transferência de massa, em relação a processos de imersão onde a água de hidratação permanece estática em temperatura constante.

Na literatura, podem ser encontradas algumas pesquisas relacionadas com a modulação da temperatura do ar em processos de secagem, visando uma redução no tempo de secagem e/ou redução de custos energéticos, recentemente foi publicado material envolvendo a aplicação da operação periódica durante a hidratação de grãos de trigo e triticale. Também existem alguns exemplos da aplicação destes processos na indústria química fazendo a modulação da temperatura em sistemas de reatores, visando obter determinados produtos de reação, ou aumento de rendimentos de processo. Porém, até a data de início desta pesquisa não existiam estudos da operação periódica da hidratação de cevada, sendo este um trabalho pioneiro na hidratação deste cereal.

Durante a pesquisa foram ajustados modelos matemáticos empíricos e fenomenológicos aos dados cinéticos de hidratação que permitem simular o comportamento do ganho de umidade dos grãos ao longo do tempo para diferentes condições operacionais. Os modelos matemáticos de Peleg, Page, Omoto-Jorge e de Fick da Difusão, apresentaram uma boa qualidade de ajuste podendo ser utilizados na simulação do processo tanto na operação isotérmica convencional quanto por operação periódica para a hidratação de grãos de cevada, além de permitir a aplicação de técnicas de otimização, visando a redução de custos de processo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Comparar o processo de hidratação de cevada convencional com a tecnologia de hidratação aplicando a operação periódica.

1.1.2 Objetivos Específicos

1. Caracterização da cevada, quanto às suas propriedades físico-químicas;
2. Otimização da temperatura e umidade do processo de germinação de cevada;
3. Otimizar as variáveis da operação periódica: amplitude e frequência e avaliar sua incidência no índice de germinação da cevada;
4. Verificar as possíveis mudanças na estrutura morfológica do grão de cevada durante os processos de hidratação e germinação;
5. Estimar as propriedades termodinâmicas do processo de hidratação (E_a , ΔH , ΔS e ΔG) isotérmica e periódica da cevada;
6. Ajustar modelos matemáticos que descrevam a cinética do processo de hidratação mediante operação isotérmica e periódica da cevada;
7. Verificar a temperatura de gelatinização do amido de grãos de cevada;
8. Avaliar o mecanismo de transporte de água para o interior do grão durante a hidratação; e
9. Identificar o tipo de curva obtida na hidratação de grãos de cevada.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CEVADA

A cevada tem sido um dos mais importantes grãos alimentícios desde tempos antigos, sendo cultivada durante séculos devido a sua versatilidade, capacidade de adaptação às condições de clima e solo desfavoráveis. Devido às propriedades que apresenta a cevada, a maior produção, é destinada às indústrias produtoras de malte para cervejarias. Cerca de 90% da cevada é destinada a malteação devido a textura firme dos grãos, presença da casca que protege o grão durante o processo de germinação e tradição na fabricação da cerveja (FAO, 2014). A manutenção do poder de germinação dos grãos em pós-colheita é essencial para a viabilidade do processo de malteação (JACOBSEN et al., 2002).

A cevada (*Hordeum vulgare* L.) é um cereal, pertencente à família das gramíneas e ao gênero *Hordeum*, e representa a quarta maior colheita mundial de grãos e uma das principais fontes de alimento para pessoas e animais (AGRARIASANTON, 2019). O seu período de germinação é de um a três dias, é uma cultura tipicamente de inverno que não tolera o alagamento, sendo resistente a seca quando comparada ao trigo, porém mais exigente em relação à fertilidade do solo (FAO, 2014).

A cevada (Figura 1) fornece uma farinha alimentícia e o produto resultante da germinação artificial dos grãos (malte) é utilizado na fabricação da cerveja, entre outros produtos. Em alguns países, os grãos torrados e moídos são usados na fabricação de uma bebida sem cafeína de aspecto semelhante ao do café. A cevada é ainda empregada na alimentação animal como forragem verde e na fabricação de ração. No Brasil, a malteação é o principal uso econômico da cevada, já que o país produz apenas 30% da demanda da indústria cervejeira.

FIGURA 1- CEVADA (*HORDEUM VULGARE* L.)



FONTE: INDIA, 2016

Diversos estudos têm demonstrado que a cevada é uma excelente fonte de fibra dietética e, em particular de β -glucanas. Por isso, devido aos benefícios

fisiológicos e propriedades nutricionais, há um interesse crescente de consumidores e fabricantes sobre a incorporação de este cereal e subprodutos associados como ingrediente na alimentação humana. Grãos de cevada contêm carboidratos complexos (principalmente amido), têm baixo teor de gordura e são moderadamente bem equilibrados em termos de proteína para atender às exigências de aminoácidos, bem como minerais, vitaminas (especialmente vitamina E) e antioxidantes (polifenóis).

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

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

As β -glucanas se encontram principalmente nas paredes celulares do endosperma, formando a camada de amido. As ligações (1-3) e (1-4) β -D-glucanas constituem aproximadamente 75% da parede do endosperma do grão de cevada juntos com 20% de arabinoxilanas e proteínas. A β -glucana da parede do endosperma pode ser ligada covalentemente com a proteína, formando grandes moléculas. Ambas β -glucana e arabinoxilanas determinam a viscosidade do mosto e as taxas de filtração da cerveja e formam uma barreira para as enzimas hidrolíticas, inibindo a transformação do amido e proteínas no interior da parede celular (BAIK; ULLRICH,

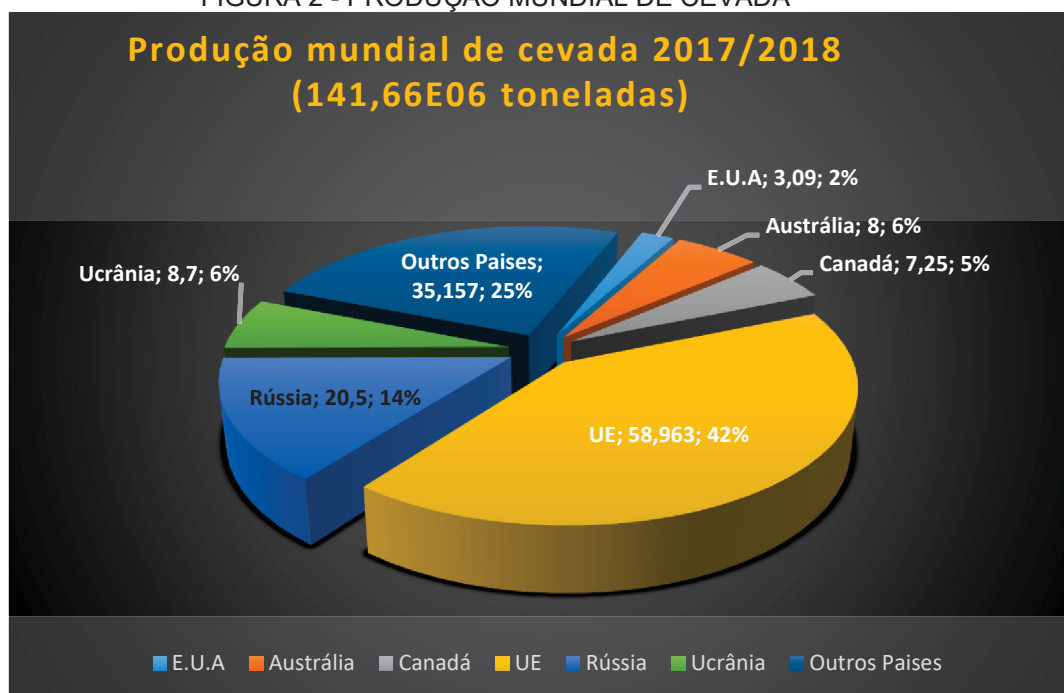
2008). A β -glucana é uma molécula grande e se não for devidamente degradada durante o processo de maltagem, aumenta a viscosidade do mosto devido ao alto peso molecular e assimetria dos polissacarídeos, podendo ocasionar problemas na operação de filtração da cerveja (JIN et al., 2011). Portanto, é importante ter baixo conteúdo de β -glucana nos grãos de cevada e no malte para o processo industrial da cerveja (BAIK; ULLRICH, 2008; JIN, et al., 2011; LAZARIDOU et al., 2008).

Além de seu uso na produção de malte cervejeiro, a cevada é utilizada na forma de grãos inteiros, granulada, farinha crua de grãos, farinha torrada de grãos de cevada maturados e farinha torrada de grãos para a produção de cereais matinais, guisados, sopas, massas, como substituto de café, em mingaus, molhos e produtos de panificação (incluindo o pão). A farinha de cevada não é muito utilizada em produtos de panificação por possuir teor reduzido de glúten e quando utilizada deve ser em combinação com farinha de trigo. Produtos de panificação contendo cevada, apresentam menor volume e gosto residual forte (BAIK; ULLRICH, 2008; SHARMA; GUJRAL, 2010).

A produção de cevada (Figura 2) no período 2017/2018 esteve liderada pela União Europeia (42,0%) e Rússia (14%), sendo responsáveis por 56,0% da produção mundial. Entre outros países com produções importantes se encontram Austrália (6,0%), Ucrânia (6,0%), Canadá (5,0%) e Estados Unidos (2,0%). A produção Brasileira ainda não se destaca neste cenário mundial, ficando no grupo de outros países (BSGCRAFT, 2018).

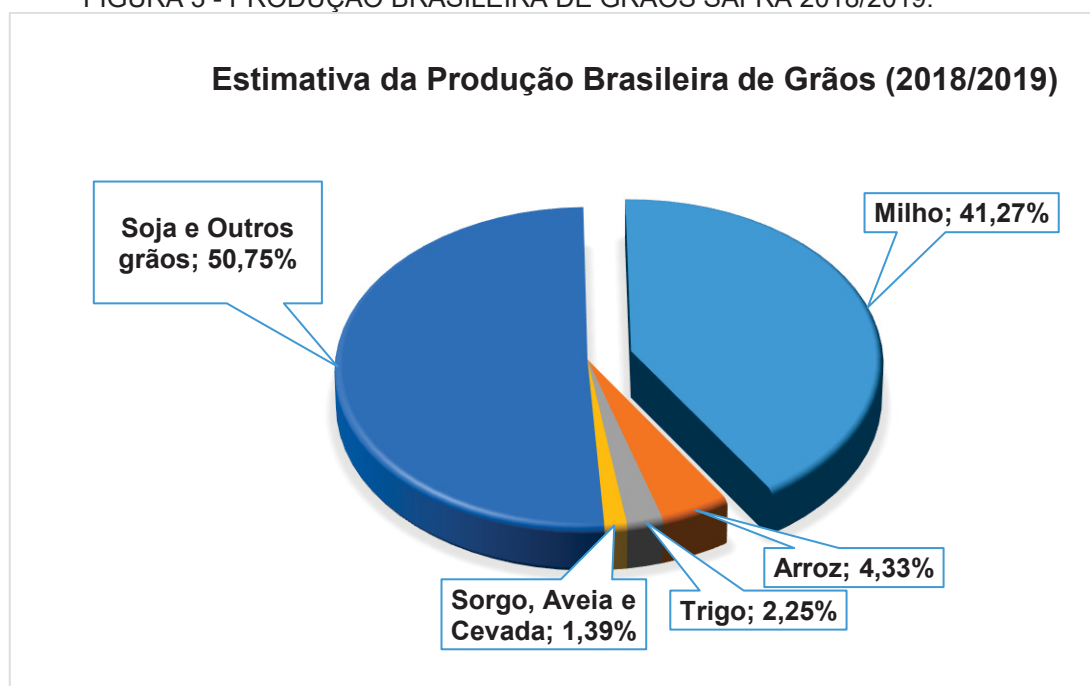
Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2019) a estimativa da produção de grãos brasileira na safra 2018/2019 foi de 240,651 milhões de toneladas, sendo que dos cereais produzidos o milho é responsável por 41,27% da produção total de grãos, seguido do arroz (4,33%), trigo (2,25%) e 1,42% de outros cereais (sorgo, aveia, cevada, triticale e centeio). A produção de cevada no período analisado foi estimada em 420600 toneladas, ficando na sexta posição no ranking de cereais produzidos. Isto representa um 0,17% da produção nacional de grãos. Na Figura 3, está ilustrada uma distribuição da produção nacional de grãos segundo boletim informativo da CONAB (2019).

FIGURA 2 - PRODUÇÃO MUNDIAL DE CEVADA



FONTE: BSGCRAFT (Mod. pelo autor).

FIGURA 3 - PRODUÇÃO BRASILEIRA DE GRÃOS SAFRA 2018/2019.

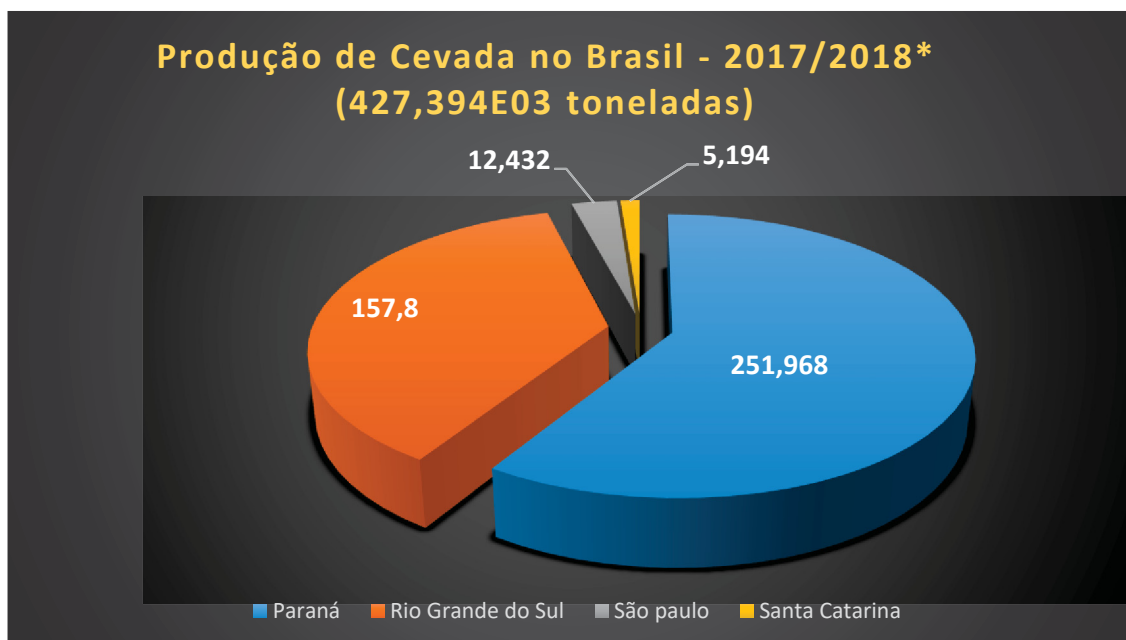


FONTE: CONAB (2019).

No Brasil a cevada é cultivada principalmente nos estados do Paraná, Rio Grande do Sul, São Paulo e Santa Catarina com alguns registros de produção nos estados Goiás e Minas Gerais. Na Figura 4, observa-se a estatística da produção de cevada no Brasil na Safra 2017/2018. Sendo produzidas no período aproximadamente 427 mil toneladas de cevada, sendo o estado do Paraná responsável pela produção de quase 252 mil toneladas do grão, isto representa 59,0% da produção nacional

(PARANAPORTAL, 2019). Se compararmos estes dados com os da Figura 2, a produção brasileira representa apenas 0,3% da produção mundial para o mesmo período.

Figura 4 - PRODUÇÃO BRASILEIRA DE CEVADA SAFRA 2017/2018.

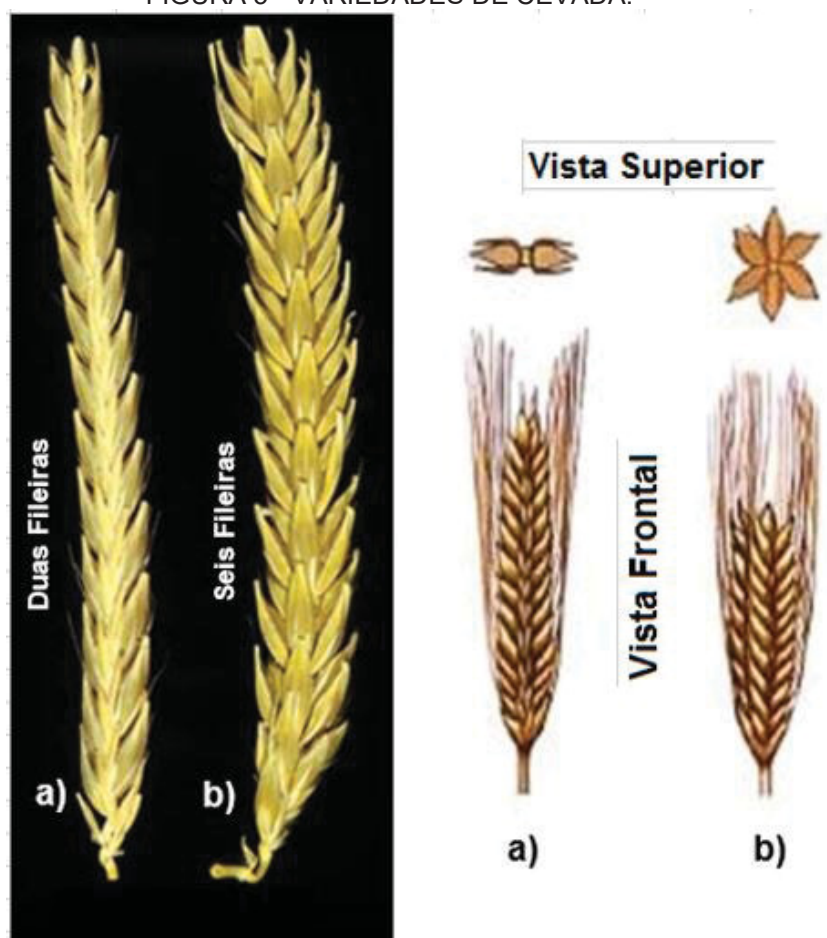


FONTE: PARANAPORTAL, 2019 (Mod. pelo autor).

A cevada é um dos grãos de cereais mais adaptáveis a diferentes condições climáticas, pois se desenvolve em altas altitudes, latitudes e no deserto como nenhum outro cereal. É a principal fonte de alimentos em países como a Etiópia e Marrocos. Os grãos de cevada na espiga podem estar alinhados em duas (a)- *Hordeum disticum*) ou seis fileiras (b)-*Hordeum hexasticum*), conforme ilustrado na Figura 5. As maltarias têm normalmente preferência pela cevada de duas fileiras, pelo fato de apresentarem baixo teor de proteínas e grãos maiores e uniformes (BAIK e ULLRICH, 2008).

Amido, fibras e proteínas são os principais componentes dos grãos de cevada, que podem ser influenciados pela genética e por fatores ambientais. Os grãos de cevada possuem uma composição média de 53 - 67% de amido, 14 - 25% de fibras e 9 - 14% de proteínas, 3 - 4% de lipídeos, 2 - 3% de cinzas, 1 - 7% de carboidratos de baixo peso molecular, 4 - 11% de arabinosilanas, 3-7% de β -glucana e pequenas ligações de celulose e lignina (OSCARSSON et al.,1996; ANDERSSON; ANDERSSON; AUTIO,1999).

FIGURA 5 - VARIEDADES DE CEVADA.



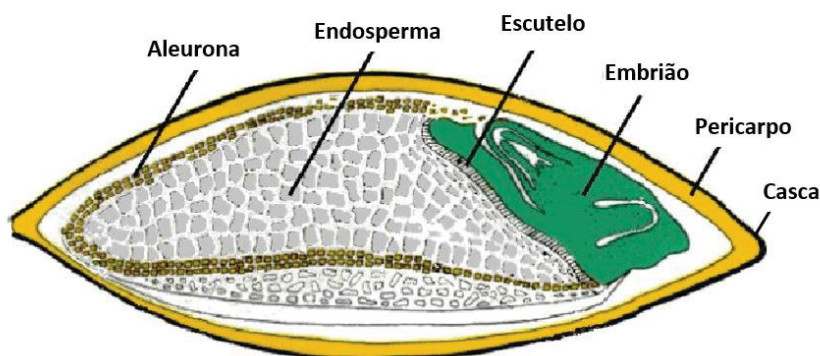
FONTE: CERVECEROS (2011); CERVEZOMICON (2015).

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

Os grãos de cevada são compostos basicamente por três partes: casca, embrião e endosperma (Figura 6).

A casca é a parte exterior da semente, camada resistente que tem função de proteção, contém fibras, antioxidantes, minerais e vitaminas do complexo B. A cevada difere de muitos grãos, pois a fibra está distribuída na semente inteira e não apenas na camada externa. Assim, quando a casca, ou a camada externa é removida, apenas parte da fibra é perdida. Já o embrião, contém vitaminas do complexo B, algumas proteínas, minerais e lipídeos. O endosperma é a fonte de nutrientes do embrião constituindo a maior reserva de carboidratos da semente, algumas proteínas e quantidades pequenas de minerais e vitaminas (OSCARSSON et al., 1996).

FIGURA 6 - ESTRUTURA DA SEMENTE DE CEVADA



FONTE: MERRYIN (2014).

2.1.1 CULTIVARES DE CEVADA

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

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

A capacidade de germinação uniforme é muito importante no processo de maltagem. Portanto todos os grãos usados devem ser de uma única cultivar. O baixo conteúdo de umidade em média de 12%, é ideal para armazenagem do grão. Os grãos devem ter tamanho médio, de forma que 85% dos grãos fiquem retidos na peneira de 2,5 mm e não conter sujidades e matérias estranhas (FAO, 2014).

Entre as cultivares predominantes na região sul do Brasil, encontram-se: BRSCAUE, BRSBRAU, BRSELIS, BRS BOREMA, BRS GRETA, BRS 195, ANAG01 e BRS KORBEL, sendo todas indicadas para a produção de malte. Algumas de suas principais características estão apresentadas na TABELA 1.

TABELA 1 - ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DE CULTIVARES DE CEVADA NACIONAIS.

Cultivar	Características
BRSCAUE	Desenvolvido pela Embrapa Trigo, em parceria com a AmBev e a Cooperativa Agrária Agroindustrial. É um Cruzamento das cultivares BRS 195 com BRS BOREMA; Porte anão; possui classificação média superior a 80% de grãos Classe 1 ou de primeira.
BRSBRAU	Desenvolvido pela Embrapa Trigo, em parceria com a AmBev e a Cooperativa Agrária Agroindustrial; Porte anão; Bom nível de resistência ao acabamento.
BRSELIS	Desenvolvido pela Embrapa Trigo, em parceria com a AmBev e a Cooperativa Agrária Agroindustrial. A cultivar BRS ELIS é um cruzamento das cultivares BRS 195 com Scarlett .
BRS BOREMA	Foi a primeira cultivar Brasileiro de cevada de porte anão, é um cruzamento da espécie DEFRA com BR 2. Produze grãos de tamanho médio que atende a maioria das especificações da indústria cervejeira.
BRS 195	É um cruzamento ALEXIS com PFC 85107 e MN 607. Apresenta aproveitamento de 85%, Classe 1.
BRS GRETA	Foi a segunda cultivar de cevada de porte anão cultivada no Brasil. É um Cruzamento da cultivar F4 população da cruz Krona / PFC 9219 /PFC 9204.
BRS KORBEL	Cultivar de cevada cervejeira de duas fileiras de grãos, desenvolvido pela Embrapa Trigo. Porte baixo, de alto potencial produtivo, excelente qualidade de malte e principalmente a resistência a oídio. Indicada em altitudes superiores a 500m (RS, SC e PR).
BRS ITANEMA	Cultivar de duas fileiras de grãos. Apresenta porte médio, e potencial produtivo de até 7.000kg/ha. Seu ciclo é precoce, moderadamente resistente a mancha reticular e suscetível ao oídio, mancha marrom e brusone. Sua classificação é classe 1. Apresenta ampla adaptação nas principais regiões irrigadas de SP, e nos estados de GO, MG e DF (Embrapa).
BRS MANDURI	A BRS Manduri, desenvolvida pela Embrapa, é moderadamente resistente a manchas reticular, é moderadamente suscetível para oídio, ferrugem da folha e é suscetível para mancha marrom, giberela e brusone. Apresenta porte anão, seu rendimento potencial é de 6.500kg/ha. Seu ciclo é classe 1 (superior a 80%). As áreas de adaptação desta cultivar são: SP (irrigado), MG, GO e Distrito Federal.
BRS SAMPA Lançamento (2008).	A BRS SAMPA é moderadamente suscetível à mancha reticular e suscetível ao oídio, ferrugem da folha, mancha marrom, giberela e brusone. Apresenta porte anão, com produtividade média de 6.500kg/ha. Seu ciclo é precoce e sua classificação é de classe 1 (superior a 75%). Apresenta uma boa resistência ao acamamento devido ao seu porte baixo. As áreas de adaptação são SP e GO.
ANAG01	Nova cultivar de cevada cervejeira de duas fileiras de grãos, desenvolvida por meio de parceria entre a Fundação Agrária de Pesquisa Agropecuária - FAPA e a Empresa Ackermann com sede na Alemanha. Apresenta maior potencial de rendimento, maior tolerância às doenças, especialmente oídio e ferrugem da folha e, ao mesmo tempo, contempla uma excelente qualidade de malte.

FONTE: EMBRAPA (2014; 2015).

Preferem-se grãos de cevada com baixo conteúdo de proteína, de 9 a 12% para cervejarias e processos de destilação. Os lotes de grãos destinados à produção de malte devem ter potencial de modificação imediata e enzimas para modificar o endosperma. Isso significa que o grão deve ter 95 % ou mais de capacidade de germinação. Os grãos também devem ser livres de microrganismos contaminantes. Se possível os grãos devem ser armazenados em temperaturas menores de 12°C, para conservar a capacidade de dormência e a capacidade de indução (FAO, 2014).

2.2 APLICAÇÕES DA CEVADA E DERIVADOS

Por constituir um ingrediente funcional rico em fibras a cevada é utilizada na alimentação animal (PARK, LEE e LEE, 2013; JENSEN et al., 2016) e na fabricação de pães (RØDBOTTEN et al., 2015). Também existem relatos da produção de etanol a partir da casca (KIM, TAYLOR e HICKS, 2008) e da utilização de amido e celulose de cevada na produção de filmes (EL HALAL et al., 2015). A cevada torrada também tem sido utilizada na elaboração de bebidas como chá (MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2015a)

Além das principais aplicações da cevada citadas anteriormente, o cereal e seus derivados têm sido pesquisados com resultados satisfatórios em aplicações da medicina. Por exemplo, a cevada germinada exibiu atividade contra a diabetes (DOU et al., 2014), produz hordenina, que inibe a melanogénese durante o tratamento de câncer (KIM et al., 2013). A adição de β -glucana de cevada na semolina permitiu a obtenção de espaguete com baixo índice glicêmico (CHILLO et al., 2011). Também, na área da medicina veterinária, o fornecimento de ração contendo cevada ou em combinação com melaço de açúcar de beterraba durante a alimentação de equinos, tece efeito positivo nas respostas metabólicas no plasma e no ceco dos animais tratados (JENSEN et al., 2016).

2.3 PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE GRÃOS E OUTROS ALIMENTOS.

A hidratação é uma operação de grande importância no processamento de diversos alimentos, como cereais e outros grãos, sendo responsável por mudanças morfológicas e transformações bioquímicas que geralmente definem como será a qualidade do produto final desejado, nas operações seguintes (BOTELHO et al., 2013; OLIVEIRA; COLNAGHI; SILVA, 2013).

Geralmente o fluido a ser utilizado nos processos de hidratação de alimentos é a água, a qual pode ser utilizada com temperaturas abaixo (condicionamento) ou

acima (cocção) da temperatura de gelatinização do amido, dependendo do interesse do processo e produto (SAYAR; TURHAN; GUNASEKARAN, 2001; TURHAN; SAYAR; GUNASEKARAN, 2002; COUTINHO et al., 2010; MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2013; OLIVEIRA; COLNAGHI; SILVA, 2013; BALBINOTI, et al. 2018).

Em algumas ocasiões, os processos de condicionamento e cocção acontecem de forma simultânea, existindo relatos de melhorias na palatabilidade e digestibilidade dos alimentos, assim como, desnaturação de proteínas, inativação ou eliminação de fatores antinutricionais e gelatinização do amido (IGATHINATHANE; CHATTOPADHYAY; PORDESIMO, 2005; TAIWO et al., 1998; YILDIRIM et al., 2011; MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2013).

O processo de condicionamento é frequentemente utilizado antes da cocção de grãos de feijão, antes da germinação da cevada, no processo de parboilização do arroz, moagem de grãos como soja, trigo e milho, na produção de milho e ervilha enlatados, na extração de amidos, no processamento de grãos de bico e gergelim, entre outros (ABU-GHANNAM; MCKENNA, 1997; IGATHINATHANE; CHATTOPADHYAY, 2005; VERMA; PRASAD, 1999; KANG; DELWICHE, 1999, 2000; PAN; TANGRATANAVALEE, 2003; KASHANINEJAD; DEHGHANI; KASHIRI, 2009; KHAZAEI; MOHAMMADI, 2009; OMOTO et al., 2009; PRASAD; VAIRAGAR; BERA, 2010; BOTELHO et al., 2013; OLI et al., 2016).

A hidratação da cevada, também chamada de maceração ou *steeping* é uma operação indispensável no processo de obtenção do malte. Nesta etapa são criadas as condições para que os grãos atinjam a umidade necessária para que ocorra a posterior germinação dos mesmos sob condições controladas. É também na etapa de hidratação que são eliminadas parte das β -glucanas presentes na cevada, produto que ocasiona problemas durante a elaboração da cerveja, principalmente na etapa de filtração (EBC, 2005).

Os grãos de cevada ao serem hidratados passam por transformações físicas e químicas, tais como: aumento do volume, ganho de umidade, ativação de enzimas amilolíticas, perda de sólidos solúveis e hidratação do amido. Por isso é importante estudar a modelagem desses processos, visando a otimização de parâmetros que permitam obter melhores rendimentos e diminuição de custos energéticos, entre outros (MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2013).

Algumas propriedades físicas de sementes de cevada (*Hordeum vulgare* L.) foram determinadas durante o processo de absorção de água, numa faixa de 13,15 a

45,82% de umidade (bs). Como resultado do estudo foi observado que houve um aumento nas dimensões das sementes sendo que o comprimento variou de 8,1 a 8,62mm, a largura de 3,42 - 3,74 mm, e a espessura de 2,61 mm, 2,84 mm. Já a esfericidade apresentou um máximo de 53,15% para o teor de umidade de 35,29%. Os autores, também observaram que houve uma diminuição na densidade aparente e real dos grãos, sendo 699,38 - 647,04 kg m⁻³ e de 1.220,30 a 1.164,62 kg m⁻³, respectivamente. Nos modelos matemáticos obtidos, somente o comprimento teve uma dependência não linear em função do teor de umidade (SOLOGUBIK et al., 2013).

Em estudo cinético de hidratação convencional realizado com seis cultivares de cevada, foi avaliado o efeito do tempo e diferentes temperaturas (10 - 35°C), durante 32 horas de imersão a temperatura constante, na capacidade de absorção de água, variação de densidade, de volume e perda de sólidos ao longo do processo. Foram testados os modelos de Difusão, Peleg, Weibull e o Cinético de primeira ordem. Sendo os modelos de Peleg e o Exponencial que mostraram os melhores ajustes. Os autores relataram que as isotermas mostraram duas fases de crescimento, uma fase com elevada taxa de absorção de água até as 8 horas e uma segunda fase com incremento muito lento do teor de umidade até atingir a umidade de equilíbrio. Já a perda de sólidos foi maior na medida que foi incrementada a temperatura do processo (MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2015b).

Cozzolino e colaboradores (2014), estudaram a influência do teor de lipídeos totais e de ácidos graxos individuais durante a maceração de grãos de cevada a 22°C por 8 horas. Os resultados mostraram que os ácidos graxos insaturados, tais como o ácido oleico (18:1 - n9), têm um papel positivo no controle da absorção de água pelo endosperma da cevada durante a operação de hidratação, enquanto os insaturados de cadeia longa, tais como araquidônico (20:0) e lignocérico (24:0) tiveram efeito negativo no processo de absorção de água.

As TABELAS (2) e (3), ilustram alguns dados resumidos dos estudos realizados sobre hidratação de sementes com destaque para as temperaturas e tempos de hidratação utilizados em cereais e leguminosas, respectivamente.

Na TABELA 2, observa-se que os alimentos que mais têm sido pesquisados são o trigo e a cevada. Informações técnicas relacionadas com a hidratação de cevada para produção de malte são escassas, mesmo sendo um cereal muito utilizado, os

resultados obtidos não são comumente divulgados, ficando sob controle das grandes indústrias de produção de malte e cervejarias.

TABELA 2 – FAIXAS DE TEMPERATURA E DURAÇÃO DE ALGUNS PROCESSOS DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICOS RELATADAS EM CEREAIS

Alimento	Temperatura de Hidratação (°C)	Tempo de Hidratação (horas)	Referência
Arroz	60 e 90°C	5 horas	OLI et al. (2016).
Aveia	37°C	24 horas	FREDLUND et al. (1997).
	10, 15, 20, 25, 30 e 35°C	8-10 horas	ANTHERO (2017).
Cevada	10, 15, 20, 25, 30 e 35°C	12 horas	BORSATO; MATHIAS; JORGE; JORGE (2018).
	10, 15, 20, 25, 30 e 35°C	32 horas	MONTANUCI; JORGE; JORGE (2013).
	10, 15, 20 e 25°C	32 horas	MONTANUCI et al. (2014).
	10, 15, 20, 25, 30 e 35°C	32 horas	MONTANUCI; JORGE; JORGE (2015b).
	22°C	8 horas	COZZOLINO; ROUMELIOTIS; EGLINTON (2014).
	22 ± 0.5 °C	1 hora	COZZOLINO; DEGNER; EGLINTON (2015).
Milho	40; 50; 60 e 70°C	12 horas	BOTELHO et al. (2013).
	40; 50; 60 e 67°C	30 horas	MARQUES; JORGE; JORGE (2014).
Sorgo	10, 20, 30, 40, 50 °C	10 horas (600 min)	KASHIRI; KASHANINEJAD; AGHAJANI (2010).
	NI*	Intermitente	MUNSON-MCGEE (2014).
	30,40, 50 e 60°C	12 horas	OLEGÁRIO; JORGE; JORGE (2019).
	30, 40, 50 e 60°C	12 horas	SILVA (2016).
Trigo	0 a 70	8 horas	BECKER (1960).
	22	4 horas	KANG; DELWICHE (1999)
	25, 35, 45, 55, 65	15 horas	KASHANINEJAD; KASHIRI (2007).
	25, 35, 45, 55, 65	15 horas	KASHANINEJAD, DEHGHANI; KASHIRI (2009).
	20, 30, 50, 70	5 horas	MASKAN (2001).
	10, 20, 30, 40, 50	1 hora	MURAMATSU et al. (2006).
	30, 40, 50 e 60°C	10 horas	MATTIODA; JORGE; JORGE (2018).
	30, 50, 60, 70	1 hora	VENGAIAH et al. (2012).

*Não informado.

FONTE: O autor (2020).

TABELA 3 – FAIXAS DE TEMPERATURA E DURAÇÃO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO EXPLORADAS EM LEGUMINOSAS E OUTRAS SEMENTES.

Alimento	Temperatura de Hidratação (°C)	Tempo de Hidratação (horas)	Referência
Ervilha	20, 30, 40, 50 e 60°C	3 horas	OMOTO et al. (2009).
Feijão Caupi	25 ± 2°C.	8 horas	CAMPOS et al. (2010)
Feijão e grão de bico	5, 25 e 45°C	24 horas	SHAFAEI; MASOUMI; ROSHAN (2016).
Gergelim	27, 40, 50 e 60 °C.	5 horas	KHAZAEI; MOHAMMADI (2009).
Grão de bico	10, 25 e 40°C	24 horas	PRAMIU et al. (2015).
	40, 50 e 60°C	2 horas	PRASAD; VAIRAGAR; BERA (2010).
	20 a 100°C	11,6 horas (700min)	SAYAR; TURHAN; GUNASEKARAN (2001).
	25, 45, 65 e 85 °C	10 horas	SIMONI (2017).
Leguminosa (<i>Vigna radiata</i>)	25, 35, 45 e 55°C	8,3 horas (500min)	SHARANAGAT, KANSAL; KUMAR (2016).
Lentilha	25, 32.5, 40, 55, 70 e 80°C.	2 horas	OROIAN (2017).
Soja	30, 40, 50 e 60°C	8 horas	BORGES et al. (2017).
	10, 20, 30, 40, 50 °C	72-84 horas	COUTINHO et al. (2010).
	25, 35, 45, 55, 65 °C	7,5 horas	FRACASSO et al. (2014).

FONTE: O autor (2020).

A absorção de água em sementes, casca e endosperma de cevada foi estudada durante a primeira hora de imersão a 22 ± 0.5 °C mediante a interpretação das frequências de absorção na região do infravermelho médio (MIR). Os autores concluem que a primeira fase da germinação pode ser controlada por meio das informações obtidas a partir dos espectros. Os resultados também demonstraram que as sementes inteiras, endosperma e casca de cultivares da mesma variedade ou genótipo têm padrões diferentes na região de espectroscopia no infravermelho médio - MIR (COZZOLINO; DEGNER; EGLINTON, 2015).

No laboratório de processo em sistemas particulados (LEPSP) da UFPR, tem-se realizado diversas pesquisas direcionadas ao estudo da cinética e modelagem de processos de hidratação em cereais e outros alimentos de interesse industrial. Entre as pesquisas realizadas ou em andamento se encontram o estudo da modelagem do processo de hidratação em Milho (MARQUES et al, 2014), Feijão (CECCHIN, 2016), Sorgo (SILVA, 2016), Aveia (ANTHERO, 2017), Grão de bico (SIMONI, 2017), Soja

(BORGES, et al. 2017), Arroz (BALBINOTI, et al. 2018), Trigo (MATTIODA et al, 2018), Cevada (MONTANUCI, et al. 2013; BORSATO, et al. 2018) e Triticale (DE OLIVEIRA, et al. 2020), entre outros. Também, há destaque em pesquisas relacionadas com a fortificação de grãos com micronutrientes, por meio de processos de hidratação, utilizando arroz (BALBINOTI, et al. 2018) e trigo (MATTIODA et al, 2018).

2.3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A PROCESSOS DE HIDRATAÇÃO

Os modelos matemáticos podem ser classificados em modelos a parâmetros concentrados ou distribuídos. Nos modelos a parâmetros concentrados as variações espaciais são negligenciadas e o sistema é considerado homogêneo em todo seu volume, assim, no processo de hidratação, o grão teria umidade constante em toda sua extensão por um determinado período. Já nos modelos de parâmetros distribuídos, as variações espaciais possuem comportamento variável e a diferença de umidade entre as regiões do próprio grão deve ser considerada (COUTINHO et al., 2007, 2010; GARCIA, 2013).

Os modelos matemáticos podem ser divididos em empíricos (Heurísticos) ou fenomenológicos (teóricos). Os modelos empíricos geralmente são correlações matemáticas obtidas a partir do ajuste de dados experimentais, estes modelos apresentam certa limitação porque somente são válidos para as condições experimentais pesquisadas. Já os modelos fenomenológicos são obtidos ao aplicar princípios físicos- químicos básicos, como balanços de massa, de energia e momento. Geralmente os parâmetros destes modelos possuem significado físico. (COUTINHO et al., 2007; OMOTO et al., 2009; NICOLIN; JORGE; JORGE, 2015; GARCIA, 2013).

2.3.1.1 MODELOS EMPÍRICOS

Na escolha do melhor modelo a ser utilizado, a adequacidade do modelo aos dados experimentais e a simplicidade do mesmo devem ser levados em conta, e por isso, os modelos empíricos tem sido preferíveis e extensivamente utilizados (TURHAN; SAYAR; GUNASEKARAN, 2002; KASHIRI; KASHANINEJAD; AGHAJANI, 2010; YILDIRIM; ÖNER; BAYRAM, 2010).

O modelo empírico de Peleg (PELEG, 1988) é o modelo mais utilizado na modelagem da cinética de hidratação de alimentos, por conseguir descrever adequadamente o processo para maioria dos grãos estudados (MASKAN, 2002; KASHIRI; KASHANINEJAD; AGHAJANI, 2010; YILDIRIM; ÖNER; BAYRAM, 2010; OLIVEIRA; COLNAGHI; SILVA, 2013). Outros modelos empíricos também tem sido

aplicados na hidratação de cereais e legumes, dentre os mais utilizados se encontram o modelo Exponencial ou Cinético de primeira ordem e o modelo de Page (KAPTSO; NJINTANG; KOMNEK, 2008; KASHANINEJAD; DEHGHANI; KASHIRI, 2009; KASHIRI; GARMAKHANY; DEHGHANI, 2012).

O modelo de Peleg foi utilizado durante a modelagem da absorção de água em leite em pó e arroz, obtendo bons ajustes e coeficientes de correlação. Esse modelo também tem sido utilizado satisfatoriamente para descrever o processo de hidratação de grãos de arroz em diferentes condições de temperaturas e pressão, alcançando coeficientes de correlação entre 0,986 e 0,999 (BELLO; TOLABA; SUÁREZ, 2008). A hidratação de uma variada gama de grãos ainda foi modelada satisfatoriamente ao utilizar o modelo de Peleg, tais como: feijão (RESENDE; CORRÊA, 2007), trigo (MASKAN, 2002; MATTIODA et al., 2019), soja (PAN; TANGRATANAVALEE, 2003), cevada (MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2013; BORSATO et al., 2018), milho (BOTELHO et al., 2013) e grão de bico (YILDIRIM; ÖNER; BAYRAM, 2010).

Os modelos Exponencial e de Page também têm sido utilizados na modelagem do processo de hidratação de grãos. Diversos modelos foram testados durante a absorção de água em grãos de arroz, sendo que os modelos Exponencial e Page apresentaram os melhores ajustes dos dados experimentais (KASHANINEJAD; KASHIRI, 2007). O modelo de Page também foi utilizado para descrever a hidratação de grãos de trigo nas temperaturas entre 25 e 65 °C (KASHANINEJAD; DEHGHANI; KASHIRI, 2009). A hidratação de grãos de bico e semente de gergelim foram estudadas utilizando diversos modelos empíricos, como Exponencial, função distribuição de Weibull (similar ao modelo de Page) e o modelo de Peleg, sendo este último o que descreveu melhor ambos processos (KHAZAEI; MOHAMMADI, 2009; CUNHA; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 1998; PRASAD; VAIRAGAR; BERA, 2010).

GOWEN et al. (2007) comparou dois modelos empíricos (Exponencial e de Peleg) com um fenomenológico criado a partir da lei de difusão de Fick desenvolvida por Crank (1975) para descrever a hidratação de grãos de soja pré-branqueados. Neste estudo os três modelos foram considerados satisfatórios, mas o que apresentou o melhor resultado foi o modelo Exponencial.

As seguir são apresentados os modelos empíricos Exponencial, Page e Peleg, e seus respectivos parâmetros, comumente utilizados para descrever a cinética dos processos de hidratação.

2.3.1.1.1 MODELO EXPONENCIAL OU CINÉTICO DE PRIMEIRA ORDEM

O modelo exponencial, utilizado por PRASAD et al. (2010), possui apenas um parâmetro (k_c). Sendo a taxa de absorção dos grãos (k_c) diretamente proporcional a variação de umidade do grão no tempo.

$$\frac{dX_{bs}(t)}{dt} = -k_c(X_{bs}(t) - X_e) \quad (1)$$

$$\frac{X_{bs}(t) - X_e}{X_{bs}(0) - X_e} = e^{(-k_c t)} \quad (2)$$

A Equação (2) constitui a solução integrada da Equação (1).

Onde:

$X_{bs}(t)$: umidade no instante de tempo (bs);

X_e : umidade de equilíbrio ou de saturação (bs);

$X_{bs}(0)$: umidade inicial no tempo zero (bs);

k_c : taxa de absorção (h^{-1}), e

t: tempo (h).

Obs: o subscrito bs, significa base seca.

2.3.1.1.2 MODELO DE PAGE

Em 1949, Page desenvolveu a Equação (3) para descrever o processo de secagem de uma fina camada no grão de milho, similar ao modelo da função distribuição de Weibull, também muito utilizado em modelagem de hidratação de grãos. Este modelo possui dois parâmetros (k_p e N), e duas constantes ($X_{bs}(0)$ e X_e) (CUNHA; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 1998).

$$\frac{X_{bs}(t) - X_e}{X_{bs}(0) - X_e} = e^{(-k_p t^N)} \quad (3)$$

Onde:

k_p : taxa de absorção (h^{-1});

t: tempo (h), e

N: constante adimensional.

2.3.1.1.3 MODELO DE PELEG

O modelo de Peleg (1998) está descrito pela Equação (4), constituindo uma equação não exponencial de dois parâmetros:

$$X_{bs}(t) = X_{bs}(0) + \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (4)$$

Onde:

t: tempo (h);

k₁: taxa constante de Peleg (h (bs)⁻¹), e

k₂: constante de capacidade de Peleg ((bs)⁻¹).

Os parâmetros k₁ e k₂ do modelo de Peleg, podem ser obtidos mediante a linearização da Equação (4), ou ainda com maior precisão por regressão não linear.

Este modelo apresentou um bom ajuste dos dados obtidos durante a hidratação periódica de três cultivares de Feijão, com destaque para a cultivar BRS Campeiro (CECCHIN, 2016) e durante a modelagem da cinética de absorção de água de duas cultivares de grãos de sorgo (SILVA, 2016).

2.3.1.2 MODELOS FENOMENOLÓGICOS

Os modelos fenomenológicos em muitas ocasiões são constituídos por equações complexas, de difícil resolução, que envolvem funções e parâmetros que não são capazes de descrever o processo de hidratação de maneira simples (SOPADE; AJISEGIRI; BADAU, 1992; ABU-GHANNAM; MCKENNA, 1997; MASKAN, 2002). Estes modelos possuem uma faixa de validade mais ampla de aplicação e, ao contrário dos modelos empíricos, geralmente podem ser extrapolados em condições além das operacionais, permitindo simular o processo em condições não medidas ou imensuráveis, além de promoverem uma melhor visão do processo do ponto de vista físico (GARCIA, 2013).

Modelos a parâmetros distribuídos para a hidratação de grãos têm sido desenvolvidos a partir da Lei de difusão de Fick ou somente a partir de balanços de massa, com condições de contorno e considerações das mais variadas, não sendo muito simples sua resolução. Neste sentido existem relatos em pesquisas com diversos grãos, tais como: milho (VERMA; PRASAD, 1999), arroz (ENGELS et al., 1986; THAKUR; GUPTA, 2006; BAKALIS et al., 2009); trigo (BECKER, 1960; IGATHINATHANE; CHATTOPADHYAY, 1997; KANG; DELWICHE, 1999, 2000; MATTIODA, et al., 2019), soja (HSU, 1983a, 1983b; COUTINHO et al., 2010; NICOLIN et al., 2012, 2015a) e grão de bico (SAYAR; TURHAN; GUNASEKARAN, 2001; YILDIRIM; ÖNER; BAYRAM, 2011).

Modelos fenomenológicos a parâmetros concentrados são geralmente mais fáceis de serem desenvolvidos, aplicados e resolvidos. Possuem um menor número de parâmetros, por isso, são aplicados na hidratação de grãos como soja e lentilhas (BORGES; JORGE; JORGE, 2017). Ao analisar o comportamento de grãos de soja durante a hidratação nas temperaturas de 10 a 49 °C pesquisadores desenvolveram um modelo fenomenológico de parâmetros concentrados obtido a partir de um balanço de massa em regime transiente, considerando o grão esférico(COUTINHO et al., 2005, 2007).

Outros pesquisadores, propuseram um modelo de parâmetros concentrados parecido com os desenvolvidos por Coutinho et al. (2005) e Coutinho et al. (2007) para grãos de ervilha em temperaturas entre 20 e 60 °C. Porém, o desenvolvimento desse modelo foi mais simples pelo fato dos autores considerar o volume do grão constante, desta forma conseguiram predizer o processo satisfatoriamente com desvios máximos de até 7% (OMOTO et al., 2009).

2.3.1.2.1 MODELO DE PARÂMETROS CONCENTRADOS

O modelo de parâmetros concentrados a volume constante desenvolvido por Omoto e colaboradores (2009) foi obtido a partir de um balanço de massa dentro do grão em regime transiente a volume constante conforme é descrito abaixo:

$$\frac{dm_A}{dt} = N_A \cdot A \quad (5)$$

$$N_A = K_s (\rho_{Aeq} - \rho_A) \quad (6)$$

Onde:

m_A : massa de água no grão (g);

N_A : fluxo mássico de água (g.min⁻¹.cm⁻²);

A : área superficial do grão (cm²);

$\rho_A(t)$: Concentração de água no grão num tempo t (g/cm³);

ρ_{Aeq} : Concentração de água no equilíbrio (g/ cm³),

t : tempo (min.), e

K_s : Coeficiente de transferência de massa (cm min⁻¹).

Considerando que massa de água no interior do grão (m_A), é dada pelo produto da concentração de água (ρ_A) pelo volume do grão (V), a Equação (5) fica:

$$\frac{d(\rho_A \cdot V)}{dt} = K_s (\rho_{Aeq} - \rho_A) \cdot A \quad (7)$$

Derivando a Equação (13), obtém-se:

$$\frac{V d\rho_A}{dt} + \frac{\rho_A dV}{dt} = K_s (\rho_{Aeq} - \rho_A) \cdot A \quad (8)$$

Se o volume do grão é considerado constante $\frac{dV}{dt} = 0$

$$\frac{V d\rho_A}{dt} = K_s (\rho_{Aeq} - \rho_A) \cdot A \quad (9)$$

O volume e área de uma esfera estão representados nas Equações (10) e (11), respectivamente.

$$V = \frac{4 \pi r^3}{3} \quad (10)$$

$$A = 4 \pi r^2 \quad (11)$$

Onde:

V: volume do grão (cm³);

r: raio do grão (cm);

Substituindo o volume e a área na Equação (9), obtemos a Equação (12) (OMOTO et al., 2009) para um grão esférico com volume constante durante o processo de hidratação:

$$\frac{d(\rho_A(t))}{dt} = \frac{3K_s}{r} (\rho_{Aeq} - \rho_A) \quad (12)$$

O coeficiente de transferência de massa (K_s), pode ser obtido pela linearização da Equação (12) ou ainda, mediante implementação de algoritmo de cálculo para solução de equações diferenciais ordinárias (EDOs) com Matlab.

Este modelo foi utilizado por Mattioda et al. (2018), apresentando bom ajuste durante a hidratação convencional e periódica de cultivares de grãos de trigo.

2.3.1.2.2 ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Tanto modelos fenomenológicos como alguns modelos empíricos têm utilizado a equação de Arrhenius (Equação (13)) para relacionar parâmetros que envolvem direta ou indiretamente a taxa de hidratação com a temperatura (k_1), obter a energia de ativação do processo e gerar modelos generalizados que predigam a umidade do grão em função do tempo e da temperatura (HSU, 1983b; SOPADE; AJISEGIRI; BADAU, 1992; BADAU; NKAMA; JIDEANI, 2005; KAPTSO; NJINTANG; KOMNEK, 2008; OMOTO et al., 2009, BORSATO; JORGE; JORGE, 2018).

O modelo empírico de Peleg tem sido um dos mais utilizados com essa finalidade, relacionando inversamente sua constante k_1 , que está ligada à taxa de absorção de água, à temperatura pela lei de Arrhenius conforme Equação (13) (SOPADE; AJISEGIRI; BADAU, 1992; BADAU; NKAMA; JIDEANI, 2005; RESENDE; CORRÊA, 2007; BOTELHO et al., 2013; MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2013; MATTIODA et al., 2018; BALBINOTI et al., 2018b)).

$$\frac{1}{k_1} = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (13)$$

Onde:

k_1 : Constante de Peleg (h (bs)^{-1});

k_0 : Constante de proporcionalidade ($\text{h}^{-1} \text{ (bs)}$);

T : temperatura absoluta (K);

E_a : Energia de Ativação (J/mol), e

R : Constante universal dos gases (J/(mol K)).

Substituindo a Equação (13) no modelo de Peleg (Equação (4)), o modelo terá três parâmetros (k_0 , E_a e k_2) que correlacionam o ganho de umidade dos grãos no tempo em função da temperatura de hidratação

$$X_{bs}(t) = X_{bs}(0) + \frac{t}{\frac{e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)}}{k_0} + k_2 t} \quad (14)$$

O modelo de Peleg (Equação (14)) ainda foi utilizado para modelar a hidratação de grãos de sorgo polidos por BADAU et al. (2005), já VASUDEVA et al. (2010) empregaram o mesmo modelo para ajustar a hidratação de grãos de sorgo inteiros e polidos e obtiveram uma taxa de absorção de água maior nos grãos polidos, e KASHIRI e colaboradores (2010), aplicaram o modelo somente para grãos inteiros, em temperaturas de 10 a 50 °C, com resultados satisfatórios.

KASHIRI et al. (2012) modelaram a hidratação de grãos de sorgo com o modelo de Page e aplicaram a técnica de redes neurais, obtendo modelos generalizados. O modelo de redes neurais foi o que apresentou os menores desvios (13,34%) em relação ao modelo de Page (24,7%).

A modelagem e simulação de grãos de sorgo durante a hidratação utilizando ciclos intermitentes de imersão e drenagem da água foi realizada por MUNSON-MCGEE (2014). Durante a pesquisa foram realizados 3 ciclos sendo: 30 minutos de imersão e 2 horas de drenagem, 30 minutos de imersão e 5 horas de drenagem e, 64 horas de imersão em água. O autor conclui que a hidratação intermitente permitiu uma melhor distribuição e uniformidade da umidade no interior do grão, quando comparado com a hidratação convencional. KASHIRI et al. (2010), durante a hidratação de grãos de sorgo, utilizaram a lei de Fick da difusão, obtendo o coeficiente de difusão de grãos de sorgo na temperatura de 30°C. Os autores analisaram o perfil de umidade ao longo do raio do grão através de um cenário onde o grão era imerso continuamente em água, e outros dois onde o grão era imerso e drenado em três ciclos, os resultados alcançados mostraram que este sistema foi mais eficiente do que o convencional (por imersão contínua).

2.3.1.3 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Os modelos podem ser agrupados em três categorias básicas:

1. Simbólicos;
2. Matemáticos, e
3. De simulação.

Os modelos simbólicos podem ser representados por uma foto do processo sem considerar o tempo, ou um fluxograma. A limitação deste tipo de modelos é que constituem uma representação estática, e existe carência de elementos quantitativos e detalhes. Os modelos matemáticos são formados por um conjunto de equações e não possuem soluções analíticas para sistemas complexos. Já os modelos de

simulação capturam o comportamento do sistema real e são capazes de representar sistemas complexos de natureza dinâmica e aleatória. Entre as limitações destes modelos podemos dizer que podem ser de construção difícil e não há garantia de atingir o valor ótimo. Entre alguns exemplos de modelos de simulação se encontram: A simulação estática ou de Monte Carlo, a simulação de sistemas contínuos, e a simulação de eventos discretos.

A Metodologia de simulação ou ciclo de vida de um modelo de simulação pode ser dividida em três partes fundamentais:

1. Concepção e formulação do modelo;
2. Implementação do modelo, e
3. Análise dos resultados.

Durante a concepção do modelo é preciso entender o sistema e objetivos, realizar uma discussão do problema, tomar decisões e definir como será realizada a coleta dos dados de entrada.

A implementação do modelo, consiste em transformar um modelo conceitual em um modelo computacional, utilizando alguma linguagem de simulação ou um simulador conceitual. A codificação em linguagem de programação pode ser realizada em: C, Pascal, Java ou Matlab, entre outros. Após isto, é necessário gerar alguns resultados para realizar as etapas de verificação e validação do modelo.

Durante a análise dos resultados verifica-se se o modelo computacional está pronto, na sequência o modelo é rodado e são analisados e documentados os resultados. Caso os resultados sejam insatisfatórios o modelo deve ser modificado e reiniciado todo o processo (CHWIF; MEDINA, 2010).

2.3.1.3.1 VERIFICAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MODELOS DE SIMULAÇÃO

“Um modelo é uma representação do mundo real, ou pelo menos de parte dele. Portanto, a validação de um modelo é realmente muito direta – em princípio. Tudo o que devemos fazer é checar se o modelo se comporta como o mundo real sob as mesmas condições. Se ele se comporta, então o modelo é válido, caso contrário, não é válido”.

A verificação é uma etapa importante do processo de modelagem. Muitos se esquecem dela, devido à grande dificuldade. Não há como garantir que o modelo é 100% livre de “bugs” e sim minimizá-los. Este processo de aperfeiçoar o modelo deve ser contínuo (envolve vários ciclos). A VERIFICAÇÃO faz a seguinte pergunta: O

Modelo faz o que eu quero? Já a VALIDAÇÃO questiona: O Modelo funciona como no mundo real?

Deve existir uma relação entre o modelo conceitual e o modelo computacional que consiste em assegurar que o modelo computacional funcione conforme o cliente deseja. A verificação de modelos de simulação é equivalente a retirar os “Bugs” de programas. Já a Validação é um processo muito mais difícil e sofisticado que a verificação. Não há como validar 100% um modelo na prática e sim como aumentar sua confiança com que ele representa a realidade, principalmente na validação de sistemas novos (CHWIF; MEDINA, 2010).

Na etapa de verificação podem ser utilizadas as seguintes ferramentas:

- Teste de Turing ou validação black-box.
- Duplicação de modelos
- Comparação com modelos anteriores
- Análise de sensibilidade (parâmetros)
- Validação “face a face”

2.4 OPERAÇÃO PERIÓDICA E PROCESSOS INTERMITENTES

A operação periódica (OP) pode ser definida como uma técnica usada para aumentar o desempenho de um processo aplicando uma perturbação periódica a uma ou mais variáveis do processo, sempre que o processo permaneça em regime transiente. Existem relatos no período de 1950 a 1990 sobre a aplicação da operação periódica na indústria química, reportando melhorias nos rendimentos, maior seletividade e redução de custos quando aplicada a OP em sistemas reativos (JORGE, 2000; SILVESTON, 1998; SILVESTON & HUDGINS, 2013).

A operação periódica é pouco conhecida na área de alimentos, já na engenharia química é bem conhecida em reatores catalíticos heterogêneos no qual o catalisador necessita ser regenerado *in situ* operando periodicamente, e em alguns casos o período da operação pode durar anos (SILVESTON, 1998). Esta técnica vem sendo estudada recentemente em processos de secagem, verificando a existência de um ganho energético e em alguns casos é reportada uma melhoria na qualidade dos produtos desidratados quando aplicado processos intermitentes em arroz e café (PUTRANTO et al., 2011) e posteriormente durante a desidratação de couve chinesa (YANG et al., 2013).

A hidratação convencional, geralmente acontece a temperatura constante (hidratação isotérmica), já a operação periódica consiste na modulação das condições operacionais, por exemplo, a temperatura de secagem, a uma determinada frequência e amplitude. Durante a secagem de grãos de soja foi aplicada a operação periódica, mediante modulação da temperatura do ar de entrada em um secador de laboratório de leito fixo. Os ensaios realizados em condições periódicas alcançaram níveis mais elevados de porcentagem de água evaporada melhorando o desempenho do secador ao nível de significância de 5%. Os autores concluíram que a operação periódica demandou menos energia que o processo convencional para atingir a umidade requerida dos grãos soja para um armazenamento seguro (DEFENDI; PARAÍSO; JORGE, 2015).

São escassos os trabalhos apresentados na literatura que abordam a operação periódica em processos de hidratação. Em 2013, NAVIGLIO e colaboradores, realizaram uma modulação da pressão (0 a 10 bar) do sistema durante a reidratação de grãos de feijão (*cannellini beans*) enlatados, visando determinar o efeito da operação periódica na aromatização deste alimento, a operação intermitente aplicada num tempo de 20 min apresentou o dobro de ganho de umidade quando comparado ao processo convencional para 3 horas de hidratação.

A TABELA 4, ilustra alguns dos estudos realizados em alimentos onde foi aplicada a operação periódica ou processos intermitentes com destaque em processos de secagem de grãos e frutas e hidratação de cereais. Dentre as informações fornecidas podem ser visualizadas as condições operacionais para cada estudo realizado.

TABELA 4 – ALGUNS ESTUDOS REALIZADOS EM ALIMENTOS RELACIONADOS COM A APLICAÇÃO DA OPERAÇÃO PERIÓDICA E PROCESSOS INTERMITENTES.

Alimento	Processo/Operação	Variável Modulada	Condições do Processo	Referência
Grãos de Soja.	Secagem/Periódica	Temperatura do ar de secagem.	Temperaturas de 35 a 50°C.	ROMERO et al. (2010).
Arroz e Café.	Secagem/Intermitente	Temperatura do ar de secagem.	(1): Ciclo de aquecimento 40°C/30min. Resfriamento 27°C/30min. (2): Ciclo de aquecimento 40°C/30min. Resfriamento 27°C/60min.	PUTRANTO et al. (2011).

TABELA 4 – ALGUNS ESTUDOS REALIZADOS EM ALIMENTOS RELACIONADOS COM A APLICAÇÃO DA OPERAÇÃO PERIÓDICA E PROCESSOS INTERMITENTES (CONT.).

Alimento	Processo/Operação	Variável Modulada	Condições do Processo	Referência
Manga e Banana.	Secagem/Intermitente Pulsos de Vácuo	Pressão do sistema.	Pressão 1,5kPa/5min + 103,3kPa/5min. Temperatura de 20 a 60°C.	ZOTARELLI; PORCIUNCULA e LAURINDO, (2012).
Couve Chinesa.	Secagem/Intermitente	Temperatura do ar de secagem.	(1) Aquecimento a 40°C/400s. e parada de 800s ($\alpha = 1/3$). Processo convencional 40°C/1200s ($\alpha = 1$).	YANG et. al. (2013).
Grãos de Feijão.	Hidratação/Periódica	Pressão do sistema de hidratação	Pressão: 0 a 10 bar. Período: 4 min.	NAVIGLIO et al. (2013).
Arroz.	Secagem/Periódica	Temperatura do ar de secagem.	Temperatura de referência: 45°C. Amplitudes: 10, 20 e 30°C. Período: 20 e 40min.	DEFENDI, SILVA, PARAÍSO e JORGE (2014).
Grãos de Soja.	Secagem/Intermitente	Temperatura do e vazão do ar de secagem.	Temperaturas de 20 a 50°C Vazão de Ar de 100 a 200 L min ⁻¹ .	DEFENDI, PARAÍSO e JORGE (2015).
Grãos de Feijão.	Hidratação/Periódica	Temperatura da água de hidratação	Amplitudes de 10°C, Períodos de 60min por 10 horas. Tiso = 40, 50 e 60°C	CECCHIN, (2016).
Carne de Cordeiro.	Cura em Salmoura/Intermitente	Pressão do sistema.	Pressão 70 kPa/15min a 103,3kPa/15min.	WANG et. al. (2016).
Banana.	Secagem/Intermitente Pulsos de Vácuo	Pressão do sistema.	(1) 4 a 8 kPa. (2) 8 a 191,3 kPa Potência: 0,4, 07 e 1 kW.	MONTEIRO; CARCIOFI; e LAURINDO, 2016
Grãos de Cevada..	Secagem/Periódica	Direção do Escoamento.	.Reversão do fluxo cada 10min. Temperatura do ar 40 e 50°C. V = 4 m s ⁻¹ .	ALBINI; FREIRE; e FREIRE, (2018).
Trigo.	Hidratação/Periódica	Temperatura da água de hidratação	Amplitudes de 10 e 20°C. Períodos de 30 e 40 min por 10 horas. Tiso = 40°C	MATTIODA; JORGE; e JORGE (2018)
Triticale.	Hidratação/Periódica	Temperatura da água de hidratação	Amplitudes de 10 e 20°C. Períodos de 30 e 40 min por 15 horas. Tiso = 40°C.	DE OLIVEIRA; JORGE; e JORGE (2020).

FONTE: O autor (2020).

Em estudo para determinar a influência da reversão do fluxo de ar na secagem em leito fixo de grãos de cevada, foi aplicada a operação periódica. Quando a reversão do fluxo de ar é aplicada periodicamente (Períodos de 10 minutos), a interface entre os grãos secos e úmidos se move alternadamente da parte inferior para a parte superior do leito dos grãos e contribui para reduzir os gradientes de umidade observados na secagem usando uma configuração de fluxo de ar convencional. A secagem com reversão do fluxo de ar na temperatura de 50°C apresentou melhor homogeneidade do processo e a secagem convencional proporcionou melhor desempenho energético. Os autores atribuem esses resultados ao menor tempo obtido para atingir o teor de umidade necessário (12%) (ALBINI; FREIRE; FREIRE, 2018)

Operações intermitentes têm sido implementadas com sucesso em processos de secagem, mediante a modulação de algumas das variáveis de processo. Já em estudos sobre processos de hidratação de grãos são poucas as publicações comentando sobre a aplicação da operação periódica. Em 2016, o grupo de pesquisa do LEPSP da UFPR, iniciou um estudo com a aplicação da modulação da temperatura da água de hidratação durante a maceração de três cultivares de grãos de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) obtendo resultados preliminares satisfatórios. Durante a pesquisa foram realizados diversos ensaios periódicos empregando amplitudes de 10°C e períodos de 60min por 10 horas de hidratação. As temperaturas de referência (Tiso) testadas foram de 40, 50 e 60°C (CECCHIN, 2016). Recentemente foi aplicada também esta tecnologia com sucesso no processo de hidratação de grãos de trigo (MATTIODA et al., 2019) e triticale (DE OLIVEIRA et al., 2020).

Em 2018 Mattioda e colaboradores, aplicaram a operação periódica na hidratação de grãos de trigo (cultivar BRS220). Nesse estudo a temperatura isotérmica de referência utilizada foi 40°C, e durante a modulação da temperatura da água de hidratação foram avaliadas duas condições: amplitude de 10°C por período de 30 min. e amplitude de 20°C por 40 min., sendo esta última a que gerou os melhores resultados. Os autores concluíram que a operação periódica intensificou a absorção de umidade dos grãos de trigo na Fase I de hidratação em 84%, em relação ao processo convencional (40°C), apresentando um aumento no coeficiente de difusão de 26,7%.

Ainda neste ano De Oliveira e colaboradores (2020), obtiveram uma redução no tempo de hidratação de 50% e consequentemente no consumo de energia, quando

aplicaram a operação periódica na hidratação de duas cultivares de triticale (*× Triticosecale* Wittmack). Os resultados foram obtidos para a temperatura de referência de 30°C, empregando uma amplitude de 10°C por períodos de 30 min.

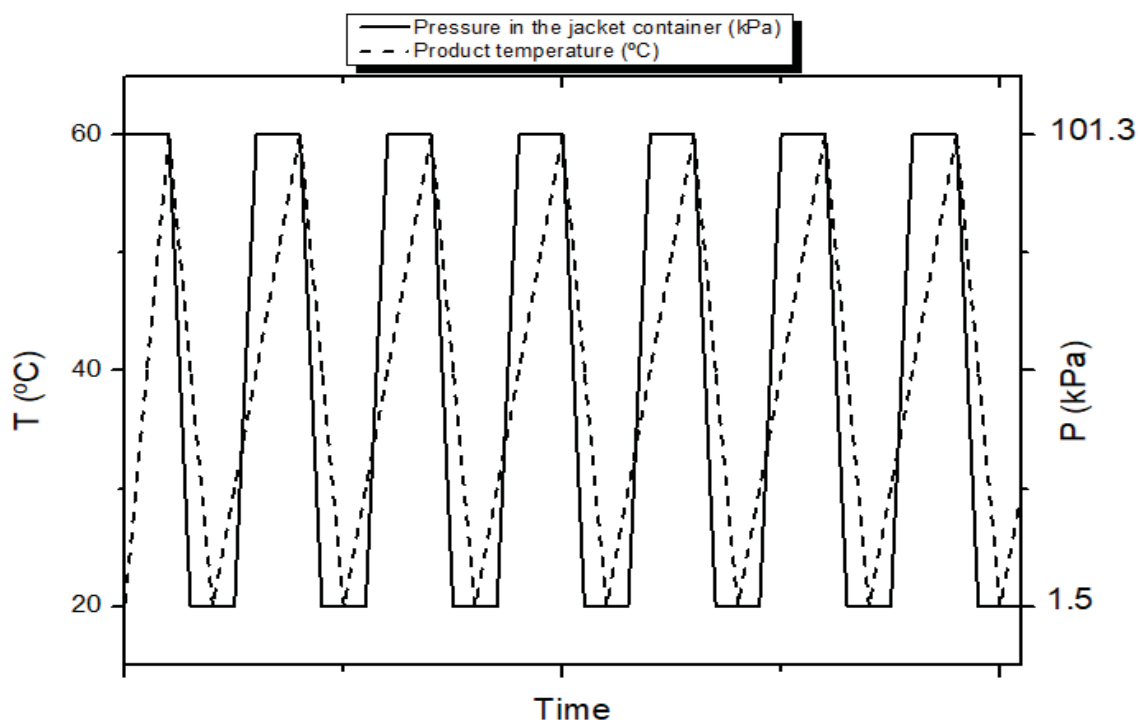
Em estudo sobre a secagem periódica de soja em leito profundo, os autores recomendam não trabalhar com pequenos períodos na secagem dos grãos, porque nessas condições houve um aumento no consumo energético. Sendo que esse aumento aproxima o comportamento do sistema periódico ao de um processo convencional. Já em relação à amplitude, os autores sugerem que o aumento da amplitude favoreceu a secagem, aumentando a eficiência do processo, obtendo reduções de até 8% no consumo energético durante a secagem de grãos de soja ao aplicar a operação periódica (ROMERO et al., 2010). A secagem por microondas aplicando pulsos de vácuo (4 kPa e 8 kPa) em fatias bananas foi pesquisada comparando três métodos diferentes de secagem: por microondas a vácuo (MWVD), por microondas multi-flash (MWMFD) e por liofilização. Os autores avaliaram três potências de microondas, não encontrando diferenças em relação à microestrutura e textura nas bananas desidratadas. Os autores concluíram que é possível obter produtos secos e crocantes mediante a aplicação de sucessivos ciclos de aquecimento e vácuo em um campo de microondas, sendo o processo multi-flash (MWMFD) o mais eficiente quando comparado com a secagem por liofilização e convectiva. Na potência nominal de 1000 Watt obtiveram-se as maiores velocidades de secagem (MONTEIRO; CARCIOFI; LAURINDO, 2016).

Wang e colaboradores (2016) também aplicaram pulsos de vácuo mediante modulação da pressão do processo (70kPa e 101,3kPa) por períodos de 15 minutos durante o processo de cura de carne de cordeiro em salmoura (NaCl 15% m/m). No estudo foi avaliada a microestrutura, desnaturação de proteínas e capacidade de retenção de água (CRA) das carnes quando submetidas a pulsos de vácuo (PVB) e comparados os resultados com amostras submetidas ao processo de cura convencional (pressão atmosférica). Os resultados obtidos permitiram concluir que a aplicação prática de pulsos de vácuo no processo de salga de carne de cordeiro acelerou o processo de cura, promoveu a dissociação da actomiosina e consequentemente melhorou a CRA das carnes.

A desidratação de manga e banana, utilizando o processo de secagem convectivo multi-flash (CMFD) visando a obtenção de frutas desidratadas crocantes foi estudado aplicando um processo alternado ou intermitente mediante modulação

da pressão no interior do vaso encamisado, que continha as frutas. Para isto, foi utilizado um sistema provido de uma bomba de vácuo que permitiu reduzir a pressão até 1.5 kPa por 5 minutos, e na sequência o sistema retornava à pressão atmosférica (101.3 kPa), completando desta forma um ciclo, conforme ilustrado na Figura 7 (ZOTARELLI; PORCIUNCULA; LAURINDO, 2012).

FIGURA 7 – OPERAÇÃO ALTERNADA COM MODULAÇÃO DA PRESSÃO.



FONTE: ZOTARELLI; PORCIUNCULA; LAURINDO, 2012 (Mod. pelo autor).

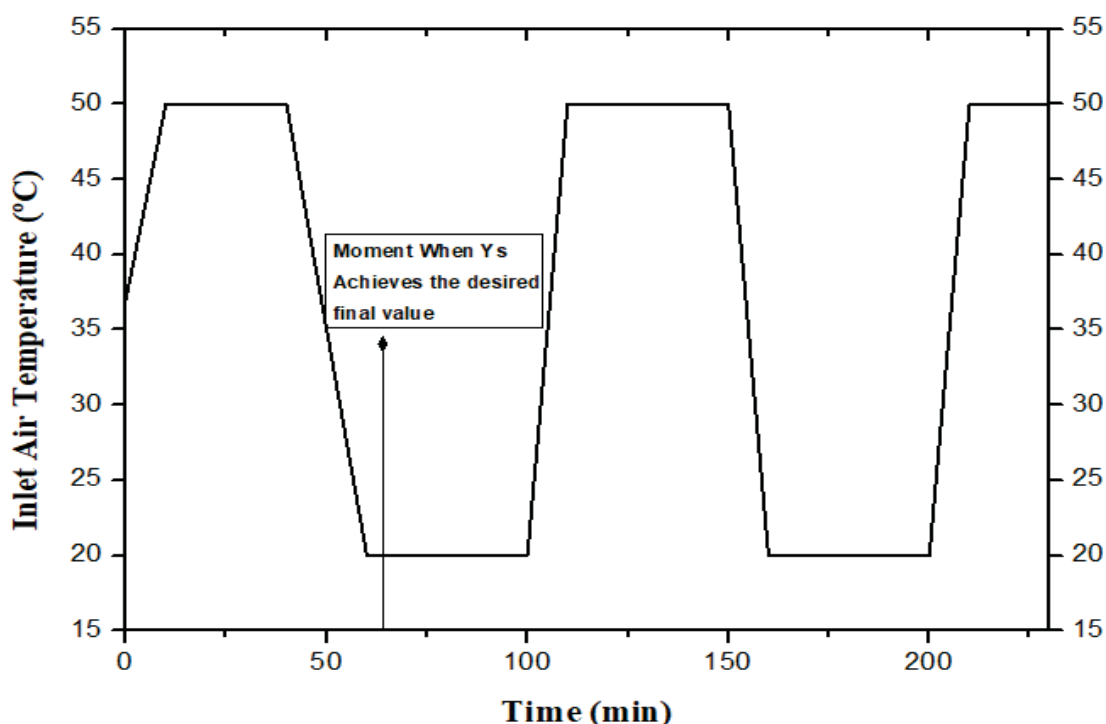
A secagem intermitente pode ser considerada uma tecnologia útil na otimização de processos de secagem, influenciando na taxa de secagem, melhoria da qualidade das sementes e redução do consumo de energia. Yang e colaboradores em 2013, realizaram um estudo com condições diferentes de secagens intermitentes, permitindo avaliar o processo de difusão da umidade, consumo de energia e tempo de secagem de sementes de couve chinesa. A melhor razão intermitente foi para $\alpha = 1/3$, na temperatura de secagem de 40°C, sendo 400 segundos de ventilação contínua com uma parada de 800s, completando um ciclo de 1200s. A economia de energia obtida ao longo deste processo foi de 48,1%, evidenciando a vantagem da aplicação da secagem intermitente em relação ao processo convencional (contínuo - $\alpha = 1,0$).

Ao aplicar a modulação da temperatura do ar de secagem durante a desidratação de goiaba, os autores reportaram que a quantidade de ácido ascórbico presente na goiaba seca foi 20% superior na secagem periódica, quando comparado

à secagem convencional (CHUA; MUJUMDAR; CHOU, 2003). Outra pesquisa aplicando a operação periódica na secagem de soja, demonstrou que esta técnica potencializa a transferência de massa e energia, e aumenta as taxas de secagem quando comparado à secagem convencional. Os pesquisadores concluem que secagem periódica reduziu o consumo energético e apresentou maior eficiência em relação à secagem convencional. Também observaram que quanto maior for a amplitude, maior será a quantidade de água evaporada (DEFENDI; PARAÍSO; JORGE, 2017).

A Figura 8, ilustra um exemplo de modulação da temperatura do ar de secagem (amplitude de 15°C), sendo a temperatura de referência da secagem convencional 35°C, ou seja, a média das temperaturas utilizadas durante os pulsos da secagem periódica. A amplitude aplicada determinou a variação de temperatura (20 e 50°C) em relação à temperatura isotérmica (DEFENDI; PARAÍSO; JORGE, 2017).

FIGURA 8 - MODULAÇÃO DA TEMPERATURA DO AR DE SECAGEM.



FONTE: DEFENDI; PARAÍSO; JORGE, 2017 (Mod. pelo autor).

A modelagem, simulação e análise da secagem convencional e periódica de grãos de arroz foi pesquisada, observando que a operação periódica apresentou a maior taxa de secagem. Para a maior amplitude experimentada (30°C) os autores obtiveram os melhores resultados no período de 40 minutos (frequência 0,42 mHz) quando comparados às amplitudes de 10 e 20°C (DEFENDI et al., 2014).

A operação intermitente também foi avaliada durante a secagem de diversos grãos, tais como: aveia (MARINI et al., 2007), arroz e café (DONG et al., 2009; PUTRANTO et al., 2011), milho (FERRARI FILHO; GOTTARDI; DIONELLO, 2010) e lentilha (CARMO et al., 2012). Em todos os casos, esta tecnologia, mostrou ser mais eficiente que a secagem convencional. Dentre outras vantagens da secagem em operação periódica, também se incluem a melhoria da cinética da secagem e a qualidade do produto final (CHUA; MUJUMDAR e CHOU, 2003).

Diversas pesquisas têm tratado sobre a aplicação da operação intermitente em processos de secagem de alimentos, folhas e especiarias. Entre os produtos estudados encontram-se o arroz (AQUERRETA, et al. 2007), banana (BAINI; LANGRISH, 2007), maçã (ZHU, et al., 2010), massas (XING, et al. (2007), ovas de salmão (FAN et al., 2003), erva mate (RAMALLO; LOVERA; SCHMALKO, 2010), orégano (SOYSAL; ARSLAN; KESKIN, 2009) e sálvia (ESTURK, 2012).

Diversos trabalhos têm sido realizados visando melhorias na transferência de massa e/ou calor mediante a aplicação de processos intermitentes. Na área de alimentos estes processos têm sido amplamente utilizados em processos de desidratação.

Os diferentes métodos de secagem intermitentes podem ser agrupados em quatro categorias:

- 1) Secagem onde o calor é fornecido de forma descontínua no tempo;
- 2) Aeração envolvendo uma combinação de altas temperaturas de secagem por períodos curtos;
- 3) Por inversão da direção do fluxo de ar (de forma alternada) por um período de tempo; e
- 4) Secagem cíclica onde a temperatura do ar, a humidade ou a velocidade do ar sofrem uma variação por um padrão cíclico especificado.

O tipo de perturbação ou pulso aplicado a um processo por operação periódica pode ser do tipo senoidal, de onda quadrada (MATTIODA, et al., 2018; De OIVEIRA et al., 2020) ou em dente de serra (CHUA; MUJUMDAR; CHOU, 2003; MADAMBA; YABES, 2005, ZOTARELLI et al., 2012).

Em estudo recente, foi determinado o efeito de diferentes tipos de ondas no processo de transesterificação de óleos por ultrassom. Formas de ondas de dupla frequência do tipo quadradas (SQ + SQ), senoidais (SIN + SIN) e dente de serra (ST + ST) foram aplicadas. Para os sinais não senoidais, a série de Fourier foi aplicada na

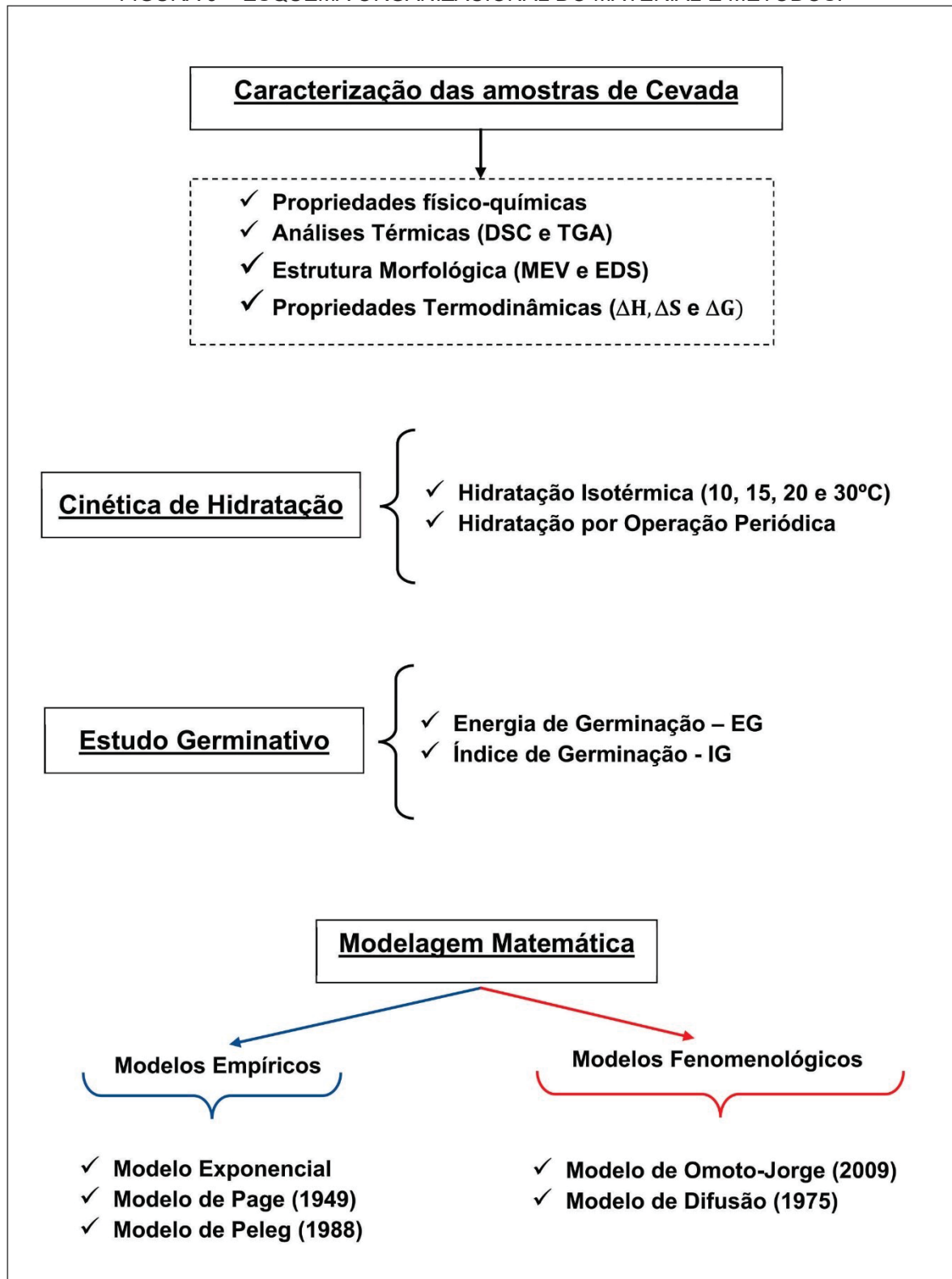
conversão do sinal em uma somatória de ondas sinusoidais. As razões de raio máximo de bolha formadas devido à cavitação, foram de 37,08, 31,65 e 12,06 para as ondas quadradas, senoidais e dente de serra, respectivamente. Os resultados revelaram que a integração do sinal de ondas quadradas teve um efeito mais forte na razão do raio de bolha do que as outras testadas. Os autores concluem que a combinação de ondas quadradas poderia produzir uma cavitação mais forte durante a transesterificação do óleo quando comparadas com as outras duas combinações de formas de ondas (SEIHTANABUTARA; JOOKJANTRA; WONGWUTTANASATIAN, 2020).

Neste contexto, este trabalho busca contribuir com o estudo da operação periódica focando na modulação da temperatura da água de hidratação de grãos de cevada. A pesquisa também contribuirá com a obtenção dos parâmetros de ajuste de modelos matemáticos aplicados ao processo de hidratação em três cultivares de cevada, operando em regime transiente e isotermicamente.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para uma melhor compreensão do material e métodos na Figura 9, é ilustrado o esquema organizacional utilizado durante a pesquisa.

FIGURA 9 – ESQUEMA ORGANIZACIONAL DO MATERIAL E MÉTODOS.



FONTE: O autor (2020).

3.1 AMOSTRAS DE CEVADA

As cultivares de cevada BRS ELIS, BRS BRAU e ANAG01, foram doadas pela Fundação Agrária de Pesquisa Agropecuária - FAPA da Cooperativa Agrária Agroindustrial, localizada em Guarapuava –PR. As cultivares cedidas são amplamente utilizadas para a produção de malte pela sua comprovada eficiência no mercado. Estas cultivares são oriundas da safra de junho de 2015. Todas as amostras foram armazenadas em embalagens hermeticamente fechadas, em local seco e sob refrigeração a 5°C até a realização dos ensaios de hidratação.

3.2 OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA E UMIDADE DO PROCESSO DE GERMINAÇÃO DE CEVADA

Para otimizar as condições do processo de germinação dos grãos de cevada, as três cultivares de cevada disponíveis, foram submetidas à hidratação convencional, com água destilada, nas temperaturas de 15 e 30°C durante 24 horas. No final deste período de hidratação, cem grãos de cada cultivar foram colocados em placas de petri de 90 mm de diâmetro (sem tampa), cobertas no fundo com duas camadas papel de filtro para realizar os ensaios de germinação. Os ensaios de germinação foram realizados numa câmara frigorífica com controle de umidade e temperatura, que permitiu através do controlador MT530-*super* da Full Gauge, estabelecer as condições de umidade e temperatura a que foram submetidas as amostras dos grãos previamente hidratados. Estas condições também permitiram obter a umidade de equilíbrio das cultivares após o processo de hidratação.

3.2.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL – ETAPA DE GERMINAÇÃO

O planejamento de experimentos é uma ferramenta muito útil para otimizar a etapa experimental e diminuir custos (RODRIGUES; LEMMA, 2014). Por isso, para avaliar a influência da temperatura (X_1) e da umidade relativa [UR] do ar (X_2) no processo de germinação dos grãos de cevada, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^2 com triplicata no ponto central, totalizando 7 ensaios. Na TABELA 5 se encontram as condições experimentais para cada ensaio, e os valores codificados e reais de ambas variáveis independentes.

As variáveis dependentes objeto de estudo, para avaliar a eficiência do processo de germinação, foram o Índice de germinação (Y_{1x}) e a Energia de Germinação (Y_{2x}). O subscrito x refere-se à temperatura de hidratação (15 ou 30°C).

TABELA 5 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL $2^2 + 3$ PC CONTENDO AS VARIÁVEIS INDEPENDENTES CODIFICADAS E REAIS, APLICADO AO PROCESSO DE GERMINAÇÃO.

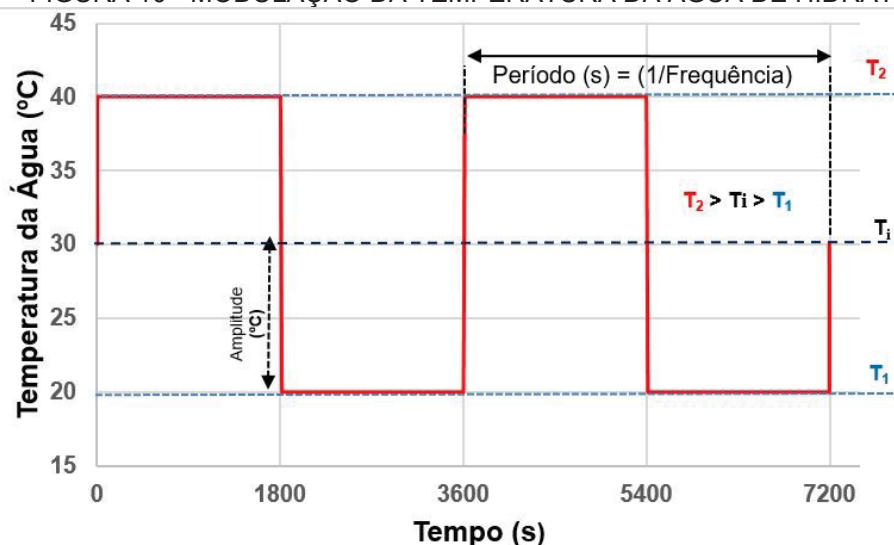
Ensaio	Temperatura X_1	UR X_2	Temperatura °C	UR %
1	-	-	10	55
2	+	-	10	85
3	-	+	22	55
4	+	+	22	85
5	0	0	16	70
6	0	0	16	70
7	0	0	16	70

FONTE: O autor (2020).

3.3 PROCESSO DE HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA

A Figura 10, abaixo ilustrada, representa o comportamento da modulação da temperatura de um determinado processo, submetido a uma função degrau. A curva contínua (vermelha) representa a modulação da temperatura do processo, para um período de 3600 s, e amplitude de 10°C.

FIGURA 10 - MODULAÇÃO DA TEMPERATURA DA ÁGUA DE HIDRATAÇÃO.



FONTE: O autor (2020).

Na Figura 10, os degraus do processo de hidratação periódica ficam acima ou abaixo da temperatura de hidratação isotérmica de 30°C (T_i) a uma determinada amplitude (A). As temperaturas T_1 e T_2 , representadas por linhas tracejadas, foram determinadas a partir das Equações (15) e (16):

$$T_1 = T_i - A \quad (15)$$

$$T_2 = T_i + A \quad (16)$$

Onde:

A : Amplitude ($^{\circ}\text{C}$);

T_i : Temperatura da água de hidratação em operação isotérmica ($^{\circ}\text{C}$).

A modulação da temperatura do processo de hidratação em função do tempo $[T(\theta)]$, foi determinada pelas restrições da Equação (17):

$$T(\theta) = \begin{cases} T_2, & k\tau \leq \theta \leq (2k+1)\frac{\tau}{2} \\ T_1, & (2k+1)\frac{\tau}{2} < \theta < (k+1)\tau \end{cases} \quad (17)$$

A frequência do processo cíclico foi determinada pela Equação (18).

$$fr = \frac{1}{\tau} \quad (18)$$

O período de cada ciclo (τ) é determinado pela soma dos semi-períodos quente (τ_q) e frio (τ_f) conforme indicado na Equação (19):

$$\tau = \tau_q + \tau_f \quad (19)$$

O split (S) pode ser determinado pela Equação (20), sendo um índice que relaciona o tempo do primeiro semi-período (τ_q) com o período total do ciclo (τ). Todos os ensaios aplicando a hidratação por operação periódica foram conduzidos com split de 0,5, ou seja, $\tau_q = \tau_f$.

$$S = \frac{\tau_q}{\tau} = \frac{\tau_q}{2\tau_q} = 0,5 \quad (20)$$

Onde:

$T(\theta)$: Temperatura da água em operação periódica ($^{\circ}\text{C}$);

θ : tempo (s);

$k = 0, 1, 2, 3, \dots, n$;

n : número inteiro;

fr : Frequência (s^{-1}), e

τ : Período (s).

3.3.1 INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL PARA O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO PERIÓDICA

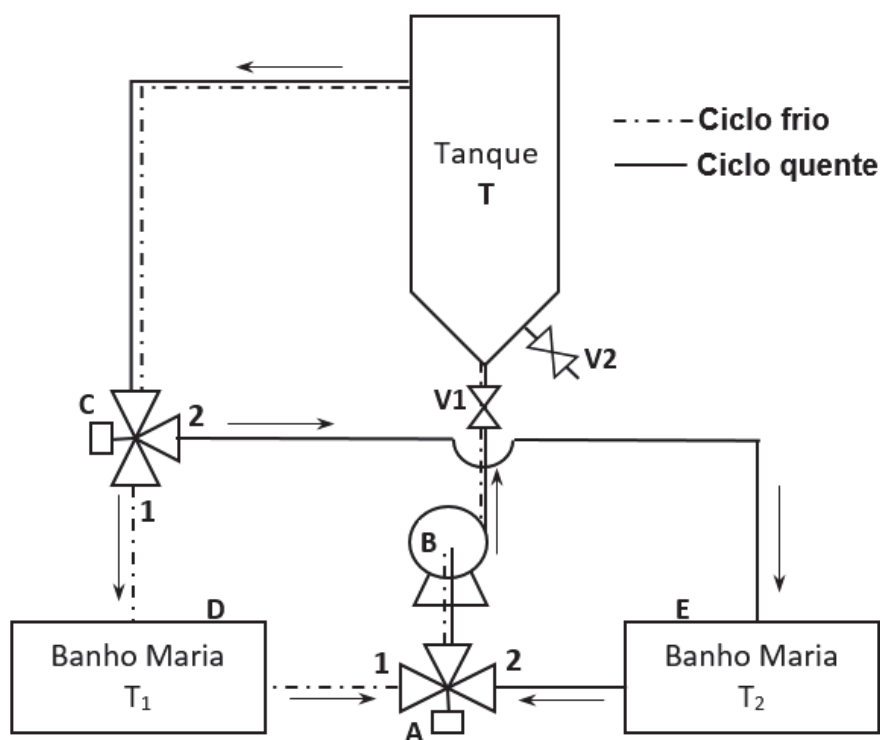
A Figura 11, representa o sistema projetado visando automatizar os períodos quente e frio (degraus) durante os experimentos de hidratação periódicos, o qual foi utilizado nesta pesquisa.

A instalação possui dois banhos (Banho ultratermostático da SOLAB Modelo 152/30 – **[D]** e banho SOLAB Modelo SL 155/22 – **[E]**), uma bomba centrífuga **[B]**,

duas válvulas solenoides de duas vias **[A]** e **[C]** normalmente fechadas, um tanque de hidratação ou maceração **[T]** com um sistema de reciclo e uma saída para a coleta de amostras **[V₂]**. Na saída da bomba (Vazão máxima 5 L min⁻¹) está instalada uma válvula do tipo esfera **[V₁]** para o controle da vazão. A vazão da bomba foi inicialmente ajustada em 2 L min⁻¹, podendo sofrer modificações durante os testes preliminares.

O sistema também apresenta um temporizador com duas saídas R₁ e R₂ (MARCA COEL Modelo BWT40HRR) que foi programado para acionar a bomba centrífuga **[B]** e as válvulas solenoides **[A]** e **[C]** de forma periódica, durante um intervalo de tempo (P/2).

FIGURA 11 - INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO PERIÓDICA



FONTE: O autor (2020).

Quando o sistema operar no ciclo frio (**T₁**), representado pela linha tracejada, o temporizador ativará a saída **R₁** ligando a bomba e as solenoides de forma tal que fiquem abertas as válvulas **[A]** e **[C]** na posição **1**, e fechadas na posição **2**. Já quando operar no ciclo quente (**T₂**), linha contínua, o temporizador ativará a saída **R₂** ligando a bomba e as solenoides de forma tal que fiquem abertas as válvulas na posição **2** e fechadas na posição **1**, completando assim um período. Este processo se repetirá de

forma cíclica segundo as condições estabelecidas nos ensaios do delineamento experimental (TABELA 6), até completar 12 horas de hidratação. O fluido utilizado na hidratação foi água destilada.

Para medição da temperatura do fluido de hidratação e da massa de grãos foram utilizados termopares do tipo K (Cobre/Constantan), por ser um dos termopares mais indicados em processos ambientais, químicos, biológicos e alimentos. Ideal para medições na gama dos -270 °C a 400 °C, sendo o mesmo adequado para utilização em atmosferas oxidantes, redutoras, inertes e no vácuo. Possui boa resistência à corrosão em atmosfera úmidas e a temperatura recomendada de trabalho não dever ser acima de 310°C devido à oxidação do cobre (ANALOGICA, 2016).

3.3.2 Planejamento experimental – hidratação periódica

De forma preliminar foi realizado um screening com as três cultivares disponíveis empregando o processo convencional de hidratação para duas temperaturas de hidratação (15 e 30°C), e assim selecionar aquela que apresente maior velocidade de hidratação, índice (IG) e energia de germinação (EG) aceitáveis para a produção de malte, sendo a cultivar selecionada utilizada no estudo do processo de hidratação por operação periódica.

Para avaliar a influência da amplitude (X_3) e do período (X_4) no processo de hidratação periódica dos grãos de cevada foi realizado um planejamento fatorial completo 2^2 , totalizando 4 ensaios. Na TABELA 6 se encontram as condições experimentais para cada ensaio, e os valores codificados e reais das variáveis independentes. Todos os experimentos foram realizados em duplicata, sendo a temperatura isotérmica de referência 20°C.

TABELA 6 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL 2^2 CONTENDO AS VARIÁVEIS INDEPENDENTES CODIFICADAS E REAIS, APLICADAS NO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO PERIÓDICA.

Ensaio	Amplitude X_3	Período X_4	Amplitude ω (°C)	Período P (min)
1	-	-	7,5	17
2	+	-	15	17
3	-	+	7,5	34
4	+	+	15	34

Os resultados obtidos a partir do delineamento experimental foram comparados com os resultados obtidos no processo de hidratação isotérmica (20°C) para a cultivar BRS ELIS.

O período de 17 min (Vide Ensaio 1) por exemplo, significa que os grãos de cevada permaneceram durante um meio período (8,5 min) nas temperaturas T_1 ou T_2 . Nos ensaios da TABELA 6 o período tem unidade de minutos, mas durante o processamento e modelagem dos dados eventualmente o tempo foi utilizado em horas ou segundos. Os experimentos foram realizados conforme as condições dos ensaios descritos no delineamento experimental, e o tempo total de hidratação foi de 12 horas.

3.4 AMOSTRAGEM

Em cada ensaio, 20 g de amostras foram coletadas em intervalos de tempo de 30 min durante as três primeiras horas do processo de hidratação. Após isto, a amostragem foi realizada de hora em hora até o final do processo (12 horas).

As amostras foram depositadas sobre papel toalha para retirar o excesso de água superficial (Montanuci et al., 2013) e utilizadas para determinar a densidade do grão de cevada, a umidade (bu) e o índice de germinação (para amostras acima de 10 horas).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DA CEVADA

3.5.1 COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS GRÃOS DE CEVADA

A avaliação da composição química das cultivares de cevada foi realizada conforme metodologia da AOAC (1997). O teor de umidade foi determinado pelo método de secagem em estufa a 105 °C, o teor de proteína foi determinado pelo método de Kjeldahl utilizando fator de conversão 6,25; lipídios pelo método de extração por Soxhlet; cinzas pelo método de incineração em mufla a 550°C; amido através de hidrólise ácida e leitura em polarímetro (Marca Polax WXG-4), fibra alimentar foi realizada no Laboratório da UEPG com kit enzimático, β -glucana pelo kit enzimático Mixed-linkage beta-glucan (K-BGLU) (Megazyme) e o teor de carboidratos foi determinado por diferença.

A Equação (21) foi utilizada no cálculo do teor de umidade (bs) e a Equação (22) para a determinação da umidade (bu).

$$X_{bs} = \frac{M_a}{M_s} \quad (21)$$

$$X_{bu} = \frac{M_a}{M_a + M_s} \quad (22)$$

Onde:

X_{bs} : teor de umidade em base seca (g de água/g de sólido seco)

X_{bu} : teor de umidade em base úmida (g de água/g de amostra úmida)

M_a : Massa de água (g)

M_s : Massa de sólido seco (g)

3.5.2 ENERGIA E ÍNDICE DE GERMINAÇÃO DOS GRÃOS DE CEVADA

Para determinação da energia de germinação da cevada, cem grãos foram selecionados e colocados em placas de Petri de 90 mm com duas camadas de papel filtro molhada com 4 mL de água para germinação. As amostras foram mantidas em ambiente escuro com temperatura (16°C) e umidade (85%) controladas durante três dias (BELETI et al., 2012). Os grãos germinados foram contados nos tempos de 24h, 48h e 72h. A contagem de grãos germinados nos tempos acima relacionados foi utilizada para estimar a energia de germinação (EG) do grão conforme a Equação (23):

$$EG(\%) = (n_{24} + n_{48} + n_{72}) \quad (23)$$

O índice de germinação (IG) foi calculado a partir dos resultados da energia de germinação conforme metodologia do EBC (EUROPEAN BREWERY CONVENTION, 2005) pela Equação (24):

$$IG = \frac{10 EG}{(n_{24} + 2n_{48} + 3n_{72})} \quad (24)$$

Onde: n_{24} , n_{48} e n_{72} representam a contagem do número de grãos germinados nos diferentes tempos.

3.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

Para avaliar possíveis alterações físicas e químicas na estrutura morfológica do produto, ao longo do processo, as amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando o microscópio TESCAN/VEGA 3-LMV/USA) localizado no Centro de Microscopia Eletrônica – CME da UFPR.

Amostras dos grãos de cevada, dos diferentes ensaios, após hidratação e germinação foram analisadas por MEV (Cortes longitudinal e transversal). Para isto, as amostras foram previamente desidratadas de forma progressiva com soluções de álcool etílico, ou em estufa de secagem com circulação de ar, na temperatura de 60°C por 48 horas. Após desidratação, as amostras permaneceram em dessecador até o momento da análise. No dia da análise, as amostras foram metalizadas mediante deposição de ouro por aproximadamente 50 segundos, garantindo uma camada de 10 nm sobre o material. As imagens geradas foram analisadas quanto à integridade

da estrutura morfológica do grão na magnitude de aumento de 2.5kx e 5.0kx sob aceleração de voltagem de 15kV.

3.5.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS).

O MEV, quando acoplado à Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X, promove a identificação de elementos químicos, por meio dos raios-X emitidos de uma região microscópica. O comprimento de onda pode ser utilizado para identificação do elemento que está emitindo a radiação (DEDAVID et al., 2007, MARQUES; JORGE; JORGE, 2014). A caracterização de elementos presentes na superfície exposta dos grãos foi realizada simultaneamente com a Microscopia Eletrônica de Varredura, sendo que para esta análise não deve ser realizada a metalização das amostras.

3.5.5 ANÁLISES TÉRMICAS

3.5.5.1 ANÁLISE DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).

Para a realização da análise de Calorimetria exploratória diferencial - DSC (DSC-8500 – Perkin Elmer) e Termogravimétrica-TG (TGA-4000 - Perkin Elmer) nas amostras, foi utilizada a metodologia descrita por SCHIRMER et al., (2013) com algumas adaptações.

Preparo da amostra: foram adicionados 1,5 mg de amostras (amido) + 6 mg de água deionizada (1:4) em tubo eppendorf e homogeneizada a amostra com agitador vortex. Posteriormente, foram adicionados aproximadamente 7,5 mg da amostra homogeneizada em Cadinhos de Alumina de 20 µL, que na sequência foram hermeticamente fechados.

O sistema foi calibrado com índio e estabilizado a 30°C uma hora antes de iniciar as corridas experimentais. A corrida foi conduzida de 30 a 110°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Foi usado um cadinho de alumina fechado como referência e o gás de corrida foi o N₂ com vazão de 20 mL min⁻¹.

3.5.5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).

Preparo da amostra: foram adicionados 8 mg de amostras de grãos de cevada, previamente moídos, em cadinho aberto de platina. O sistema foi estabilizado em 30°C, uma hora antes do início das análises experimentais.

A análise foi conduzida no TGA-4000 da Perkin Elmer, e realizada na faixa de temperatura de 30 a 600°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. O Gás de corrida foi o N₂ com vazão de 50 mL min⁻¹. O sistema foi calibrado com índio.

As porcentagens de perda de massa, bem como a primeira derivada (DTG) foram determinadas utilizando *software Pyris*, sendo estas análises utilizadas na determinação dos principais eventos térmicos e identificação das temperaturas de perda de massa.

3.5.6 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE.

Para determinação da densidade dos grãos (ρ_c), foram retiradas de cada amostragem 30 grãos de cevada. Sendo os mesmos pesados e depois avaliado o seu volume, utilizando-se uma proveta graduada de 10 mL contendo inicialmente 5 mL de água destilada. A densidade dos grãos de cevada foi determinada ao longo do processo de hidratação dividindo a massa dos grãos pelo volume de água deslocado. O volume médio de um grão foi obtido dividindo o volume da leitura pelo número de grãos (30 grãos). Esta análise foi realizada em triplicata e à temperatura ambiente.

A concentração mássica de água na cevada ρ_A (g água/cm³) foi estimada a partir da Equação (25), a partir do teor de umidade (X_{bu}) e da densidade do grão de cevada (ρ_c).

$$\rho_A = X_{bu} \rho_c \quad (25)$$

A partir da cinética da concentração de água nos grãos foi estimado o coeficiente de transferência de massa K_s do processo de hidratação a partir do modelo de Omoto-Jorge (Omoto, 2009).

3.6 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO

Para a modelagem da cinética do processo de hidratação da Cultivar BRS ELIS por operação periódica foram testados modelos empíricos e fenomenológicos visando identificar qual deles seria mais apropriado para representar e simular o processo nas diferentes condições experimentais pesquisadas.

Os ensaios isotérmicos foram realizados nas temperaturas de 10, 15, 20 e 30°C. Os ensaios de hidratação em regime de operação periódica foram realizados aplicando degraus, na forma de ondas quadradas contínuas considerando como referência as temperaturas isotérmicas anteriormente citadas com períodos de 17 min (1020 s), split de 0,5 e amplitude de 7,5°C, os valores destes parâmetros foram estabelecidos a partir dos resultados obtidos por Chacón et al. (2020). O tempo total de hidratação foi de 12 horas. Não foram realizados experimentos periódicos com a temperatura de referência de 10°C porque a menor temperatura possível de alcançar

no banho termostático refrigerado era de 5°C. As análises de umidade foram realizadas em triplicata seguindo as normas da AOAC (1997).

Em cada experimento foram utilizados 1000 g de grãos de cevada e introduzidos num tanque com volume útil de 3 L. Bombas centrífugas com vazão máxima de 5 L min⁻¹ foram utilizadas para reciclar a água de hidratação. O ciclo periódico de hidratação foi automatizado através de um sistema desenvolvido em Arduino UNO que aciona válvulas solenoides e bombas de reciclo dos fluidos quente ou frio conforme o semi-período e split programados, gerando degraus na forma de ondas quadradas na variável manipulada (**APÊNDICE 1**). Outro sistema, também desenvolvido em Arduino UNO, permitiu monitorar as temperaturas no leito de hidratação, a temperatura ambiente e a temperatura dos fluidos nos banhos termostáticos (**APÊNDICE 2**). Juntamente com o Arduino foi utilizada uma macro em MS-Excel (PLX-DAQ) que usando a porta de saída do arduino permite arquivar as leituras das temperaturas do sistema em planilha Excel (**ANEXO 1**). O esquema da instalação experimental pode ser visualizado na Figura 11.

Para realização das análises, amostras de grãos hidratados foram coletadas em diferentes intervalos de tempo. A amostragem foi realizada em triplicata, sendo coletadas 20 g de amostras em intervalos de 30 minutos nas primeiras três horas do processo de hidratação. Posteriormente, as coletas foram realizadas de hora em hora até o término do período de 12 h de hidratação. O excesso de água superficial nas amostras foi removido usando papel toalha (Montanuci et al., 2013).

Aplicando a segunda lei de Fick (Equação (26)) para um sistema com coordenadas esféricas, foi possível determinar a difusividade da água para o interior dos grãos de cevada durante o processo de hidratação (Crank, 1975).

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 M}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial M}{\partial r} \right) \quad (26)$$

A solução analítica da Equação (26) foi determinada assumindo que: o grão de cevada foi considerado com geometria esférica; o coeficiente de difusão (De) não depende da concentração de umidade, somente da temperatura; o aumento de volume dos grãos durante a hidratação é insignificante; a resistência à transferência de massa da película na superfície do grão é insignificante; a superfície externa atinge instantaneamente a umidade de equilíbrio; e, por último, o processo de hidratação é controlado apenas pelo mecanismo de difusão (PRASAD et al., 2010). Assim, a

quantidade total de água difundida em qualquer momento pode ser obtida utilizando a Equação (27):

$$MR = \left(\frac{M(t) - M_e}{M(0) - M_e} \right) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{\left(\frac{-De n^2 \pi^2}{r^2} t \right)} \quad (27)$$

$$M(t) = M_e + (M(0) - M_e) \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{\left(\frac{-De n^2 \pi^2}{r^2} t \right)} \quad (28)$$

A Equação (28) foi utilizada truncando a série no sétimo termo ($n = 7$).

A temperatura é um dos fatores mais importantes que afeta a difusão da água em alimentos. A dependência do coeficiente de difusão com a temperatura é geralmente descrita pela equação de Arrhenius (Equação (29)), sendo possível determinar a difusividade aparente do processo e a energia de ativação do mesmo. O ajuste dos dados a partir desta equação permite obter o modelo generalizado de difusão em função da temperatura (Equação (30)).

$$D_e = D_o e^{\left(\frac{-E_a}{RT} \right)} \quad (29)$$

$$M(t, T) = M_e + (M(0) - M_e) \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{\left(\frac{-D_o e^{\left(\frac{-E_a}{RT} \right)} n^2 \pi^2}{r^2} t \right)} \quad (30)$$

3.7 REGIME DE HIDRATAÇÃO

Com o objetivo de verificar o mecanismo de entrada de água nos grãos, foi realizado um experimento sob condições isotérmicas (30°C) adicionando o corante azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl$ - massa molar = 319,85 g mol⁻¹). A concentração inicial do corante na solução foi de 10 g L⁻¹ e o tempo total de hidratação foi de 10 horas. Os grãos de cevada (cultivar BRS ELIS) foram adicionados na proporção mássica 1:3 (grão/solução), conforme procedimento descrito por Miano, García e Augusto (2015), ao avaliarem a hidratação da semente de tremçoço (*Andean Lupin*).

A cada alíquota retirada da solução, as amostras foram secas com papel toalha e cortadas transversalmente e longitudinalmente com o auxílio de uma lâmina de bisturi (WILKINSON LÂMINA/Brasil). A captação das imagens foi realizada com uma câmera fotográfica Nikon D5100 (D-SLR) de 16,2 MP efetivos. A Câmera foi colocada num tripé e fixada a distância entre a lente da câmera e os grãos em 20 cm. Foi também demarcada em uma folha A4 (fundo branco), uma região fixa onde foram colocadas amostras.

3.8 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

A partir do valor de energia de ativação dos processos de hidratação, obtida por Arrhenius (Equação (29)), é possível obter determinadas propriedades termodinâmicas tais como: Entalpia (Equação (31)), Entropia (Equação (32)) e Energia Livre de Gibbs (Equação (33)).

$$\Delta H = E_a - RT \quad (31)$$

$$\Delta S = R \left(\ln D_o - \ln \frac{K_b}{h_p} - \ln T \right) \quad (32)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (33)$$

onde:

h_p ($6,626 \times 10^{-34}$ J s) Constante de Planck.

k_b ($1,38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹) Constante de Boltzmann.

3.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O processamento estatístico dos resultados e o ajuste de parâmetros dos modelos matemáticos foi realizado utilizando os softwares ORIGIN (v. 9.0 - OriginLab), STATISTICA (v. 10.0 - Statsoft) e MATLAB (R2011a - Mathworks). A qualidade do ajuste dos modelos matemáticos foi determinada pelos valores obtidos do coeficiente de correlação (r^2), pela raiz do erro quadrático da média (RMSE) e pelo erro absoluto do percentual da média (P), descritos pelas Equações (34), (35) e (36), respectivamente.

$$r^2 = \frac{(\sum_{i=1}^N X_i Y_i - \sum_{i=1}^N X_i \sum_{i=1}^N (Y_i/N))^2}{\left(\sum_{i=1}^N X_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^N X_i)^2}{N}\right) \left(\sum_{i=1}^N Y_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^N Y_i)^2}{N}\right)} \quad (34)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{exp} - Y_{pred})^2}{N - p}} \quad (35)$$

$$P (\%) = \frac{1}{n} \sum \left\| \frac{(Y_{exp} - Y_{pred})}{Y_{exp}} \right\| \cdot 100 \quad (36)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS CULTIVARES DE CEVADA

No início da pesquisa, antes de realizar o processo de hidratação dos grãos de cevada, foi realizada uma caracterização (AOAC, 1997) da composição físico-química das três cultivares de cevada disponíveis cujos resultados das análises podem ser visualizados na TABELA 7. Na avaliação estatística dos resultados, para determinar se houve ou não diferença na composição físico-química entre as cultivares, foi utilizado o teste de Tukey (1953) para comparar as médias a 5% de significância. As análises de umidade foram realizadas antes e durante o estudo cinético do processo de hidratação. As análises de fibra e umidade foram realizadas em quintuplicata, outras em triplicata e o teor de carboidratos foi determinado por diferença.

A umidade inicial (base seca) das três cultivares apresentou diferença estatística significativa quando comparadas as médias das mesmas pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). A menor umidade foi observada nos grãos da BRS BRAU (12,39%), a maior variação encontrada entre as umidades das amostras foi de 4,77%, e a maior diferença de umidade apresentada foi de 0,62%, sendo bastante próximas as umidades iniciais das cultivares. Em relação ao teor de lipídeos, a cultivar BRS BRAU foi que apresentou a maior composição (1,53%), apresentando diferença estatística significativa ($p \leq 0,05$) em relação às outras cultivares. Quanto ao conteúdo de proteína todas as amostras diferem do ponto de vista estatístico, sendo a cultivar ANAG01 a que apresentou o maior teor de proteína (13,63%). Em relação ao teor de carboidrato todas as médias apresentaram diferença estatística entre elas, sendo a maior média a da cultivar BRS ELIS (68,85%). O teor de cinzas de 2,43% apresentado pela Cultivar ANAG01, foi diferente estatisticamente e superior ao das cultivares BRS BRAU e BRS ELIS. Todas as análises foram determinadas em base seca (g/100g de ms), e os resultados obtidos assemelham-se aos relatados por outros autores em pesquisa realizada com grãos inteiros de diferentes cultivares, onde o teor de lipídeos alcançado oscilou entre 1,65-2,89%, o de proteínas de 10,49-14,30%, o de cinzas 1,83-2,58%, e o de carboidratos não fibrosos entre 57,61 e 63,45% (MAYER et al., 2007; MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2013; BORSATO; MATHIAS; JORGE; JORGE, 2018).

TABELA 7- COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS CULTIVARES DE CEVADA ESTUDADOS.

Cultivares de Cevada	ANAG01	BRS BRAU	BRS ELIS
Análises*	g/100g	g/100g	g/100g
Umidade	12,92 ^b ± 0,0024	12,39 ^c ± 0,0003	13,01 ^a ± 0,0006
Lipídeos	1,37 ^b ± 0,0471	1,53 ^a ± 0,0943	1,37 ^b ± 0,0471
Proteína	13,63 ^a ± 0,1247	11,92 ^b ± 0,0330	9,93 ^c ± 0,0943
Carboidratos	64,73 ^c ± 0,4491	67,50 ^b ± 0,2842	68,85 ^a ± 0,3649
Cinzas	2,43 ^a ± 0,0324	2,19 ^b ± 0,0161	2,19 ^b ± 0,0221
Fibra Bruta	4,91 ^a ± 0,2425	4,47 ^b ± 0,1406	4,66 ^{ab} ± 0,2007

Média ± desvio padrão com letras minúsculas iguais na mesma linha não apresentam diferença significativa entre as cultivares, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Os teores de fibra bruta entre as cultivares ANAG01 e BRS ELIS não apresentaram diferença estatística, o mesmo acontece quando se comparam as cultivares BRS ELIS e BRS BRAU. O maior teor de fibra bruta encontrado correspondeu à Cultivar ANAG01 (4,91%) apresentando diferença estatística significativa quando comparado ao teor da cultivar BRS BRAU (4,47%). Resultados similares para fibra bruta (4,05 ± 0,09%) foram reportados por Bhatti e Rossnagel em 1981. Porém, os resultados aqui determinados para o teor de fibra bruta ficaram bem abaixo da faixa de valores para grãos de cevada (14-25%) reportada por outros pesquisadores (OSCARSSON et al., 1996; ANDERSSON; ANDERSSON; AUTIO, 1999; MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2013). No estudo físico-químico realizado por Mayer e colaboradores (2007) com diversas cultivares de cevada, verifica-se também que o teor de fibras totais em grãos integrais de cevada ficou acima de 19%. Sendo o teor de fibras insolúveis superior a 14% e o de fibras solúveis acima de 3%, em todos os casos.

4.2 ESTUDO CINÉTICO DA HIDRATAÇÃO CONVENCIONAL DE GRÃOS DE CEVADA.

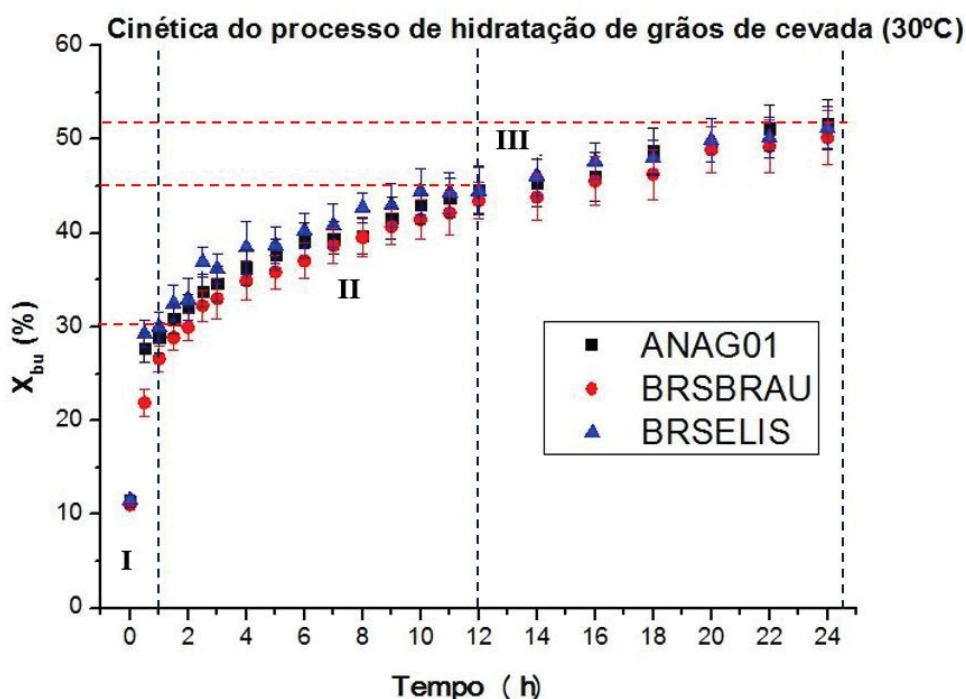
4.2.1 ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DA HIDRATAÇÃO DAS TRÊS CULTIVARES DE CEVADA.

Para realizar a seleção da cultivar que apresentar maior velocidade de hidratação, índice (IG) e energia de germinação (EG) aceitáveis para a produção de malte, foi realizado um screening com as três cultivares disponíveis avaliando o processo convencional de hidratação para duas temperaturas de hidratação (15 e 30°C).

Para a determinação da umidade de equilíbrio experimental os grãos das três cultivares foram submetidos a processo de hidratação por 24 horas nas temperaturas

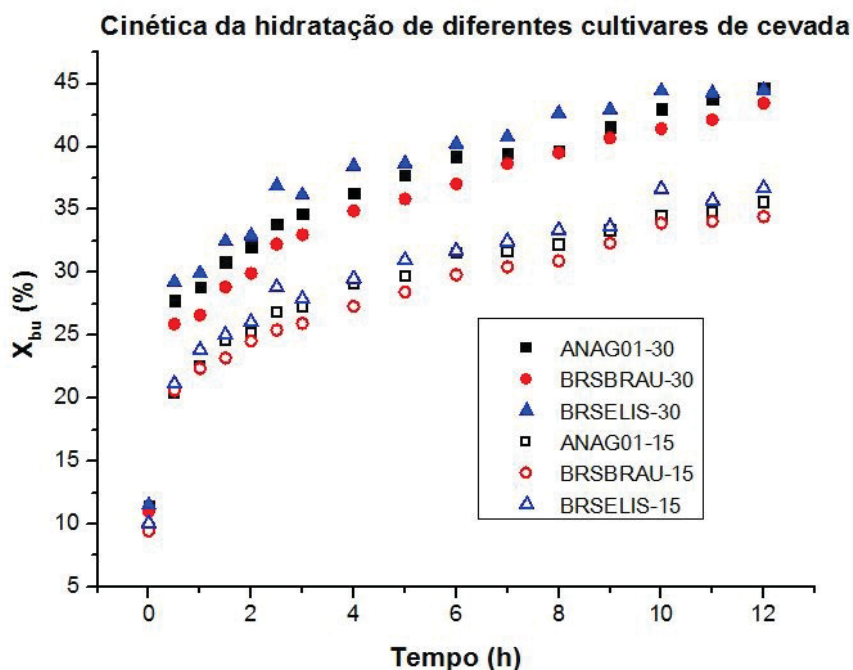
de 15 e 30°C. A Figura 12 ilustra o comportamento cinético das três cultivares na temperatura de 30°C, sendo que no final das 24 horas as umidades de equilíbrio praticamente se igualam, não apresentando diferença estatística ($p \leq 0,05$) entre as cultivares, o valor médio de umidade às 24 horas foi de $50,99 \pm 0,61\%$ (bu). Neste gráfico pode-se distinguir o comportamento cinético do processo de hidratação dividido em três regiões caracterizadas por um crescimento muito rápido na primeira hora do processo, sendo responsável por um ganho de umidade de 17,16% (Fase I) para a cultivar BRS ELIS, uma Fase II, caracterizada por uma absorção mais lenta da uma até às doze horas acrescentando mais 15,73% de umidade aos grãos, e uma fase final (12 a 24 horas) onde começa a estabilizar-se a velocidade de absorção de umidade dos grãos (Fase III). Na última região ou fase, observa-se a existência de uma espécie de degrau, onde os grãos ainda adquirem um pequeno acréscimo de umidade, em média 6,78%. Isto mostra, que o processo de absorção não é completamente contínuo e que a entrada de água nos grãos de cevada se dá de forma gradual, até atingir as camadas mais internas do endosperma farináceo.

FIGURA 12 - ESTIMATIVA DA UMIDADE DE EQUILÍBRIO DAS TRÊS CULTIVARES DE CEVADA A 30°C. TEMPO = 24 HORAS.



Em todas as cultivares observou-se um brusco aumento na umidade (Fase I) na primeira hora de hidratação, isto pode estar relacionado à transferência de massa por capilaridade no início da hidratação, seguido de transferência por difusão no interior do grão ao longo do processo (Fase II e III).

FIGURA 13 - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DAS CULTIVARES DE CEVADA ANAG01, BRS BRAU E BRS ELIS NAS TEMPERATURAS DE 15 E 30°C. TEMPO = 12 HORAS.



FONTE: O autor (2020).

Na Figura 13 pode-se visualizar que o processo de hidratação isotérmico conduzido a 15°C (símbolos sem preenchimento) começa com umidade inicial das cultivares bem próximas, apresentando um valor médio de $9,72 \pm 0,25\%$ e atingem a umidade média final de $35,58 \pm 0,92\%$, às 12 horas de hidratação, o que representa um ganho médio de 25,85% nessa temperatura. Já na temperatura de hidratação de 30°C (símbolos de cores sólidas), a umidade média inicial e final das cultivares foi de $11,32 \pm 0,22\%$ e $44,21 \pm 0,54\%$, respectivamente. Nesta condição ($T = 30^\circ\text{C}$) atinge-se um ganho de 32,89% de umidade, sendo superior em 7,04% com relação ao ganho obtido na temperatura de 15°C. Fica evidente que o aumento da temperatura do processo de maceração dos grãos de cevada favorece, independentemente da cultivar analisada, a velocidade de absorção de água corroborando o descrito por Montanuci et al. (2013) e Borsato et al. (2018) em estudos de hidratação realizados com cultivares grãos de cevada.

A cultivar que apresentou maior capacidade de absorção de água neste estudo foi a BRS ELIS, seguida da ANAG01 e BRS BRAU. Na temperatura de 30°C observa-se que em apenas 12 horas as cultivares atingem mais de 40% de umidade, não sendo necessários processos de hidratação de 24 horas ou mais para os grãos atingirem a umidade mínima necessária para passar à etapa de germinação (MONTANUCI et al, 2013).

Na temperatura de 30°C em aproximadamente 6 horas já é alcançada a umidade de 35% nos grãos, enquanto na temperatura de hidratação de 15°C seriam necessárias 12 horas ou mais, dependendo da cultivar, para atingir o mesmo objetivo. O conteúdo de umidade das

cultivares, na temperatura de 15°C, atingiu mais de 30% para todos os cultivares às 12 horas de hidratação, tendo destaque para a BRS ELIS.

Os dados cinéticos obtidos nesta pesquisa são similares aos publicados por Montanuci e colaboradores (2013), ao compararmos a umidade base seca da cultivar BRS BRAU para um tempo de 12 horas, eles obtiveram aproximadamente 0,75 de umidade (bs) na temperatura de 30°C, e 0,65 (b.s) a 15°C.

4.2.2 ESTUDO DO PROCESSO GERMINATIVO DE GRÃOS DE CEVADA SOB CONDIÇÕES DIFERENTES DE UMIDADE RELATIVA DO AR E TEMPERATURA.

Dando cumprimento aos objetivos do projeto, foram realizados ensaios de germinação seguindo o planejamento fatorial descrito na TABELA 5. Para este estudo os grãos foram previamente hidratados simultaneamente nas temperaturas de 15°C e 30°C por 24 horas, e em seguida colocados em triplicata numa câmara com temperatura e umidade relativa do ar controladas para verificar a influência dessas variáveis ou fatores na energia (Equação (23)) e índice de germinação (Equação (24)).

A TABELA 8, mostra os resultados da energia (EG) e índice de germinação (IG) das cultivares de cevada, para as diferentes condições estabelecidas nos 7 ensaios do planejamento experimental, quando os grãos foram macerados à temperatura de 15°C. No cabeçalho da tabela foi utilizada uma nomenclatura abreviada começando por EG ou IG, seguido da temperatura de hidratação, mais a sigla com que inicia o nome das cultivares ANAG01 (A), BRS BRAU (B) e BRS ELIS (E).

TABELA 8– RESULTADOS DA ENERGIA DE GERMINAÇÃO (EG) E ÍNDICE DE GERMINAÇÃO (IG) DAS DIFERENTES CULTIVARES PARA A TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO DE 15°C.

Ensaio	T °C	UR %	EG-15A	EG-15B	EG-15E	IG-15A	IG-15B	IG-15E
1	10	55	36,95 ^d ±0,69	36,22 ^f ±0,71	48,97 ^e ±0,98	3,81 ^{ab} ±0,06	3,75 ^b ±0,07	3,77 ^c ±0,07
2	10	85	69,88 ^b ±1,45	73,95 ^c ±1,58	88,06 ^b ±1,80	3,93 ^a ±0,07	3,96 ^a ±0,08	4,17 ^a ±0,06
3	22	55	41,02 ^c ±0,92	61,89 ^e ±1,42	72,84 ^d ±1,56	3,83 ^{ab} ±0,08	3,85 ^{ab} ±0,06	3,86 ^{bc} ±0,07
4	22	85	67,11 ^b ±1,35	70,96 ^d ±1,38	82,94 ^c ±1,63	3,68 ^b ±0,07	3,92 ^a ±0,07	4,11 ^{ab} ±0,08
5	16	70	84,89 ^a ±1,92	88,88 ^{ab} ±2,11	89,93 ^{ab} ±1,98	3,71 ^b ±0,06	3,76 ^b ±0,06	3,97 ^b ±0,06
6	16	70	87,21 ^a ±1,98	90,15 ^a ±2,03	88,92 ^{ab} ±1,98	3,69 ^b ±0,06	3,73 ^b ±0,06	3,97 ^b ±0,05
7	16	70	85,25 ^a ±1,90	85,92 ^b ±1,97	92,14 ^a ± 2,12	3,76 ^b ±0,06	3,69 ^b ±0,06	4,00 ^b ±0,06

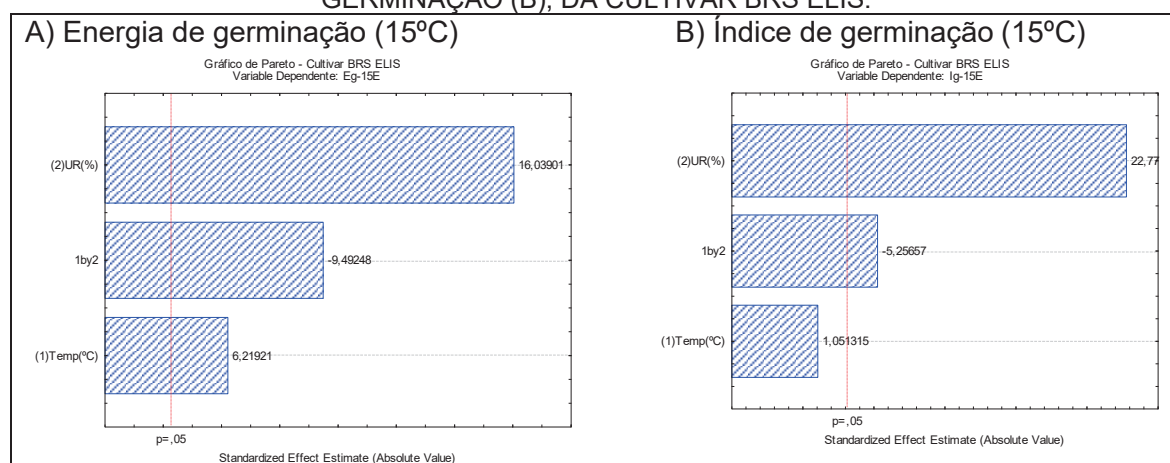
Média ± desvio padrão com letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa entre as cultivares, pelo teste de Tukey (p<= 0,05).

Na Tabela acima, observa-se que os melhores resultados quanto à energia de germinação foram obtidos nos experimentos referentes ao ponto central (16°C e 70% UR) ensaios 5 a 7, sendo a cultivar BRS ELIS que apresenta a maior média de energia e índice de germinação, nas condições estudadas, e a ANAG01 que apresentou os menores índices em relação a seus pares. Temperaturas de germinação de 10°C com

o menor nível de umidade relativa do ar (55%) inibiram o processo. Os resultados de índice de germinação não atingiram o mínimo 95% recomendado pela EBC (2005). Algumas maltarias no Brasil consideram aceitável um índice de germinação de 90%.

Realizando uma análise de variância (ANOVA) aos dados da TABELA 8, especificamente para a energia e índice de germinação da cultivar BRS ELIS, a partir da Figura 14 (A) que ilustra o resultado do gráfico de pareto para a variável dependente EG-15E, pode-se concluir que as variáveis independentes umidade relativa (UR%) e temperatura de germinação (T °C), assim como sua interação têm influência significativa ($p \leq 0,05$) durante o processo de germinação da cultivar BRS ELIS na temperatura de hidratação de 15°C, sendo a umidade relativa do ar a mais significativa de todas.

FIGURA 14 – GRÁFICO DE PARETO DA ENERGIA DE GERMINAÇÃO (A) E ÍNDICE DE GERMINAÇÃO (B), DA CULTIVAR BRS ELIS.



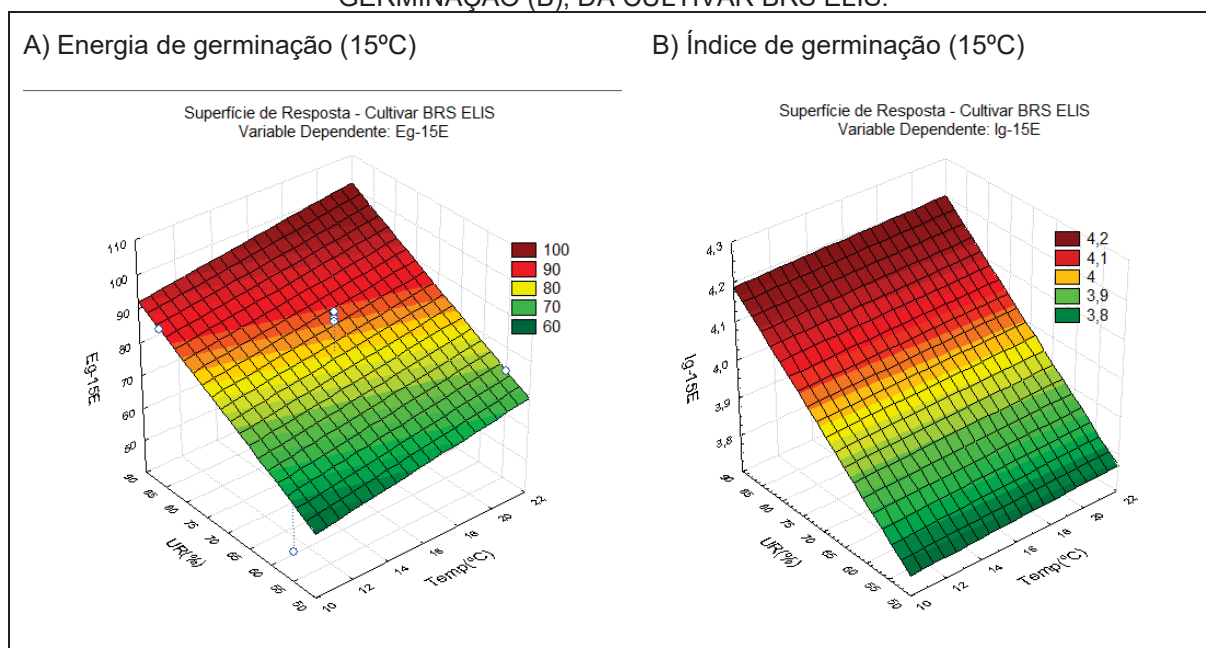
FONTE: O autor (2020).

Já na Figura 14 (B) que ilustra o resultado do gráfico de pareto para a variável dependente IG-15E, pode-se concluir que as variável independente umidade relativa (UR%) na sua forma linear e a interação UR x temperatura têm influência significativa ($p \leq 0,05$) no índice IG durante o processo de germinação da cultivar BRS ELIS (15°C). A umidade relativa do ar é o fator mais significativo, e o fator temperatura linear (T °C) não apresentou significância ($p > 0,05$).

Realizando uma análise dos gráficos de superfície de resposta para a energia e índice de germinação da cultivar BRS ELIS, ilustrados na Figura 15 (A) e (B), respectivamente, percebe-se que umidades relativas do ar acima de 80% e temperaturas de germinação de 16 a 22°C favorecem o aumento da energia de germinação (Figura 15 A). Entretanto na Figura 15 B, observa-se que o fator

temperatura teve menor influência que a UR do ar no índice de germinação da cultivar BRS ELIS (IG-15E), isto corrobora o resultado do gráfico de pareto ilustrado na Figura 14 (B). Ainda, pode-se concluir que o aumento do índice de germinação das sementes é melhorado a partir de umidades do ar acima de 80% e temperaturas de 10 a 22°C. Devemos ressaltar que estes índices aqui avaliados dependem fortemente da qualidade, condicionamento e viabilidade das sementes de cevada objeto de estudo.

FIGURA 15 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA DA ENERGIA DE GERMINAÇÃO (A) E ÍNDICE DE GERMINAÇÃO (B), DA CULTIVAR BRS ELIS.



FONTE: O autor (2020).

Na TABELA 9, são ilustrados os resultados da energia (EG) e índice de germinação (IG) das cultivares de cevada, quando os grãos foram hidratados à temperatura de 30°C.

TABELA 9 - RESULTADOS DA ENERGIA DE GERMINAÇÃO (EG) E ÍNDICE DE GERMINAÇÃO (IG) DAS DIFERENTES CULTIVARES PARA A TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO DE 30°C

Ensaio	T °C	UR %	EG-30A	EG-30B	EG-30E	IG-30A	IG-30B	IG-30E
1	10	55	4,95 ^f ±0,13	11,16 ^f ±0,28	17,21 ^f ±0,42	3,57 ^e ±0,07	3,44 ^b ±0,06	3,62 ^a ±0,08
2	10	85	11,94 ^c ±0,32	21,87 ^c ±0,52	42,19 ^c ±1,03	3,64 ^c ±0,08	3,55 ^{ab} ±0,06	3,53 ^{ab} ±0,06
3	22	55	8,12 ^e ±0,18	17,18 ^e ±0,46	33,97 ^e ±0,85	3,64 ^c ±0,08	3,54 ^{ab} ±0,07	3,51 ^b ±0,06
4	22	85	10,22 ^d ±0,25	19,02 ^d ±0,48	38,31 ^d ±0,94	3,57 ^e ±0,07	3,52 ^b ±0,06	3,52 ^{ab} ±0,06
5	16	70	18,27 ^b ±0,49	37,31 ^a ±0,92	45,87 ^b ±1,14	3,60 ^d ±0,07	3,49 ^b ±0,06	3,51 ^b ±0,05
6	16	70	20,32 ^a ±0,49	38,84 ^a ±0,91	48,98 ^a ±1,31	3,70 ^b ±0,07	3,22 ^c ±0,07	3,53 ^{ab} ±0,06
7	16	70	18,96 ^b ±0,48	32,17 ^b ±0,92	45,19 ^b ±1,14	3,88 ^a ±0,08	3,68 ^a ±0,07	3,57 ^{ab} ±0,05

Média ± desvio padrão com letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa entre as cultivares, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Nos resultados apresentados na TABELA 9, fica evidente que a temperatura da água utilizada no processo de hidratação influencia diretamente no processo de

germinação. Apesar da temperatura de maceração de 30°C ter apresentado as melhores taxas de absorção de água nas cultivares (Figura 13), os ensaios de germinação nesta temperatura apresentaram energia e índice de germinação inferiores aos resultados obtidos no processo de hidratação a 15°C (TABELA 8). Durante a contagem de grãos germinados num período de 72 horas, em diversas ocasiões a contagem foi nula ou muito baixa, observando-se a germinação de alguns grãos só a partir de 5 dias. Em consequência disto não se recomenda a utilização dessa temperatura para hidratar os grãos que sejam destinados à produção de malte.

Ainda na TABELA 9 observa-se que ao comparar os resultados dos ensaios 1 a 4, sempre que se aumenta a umidade relativa do ar mantendo a temperatura de germinação constante (ensaios 1 e 2), o aumento da umidade favorece o acréscimo da energia de germinação (ensaios 3 e 4), em função disso a câmara de germinação onde foram realizados os ensaios foi programada com set point nas condições de 16°C e 85% de UR do ar.

Estes resultados podem estar relacionados ao fato da cevada ser uma cultura de inverno e ao ser hidratada em baixas temperaturas (15°C) é provocada a quebra da dormência das sementes favorecendo a germinação prematura destas.

Os resultados obtidos permitem concluir que a cultivar que apresentou melhor capacidade de absorção de água (Figura 12 e Figura 13) e melhor energia e índice de germinação (TABELA 8) foi a cultivar BRS ELIS. Sendo assim, esta cultivar será utilizada no estudo comparativo do processo de hidratação convencional *versus* operação periódica.

4.2.3 MODELAGEM DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE CULTIVARES DE CEVADA, UTILIZANDO MODELOS EMPÍRICOS.

A partir dos dados experimentais dos processos de hidratação a 15°C e 30°C conduzidos por 24 horas (Figura 12 e Figura 13) três modelos empíricos: Exponencial, Page e Peleg foram avaliados para determinar qual se ajusta melhor aos dados experimentais da cinética de hidratação convencional. A determinação dos parâmetros dos modelos acima citados foi realizada com o software OriginLab, utilizando a estimativa de modelos de regressão não lineares personalizados.

Na TABELA 10, está ilustrado o ajuste aos dados pelo modelo Exponencial (Equação (2)) ou cinético de 1ª ordem para as três cultivares. Os resultados obtidos permitem afirmar que o modelo exponencial não é recomendado no ajuste dos dados

de umidade (b.s) do processo de hidratação de grãos de cevada, apresentando coeficientes de correlação abaixo de 0,90 ($R^2 < 0,75$), RMSE > 5% e erros relativos (P) maiores que 14%. Este modelo apresenta grande limitação devido ao fato de possuir apenas um parâmetro (K_c). Os valores de K_c aumentam com o aumento da temperatura, evidenciando que o aumento da temperatura favorece o processo de absorção de água pelos grãos.

TABELA 10 - PARÂMETROS DO MODELO EXPONENCIAL PARA AS CULTIVARES DE CEVADA ESTUDADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Cultivar	ANAG01		BRS BRAU		BRS ELIS	
Parâmetro	15°C	30°C	15°C	30°C	15°C	30°C
K_c (h^{-1})	0,1084 ^c ±0,01	0,1347 ^b ±0,01	0,1122 ^c ±0,01	0,1338 ^b ±0,01	0,1105 ^c ±0,01	0,1637 ^a ±0,01
$X_{bs}(0)$	0,1069	0,1292	0,1044	0,1239	0,1117	0,1301
X_e	0,8196	1,0670	0,7584	1,0066	0,8486	1,0482
R^2	0,49	0,66	0,64	0,75	0,49	0,63
RMSE (%)	7,89	9,84	6,49	8,22	8,29	10,59
P (%)	17,46	16,22	15,55	14,67	17,22	16,26

Média ± desvio padrão com letras minúsculas iguais na mesma linha não apresentam diferença significativa entre as cultivares, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Do ponto de vista estatístico ao comparar as médias do parâmetro K_c , observa-se que a cultivar BRS ELIS (30°C) apresentou o maior coeficiente cinético, apresentando diferença estatística ($p \leq 0,05$) com relação às cultivares ANAG01 e BRS BRAU.

Os parâmetros ajustados pelo modelo de Page (Equação (3)) para as três cultivares nas temperaturas de hidratação de 15 e 30°C podem ser visualizados na TABELA 11. Os resultados dos parâmetros estatísticos demonstram que o modelo de Page se ajusta bem aos dados experimentais de umidade (b.s). Apresentando coeficientes de correlação $R^2 > 0,93$, erros relativos abaixo de 10% ($P < 3,58\%$) e RMSE < 5%. Os parâmetros K_p e N obtidos, são diretamente proporcionais ao aumento da temperatura, favorecendo o processo de absorção dos grãos de cevada. O ajuste do modelo evidencia que a cultivar que absorveu mais água nas temperaturas avaliadas foi a BRS ELIS.

Este modelo também foi utilizado com êxito durante o ajuste de dados cinéticos na hidratação de grãos de trigo (KASHANINEJAD et al., 2007). Outros autores descrevem que ajuste obtido pelo modelo utilizando redes neurais foi superior ao de Page (KASHANINEJAD et al., 2009).

A análise estatística de comparação do parâmetro K_p evidencia que a cultivar BRS ELIS na temperatura de 30°C apresenta o maior coeficiente (K_p) sendo este diferente do ponto de vista estatístico às outras duas cultivares ($p \leq 0,05$). As

cultivares BRS BRAU e ANAG01 apresentaram diferença estatística quando hidratadas a 15°C e foram semelhantes quando hidratadas a 30°C.

TABELA 11 - PARÂMETROS DO MODELO DE PAGE PARA AS CULTIVARES DE CEVADA ESTUDADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Cultivar	ANAG01		BRS BRAU		BRS ELIS	
Parâmetro	15°C	30°C	15°C	30°C	15°C	30°C
$K_p (h^{-1})$	0,3222 ^b ±0,02	0,3419 ^b ±0,02	0,2998 ^c ±0,01	0,3126 ^{bc} ±0,01	0,3270 ^b ±0,02	0,4072 ^a ±0,02
N	0,4150 ^b ±0,03	0,4807 ^{ab} ±0,03	0,4711 ^{ab} ±0,03	0,5282 ^a ±0,03	0,4157 ^b ±0,04	0,4637 ^b ±0,02
$X_{bs}(0)$	0,1069	0,1292	0,1044	0,1239	0,1117	0,1301
$X_e (bs)$	0,8196	1,0670	0,7584	1,0066	0,8486	1,0482
R ²	0,97	0,98	0,98	0,98	0,95	0,93
RMSE(%)	1,96	2,32	1,44	1,98	2,40	2,18
P(%)	3,58	3,02	3,09	2,71	4,41	2,99

Média ± desvio padrão com letras minúsculas iguais na mesma linha não apresentam diferença significativa entre as cultivares, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Ao analisar os resultados da TABELA 12 observa-se que o modelo de Peleg (Equação (4)) ajusta com boa qualidade estatística os dados da cinética de hidratação das três cultivares de cevada nas temperaturas de 15 e 30°C. Todos os erros relativos (P) foram inferiores a 10% e a maioria dos coeficientes de correlação (R²) foram superiores a 0,90, com exceção da cultivar BRS ELIS (T=15°C) que apresentou um R² igual a 0,89. Os resultados do parâmetro RMSE também evidenciam o bom ajuste apresentando valores inferiores a 5%. Fica confirmado que os parâmetros k_1 e k_2 diminuem com o aumento da temperatura, favorecendo o processo de absorção de água dos grãos de cevada das cultivares estudadas. Pelos parâmetros do modelo, podemos observar que a cultivar que absorve mais água é a BRS ELIS, seguida da ANAG01 e BRS BRAU. Isto pode ser confirmado também na ilustração na Figura 12.

TABELA 12 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG PARA OS CULTIVARES DE CEVADA ESTUDADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Cultivar	ANAG01		BRS BRAU		BRS ELIS	
Parâmetro	15°C	30°C	15°C	30°C	15°C	30°C
$k_1 (h \text{ bs}^{-1})$	3,5818 ^{ab} ±0,66	2,7533 ^{bc} ±0,39	4,5465 ^a ±0,66	3,4469 ^b ±0,43	3,3952 ^{ab} ±0,64	2,2101 ^c ±0,29
$k_2 (bs^{-1})$	2,1667 ^a ±0,13	1,4068 ^b ±0,08	2,1914 ^a ±0,12	1,4135 ^b ±0,08	2,0783 ^a ±0,12	1,3781 ^b ±0,06
$X_{bs}(0)$	0,1069	0,1292	0,1044	0,1239	0,1117	0,1301
r ²	0,90	0,93	0,93	0,95	0,89	0,95
RMSE (%)	3,38	4,20	2,75	3,67	3,82	3,93
P (%)	5,89	6,05	6,12	5,56	6,73	5,27

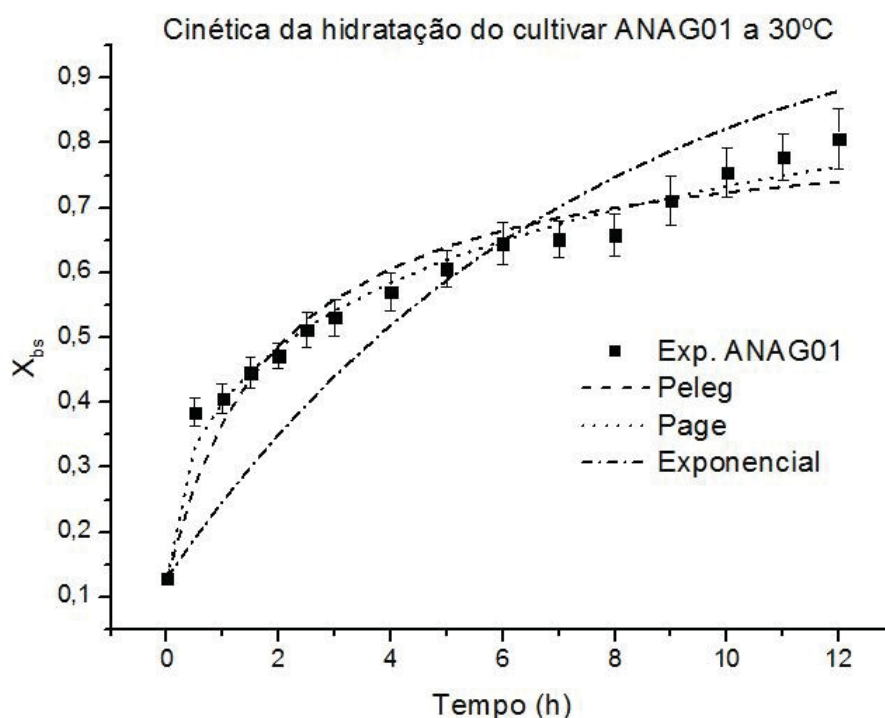
Média ± desvio padrão com letras minúsculas iguais na mesma linha não apresentam diferença significativa entre as cultivares, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Do ponto de vista estatístico na temperatura de 30°C as cultivares BRS ELIS e ANAG01 não apresentam diferença significativa em relação ao parâmetro de Peleg k_1 . Na temperatura de 15°C todas as cultivares apresentam médias de k_1 sem diferença estatística ao nível de significância de 5%. Em relação ao parâmetro k_2 , as cultivares apresentam

diferença quanto à temperatura de hidratação. Porém quando avaliado este parâmetro numa mesma temperatura nenhuma das cultivares apresenta diferença estatística ($p \leq 0,05$). Isso significa que a umidade de equilíbrio seria a mesma para as cultivares na mesma temperatura de hidratação.

Na Figura 16 é mostrado o comportamento dos dados experimentais da cultivar ANAG01 e a qualidade dos ajustes obtidos para os três modelos empíricos avaliados anteriormente na temperatura de hidratação de 30°C. Os gráficos das cultivares BRS BRAU e BRS ELIS não são apresentados, mas apresentaram comportamento cinético e ajustes semelhantes. O modelo Exponencial não mostrou bom ajuste aos dados experimentais, já os modelos de Page e Peleg, podem ser utilizados com confiança no ajuste dos dados cinéticos.

FIGURA 16 - DADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELOS MODELOS EMPÍRICOS (HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR ANAG01 - 30°C).



4.2.4 MODELAGEM DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE CULTIVARES DE CEVADA, UTILIZANDO UM MODELO FENOMENOLÓGICO.

Os grãos e frutos, de modo geral, não apresentam uma geometria bem definida, sendo necessário para a solução de problemas de engenharia assumir para o produto uma forma conhecida, isto acarreta em aproximações e possíveis erros (AFONSO JÚNIOR, 2001). Alguns autores, entre os quais Soares (1988) e Almeida (1979), preferiram estudar os processos de transferência de calor e massa durante a secagem

usando o conceito de transformar o produto estudado em uma esfera de volume equivalente a este e, desta forma, realizar análises como se o produto apresentasse esta geometria. Entretanto, para a maioria dos grãos, muitas dessas soluções são obtidas assumindo-se para o produto as formas geométricas de um esferoide ou elipsoide composto por três dimensões ortogonais características, que são os eixos maior, médio e menor (AGRAWAL et al., 1972).

A esfericidade é um dos principais parâmetros a serem definidos, ou seja, quanto mais próximos da unidade (100%) estiverem estes valores, mais próximos de uma esfera estará o grão em estudo. A esfericidade (ϕ) é calculada utilizando-se a Equação (37), proposta por Mohsenin (1986). Neste estudo a esfericidade foi obtida através da medição dos eixos maior, médio e menor de 90 grãos de cevada de cada cultivar. As medições foram realizadas com paquímetro digital (SUPER TOOL/ modelo MK-DC-6/Brasil - precisão de $\pm 0,01$ mm).

$$\phi (\%) = \frac{\sqrt[3]{a b c}}{a} \cdot 100 \quad (37)$$

Onde:

ϕ : esfericidade, adimensional (%).

a: maior dimensão característica do grão (comprimento), mm.

b: dimensão característica intermediária do grão, mm.

c: menor dimensão característica do grão, mm.

Na TABELA 13, estão ilustrados os valores do volume inicial (V_o) e final (V_f) dos grãos das três cultivares após 12 horas de hidratação na temperatura de 30°C. O volume dos grãos (Equação (38)) foi determinado considerando um esferoide oblato e determinado pela expressão proposta por Mohsenin (1986).

$$V (mm^3) = \frac{\pi a b c}{6} \quad (38)$$

Analisando os resultados (TABELA 13), observa-se que o intervalo de confiança do volume inicial das amostras das três cultivares não apresentou diferença significativa ($p \leq 0,05$), em média no final das 12 horas de hidratação na temperatura de 30°C o volume aumentou 12,47 mm³, que representa um aumento no volume dos grãos de 29,1 a 33,01%. Em estudo com duas cultivares de cevada da região do

Himalaia, Hamdani e colaboradores (2014) relatam valores de volumes iniciais de $26.954 \pm 5.3 \text{ mm}^3$ e $31.807 \pm 4.8 \text{ mm}^3$.

TABELA 13 - DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO DE VOLUME DAS CULTIVARES ANAG01, BRS BRAU E BRS ELIS, DURANTE O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO (30°C) POR 12 HORAS NA TEMPERATURA DE 30°C.

Cultivar	$V_o \text{ (mm}^3\text{)}$ (t= 0h)	$V_f \text{ (mm}^3\text{)}$ (t= 12h)	ΔV (%)	Esfericidade (%)
ANAG01	$39,65 \pm 4,59$	$52,74 \pm 5,72$	33,01	$47,23 \pm 3,21$
BRS BRAU	$41,31 \pm 3,72$	$53,33 \pm 4,36$	29,10	$48,32 \pm 3,38$
BRS ELIS	$39,02 \pm 4,23$	$51,32 \pm 4,67$	31,52	$46,87 \pm 3,15$

Nota: Os volumes iniciais e finais referem-se ao valor médio de 90 grãos

Em estudo realizado por Tavakoli et al. (2009) com grãos de cevada, os autores determinaram uma correlação para a esfericidade do grão em função da umidade (b.s) no intervalo de umidade de 7,34 a 21,58 (base seca). A expressão (Equação (39)) indica que a esfericidade é diretamente proporcional ao teor de umidade. Sendo assim, o aumento da umidade nos grãos aumenta o valor da esfericidade. Os valores de esfericidade reportados por estes pesquisadores (47,55 a 49,35%) corroboram os obtidos neste estudo (TABELA 13).

$$\phi (\%) = 0,143Xbs + 46,35 \quad (r^2 = 0,89) \quad (39)$$

Outros pesquisadores reportaram valores de esfericidade do grão de cevada sem casca de $50,55 \pm 3,7\%$ e com casca de $47,92 \pm 1,8\%$ (HAMDANI ET AL., 2014). Já Kaliniewicz e colaboradores (2015), encontraram valores de esfericidade deste cereal variando de 45,1 a 57,3% com desvios de 2,5%.

Para a determinação do coeficiente de transferência de massa K_s (TABELA 14), a partir do modelo de Omoto-Jorge foi desenvolvido um programa em Matlab, semelhante ao procedimento implementado por NICOLIN et al. (2015b) no ajuste de dados de grãos de soja, utilizando a função “ode45” baseado no método de Runge-Kutta para resolução de equações diferenciais, o ajuste dos parâmetros foi feito a partir da minimização da função objetivo do erro relativo (Equação (36)).

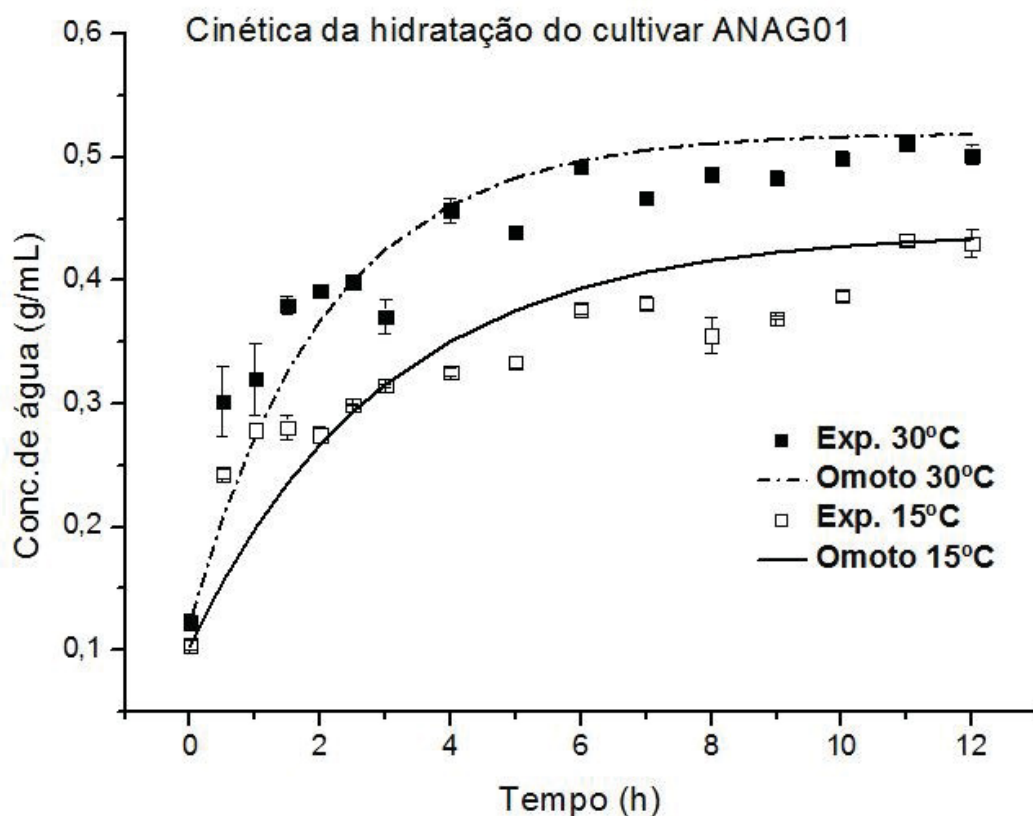
Para a obtenção do K_s , os grãos foram considerados no formato esférico e com volume constante (Equação 12). O raio dos grãos (r) de cada cultivar utilizado na determinação do K_s , foi determinado a partir do volume médio dos grãos hidratados, considerando a geometria de um esferoide oblato (MOHSENIN, 1986), e usando nos cálculos o raio equivalente (r_{eq}) a uma esfera de igual volume.

TABELA 14 - PARÂMETROS DO MODELO DE OMOTO-JORGE PARA AS CULTIVARES DE CEVADA PESQUISADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Cultivar	ANAG01		BRS BRAU		BRS ELIS	
Parâmetro	15°C	30°C	15°C	30°C	15°C	30°C
K_s (cm min ⁻¹)	435,0	630,0	483,0	790,0	340,0	410,0
ρ_o (g mL ⁻¹)	0,1038	0,1229	0,1059	0,1234	0,1052	0,1204
ρ_e (g mL ⁻¹)	0,4400	0,5200	0,4200	0,4900	0,4300	0,5100
r_{eq} (cm)	0,2226	0,2226	0,2244	0,2244	0,2209	0,2209
RMSE (%)	3,96	3,78	3,41	3,18	2,94	4,86
P (%)	10,47	7,42	10,85	6,44	8,91	8,77

A Figura 17, ilustra a cinética da concentração de água (g mL⁻¹) da cultivar ANAG01 nas temperaturas de 15°C e 30°C, e a qualidade do ajuste obtida pelo modelo de Omoto-Jorge.

FIGURA 17 - DADOS EXPERIMENTAIS E PREDIÇÃO DO MODELO DE OMOTO PARA A CULTIVAR ANAG01 (15°C E 30°C).



Ao avaliar os resultados do ajuste (TABELA 14), observa-se que o modelo mostrou um bom ajuste principalmente na temperatura de 30°C, apresentando erros relativos inferiores a 8,77%. O melhor ajuste nesta temperatura foi obtido para a cultivar BRS BRAU.

Já na temperatura de hidratação de 15°C, somente a cultivar BRS ELIS apresentou um bom ajuste ($P = 8,91\%$), as outras cultivares apresentaram erro relativo pouco acima de 10%.

Fazendo uma análise da Figura 17, o modelo se ajusta bem aos dados experimentais para ambas temperaturas até a sexta hora aproximadamente. Entre as 6 e 10 horas de hidratação, são observados os maiores desvios para este modelo. A partir das 10 horas o modelo volta a se ajustar adequadamente. Vale destacar que este modelo fenomenológico obteve uma qualidade de ajuste inferior ao modelo de Page e próxima do modelo de Peleg, podendo ser utilizado no ajuste dos dados de hidratação de grãos de cevada, principalmente na temperatura de 30°C.

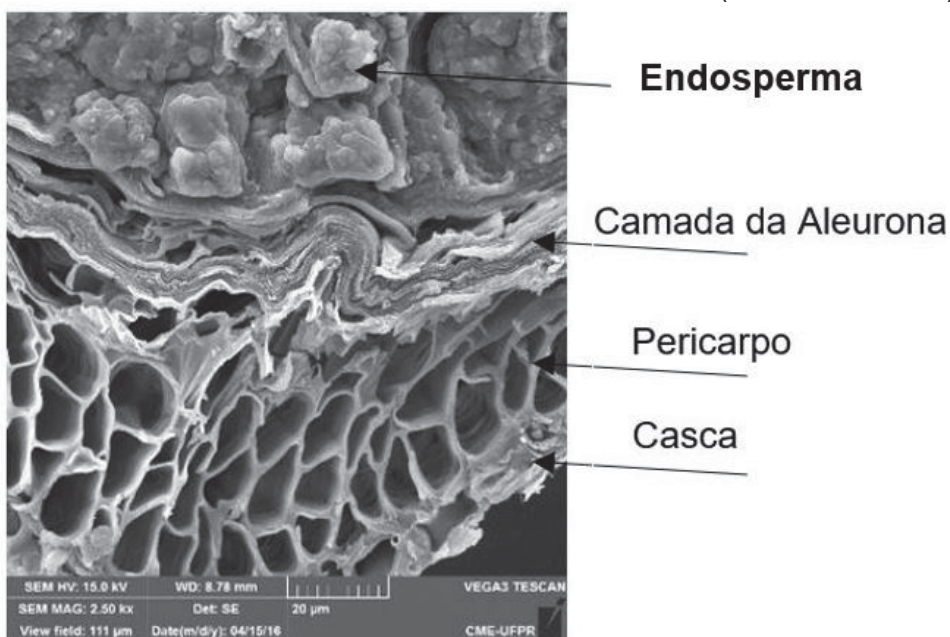
Na literatura não existem relatos da utilização do modelo de Omoto-Jorge na hidratação de grãos de cevada, foram encontradas aplicações na hidratação de grãos de soja (OMOTO et al, 2009) e milho (MARQUES; JORGE; JORGE, 2014).

4.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS GRÃOS DE CEVADA APÓS PROCESSO DE HIDRATAÇÃO.

Nesta etapa do projeto, objetivou-se avaliar a forma e tamanho de grânulos de amido das diferentes cultivares de cevada quando submetidas ao processo de hidratação isotérmico nas temperaturas de 15 e 30°C. Para a análise da forma dos grânulos utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV), com as amostras previamente desidratadas e metalizadas com ouro. Inicialmente foram realizados testes em relação ao tipo de corte das amostras, sendo as mesmas cortadas longitudinal ou transversalmente, procurando visualizar a parte do endosperma farináceo dos grãos e assim determinar se existiram mudanças morfológicas nos grânulos de amido durante a hidratação.

Na Figura 18 está ilustrado um corte transversal (aumento - 2500x) da cultivar BRS BRAU, antes do processo de hidratação, destacando algumas das partes principais do grão, sendo estas: a casca, pericarpo, camada da aleurona e endosperma. Na imagem pode-se visualizar que o tamanho dos grânulos de amido presentes no endosperma apresenta forma irregular e tamanho relativamente pequeno.

FIGURA 18 - CORTE TRANSVERSAL DE UM GRÃO DE CEVADA (AUMENTO 2500X)



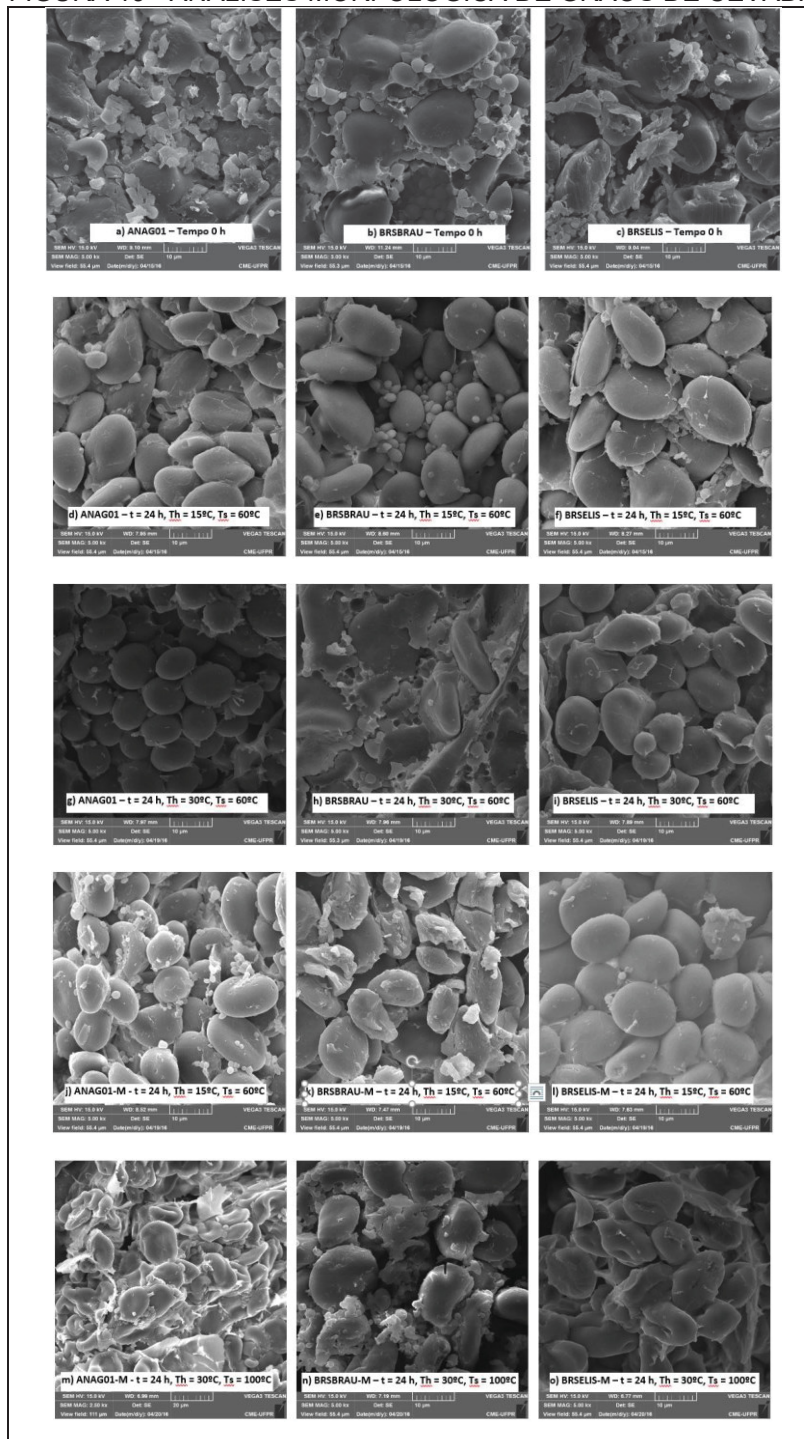
FONTE: O autor (2020).

Em estudo visando determinar mudanças nos grânulos de amido, foram analisadas as três cultivares antes da hidratação, às 24 horas de hidratação e após germinação (malte). Na Figura 19, de forma geral observa-se que os grânulos de amido são amorfos com tendência oval, eles lembram a forma de uma batata, e em média apresentam comprimento superior a 10 µm e largura de 5 a 6 µm. Visualizando as imagens no sentido vertical descendente, temos à esquerda a cultivar ANAG01 (a, d, g, j, m), na coluna do centro a BRS BRAU (b, e, h, k, n), e a direita a BRS ELIS (c, f, i, l, o). Comparando as imagens a) e d) da cultivar ANAG01 observa-se que houve um aumento aparente do tamanho dos grânulos após a hidratação a 15°C por 24 horas. Já na imagem g), que representa a hidratação a 30°C, o tamanho dos grânulos é inferior aos da imagem d) (15°C).

Na sequência são observados os grânulos da mesma cultivar após germinação, seguido de desidratação (malte) a 60°C [imagem j)], e 100°C [imagem m)], respectivamente. Na imagem m), parece ter acontecido uma gelatinização dos grânulos de amido devido à elevada temperatura de secagem, que normalmente é utilizada quando se deseja produzir malte torrado. Segundo dados preliminares das análises térmicas realizadas, a temperatura de gelatinização do amido de cevada gira em torno de 68°C aproximadamente. Já a amostra de malte desidratado a 60°C, não apresenta a formação de gel arredor dos grânulos de amido, mostrando uma estrutura

mais límpida e organizada. Comportamento semelhante foi observado para as cultivares BRS BRAU e BRS ELIS.

FIGURA 19 - ANÁLISES MORFOLÓGICA DE GRÃOS DE CEVADA



FONTE: O autor (2020).

Analisando a última coluna da Figura 19, para a amostra antes da hidratação [imagem c)] da cultivar BRS ELIS, percebe-se uma espécie de mucilagem e pequenas partículas envolta dos grânulos de amido, sendo que esta mucilagem vai desaparecendo na medida que aumenta o tempo de hidratação [imagens f), e i)]. Estas

partículas menores, podem ser compostos hidrossolúveis como proteínas, fibras (como é o caso da β -glucana), minerais ou carboidratos de baixo peso molecular, que na medida que acontece o processo vão solubilizando, reagindo, diminuindo a concentração ou perdendo-se durante o processo de lixiviação juntamente com outros sólidos.

Na cevada malteada [imagens l) e o)], aparecem novamente algumas partículas menores envolta dos grânulos de amido que podem ser devido ao fracionamento do amido em maltose e açúcares redutores pela ação das enzimas amilolíticas durante o processo de hidratação, seguido da germinação. Até o presente não foram encontradas publicações relatando as consequências do processo de hidratação na estrutura morfológica dos grânulos de amido em cevada e malte.

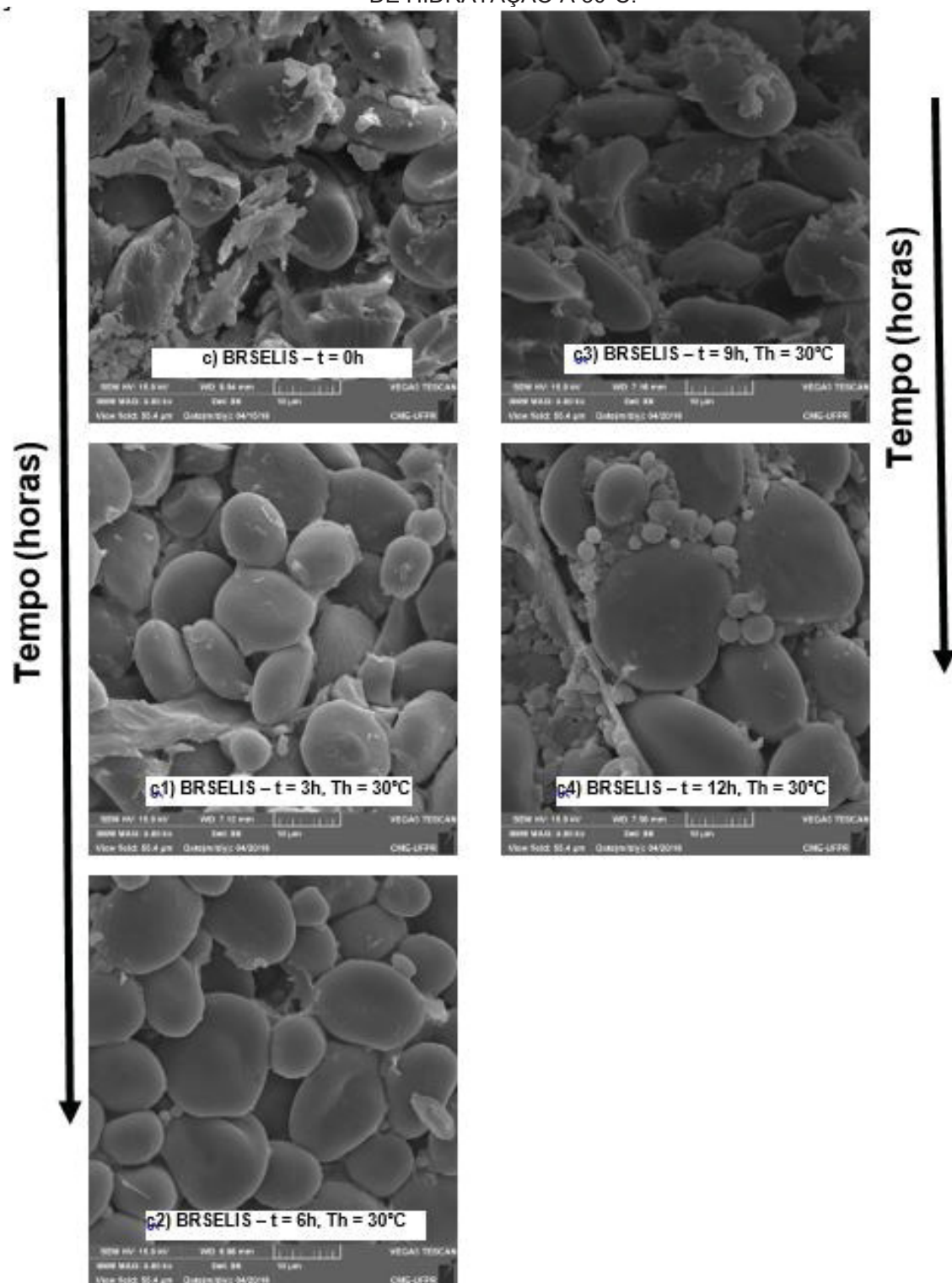
A continuação foi realizada uma cinética com a cultivar BRS ELIS a 30°C por 12 horas e feitas as análises microscópicas correspondentes das amostras em intervalos de 3 horas cada, conforme ilustrado na Figura 20.

Neste estudo fica evidente um inchamento do grânulo de amido ao longo do processo de hidratação, observando-se no tempo de 12 horas um aumento considerável do volume do grânulo quando comparado a tempos inferiores. Em média os grânulos maiores apresentam comprimento superior aos 15 μm .

Em todas as imagens observa-se que não existe um tamanho uniforme dos grânulos de amido para a cevada, dificultando a medição e reconhecimento de outros compostos menores que possam estar presentes no endosperma. Já os grãos de sorgo, apresentam em sua maioria forma esférica e poligonal o que facilita a medição dos mesmos (SILVA, 2016).

Os grânulos de amido de cevada quando hidratados possuem tamanho médio similar aos de sorgo. Por exemplo a cultivar BRS 310 para um aumento de 8kx, apresenta uma média de $16,43 \pm 2,37 \mu\text{m}$ e exibe certa porosidade e depressões (SILVA, 2016). Até o momento, no aumento de 5kx não foi observada a presença de poros nos grânulos de cevada.

FIGURA 20 – MODIFICAÇÕES MORFOLÓGICAS DA CULTIVAR BRS ELIS DURANTE A CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO A 30°C.



FONTE: O autor (2020).

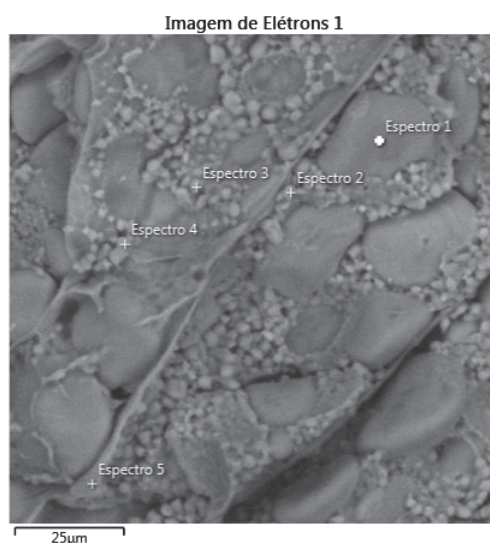
4.4 RESULTADOS DA ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS).

A espectroscopia de energia dispersiva de raios (EDS ou EDX) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raio X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e a matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Suas capacidades de caracterização são devidas em grande parte ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento.

Apesar da espectroscopia de energia dispersiva de raios X ser uma técnica espectroscópica, ela pode estar associada à microscopia eletrônica. Os microscópios eletrônicos em geral possuem equipamentos para microanálise, permitindo a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros, as quais (qualitativas e quantitativas) são obtidas pela detecção dos raios-X resultantes da interação entre o feixe primário e a amostra.

Amostras das cultivares de cevada foram cortadas transversalmente e submetidas à análise de EDS para identificação dos elementos presentes nas mesmas. A Figura 21 (escala 25 μm), ilustra uma amostra da cultivar de cevada BRS ELIS *in natura*, sem passar pelo processo de hidratação. Na figura estão destacados os pontos de amostragem denominados de espectros.

FIGURA 21 - CORTE TRANSVERSAL DE UM GRÃO DE CEVADA (CULTIVAR BRS ELIS)



FONTE: O autor (2020).

Na TABELA 15, estão apresentados os elementos e a porcentagem mássica (Wt) resultado das análises de EDS para os cinco pontos amostrais destacados na Figura 21, pertencentes a cultivar BRS ELIS. Foram identificados 8 elementos químicos na amostra, sendo que não foi identificado o carbono que deveria estar presente nesta região do endosperma. No espectro 2 não foi identificado o silício e magnésio que aparecem nas outras amostras, com exceção da amostra 3 que também não identifica o magnésio. A média dos resultados indica o oxigênio como principal elemento (91,23%) na composição, sendo que este elemento deve estar relacionado com os compostos orgânicos presentes na amostra, seguido na ordem pelos elementos K (2,12%), P (1,68%), Si (1,59%), Al (1,44%) e Mg (1,28%).

TABELA 15 – RESULTADOS DA ANÁLISE EDS PARA A CULTIVAR BRS ELIS *IN NATURA*

Elemento	Espectro (Wt - %)					Média
	1	2	3	4	5	
O	91,0	95,8	93,77	84,56	91,02	91,23±4,29
Si	2,7	X	0,38	0,58	2,71	1,59±1,29
K	2,0	1,07	1,34	4,19	1,98	2,12±1,23
Al	1,7	0,75	1,6	1,51	1,66	1,44±0,39
S	0,8	0,45	0,86	1,13	0,81	0,81±0,24
P	0,8	0,8	1,04	4,97	0,79	1,68±1,84
Mg	0,6	X		2,64	0,6	1,28±1,18
Cl	0,4	1,12	1,01	0,42	0,43	0,68±0,36

FONTE: O autor (2020).

A precisão do espectro EDS em um microscópio eletrônico pode ser afetada por diferentes fatores, como as janelas que se encontram na frente do detector, as quais podem absorver energias mais baixas de raios-X, causando, uma diminuição da capacidade de detecção de elementos químicos com número atômico inferiores a 5 (H, He, Li e Be). Além disso, o aumento da tensão aplicada no microscópio eletrônico pode ocasionar deslocamento no espectro EDS ou sobreposições das linhas de alguns elementos. Por isso, é importante realizar diversas leituras que possam representar com maior precisão os elementos presentes nas amostras. Esta análise seria de grande interesse em pesquisas relacionadas com o enriquecimento de Ca e Fe em cereais e outros alimentos.

Na TABELA 16, estão apresentados os elementos e sua composição de uma amostra de malte da cultivar BRS ELIS que foi hidratada a 15°C. As análises de EDS foram realizadas em 3 pontos, sendo identificados 8 elementos na amostra. Diferentemente do resultado da amostra *in natura*, no malte aparece o elemento

Carbono representando em média 58% da amostra, e não aparece o Mg. Pode ser que o Mg tenha sido eliminado durante o processo de hidratação ou utilizado durante o processo germinativo da semente. O elemento Si, somente aparece no espectro 1 (0,1%) e ao compararmos estes resultados com os do grão *in natura*, observa-se que todos os elementos presentes (exceto o Carbono) encontram-se em menores proporções na amostra de malte. Isto talvez possa estar associado à perda de sólidos durante o processo de maceração descrito por Montanucci et al. (2014) .

TABELA 16 – RESULTADOS DA ANÁLISE EDS PARA O MALTE DA CULTIVAR BRS ELIS.

Elemento	Espectro (Wt - %)			Média
	1	2	3	
C	56,0	60,9	57,1	58,00±2,57
O	42,7	38,1	41,7	40,83±2,42
Si	0,1	X	X	0,10±0,00
K	0,5	0,4	0,5	0,47±0,06
Al	0,1	0,1	0,1	0,10±0,00
S	0,1	0,1	0,2	0,13±0,06
P	0,2	0,2	0,2	0,20±0,00
Mg	X	X	X	0,00±0,00
Cl	0,2	0,2	0,2	0,20±0,00

FONTE: O autor (2020).

Na TABELA 17, foram registrados os resultados das análises de EDS e identificados os elementos presentes na amostra de BRS ELIS após 24 horas de hidratação na temperatura de 15°C. As análises foram realizadas na região próxima da casca, pericarpo, aleurona e endosperma. Ao todo foram identificados 12 elementos, o carbono e oxigênio se encontram em proporções similares em todas as regiões analisadas e devem estar associados principalmente a compostos orgânicos, é bom destacar que a análise de EDS não identifica o elemento hidrogênio nas amostras.

O elemento Cálcio somente foi registrado na casca e pericarpo em baixa concentração (0,1%), o Cr (0,1%) somente foi encontrado na casca e o Magnésio não foi identificado na região amilácea do endosperma. Já o Fe foi encontrado no pericarpo e camada da aleurona (0,1%). É interessante destacar que a composição do Al vai diminuindo na medida que vamos avançando para o interior do grão variando de 11,3% na casca até 2% no endosperma, comportamento similar é apresentado na composição de Silício.

TABELA 17 – RESULTADOS DA ANÁLISE EDS PARA DIFERENTES PARTES DO GRÃO DE CEVADA APÓS 24 HORAS DE HIDRATAÇÃO (CULTIVAR BRS ELIS).

Composição (Wt - %)				
Elemento	Casca	Pericarpa	Aleurona	Endosperma
C	63,9	64,3	66,1	66
O	23,2	24,15	26,1	31,1
Si	0,5	0,3	0,2	0,1
K	0,4	0,9	0,5	0,4
Al	11,3	7,7	6,1	2
S	0,1	0,2	0,2	0,1
P	0,2	1,4	0,4	0,2
Mg	0,2	0,7	0,2	X
Cl	0,1	0,1	0,1	0,1
Cr	0,1	X	X	X
Ca	0,1	0,1	X	X
Fe	X	0,1	0,1	X

FONTE: O autor (2020).

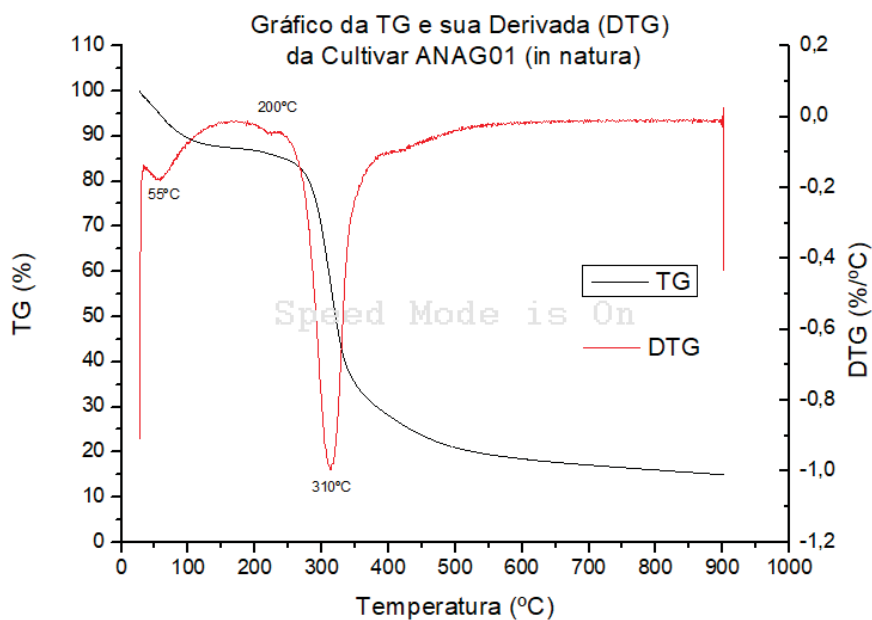
4.5 RESULTADOS DAS ANÁLISES TÉRMICAS

Dentre as técnicas de análise térmica mais utilizadas está a análise termogravimétrica (TG), na qual a massa da amostra é medida (perda ou ganho) quando é aquecida a uma razão de aquecimento bem definida. A medida da massa pode estar relacionada à estabilidade térmica e à volatilidade de compostos (SWEEDMAN et al., 2013). Amostras *in natura* das três cultivares de cevada foram submetidas a estudo térmico por meio da análise termogravimétrica (TGA) para observar a degradação térmica do produto e obter informações sobre a temperatura de gelatinização do amido das cultivares. Todas as análises foram realizadas na Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da UFPR.

Nas figuras abaixo (Figura 22 a Figura 24) pode ser visualizado a cinética da perda de massa (%) das cultivares ANAG01, BRS BRAU e BRS ELIS, respectivamente. Os gráficos ilustram no eixo esquerdo a perda de massa (TG%) e no eixo da direita a derivada da perda de massa (DTG %/°C) em função da temperatura. A análise térmica foi realizada no equipamento TGA 4000 V1.04 (Perkin Elmer - Analisador Termogravimétrico - 2009) seguindo a metodologia descrita por Brito e Tavares (2013). A temperatura foi programada de 30 a 600 °C sob taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Para a realização do experimento, 9,624 mg da amostra

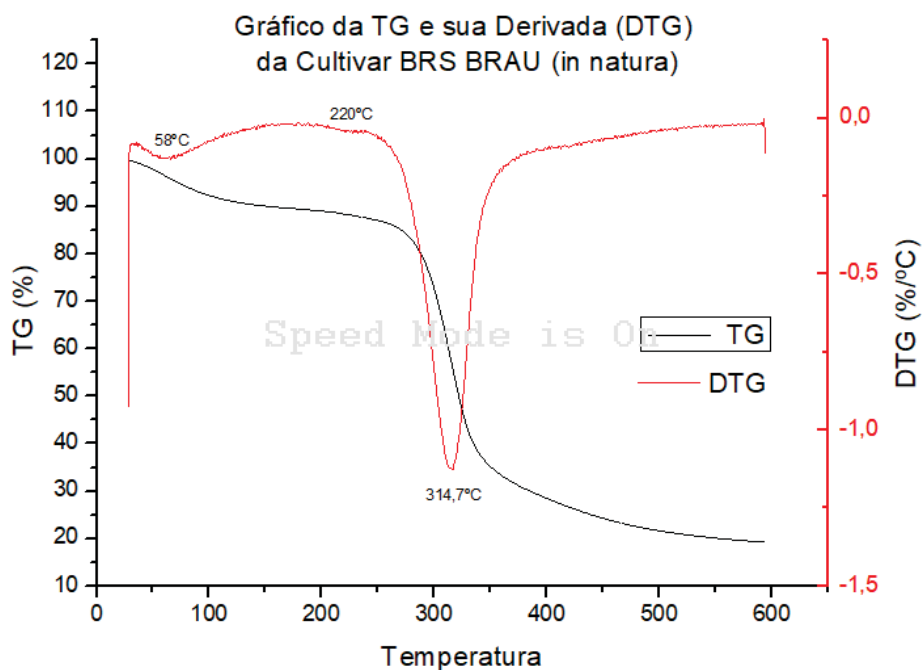
foram adicionadas ao cadinho de cerâmica. O gás utilizado nas corridas experimentais foi o Nitrogênio (inerte) com vazão de 50 mL min⁻¹.

FIGURA 22– CINÉTICA DA PERDA DE MASSA DA CULTIVAR ANAG01.



FONTE: O autor (2020).

FIGURA 23 – CINÉTICA DA PERDA DE MASSA DA CULTIVAR BRS BRAU



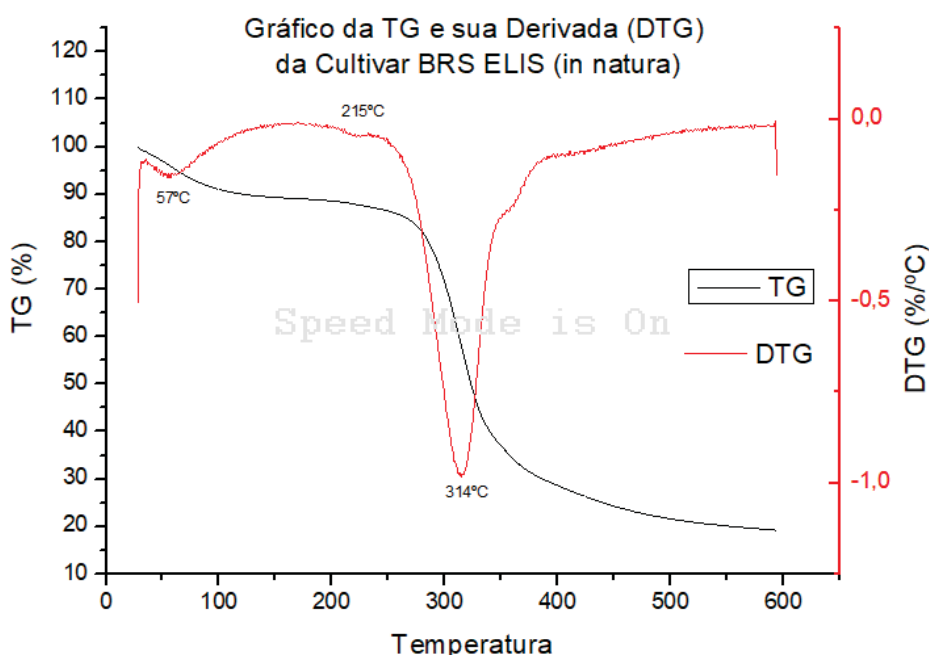
FONTE: O autor (2020).

As análises gravimétricas podem ser utilizadas com alto grau de confiabilidade na determinação da úmida inicial do produto e determinação do teor de cinzas

(minerais) quando aplicadas temperatura de 600 a 900°C. As curvas TG ilustram que a umidade inicial da cultivar ANAG01 teve um teor de umidade de 12,81% (b.u) e uma perda de massa final de 85,09% (Figura 22). A cultivar BRS BRAU apresentou uma umidade inicial foi de 10,57% e perda de massa final de 80,79% (Figura 23).

A cultivar BRS ELIS, ilustrada na Figura 24, apresentou umidade inicial de 11,07% e perda de massa final de 80,81%.

FIGURA 24 – CINÉTICA DA PERDA DE MASSA DA CULTIVAR BRS ELIS



FONTE: O autor (2020).

As curvas DTG (vermelhas), representam os eventos térmicos que ocorrem durante a perda de massa das diferentes cultivares. É possível diferenciar que ocorrem três eventos térmicos (picos). O primeiro ocorre na faixa de temperaturas de 30 a 200°C que pode estar relacionado com a perda de umidade (água livre), o segundo que aparece na faixa de temperaturas de 200 a 245°C, dependendo da cultivar analisada, pode estar relacionado com a decomposição de óleos e gorduras e um terceiro evento que aparece na faixa de 245 a 450°C que pode estar associado ao processo oxidativo da matéria orgânica presente nas amostras. Resultados semelhantes foram reportados por Ropelewska (2018), que encontrou eventos nas faixas de temperatura entre 57,1 a 76,4°C e de 288,7 a 313,2 °C para diversas cultivares de cevada, e por Borsato e colaboradores (2018), onde amostra da cultivar Scarlet apresentou picos nas temperaturas de 67,89°C, 311,65°C e 545,75°C.

A primeira perda de massa segundo Tomassetti, Campanella e Aureli (1989) de 30 até 210 °C pode ser atribuída principalmente ao processo de desidratação. Acima de 210°C e até 420°C, atribui-se a perda de massa à degradação do material, caracterizando-se por uma perda de estabilidade.

Aggarwall e Dollimore (1998), em estudo com amidos de milho, trigo, arroz e batata relatam que estas fontes amiláceas, possuem resistividade térmica até aproximadamente 300°C, o que pode ser observado na Figura 22 e Figura 24. Já os eventos térmicos em temperaturas superiores a 250°C podem ser devidos à despolimerização do amido presente na cevada, e à formação de furfural. Nestas condições, os grãos de cevada sofreriam mudanças sensoriais drásticas. Sendo assim, as temperaturas utilizadas neste trabalho para o processo de hidratação das cultivares de cevada não oferecem risco de danos na estrutura dos grãos, sendo inferiores inclusive ao ponto de gelatinização ($T > 55^{\circ}\text{C}$).

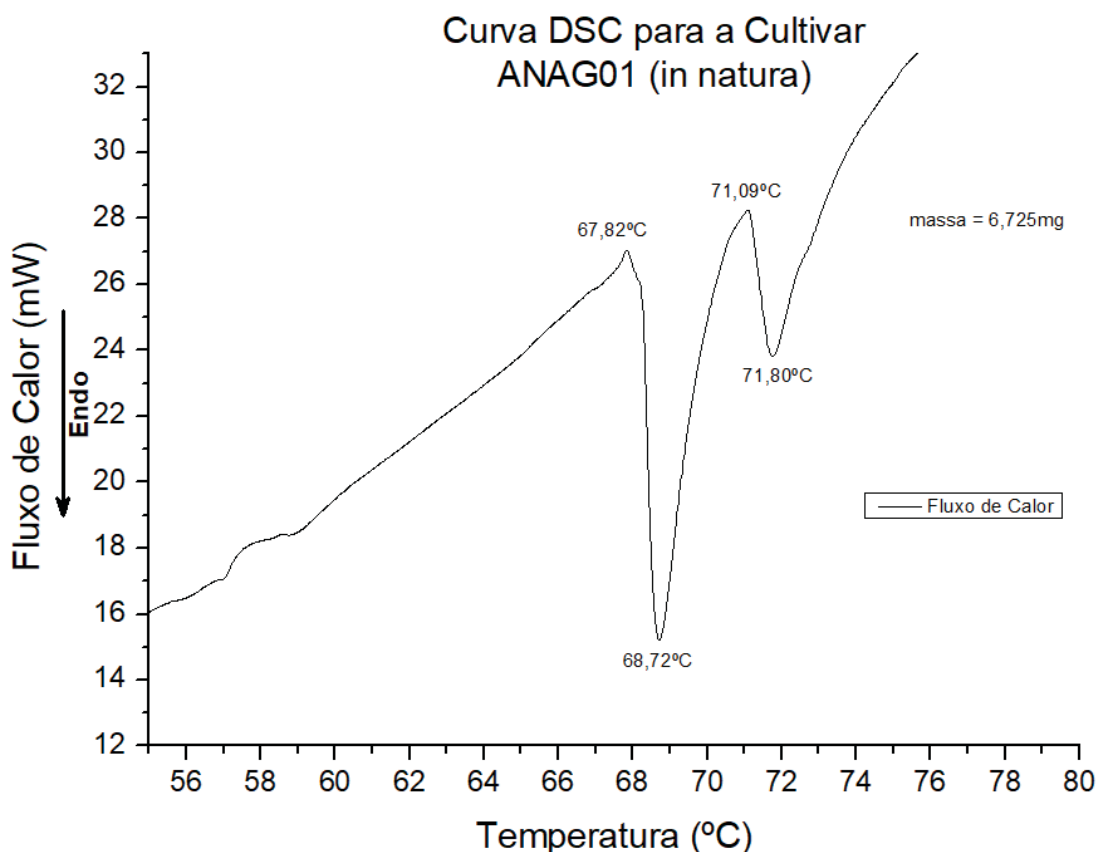
Tomassetti, Campanella e Aureli (1989) verificaram que amostras contendo amido e outros polissacarídeos, como a cevada moída, apresentaram um evento térmico entre 270 e 300 °C. Neste estudo, o evento é encontrado numa faixa levemente superior (310 a 315 °C). Collinson e Thielemans (2010), descreveram que nesta faixa de temperaturas (zona de degradação não oxidativa) pode ocorrer perda de gases, o que foi confirmado por Janković (2013). Uma terceira região (zona de degradação oxidativa), ocorre entre 450 e 800 °C, temperaturas utilizadas para determinação de análises de cinzas, onde normalmente ocorre a carbonização das amostras (TOMASSETTI; CAMPANELLA; AURELI, 1989).

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica de caracterização de materiais na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância, a um material de referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2014).

O equipamento utilizado na análise foi o DSC 8500 (Perkin Elmer - Calorímetro Diferencial de Varredura). A metodologia empregada foi a descrita por Liu et al. (2005), variando a temperatura de 30 a 110°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Nitrogênio foi usado como Gás de purga na vazão de 20 mL min⁻¹. A amostra (7,86 mg) foi adicionada a cadinhos de alumínio de 20 µL, hermeticamente fechados com prensa, e a calibração foi realizada com padrão Índio.

A Figura 25 mostra as temperaturas de transição obtidas pela análise DSC para a cultivar ANAG01. O evento da gelatinização para esta cultivar parece ter acontecido entre as temperaturas de 57 e 59°C, praticamente não perceptíveis. Estudo realizado com 6 cultivares chinesas reportaram temperaturas de pico (T_p) para o amido de cevada variando de 57,51 a 60,79°C (LI et. Al., 2014). Na imagem aparecem outros dois eventos em maior magnitude apresentando as seguintes características. O primeiro registrou temperaturas de início de pico de 67,92°C (T_i), temperatura de pico de 68,72°C (T_p) e temperatura final (T_f) de 71,09. Na sequência, o segundo evento apresenta temperaturas de início de 70,09°C, temperatura de pico de 71,80°C (T_p) e temperatura final (T_f) de 76,00°C. Estes dois últimos eventos podem estar relacionados à desnaturação de proteínas e vitaminas termo sensíveis presentes na amostra de cevada.

FIGURA 25 – REPRESENTAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO OBTIDAS PELA ANÁLISE DSC PARA A CULTIVAR ANAG01



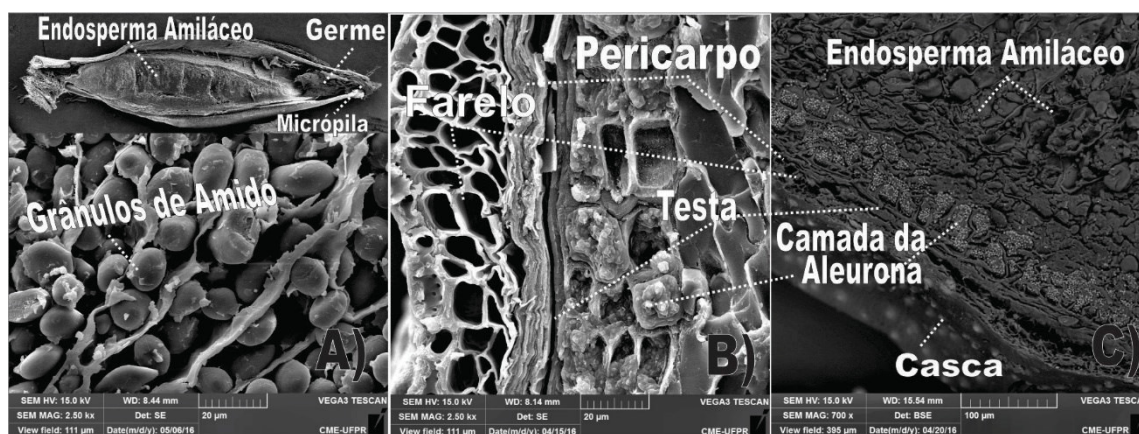
FONTE: O autor (2020).

4.6 MECANISMO DE TRANSPORTE DA ÁGUA DURANTE O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO.

Para uma melhor compreensão do mecanismo de entrada da água durante o processo de maceração na Figura 26 são ilustradas as principais partes do grão de cevada. As partes principais são o endosperma e o germe (Figura 26 (A)), o endosperma é rico em amido e possui uma camada envolvente conhecida como camada de aleurona (Figura 26 (B)). O endosperma amiláceo constitui a maior parte da morfologia do grão, representando 75% do seu peso. A camada mais externa do grão é a casca (Figura 26 (C)), representando entre 10 e 13% do seu peso (EVERS; MILLAR, 2002). A função do endosperma amiláceo é armazenar nutrientes para o crescimento do embrião durante a germinação. As células que compõem a camada da aleurona (Figura 26 (B)) são ricas em proteínas (PALMER, 1993).

As imagens foram obtidas por microscopia (Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV). A – Micrografia de partes do grão de cevada *in natura*. a) Corte longitudinal (2,50Kx), B) Corte transversal (2,50Kx), C) corte transversal (700x). – Micrografia de partes do grão de cevada *in natura*. a) Corte longitudinal (2,50Kx), B) Corte transversal (2,50Kx), C) corte transversal (700x). (A) ilustra um corte longitudinal do grão onde podem ser observadas: a micrópila, o germe (embrião) e o endosperma amiláceo.

FIGURA 26 – MICROGRAFIA DE PARTES DO GRÃO DE CEVADA *IN NATURA*. A) CORTE LONGITUDINAL (2,50KX), B) CORTE TRANSVERSAL (2,50KX), C) CORTE TRANSVERSAL (700X).



FONTE: O autor (2020).

Na parte inferior, dessa mesma figura, pode-se observar a forma e distribuição dos grânulos de amido na região do endosperma (zoom 2,5 kx - escala: 20 µm). A

Figura 26 (B) 3b (zoom 2,5 kx - escala: 20 μm) mostra a área próxima à casca, seguida do farelo, o pericarpo, a testa e finalizando na camada da aleurona. A Figura 26 (C) mostra um corte transversal com aumento de 700x (escala: 100 μm) onde pode ser visualizada a casca do grão de cevada, a camada da aleurona e o endosperma amiláceo, além de componentes já indicados na Figura 26 (B).

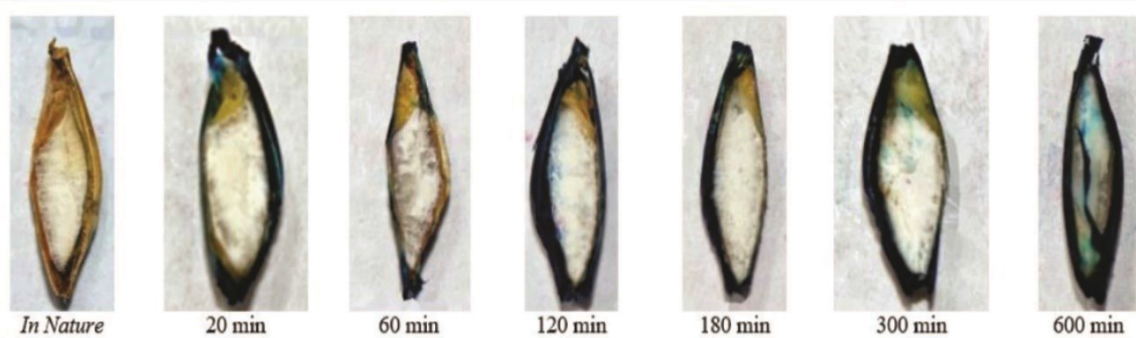
Com o objetivo de verificar o mecanismo de entrada de água nos grãos, foi realizado um experimento sob condições isotérmicas (30°C) adicionando o corante azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ - massa molar = 319,85 g mol⁻¹). A concentração inicial do corante na solução foi de 10 g L⁻¹ e o tempo total de hidratação foi de 10 horas. Os grãos de cevada (cultivar BRS ELIS) foram adicionados na proporção mássica 1:3 (grão/solução), conforme procedimento descrito por Miano, García e Augusto (2015).

A cada alíquota retirada da solução, as amostras foram secas com papel toalha e cortadas transversal e longitudinalmente com o auxílio de uma lâmina de bisturi (WILKINSON LÂMINA/Brasil). A captação das imagens foi realizada com uma câmera fotográfica Nikon D5100 (D-SLR) de 16,2 MP efetivos. A Câmera foi colocada num tripé e fixada a distância entre a lente da câmera e os grãos em 20 cm. Foi também demarcada em uma folha A4 (fundo branco), uma região fixa onde foram colocadas amostras.

Na Figura 27 pode ser observado que água entra inicialmente por uma fissura presente na micrópila (t=20 min), este pequeno orifício liga o pericarpo ao germe o que indica e pode ser corroborado nas figuras que a primeira região a ser hidratada e colorida é o germe. Posteriormente, vai preenchendo a camada do pericarpo e da aleurona (Figura 26 (B)) até atingir o endosperma amiláceo. Billiris et al. em 2012, relatam que os tecidos embrionários se hidratam de forma rápida pela maior afinidade das proteínas com a água. Já a região do endosperma rica em amido, demora mais em hidratar-se por apresentar menor afeição pela água (t =600min).

O caminho de entrada da água fica evidente ao observar as imagens dos grãos que foram hidratados com o traçador nos tempos de 20, 60, e 120 min, que exibem áreas germinativas mais escuras, sugerindo que o corante presente na solução aquosa entra pela micrópila por capilaridade e difusão. Posteriormente, a água entra no pericarpo e por difusão continua gradualmente o transporte em direção ao endosperma (600 min). Resultados semelhantes foram relatados por Miano et al. (2015) ao avaliarem a hidratação da semente de tremçoço (*Lupinus mutabilis* Sweet).

FIGURA 27 – MONITORAMENTO DO MECANISMO DE TRANSPORTE DA ÁGUA DE HIDRATAÇÃO MEDIANTE O EMPREGO DO TRAÇADOR AZUL DE METILENO.



FONTE: O autor (2020).

Na Figura 27 ($t=120\text{min}$) pode ser observado que o corante já atinge a região do endosperma, deste tempo em diante ocorre uma redução no processo de difusão da água para o interior dos grânulos, sendo completada a hidratação no tempo de 600min. A baixa solubilidade do amido em água dificulta o transporte da solução com corante, principalmente pela baixa solubilidade das amilopectinas que envolvem as moléculas de amilose. A baixa porosidade e elevada dureza da casca, bem como a natureza hidrofóbica da testa nos grãos de cevada (Figura 26 (C)) impedem que a água use essas áreas como pontos de entrada.

4.7 PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO, OBTENÇÃO DE MODELOS GENERALIZADOS.

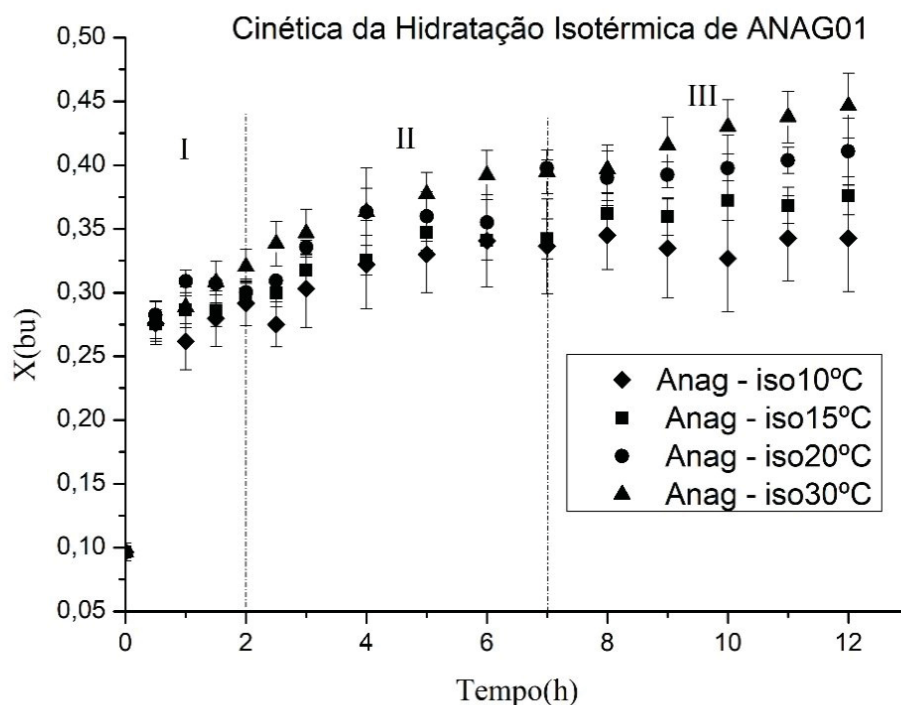
Para a obtenção de modelos generalizados que descrevam a cinética da hidratação convencional das três cultivares foi utilizado o modelo de Peleg, por ser um dos modelos que apresentou bom ajuste aos dados experimentais. Nesta ocasião foram ajustados os dados de umidade (b.u) para experimentos realizados nas temperaturas de 10°C, 15°C, 20°C e 30°C. Temperaturas superiores a 30°C não foram empregadas para evitar danos na viabilidade e posterior germinação das sementes de cevada (MONTANUCCI et al, 2014).

O modelo de Peleg (Equação (4)) tem sido utilizado por diferentes autores em processos de sorção e dessorção. Em 2016, Shafaei e colaboradores empregaram este modelo no ajuste de dados experimentais de cultivares de feijão e grão de bico, obtendo bons resultados. Os autores relatam que a constante k_1 do modelo de Peleg está relacionada com a velocidade de absorção de água principalmente no início do processo, e a constante k_2 com a máxima capacidade de absorção possível. Sendo assim, é possível estimar a umidade de equilíbrio de cada cultivar durante o processo de maceração a partir do parâmetro k_2 de Peleg quando o tempo tende a infinito.

4.7.1 CINÉTICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO DA CULTIVAR ANAG01

A Figura 28 ilustra a cinética do processo de hidratação convencional da cultivar ANAG01 para quatro temperaturas diferentes. Como conclusão pode-se afirmar que a velocidade de absorção de água no processo é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de hidratação. Os intervalos de confiança dos dados obtidos mostram que variações na temperatura de hidratação de 5°C não apresentaram diferenças significativas do ponto de vista estatístico. Já variações de 10°C, ou superior, apresentam diferenças estatística significativas ao nível de 5%.

FIGURA 28 – CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR ANAG01.



FONTE: O autor (2020).

A TABELA 18, ilustra os resultados dos parâmetros k_1 e k_2 do modelo de Peleg, assim como os parâmetros estatísticos obtidos a partir do processamento dos dados cinéticos experimentais (Figura 28) da cultivar ANAG01. Observa-se que o coeficiente k_1 diminui com o aumento da temperatura, quanto maior a temperatura da água de hidratação menor será o k_1 , implicando em uma maior velocidade de absorção de água no processo.

Analisando os resultados da TABELA 18, observa-se também que o parâmetro k_2 de Peleg diminui com o aumento da temperatura. Mas, do ponto de vista estatístico

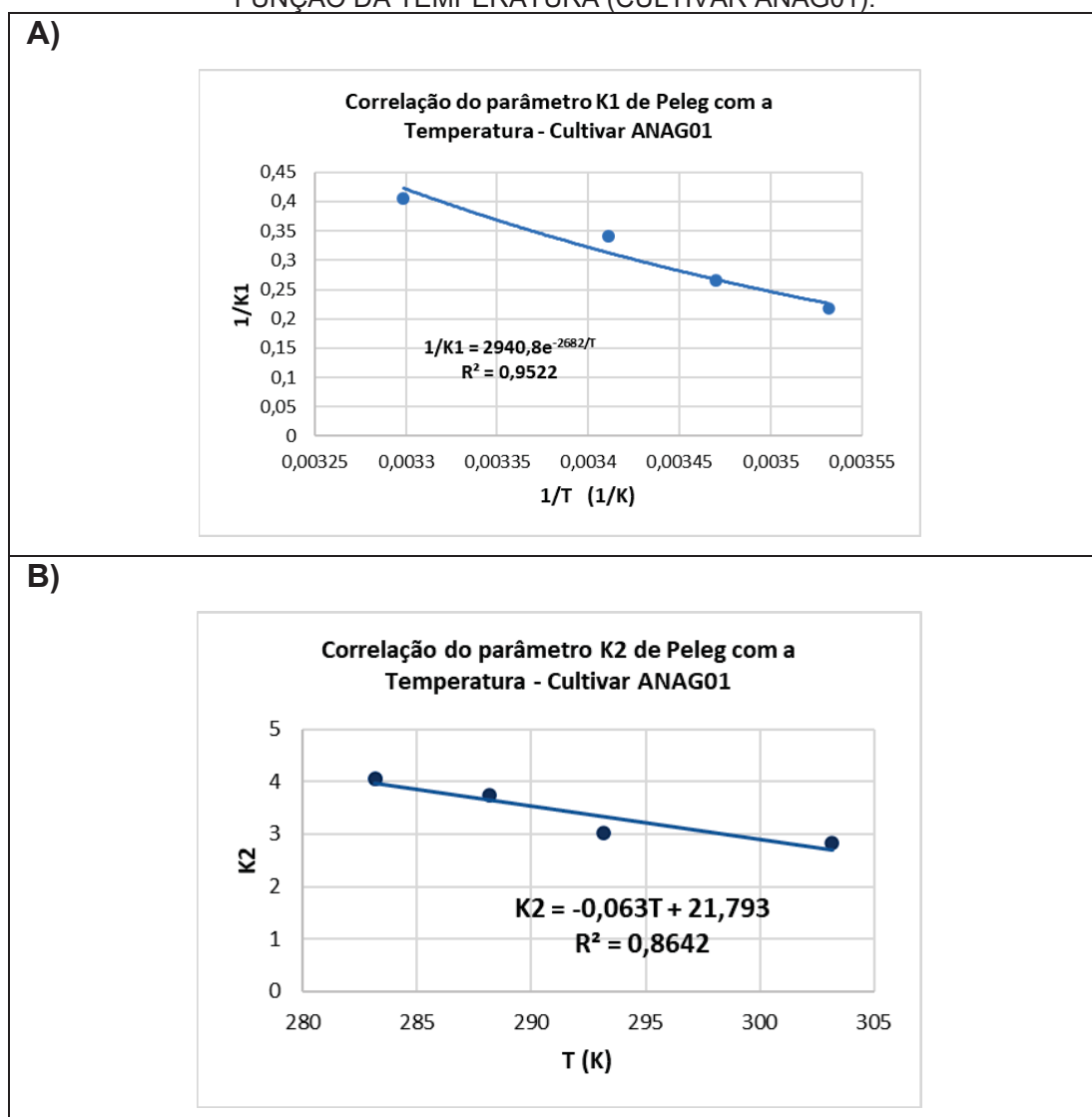
(Tukey) não existe diferença significativa para este parâmetro quando comparadas as médias nas temperaturas de 10 e 15°C e na faixa de 20 a 30°C. Os parâmetros estatísticos obtidos pelo ajuste do modelo de Peleg, confirmam um bom ajuste deste modelo evidenciado por apresentar $R^2 > 0,9$, $P < 10\%$ e $RMSE < 5\%$.

TABELA 18 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG PARA A CULTIVAR DE CEVADA ANAG01 EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICAS.

Cultivar de Cevada ANAG01						
Temperatura	$X_{bu}(0)$	k_1 (h bu ⁻¹)	k_2 (bu ⁻¹)	R^2	P %	RMSE %
10°C	0,0966	4,59 ^a ± 0,64	4,05 ^a ± 0,17	0,95	4,24	1,32
15°C	0,0966	3,77 ^{ab} ± 0,58	3,75 ^a ± 0,16	0,94	4,56	1,54
20°C	0,0966	2,94 ^{bc} ± 0,42	3,01 ^b ± 0,12	0,95	3,99	1,71
30°C	0,0966	2,47 ^c ± 0,37	2,84 ^b ± 0,11	0,95	4,21	1,91

Média ± desvio padrão com letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa entre as cultivares, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

FIGURA 29 - CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS K_1 (A) E K_2 (B) DE PELEG EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (CULTIVAR ANAG01).



FONTE: O autor (2020).

Visando obter o modelo generalizado que descreva a cinética do processo de hidratação da cultivar ANAG01, foram realizadas correlações de k_1 e k_2 em função da temperatura (absoluta). O ajuste do k_1 por Arrhenius (Equação (13)) apresentou um coeficiente de correlação de 0,95, evidenciando um bom ajuste (Figura 29 A). Esta correlação também é útil na obtenção da energia de ativação do processo (E_a).

O parâmetro k_2 mostrou comportamento linear em função da temperatura, o ajuste realizado exibe um coeficiente de correlação de 0,86 (Figura 29 B).

A partir das correlações do k_1 e k_2 é obtido o modelo generalizado de Peleg para a cultivar ANAG01 em função do tempo e temperatura (Equação (40)) .

$$X_{bu}(t) = X_{bu}(0) + \frac{t}{3,4E - 04e^{\frac{2682}{T}} + (-0,063T + 21,79)t} \quad (40)$$

A TABELA 19 apresenta os parâmetros estatísticos do modelo generalizado de Peleg para a cultivar ANAG01. Os resultados do coeficiente de correlação R^2 , do erro relativo (P) e da raiz do erro quadrático da média (RMSE), demonstram o bom ajuste do modelo aos dados experimentais desta cultivar.

TABELA 19 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DO MODELO DE PELEG GENERALIZADO PARA A CULTIVAR DE CEVADA ANAG01 (HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA).

Cultivar de cevada ANAG01				
Temperatura Absoluta	$X_{bu}(0)$	R^2	P %	RMSE %
283,15	0,0966	0,96	4,88	1,41
288,15	0,0966	0,95	4,99	1,63
293,15	0,0966	0,96	6,23	2,81
303,15	0,0966	0,95	5,83	2,37

FONTE: O autor (2020).

4.7.1.1 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA CULTIVAR ANAG01

A correlação do parâmetro k_1 (Arrhenius) do modelo de Peleg permitiu determinar a energia de ativação do processo de hidratação convencional da cultivar ANAG01, sendo $E_a = 22,30 \text{ kJ mol}^{-1}$. A partir das EQUAÇÕES (31) a (33), podemos determinar as propriedades termodinâmicas do processo de maceração da cultivar ANAG01, conforme ilustrado na TABELA 20.

A variação de entalpia da cultivar ANAG01 mesmo diminuindo com o aumento da temperatura, praticamente permanece constante na faixa de temperaturas utilizadas no processo de hidratação (10 a 30°C). A maior variação de temperatura

experimentada, que foi de 20°C, não produziu grandes mudanças do ponto de vista energético no sistema (TABELA 20). A variação de entalpia positiva indica que o processo de maceração é endotérmico, já a energia livre de Gibbs positiva indica que o processo não é espontâneo. A entropia do processo permaneceu constante (-0,18 kJ mol⁻¹ K⁻¹) independentemente da temperatura de hidratação na faixa de temperatura aqui pesquisadas.

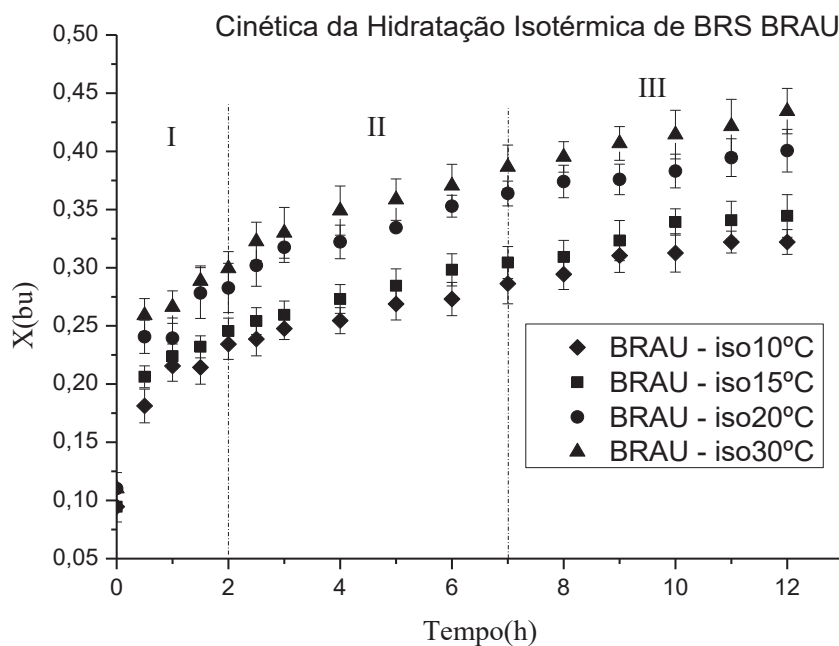
TABELA 20 – ENERGIA DE ATIVAÇÃO E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DOS PROCESSOS DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO DA CULTIVAR DE CEVADA ANAG01.

Temperatura °C	E_a kJ mol ⁻¹	R^2	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG kJ mol ⁻¹
10°C	22,30 ± 1,09	0,95	19,94	-0,18	69,70
15°C			19,90	-0,18	70,58
20°C			19,86	-0,18	71,46
30°C			19,78	-0,18	73,22

4.7.2 CINÉTICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO DA CULTIVAR BRS BRAU.

O processo de hidratação convencional da cultivar BRS BRAU em diferentes temperaturas é ilustrada na Figura 30. De forma similar ao comportamento da Cultivar ANAG01 observa-se que a velocidade de absorção da água de hidratação é diretamente proporcional ao aumento da temperatura do processo.

FIGURA 30 — CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS BRAU.



FONTE: O autor (2020).

Nas primeiras duas horas de hidratação, os intervalos de confiança mostram que variações na temperatura de hidratação de 5°C não apresentaram diferenças

estatísticas significativas na umidade absorvida pelos grãos de BRS. Variações de 10°C, ou superior, da temperatura de hidratação apresentaram diferenças estatística significativas ao nível de 5%.

Na TABELA 21, são apresentados os resultados dos parâmetros k_1 e k_2 do modelo de Peleg, assim como os parâmetros estatísticos obtidos a partir do processamento dos dados cinéticos experimentais (Figura 30) da cultivar BRS BRAU. O parâmetro k_1 , que indica a velocidade absorção de água, diminui com o aumento da temperatura, indicando que a maior velocidade de absorção de umidade ocorre na temperatura de 30°C. Ao comparar estes resultados com os da cultivar ANAG01 (TABELA 18) observa-se que a cultivar BRS BRAU apresenta valores de k_1 maiores, o que evidencia que a cultivar ANAG01 hidrata a uma velocidade maior.

TABELA 21 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG PARA A CULTIVAR DE CEVADA BRS BRAU EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS DE HIDRATAÇÃO.

Cultivar de Cevada BRS BRAU						
Temperatura	$X_{bu}(0)$	k_1 (h bu ⁻¹)	k_2 (bu ⁻¹)	R ²	P %	RMSE %
10°C	0,1102	7,46 ^a ±0,94	4,38 ^a ±0,19	0,95	3,83	1,14
15°C	0,0946	6,08 ^a ±0,87	4,18 ^a ±0,19	0,94	5,80	2,13
20°C	0,1102	4,16 ^b ±0,50	3,32 ^b ±0,12	0,96	3,39	1,47
30°C	0,0946	3,66 ^b ±0,49	3,04 ^c ±0,11	0,95	4,78	2,41

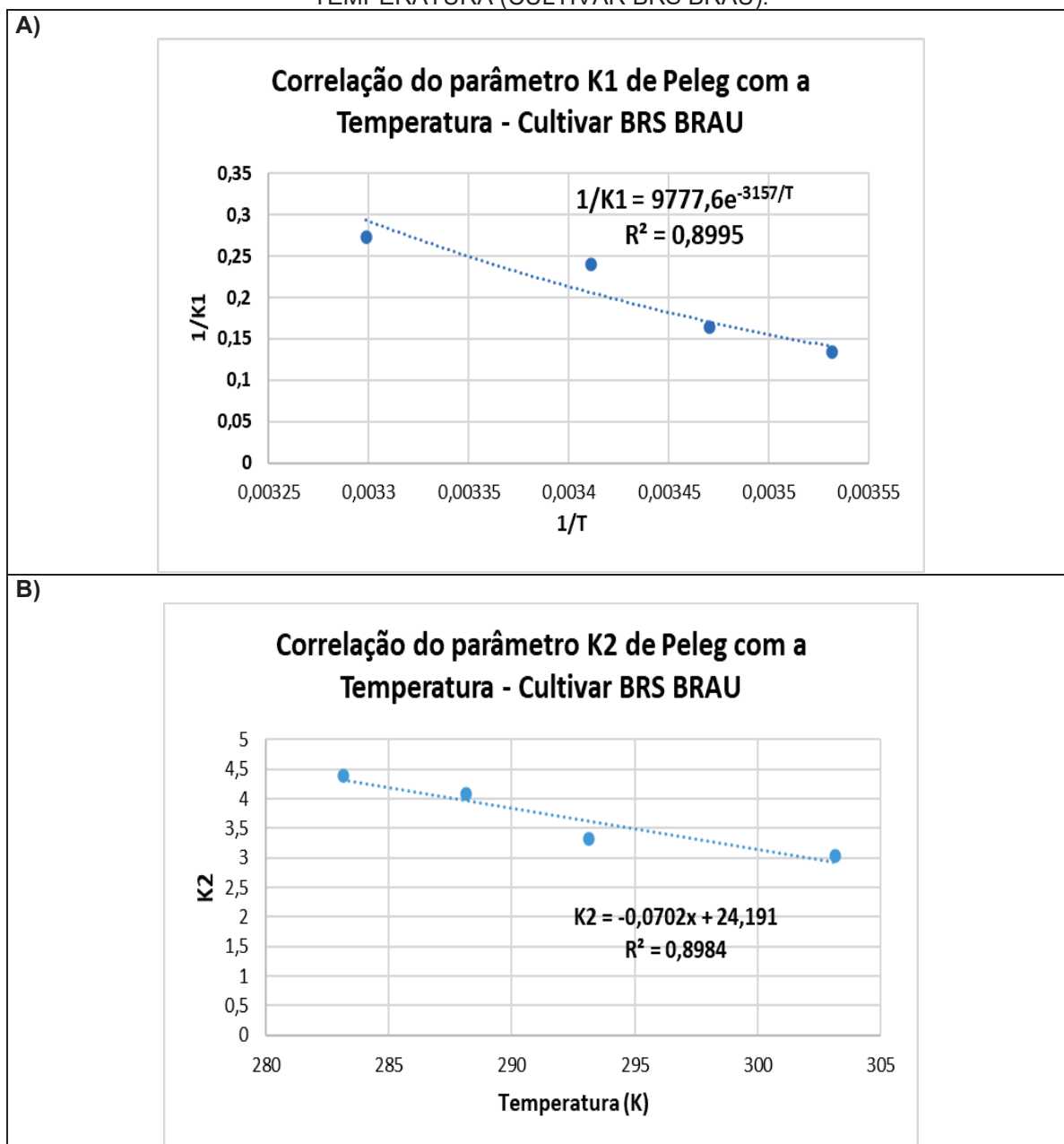
Média ± desvio padrão com letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa entre as cultivares, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Analisando os resultados da TABELA 21, observa-se também que os parâmetros k_2 de Peleg desta cultivar foram superiores aos obtidos na cultivar ANAG01 (TABELA 18), sendo assim a umidade de equilíbrio da cultivar BRS BRAU é inferior à estimada para a cultivar ANAG01. Consequentemente a BRS BRAU tem menor capacidade de hidratação que ANAG01. Realizando uma avaliação estatística (Tukey) os parâmetros k_1 e k_2 para BRS BRAU não exibiram diferença significativa quando comparadas as médias nas temperaturas de 10 e 15°C e na faixa de 20 a 30°C. Um detalhe interessante é que os valores de k_1 e k_2 a 20°C foram diferentes ao nível de significância de 5% para os resultados obtidos na temperatura de 15°C. Os parâmetros estatísticos obtidos confirmam o bom ajuste do modelo de Peleg ao apresentar $R^2 > 0,9$, $P < 10\%$ e $RMSE < 5\%$ (SHAF AEI; MASOUMI e ROSHAN, 2016).

Correlações de k_1 e k_2 em função da temperatura (absoluta) foram obtidas, visando obter o modelo generalizado que descreva a cinética do processo de hidratação da cultivar BRS BRAU. O ajuste do k_1 foi realizado pela equação de Arrhenius (Equação (13)) e apresentou ajuste com coeficiente de correlação de 0,90,

evidenciando uma boa regressão (Figura 31 A). Esta correlação será utilizada na determinação da energia de ativação do processo (E_a).

FIGURA 31.- CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS K_1 (A) E K_2 (B) DE PELEG EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (CULTIVAR BRS BRAU).



FONTE: O autor (2020).

O parâmetro k_2 apresentou comportamento linear com a temperatura e o ajuste realizado mostrou um coeficiente de correlação de 0,90 (Figura 31 B).

A partir das correlações do k_1 e k_2 é obtido o modelo generalizado de Peleg para a cultivar BRS BRAU em função do tempo e temperatura (Equação (41)) .

$$X_{bu}(t) = X_{bu}(0) + \frac{t}{1,02E - 04e^{\frac{3157}{T}} + (-0,07T + 24,19)t} \quad (41)$$

A TABELA 22 apresenta os parâmetros estatísticos do modelo generalizado de Peleg para a cultivar BRS BRAU. Os resultados do coeficiente de correlação R^2 , do erro relativo (P) e da raiz do erro quadrático da média (RMSE), demonstram o bom ajuste do modelo aos dados experimentais desta cultivar.

TABELA 22- PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DO MODELO DE PELEG GENERALIZADO PARA A CULTIVAR DE CEVADA BRS BRAU (HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA).

Cultivar de Cevada BRS BRAU				
Temperatura Absoluta	$X_{bu}(0)$	R^2	P %	RMSE %
283,15	0,1102	0,96	4,07	1,17
288,15	0,0946	0,94	5,70	1,50
293,15	0,1102	0,96	5,04	2,73
303,15	0,0946	0,95	5,76	1,99

FONTE: O autor (2020).

4.7.2.1 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA CULTIVAR BRS BRAU

A partir do parâmetro k_1 (Arrhenius) do modelo de Peleg (Figura 31 A) podemos determinar a energia de ativação do processo de hidratação convencional da cultivar BRS BRAU, sendo $E_a = 26,25 \text{ kJ mol}^{-1}$. Empregando as EQUAÇÕES 29 a 31, foi possível determinar as propriedades termodinâmicas do processo de maceração da cultivar BRS BRAU (TABELA 23).

TABELA 23 – ENERGIA DE ATIVAÇÃO E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO DA CULTIVAR DE CEVADA BRS BRAU.

Temperatura °C	E_a kJ mol ⁻¹	R^2	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG kJ mol ⁻¹
10°C	26,25 ± 1,87	0,90	23,89	-0,18	74,28
15°C			23,85	-0,18	75,17
20°C			23,81	-0,18	76,06
30°C			23,73	-0,18	77,84

FONTE: O autor (2020).

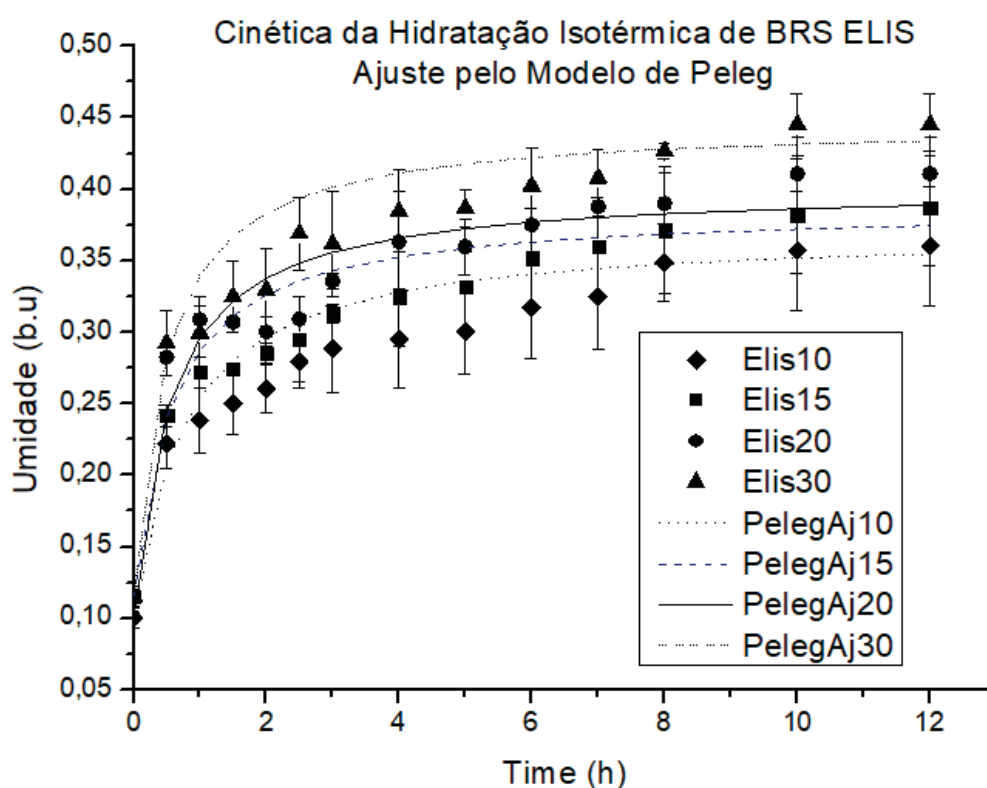
A variação de entalpia da cultivar BRS BRAU (TABELA 23) diminui com o aumento da temperatura, a maior variação é de $0,16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta H > 0$), que representa um 0,67%, praticamente pode ser considerada constante na faixa de temperatura de 10 a 30°C. A entropia do processo teve valor igual à obtida na cultivar ANAG01 permanecendo constante ($-0,18 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Já a energia livre de Gibbs, aumentou com a temperatura, indicando que o processo é não espontâneo ($\Delta G > 0$) e a maior

variação exibida foi de $3,56 \text{ kJ mol}^{-1}$. Isto representa um leve aumento desta propriedade de 4,57% entre as temperaturas extremas.

4.7.3 CINÉTICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO DA CULTIVAR BRS ELIS

De maneira semelhante foram analisados os dados cinéticos da hidratação isotérmica para a cultivar BRS ELIS (Figura 32). O comportamento cinético é similar às cultivares anteriormente estudadas, onde a velocidade de absorção de água no processo é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de hidratação.

FIGURA 32 – CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS ELIS.



FONTE: O autor (2020).

Ainda na Figura 32, os resultados experimentais estão representados por símbolos e as curvas ajustadas pelo modelo de Peleg estão representadas por linhas, conforme ilustrado na legenda da figura. A qualidade do ajuste deste modelo pode ser verificada na TABELA 24, que mostra o resultado dos parâmetros estatísticos do ajuste.

Ao comparar estes resultados com os das cultivares ANAG01 (TABELA 18) e BRS BRAU (TABELA 21), a BRS ELIS apresenta valores de k_1 inferiores indicando

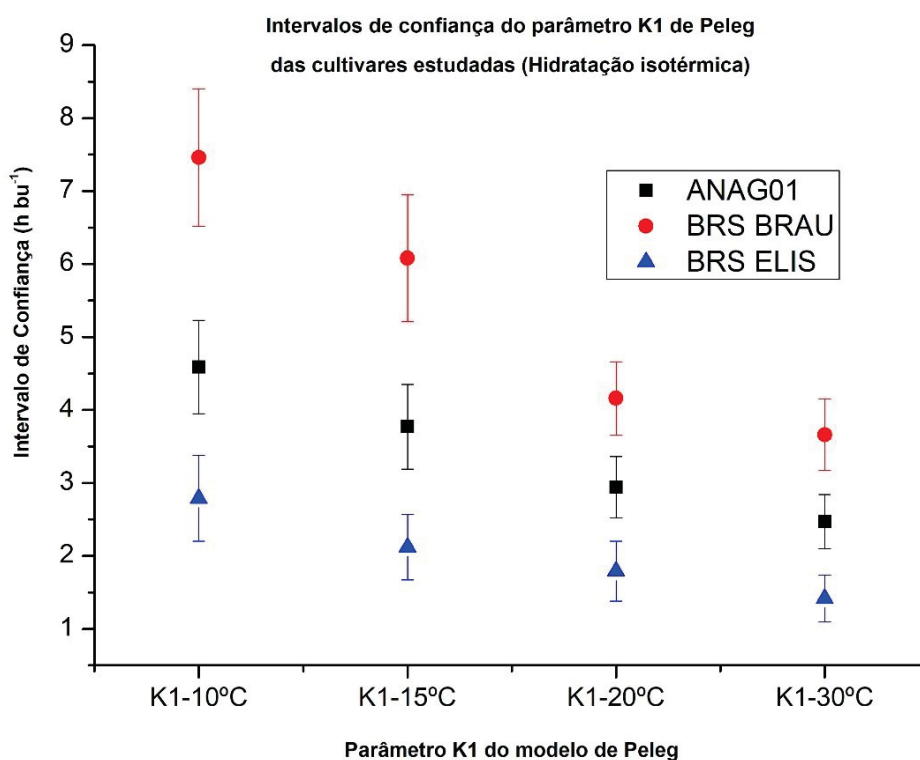
que esta cultivar tem maior velocidade de hidratação que as duas anteriormente citadas.

TABELA 24 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG PARA A CULTIVAR DE CEVADA BRS ELIS EM CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS DE HIDRATAÇÃO.

Cultivar de Cevada BRS ELIS						
Temperatura	$X_{bu}(0)$	k_1 (h bu ⁻¹)	k_2 (bu ⁻¹)	R^2	P %	RMSE %
10°C	0,1005	2,79 ^a ±0,59	3,70 ^a ±0,16	0,94	7,02	2,32
15°C	0,1151	2,12 ^{ab} ±0,45	3,48 ^{ab} ±0,14	0,94	8,20	3,12
20°C	0,1005	1,79 ^{ab} ±0,41	3,32 ^b ±0,14	0,92	5,22	2,15
30°C	0,1151	1,42 ^b ±0,32	3,03 ^c ±0,10	0,94	6,53	2,79

Média ± desvio padrão com letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa entre as cultivares, pelo teste de Tukey (p<= 0,05).

FIGURA 33 – INTERVALOS DE CONFIANÇA DO PARÂMETRO k_1 DE PELEG DAS CULTIVARES ESTUDADAS (HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA).



FONTE: O autor (2020).

Na Figura 33 pode ser visualizado um comparativo do parâmetro k_1 de Peleg a partir dos intervalos de confiança das três cultivares estudadas. Analisando verticalmente, os valores de k_1 para cada uma das temperaturas de hidratação, observa-se que todas as cultivares apresentam diferença estatística entre si, os maiores valores registrados de k_1 e consequentemente a menor velocidade de hidratação sempre correspondem à cultivar BRS BRAU (círculo vermelho), seguido

da cultivar ANAG01 (quadrado preto) e finalizando com a cultivar BRS ELIS (triângulo azul).

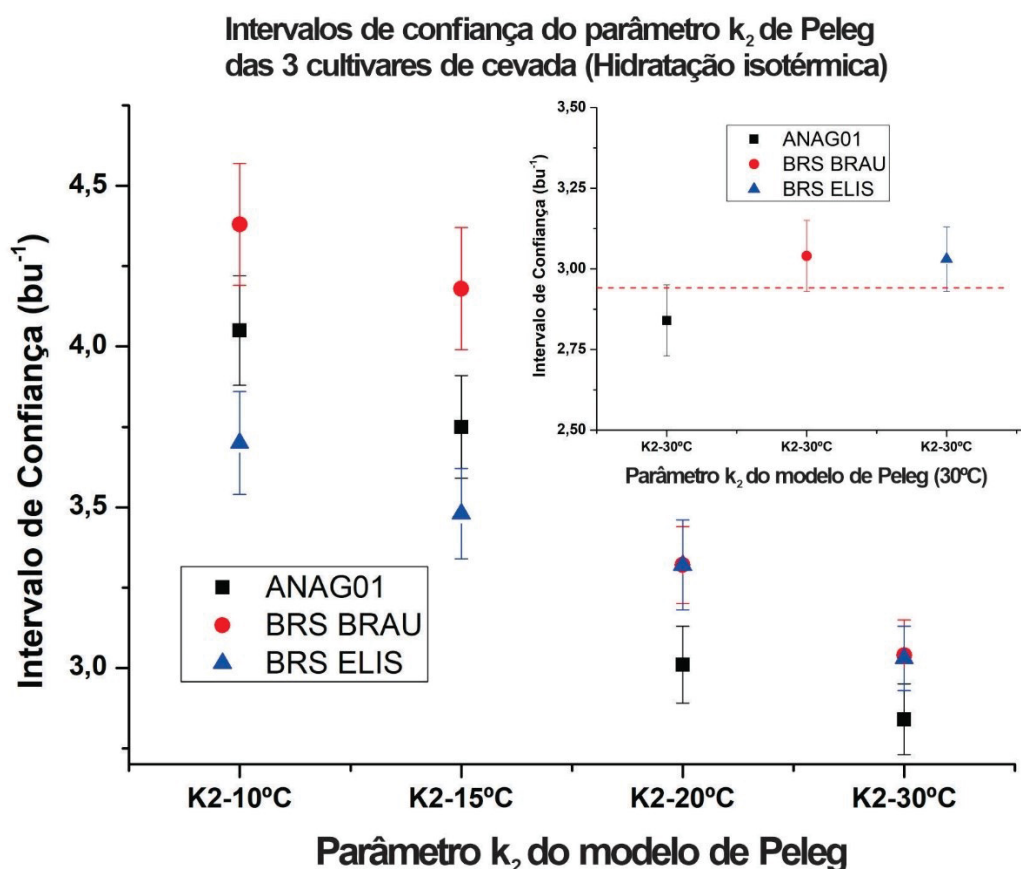
Se fizermos uma análise na horizontal (Figura 33) observa-se que a cultivar BRS BRAU (círculo vermelho) nas faixas de temperatura 10-15°C e 20-30°C não apresenta diferença estatística quanto ao intervalo de confiança apresentado pelo parâmetro k_1 . A Cultivar ANAG01 (quadrado preto) não apresentou diferenças significativas quando a variações nas temperaturas de maceração são de 5°C. Por último, a BRS ELIS (triângulo azul) em relação ao parâmetro k_1 apresentou diferença estatística somente entre as temperaturas de 10 e 30°C, isto pode ser explicado pelo elevado valor do desvio exibido no parâmetro k_1 que chega a ser de 21 a 22% o valor da média. Para a cultivar BRS BRAU o desvio representa de 12 a 14% de variação em relação à média e para a ANAG01 de 11 a 15%.

Na Figura 34 ilustram-se os intervalos de confiança do parâmetro k_2 de Peleg para as três cultivares estudadas. Fazendo uma análise na vertical, observa-se na temperatura de 30°C (imagem ampliada) nenhuma das cultivares apresentou diferença estatística. Isto significa que nesta temperatura a umidade de equilíbrio das três cultivares seria a mesma.

A cultivar BRS BRAU (círculo vermelho) apresentou diferença estatística quando comparado o resultado do parâmetro k_2 com BRS ELIS e ANAG01 a 10 e 15°C, o mesmo acontece para ANAG01 na temperatura de 20°C.

O k_2 está relacionado com a máxima capacidade de absorção de água, sendo assim é utilizada na estimativa da umidade de equilíbrio em processos de hidratação (tempos longos). Do ponto de vista físico para um mesmo material a umidade de equilíbrio deveria ser a mesma independente da temperatura. Na prática quando se trabalha com a hidratação de materiais biológicos isto não é possível confirmar pelo fato de que a baixas temperaturas precisaríamos de tempos longos para atingir esse objetivo. No caso de grãos de cevada e outros cereais amiláceos uma vez começado o processo de hidratação iniciam-se não somente transformações físicas, senão também bioquímicas, processos de germinação, hidrólise do amido e possíveis fermentações ao longo de tempo, o que impossibilita que consigam atingir a umidade de equilíbrio atingida em temperaturas superiores.

FIGURA 34 – INTERVALOS DE CONFIANÇA DO PARÂMETRO k_2 DE PELEG DAS CULTIVARES ESTUDADAS (HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA).



FONTE: O autor (2020).

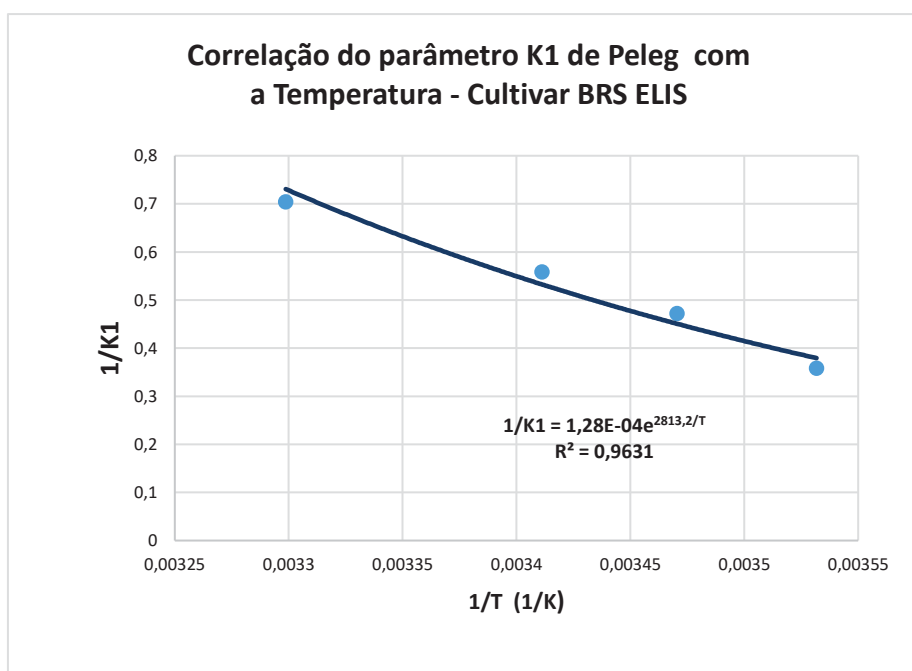
Para obter o modelo generalizado de Peleg que descreva a cinética do processo de hidratação da cultivar BRS ELIS, foram obtidas correlações de k_1 e k_2 em função da temperatura (absoluta). O ajuste do k_1 foi realizado pela equação de Arrhenius (Equação (13)) apresentando coeficiente de correlação de 0,96 (Figura 35 A). Esta correlação será utilizada na determinação da energia de ativação do processo (E_a). O parâmetro k_2 apresentou comportamento linear com a temperatura e o ajuste realizado mostrou um coeficiente de correlação de 0,99 (Figura 35 B).

Conhecendo as correlações do k_1 e k_2 é descrito o modelo generalizado de Peleg para a cultivar BRS ELIS em função do tempo e temperatura (Equação (42))

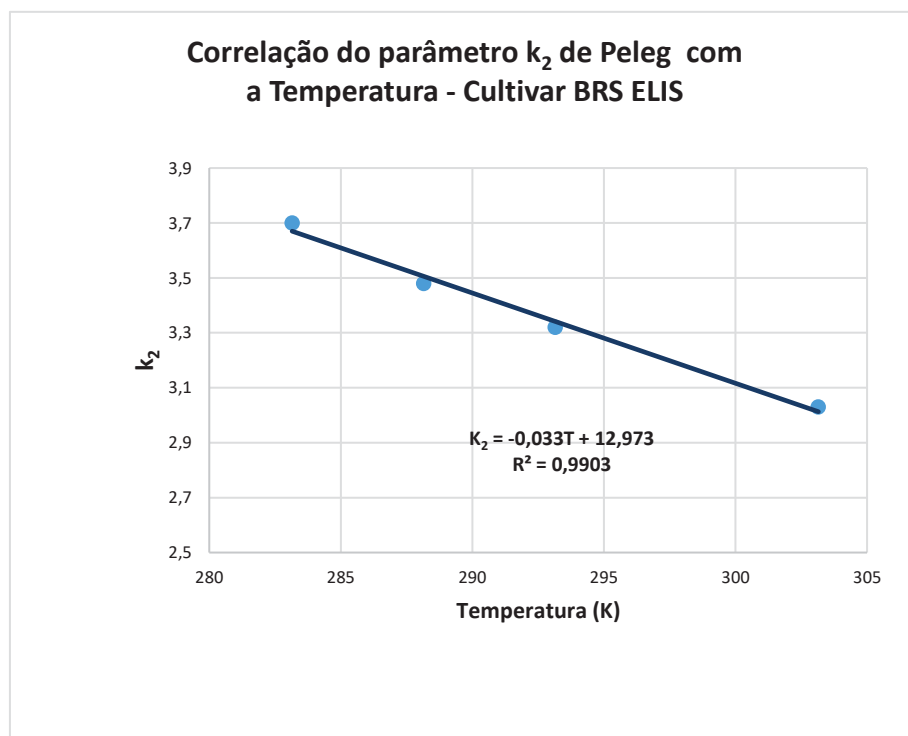
$$X_{bu}(t) = X_{bu}(0) + \frac{t}{1,28E - 04e^{\frac{2813}{T}} + (-0,03T + 12,97)t} \quad (42)$$

FIGURA 35 - CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS K_1 (A) E K_2 (B) DE PELEG EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (CULTIVAR BRS ELIS).

A)



B)

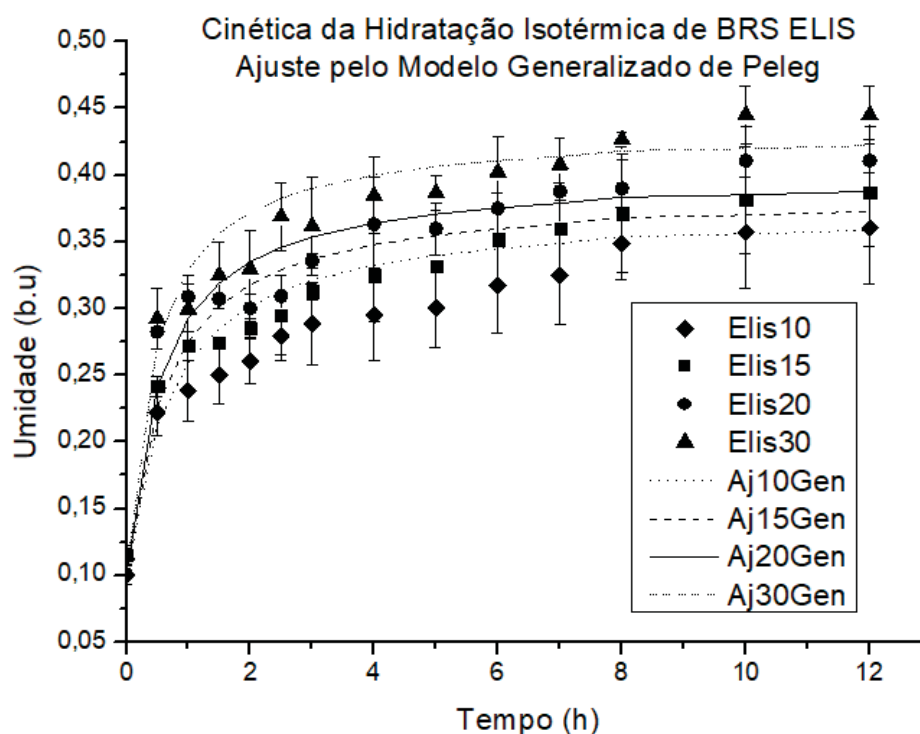


FONTE: O autor (2020).

Na Figura 36 é apresentado o ajuste pelo modelo generalizado de Peleg (Equação (42)) da cultivar BRS ELIS em condições isotérmicas. Na descrição da legenda os resultados experimentais estão representados por símbolos e as curvas

ajustadas estão representadas por linhas. O resultado confirma que o modelo generalizado pode ser utilizado com eficácia na predição do comportamento cinético da cultivar BRS ELIS, o que pode ser corroborado pelos resultados também apresentados na TABELA 25. Este modelo apresenta o melhor ajuste principalmente nas duas primeiras horas e após 6 horas de hidratação. As maiores diferenças no ajuste foram observadas na temperatura de 10°C.

FIGURA 36.- CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA DA CULTIVAR BRS ELIS AJUSTADA PELO MODELO GENERALIZADO DE PELEG.



Fonte: O autor (2020).

A TABELA 25 apresenta os parâmetros estatísticos do modelo generalizado de Peleg para a cultivar BRS ELIS. Os resultados do coeficiente de correlação R^2 , do erro relativo (P) e da raiz do erro quadrático da média (RMSE), demonstram o bom ajuste do modelo aos dados experimentais desta cultivar.

TABELA 25 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DO MODELO GENERALIZADO DE PELEG PARA A CULTIVAR DE CEVADA BRS ELIS (HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA).

Cultivar de cevada BRS ELIS				
Temperatura (K)	$X_{bu}(0)$	R^2	P %	RMSE %
283,15	0,1005	0,94	7,86	2,66
288,15	0,1151	0,94	6,12	1,98
293,15	0,1005	0,92	5,11	2,13
303,15	0,1151	0,93	6,32	2,27

FONTE: O autor (2020).

4.7.3.1 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA CULTIVAR BRS ELIS

A partir do parâmetro k_1 (Arrhenius) do modelo de Peleg (Figura 35 A) foi determinada a energia de ativação do processo de hidratação isotérmico para a cultivar BRS ELIS, sendo $E_a = 23,39 \text{ kJ mol}^{-1}$. Com auxílios das EQUAÇÕES 29 a 31, determinaram-se as propriedades termodinâmicas do processo de maceração desta cultivar (TABELA 26).

TABELA 26 – ENERGIA DE ATIVAÇÃO E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DOS PROCESSOS DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO DA CULTIVAR DE CEVADA BRS ELIS.

Temperatura °C	E_a kJ mol ⁻¹	R ²	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG kJ mol ⁻¹
10°C	23,39 ± 0,89	0,96	21,03	-0,18	70,79
15°C			20,99	-0,18	71,67
20°C			20,95	-0,18	72,55
30°C			20,87	-0,18	74,31

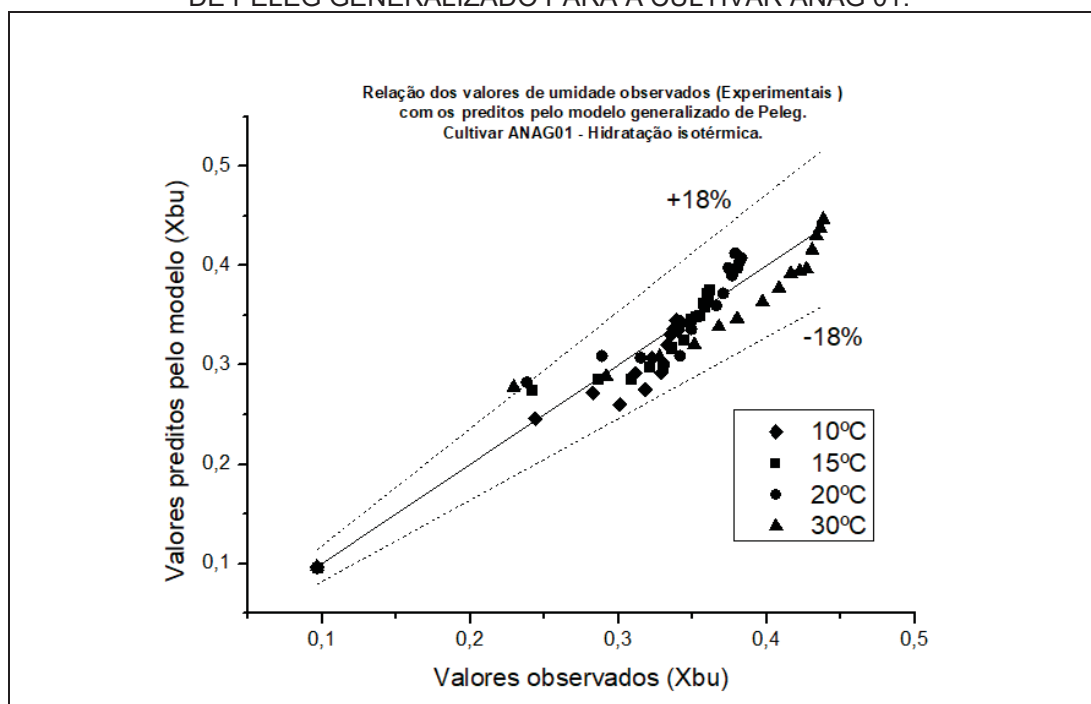
FONTE: O autor (2020).

A variação de entalpia da cultivar BRS ELIS (TABELA 26) diminuiu com o aumento da temperatura, a maior variação é de $0,16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta H > 0$), podendo ser considerada constante para esta pequena variação de 20°C na temperatura. A entropia do processo teve valor igual ao obtido para as cultivares ANAG01 e BRS BRAU permanecendo constante ($-0,18 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Já a energia livre de Gibbs, aumentou com a temperatura, o processo é não espontâneo ($\Delta G > 0$) e a maior variação explicada foi de $3,52 \text{ kJ mol}^{-1}$. Isto representa um aumento desta propriedade de 4,74% para uma variação de 20°C.

A Figura 37, ilustra o gráfico que relaciona os valores de umidade (b.u) observados (experimentais) com os valores preditos pelo modelo generalizado de Peleg obtidos para a cultivar (EQUAÇÃO 38). O modelo que representa a cinética da cultivar ANAG01, apresenta um desvio máximo de $\pm 18\%$ do modelo em relação aos valores observados.

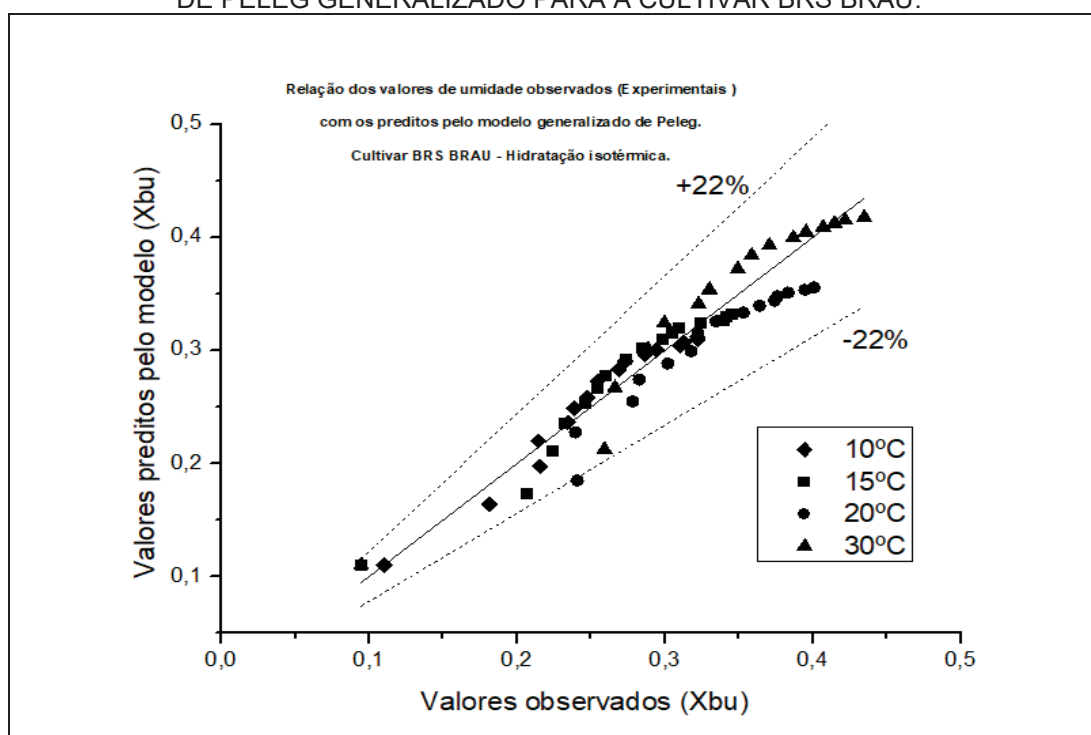
A Figura 38, ilustra a relação entre os valores de umidade (b.u) observados (experimentais) com os valores preditos pelo modelo generalizado de Peleg para a cultivar BRS BRAU (EQUAÇÃO 39). O modelo generalizado de Peleg para esta cultivar, apresenta um desvio máximo de $\pm 22\%$ do modelo em relação aos valores observados, sendo superior ao obtido para as cultivares ANAGG01 ($\pm 18\%$) e BRS ELIS ($\pm 15\%$ Figura 39).

FIGURA 37 - GRÁFICO DOS VALORES OBSERVADOS VS PREDITOS PELO MODELO DE PELEG GENERALIZADO PARA A CULTIVAR ANAG 01.



Fonte: O autor (2020).

FIGURA 38 - GRÁFICO DOS VALORES OBSERVADOS VS PREDITOS PELO MODELO DE PELEG GENERALIZADO PARA A CULTIVAR BRS BRAU.

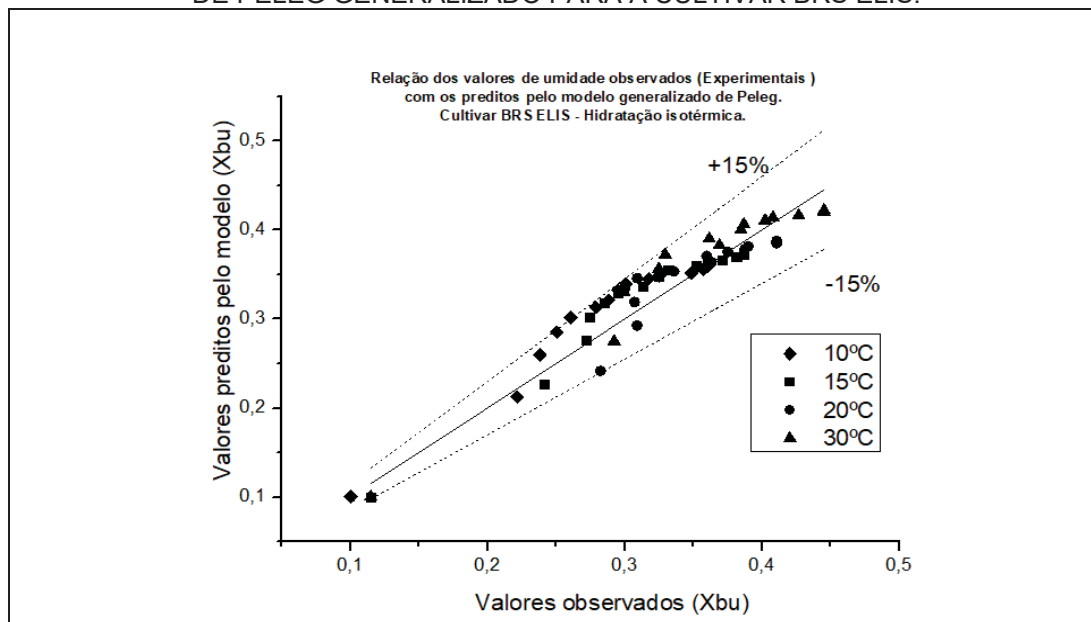


Fonte: O autor (2020).

Todos os modelos matemáticos, tendo em consideração os parâmetros estatísticos obtidos, podem ser recomendados na estimativa do teor de umidade das

cultivares estudadas, em função da temperatura e tempo de hidratação, quando submetidas à hidratação isotérmica no intervalo de 10 a 30°C.

FIGURA 39 - GRÁFICO DOS VALORES OBSERVADOS VS PREDITOS PELO MODELO DE PELEG GENERALIZADO PARA A CULTIVAR BRS ELIS.



Fonte: O autor (2020).

4.8 ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA.

4.8.1 MODELAGEM DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA APLICANDO O MODELO DE DIFUSÃO.

Nesta etapa da pesquisa foi utilizada a cultivar BRS ELIS para a realizar o estudo cinético do processo de hidratação aplicando a operação periódica. A modelagem será realizada aplicando o modelo fenomenológico da difusão (CRANK, 1975).

Uma onda quadrada não é mais que um sinal periódico não linear e a série de Fourier nos diz que qualquer sinal periódico e contínuo pode ser representado como a somatória de funções senoidais e cossenoidais, ou seja combinando senos e cossenos podemos representar qualquer sinal periódico (SEITHTANABUTARA; JOOKJANTRA; WONGWUTTANASATIAN, 2020).

A série de Fourier (RICIERI, 1988) é descrita pela Equação (43), onde a_0 é um coeficiente, frequência (ω_0).

$$f(t) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(n\omega_0 t) + b_n \sin(n\omega_0 t)) \quad (43)$$

Onde:

a_0 : é um coeficiente (offset);

$\omega_o = 2\pi fr$: frequência da harmônica;

$fr = \frac{1}{P}$: frequência (Hz); e

P : Período (segundos).

O Teorema de Fourier (REAMAT, 2020) afirma que toda função contínua em t ou contínua por partes e periódica pode ser construída por séries de Fourier. A Equação (44) é um caso particular da série de Fourier onde um sinal chamado de $v(t)$, é um sinal periódico único composto pela somatória de diversos sinais senoidais.

$$v(t) = A_0 + A_1 \sin(\omega_o t + \phi) + A_2 \sin(2\omega_o t + \phi) + A_3 \sin(3\omega_o t + \phi) + \dots \\ \dots + A_n \sin(n\omega_o t + \phi) \quad (44)$$

Onde :

A_0 é o offset de um sinal, ϕ é um ângulo (defasagem), n é o total de componentes harmônicas e A_i uma amplitude qualquer.

Aplicando o Teorema de Fourier, uma onda quadrada é uma soma da frequência fundamental com as harmônicas ímpares (Equação (45)), dividindo a amplitude pelo número da componente da harmônica (VALLE, 2020).

$$v(t) = A_0 + \frac{A_1}{1} \sin(1\omega_o t) + \frac{A_3}{3} \sin(3\omega_o t) + \frac{A_5}{5} \sin(5\omega_o t) + \dots \\ \dots + \frac{A_n}{n} \sin(n\omega_o t) \quad (45)$$

Sendo assim, a variável manipulada ($v(t)$ = temperatura) para um sinal quadrado pode ser generalizada conforme a série representada na Equação (46) para as harmônicas ímpares.

$$T_{Per}(t) = T_{iso} + \sum_{i=1}^n \frac{((-1)^{i+1} + 1)A_i}{2i} \sin(i\omega_o t) \quad (46)$$

Ou ainda, como a Amplitude (A_i) é constante, pode-se generalizar a resposta da temperatura periódica ($T_{iso} = A_0 = \frac{\text{Amplitude}}{2}$.) pela Equação (47):

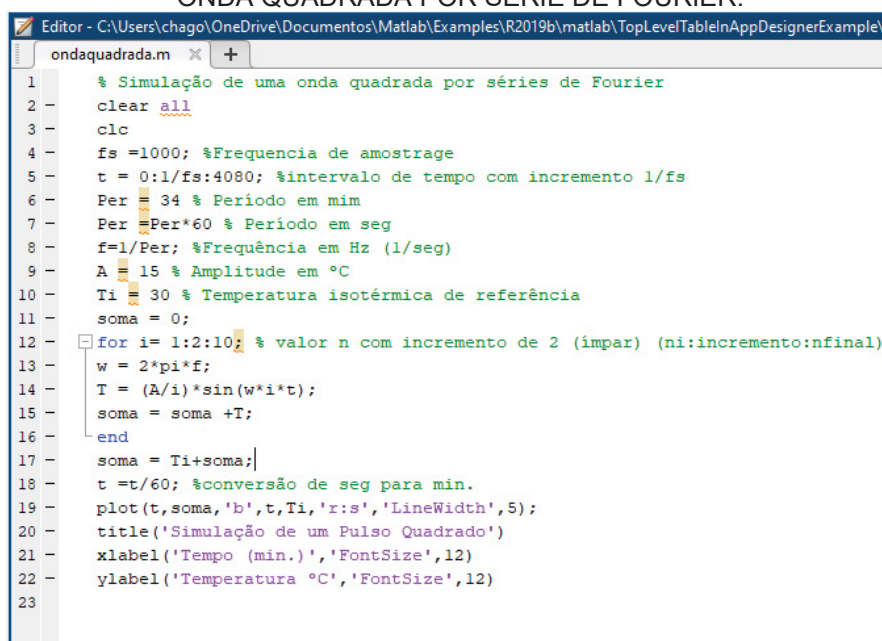
$$T_{Per}(t) = T_{iso} + A \sum_{i=1}^n \frac{\sin((2i-1)\omega_o t)}{2i-1} \quad (47)$$

Mediante uma simulação de uma onda quadrada representada pelo script feito no Matlab (Figura 40), pode-se concluir que quanto maior for a frequência de

amostragem (fs), mais definida ficará a onda quadrada, ou seja que valores pequenos de amostragem no tempo vão gerar um maior número de pontos por períodos ou ciclos aumentando a convergência. Para simular a onda quadrada a partir da série de Fourier foi utilizada uma frequência de amostragem $fs = 1000$.

O fenômeno de Gibbs descreve a maneira peculiar como a série de Fourier truncada de uma função $f(t)$ periódica e seccionalmente contínua se comporta nas vizinhanças de uma descontinuidade dessa função. A n -ésima soma parcial da série de Fourier apresenta oscilações de maior amplitude nas proximidades de uma descontinuidade. A amplitude dessas oscilações não diminui com o aumento do número de harmônicos, porém tende a um limite (RICIERI, 1988). Há uma estimativa para a amplitude das oscilações nas proximidades de uma descontinuidade, ao avaliar a diferença entre a função e a soma parcial, sempre existirá um ponto onde esse valor é aproximadamente 8,9% da amplitude do degrau (Figura 47B).

FIGURA 40 SCRIPT PROGRAMADO EM MATLAB PARA SIMULAR A MODULAÇÃO DE UMA ONDA QUADRADA POR SÉRIE DE FOURIER.



```

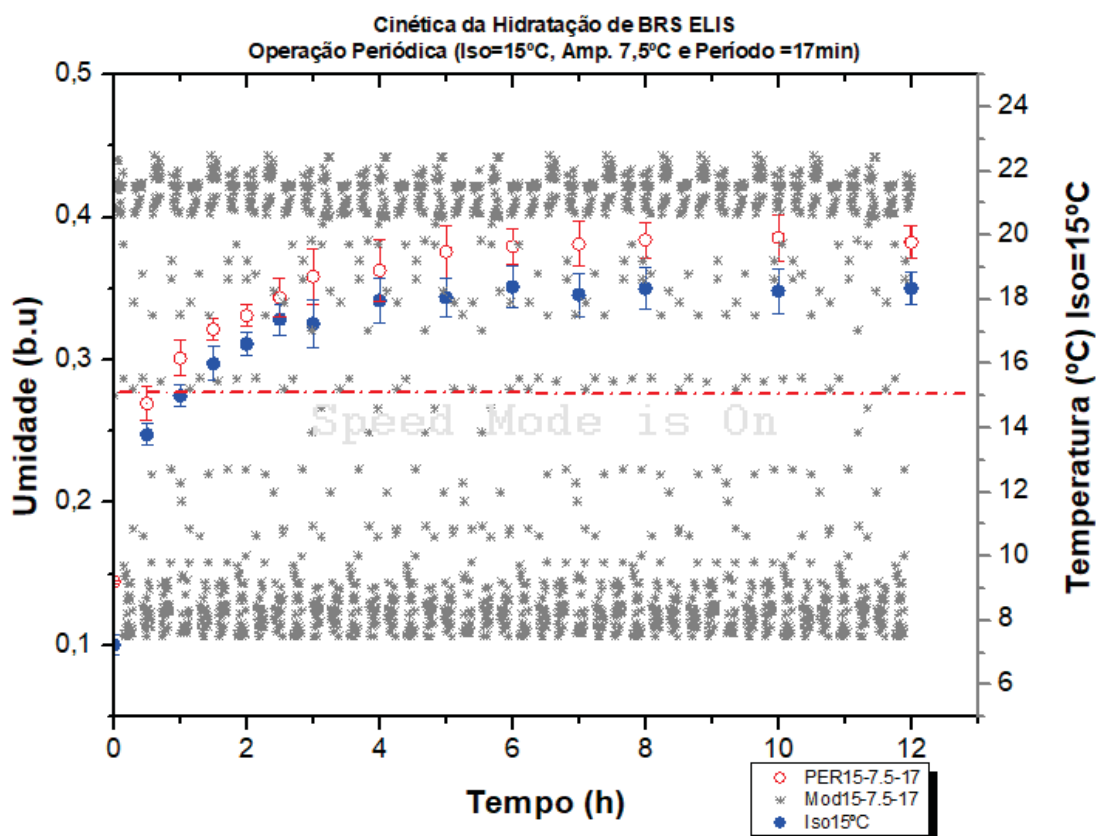
1  % Simulação de uma onda quadrada por séries de Fourier
2  clear all
3  clc
4  fs = 1000; %Frequencia de amostragem
5  t = 0:1/fs:4080; %intervalo de tempo com incremento 1/fs
6  Per = 34 % Período em min
7  Per = Per*60 % Período em seg
8  f = 1/Per; %Frequência em Hz (1/seg)
9  A = 15 % Amplitude em °C
10 Ti = 30 % Temperatura isotérmica de referência
11 soma = 0;
12 for i = 1:2:10; % valor n com incremento de 2 (ímpar) (ni:incremento:nfinal)
13     w = 2*pi*f;
14     T = (A/i)*sin(w*i*t);
15     soma = soma + T;
16 end
17 soma = Ti+soma;
18 t = t/60; %conversão de seg para min.
19 plot(t,soma,'b',t,Ti,'r:s','LineWidth',5);
20 title('Simulação de um Pulso Quadrado')
21 xlabel('Tempo (min.)','FontSize',12)
22 ylabel('Temperatura °C','FontSize',12)
23

```

Nas Figura 41, Figura 42 e Figura 43 ilustram-se as cinéticas da hidratação periódica da cultivar BRS ELIS nas temperaturas de referência de 15, 20 e 30°C, respectivamente. As linhas tracejadas (vermelhas) indicam a temperatura isotérmica de referência, os símbolos sem preenchimento da cor vermelha ilustram os dados experimentais de umidade (b.u) quando aplicada a operação periódica com período de 17 minutos e amplitude de 7,5°C. Nas legendas das figuras foram utilizadas siglas abreviadas para diferenciar os experimentos. Quando for um experimento conduzido

pela metodologia convencional a sigla utilizada é iso+temperatura (°C), exemplo iso15°C. Quando for um ensaio periódico a sigla é PER - Temperatura-Iso (°C) - Amplitude (°C) - Período min., por exemplo na Figura 41 o ensaio periódico fica: PER15-7,5-17.

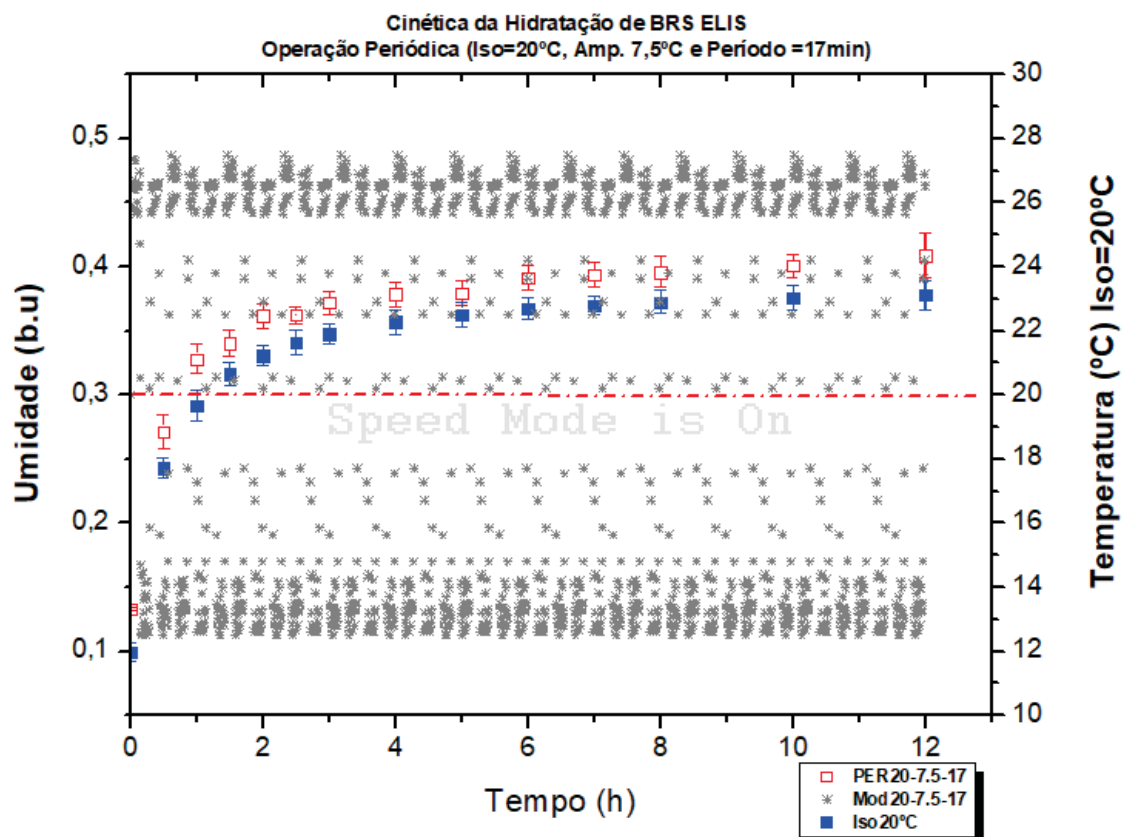
FIGURA 41 - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA ($T_{iso} = 15^{\circ}\text{C}$, PERÍODO = 17 MIN. E AMPLITUDE = 7,5°C).



FONTE: O autor (2020).

Os dados experimentais da cinética de BRS ELIS (Figura 42) obtidos em condições isotérmicas estão representados pelos símbolos de cor azul sólida. Símbolos na cor cinza (Exemplo Mod15-7,5-17) representam a leitura da modulação da temperatura da água dentro do tanque de hidratação. Para as leituras de temperatura foram utilizados termopares do tipo K, sendo que algumas leituras ficaram fora da faixa de amplitude estudada. Esses pontos foram considerados anômalos (outliers) foram descartados. Esta variação na leitura da temperatura pode ser devido à precisão dos termopares tipo K e à instabilidade na voltagem da rede elétrica. Sendo assim recomenda-se trocar os termopares por outros do tipo T ou J, e utilizar um estabilizador de voltagem na alimentação da fonte de 12 volt que alimenta o sistema.

FIGURA 42 - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA ($T_{iso} = 20^\circ$, PERÍODO = 17 MIN. E AMPLITUDE = $7,5^\circ\text{C}$).

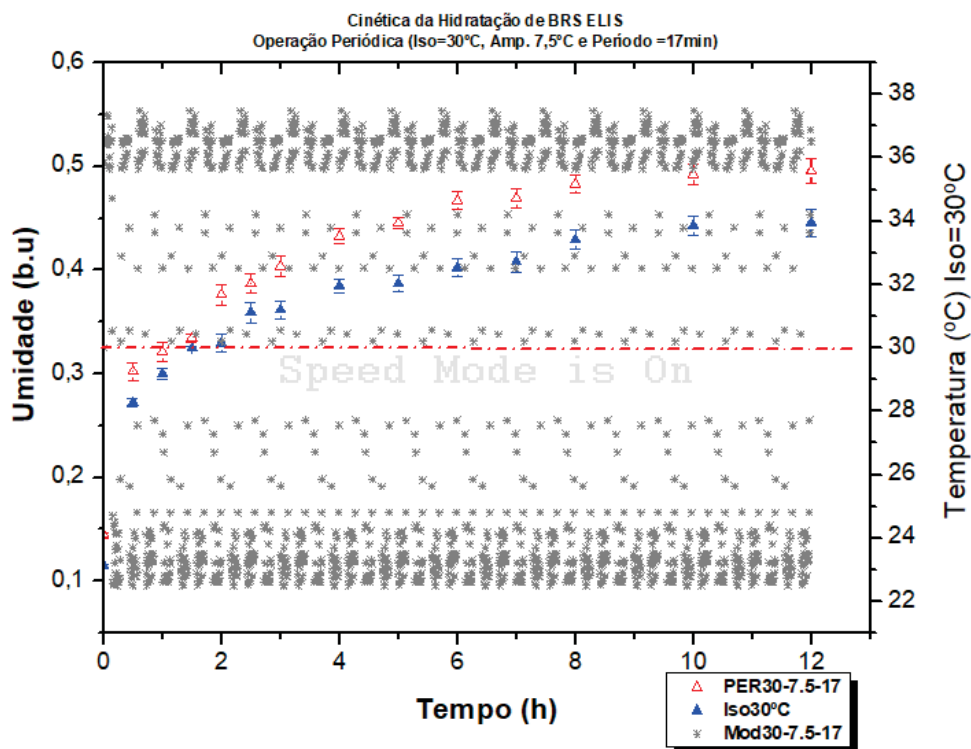


FONTE: O autor (2020).

Ao analisar os dados cinéticos percebe-se que o processo por operação periódica intensificou a velocidade de absorção de água nos grãos de cevada da cultivar BRS ELIS nas três temperaturas de referência pesquisadas. Sendo mais marcante a diferença na operação periódica com temperatura isotérmica de referência de 30°C (Figura 43).

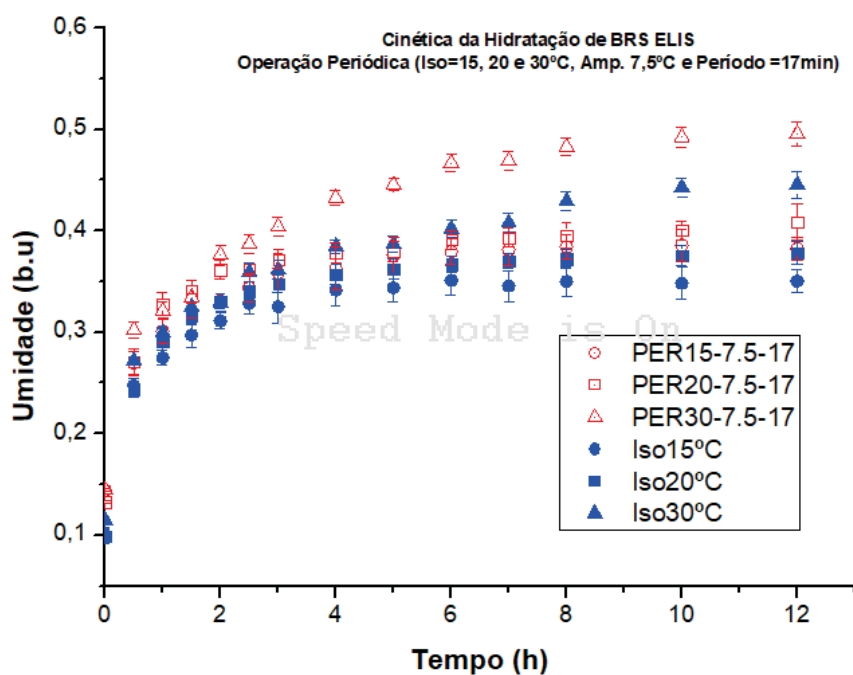
Observando a Figura 44, que ilustra os dados cinéticos de ambos processos de hidratação, percebe-se que na hidratação isotérmica nas temperaturas de 15 e 20°C , o intervalo de confiança representado pelo desvio da média indica que não houve diferença estatística entre estas temperaturas. De maneira similar acontece quando analisamos os ensaios da operação periódica nestas temperaturas de referência (PER15-7,5-17 e PER20-7,5-17).

FIGURA 43 - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA ($T_{iso} = 30^\circ$, PERÍODO = 17 MIN. E AMPLITUDE = $7,5^\circ\text{C}$).



FONTE: O autor (2020).

FIGURA 44- RESULTADO EXPERIMENTAL DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (15°C, 20°C E 30°C) VERSUS HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS ELIS.



FONTE: O autor (2020).

Na Figura 44 , as curvas cinéticas são do tipo SDC (MIANO et al., 2017b) seguindo comportamento similar a resultados relatados por outros pesquisadores (MATTIODA et al, 2018; BORSATO, et al., 2018). As Figura 41 a Figura 44, podem ser visualizadas de forma ampliada nos **APÊNDICE 3** a **APÊNDICE 6**, respectivamente.

Antes de realizar a modelagem pelo modelo de difusão (Equação (27)) para geometria esférica, foi realizado um estudo preliminar com a cultivar ANAG01 em condições isotérmicas (20°C) no tempo de 12 horas, com a finalidade de determinar a influência da quantidade de termos da série (n) na qualidade estatística do ajuste aos dados experimentais por este modelo.

$$MR(T, t) = \left(\frac{M(T, t) - M_e}{M(T, 0) - M_e} \right) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{\left(\frac{-De n^2 \pi^2}{r^2} t \right)} \quad (25)$$

Na TABELA 27 ilustra-se uma simulação considerando a utilização de sete termos (n=7) na série de Crank (modelo de difusão). Se utilizarmos apenas dois termos (n=2) já existiria uma variação de 4,92% (Variação A) no valor do coeficiente de difusão (De) em relação a n=1. O coeficiente de correlação (R²) do modelo melhoraria de 0,82 para 0,93.

TABELA 27 - INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE TERMOS DA SÉRIE DE CRANK NO RESULTADO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVA PARA A CULTIVAR ANAG01 A 20°C

N	De ± Desvio 10 ¹¹ m ² s ⁻¹	R ²	Variação A %	Variação B %
1	4,0207±0,87	0,83	-	-
2	4,2184±0,55	0,93	4,92	4,92
3	4,2343±0,41	0,96	5,31	0,38
4	4,2353±0,34	0,97	5,34	0,02
5	4,2354±0,29	0,98	5,34	0,00
6	4,2361±0,27	0,98	5,36	0,02
7	4,2361±0,25	0,99	5,36	0,00

Com o aumento do número de termos da série é evidente (TABELA 27) que o R² melhora significativamente não havendo grandes alterações a partir de n=5. A terceira coluna da tabela (Variação A) expressa o percentual de variação em relação ao primeiro termo (n = 1), destacando que a partir de n=3 a variação do De x (10⁻¹¹m² s⁻¹) é insignificante, com variações na terceira casa decimal. A quarta coluna da tabela (Variação B) refere-se ao percentual de variação em relação ao termo anterior (n - 1),

podendo concluir que a partir de $n=4$ a variação do De em relação ao anterior é praticamente nula.

A partir dos resultados da TABELA 28 foi realizado o ajuste aplicando o modelo de Crank, para a cinética a 20°C de ANAG01, e determinados os parâmetros estatísticos P e RMSE, visando avaliar a qualidade do ajuste do modelo. Na Tabela 25, são mostrados os efeitos do número de termos na qualidade estatística do ajuste.

TABELA 28 - INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE TERMOS DA SÉRIE DE CRANK NA QUALIDADE DO AJUSTE DO MODELO DE DIFUSÃO PARA A CULTIVAR ANAG01 A 20°C

N	P (%)	Variação P (%)	RMSE (%)	Variação RMSE (%)
1	9,56	-	3,02	-
2	6,35	33,54	1,92	36,56
3	5,03	47,44	1,45	52,18
4	4,26	55,43	1,19	60,61
5	3,77	60,55	1,04	65,74
6	3,43	64,11	0,93	69,12
7	3,18	66,73	0,86	71,47

Na TABELA 28, observa-se como o P(%) e RMSE(%) diminuem consideravelmente à medida que aumentamos o número de termos da série, indicando melhorias na qualidade do ajuste do modelo de difusão. Apesar de ter encontrado que o De varia muito pouco a partir do 4º termo da série (TABELA 27) o mesmo não acontece com os parâmetros estatísticos. Para $n=7$, o valor de P experimenta uma variação de 66,72% em relação a $n=1$ e o valor de RMSE de 71,47%. Por esta razão os cálculos a seguir do coeficiente de difusão foram realizados para uma série com $n=7$.

A partir dos dados cinéticos de 12 horas de hidratação da cultivar BRS ELIS e utilizando o modelo de difusão (Equação (27)) foi possível obter o parâmetro do modelo (D_e) para os diferentes ensaios. Os parâmetros estatísticos ilustrados na TABELA 29 para os diferentes ensaios de hidratação demonstram que o modelo de difusão pode ser aplicado satisfatoriamente no ajuste dos dados experimentais ($R^2 > 0,90$, $P < 10\%$ e $RMSE < 5\%$), tanto na hidratação isotérmica quanto na hidratação por operação periódica. Shafaei, Masoumi & Roshan (2016) consideram o ajuste do modelo é satisfatório quando os valores de P(%) e RMSE(%) estão dentro das faixas acima citadas.

TABELA 29 – PARÂMETROS OBTIDOS DO MODELO DE DIFUSÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS ELIS.

Ensaio	Temperatura °C	De±Desvio 10 ¹¹ m ² s ⁻¹	R ²	P %	RMSE %
Isotérmico	15°C	5,17 ± 0,31	0,98	8,41	2,66
	20°C	6,84 ± 0,50	0,98	4,12	1,19
	30°C	10,17 ± 1,72	0,97	9,35	3,70
PER _{iso15}	7,5 - 22,5°C	5,78 ± 0,71	0,94	4,46	1,52
PER _{iso20}	12,5 - 27,5°C	7,01 ± 0,72	0,98	4,08	1,37
PER _{iso30}	22,5 - 37,5°C	9,94 ± 1,07	0,94	9,54	3,80

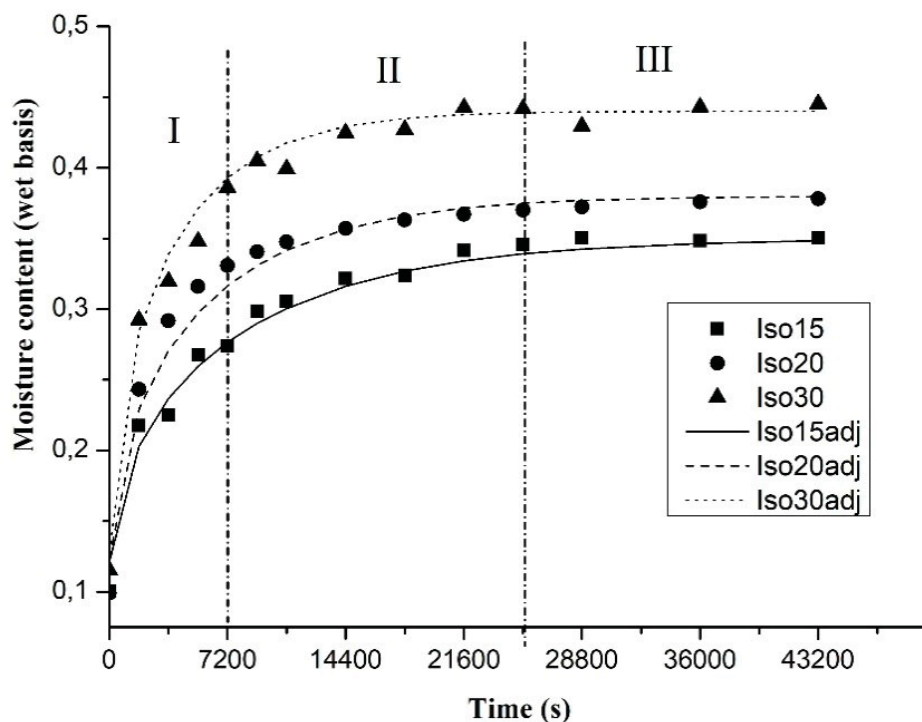
Na TABELA 29, observa-se que o coeficiente de difusão independentemente do tipo de processo de hidratação aplicado aumenta com o aumento da temperatura, consequentemente aumenta a velocidade de absorção de água nos grãos. Resultados similares durante a hidratação de outros grãos foram reportados em estudos com trigo (MATTIODA et al., 2019), sorgo (OLEGÁRIO et al., 2019) e aveia (ANTHERO et al., 2019). Os coeficientes de difusão obtidos durante a hidratação de grãos de cevada foram inferiores aos reportados por ANTHERO et al. (2019) para grãos de aveia ($De = 2,4$ a $3,1 \times 10^{-09} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) e superiores aos publicados por MATTIODA et al. (2019) para grãos de trigo ($De = 30,2 \times 10^{-12}$ a $46,1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

A Figura 45 ilustra a cinética do processo de hidratação em condições isotérmicas. O comportamento cinético da hidratação da cevada mostra uma curva em forma côncava descendente (SDC), caracterizado por uma rápida hidratação no início do processo (Fase I) e uma diminuição gradual da taxa de hidratação ao longo do tempo (MIANO et al., 2017a).

A absorção de água pelos grãos de cevada acontece de forma muito rápida até às 2 horas (Fase I: 0 – 2h), esta rápida transferência de massa é devida principalmente a fenômenos de capilaridade e difusão, nesta etapa a umidade é absorvida principalmente pelo embrião e a camada da aleurona. Numa segunda fase (Fase II: 2 – 7h) a absorção de água continua a ocorrer mais a uma velocidade inferior à da Fase I predominantemente nesta fase a difusão controla o processo, nesta etapa já está acontecendo a hidratação do endosperma amiláceo (ver Figura 27). Por último, a partir das 7 horas (Fase III) a taxa de absorção de água é muita baixa permanecendo praticamente constante até atingir a umidade de equilíbrio. Trabalhos realizados com cevada e trigo corroboram este tipo de comportamento (BORSATO et al., 2018; MATTIODA et al., 2018). Na Fase I (Tiso = 30°C), os grãos apresentam um ganho de umidade (base úmida) de 27,09%, na fase II 5,58%, e na fase III apenas 0,34%. A

Figura 45 mostra que o processo de absorção de água pelos grãos é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de hidratação (BORSATO et al., 2018).

FIGURA 45 - CINÉTICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO DA CULTIVAR BRS ELIS (15, 20 E 30°C), AJUSTADO PELO MODELO DE DIFUSÃO.



FONTE: O autor (2020).

O modelo utilizado para o ajuste dos dados experimentais (isotérmicos e periódicos), foi o modelo de difusão (Equação (28)). Este modelo foi aplicado com sucessos em processos de hidratação de grãos de gergelim, cevada, arroz, sorgo e aveia (KHAZAEI & MOHAMMADI, 2009; MONTANUCI et al., (2014)); BALBINOTI et al, 2018; OLEGÁRIO et al., 2019). O modelo de difusão representou bem o ajuste aos dados, mesmo apresentando a maior variação nas duas primeiras horas do processo de hidratação. As EQUAÇÕES (48) e (49) representam os modelos generalizados da difusão em função do tempo e temperatura ($n=7$), permitindo ambos simular a cinética de hidratação da cultivar BRS ELIS nas duas primeiras horas de hidratação em condições isotérmicas e periódicas, respectivamente.

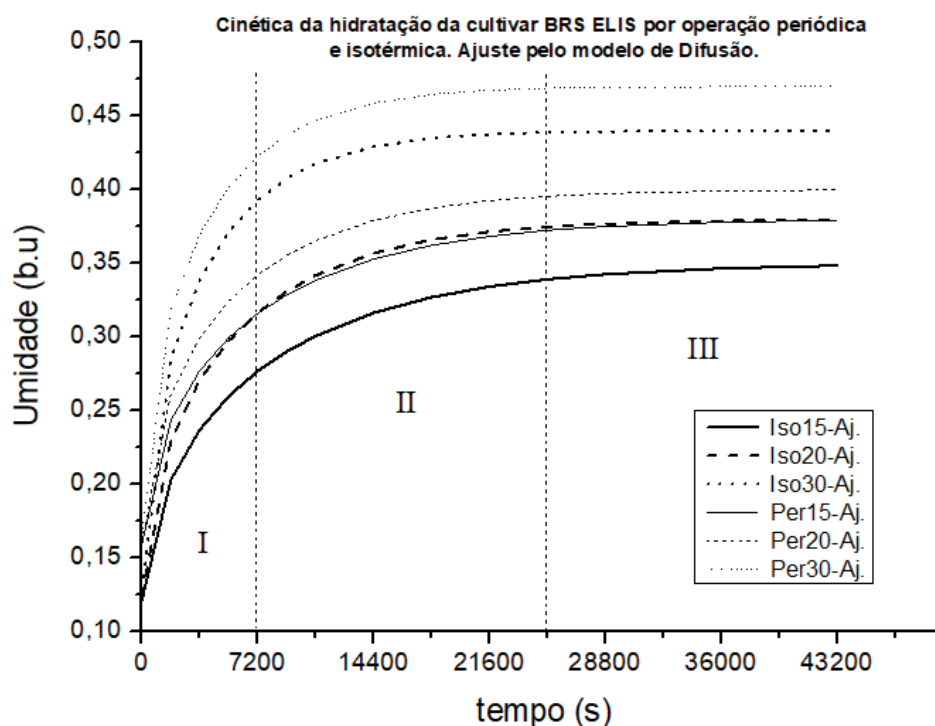
$$MR(T, t)_{iso} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^7 \frac{1}{n^2} e^{\left(\frac{-40 \cdot 10^{-06} e^{\left(\frac{-32,72}{RT} \right)} n^2 \pi^2}{r^2} t \right)} \quad (48)$$

Na Equação (49) a modulação da temperatura do fluido de hidratação (T_{per}) é obtida a partir da série de Fourier (Equação (47)).

$$MR(T_{per}, t)_{per} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^7 \frac{1}{n^2} e^{\left(\frac{-3 \cdot 10^{-06} e^{\left(\frac{-26,24}{R T_{per}} \right)} n^2 \pi^2}{r^2} t \right)} \quad (49)$$

A Figura 46 ilustra um comparativo dos dados dos experimentos de hidratação isotérmicos e periódicos ajustados pelo modelo de difusão. Analisando o início do processo (Fase I) observa-se que para todas as temperaturas estudadas 15°C, 20°C e 30°C houve uma intensificação do ganho de umidade quando aplicada a operação periódica, sendo o ganho de umidade de 3,43%, 1,53% e 2,43%, respectivamente. Este comportamento já foi reportado na literatura por Chacón e colaboradores (2020).

FIGURA 46 - COMPARATIVO DA CINÉTICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO VERSUS OPERAÇÃO PERIÓDICA. AJUSTE REALIZADO PELO MODELO DE DIFUSÃO.



FONTE: O autor (2020).

4.8.2 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA

A partir da relação do parâmetro de difusividade efetiva (D_e) com a temperatura da água de hidratação foi obtida a energia de ativação (Equação (29)) para os processos de hidratação isotérmicos e periódicos da cultivar BRS ELIS. A

determinação da E_a possibilitou obter as propriedades termodinâmicas: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs (EQUAÇÕES (31) a (33)), conforme mostrado na TABELA (30).

$$D_e = D_o e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (29)$$

Os resultados da energia de ativação e propriedades termodinâmicas (TABELA (30)) foram obtidos considerando o tempo necessário para atingir a umidade de 35% (base úmida), que seria a umidade mínima necessária para os grãos passarem para a etapa de germinação no processo de produção de malte (BRIGGS, et al., 1981). Nestas condições, quando aplicada a operação periódica (período = 1020s - amplitude = 7,5°C) obteve-se uma economia de tempo de 15, 108 e 600 minutos quando comparado às condições isotérmicas de 30°C, 20°C e 15°C, respectivamente (Figura 45). A economia de tempo em relação às temperaturas de 30°C e 20°C representam 31,25% e 81,82%, respectivamente. Já na temperatura de 15°C o processo convencional precisaria de 14 horas para atingir a úmida de 35% (base úmida).

TABELA 30 – ENERGIA DE ATIVAÇÃO E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DOS PROCESSOS DE HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICO E PERIÓDICOS PARA A CULTIVAR DE CEVADA BRS ELIS.

Ensaio	Temperatura °C	E_a kJ mol ⁻¹	R ²	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG kJ mol ⁻¹
Iso ₁₅	15°C	32,72 ± 1,99	0,99	30,33	-0,33	124,79
Iso ₂₀	20°C			30,29	-0,33	126,43
Iso ₃₀	30°C			30,20	-0,33	129,72
PER ₁₅	7,5 - 22,5°C	26,24 ± 4,43	0,96	23,84	-0,35	124,69
PER ₂₀	12,5 - 27,5°C			23,80	-0,35	126,40
PER ₃₀	22,5 - 37,5°C			23,72	-0,35	129,82

Os resultados obtidos (TABELA (30)) indicam que o processo por operação periódica produziu uma diminuição na energia de ativação de 6,48 kJ mol⁻¹, implicando em uma redução de 19,8% em relação ao processo convencional. Esta redução na energia de ativação explica por que a operação periódica intensifica a hidratação de grãos de cevada. Outros pesquisadores apresentam conclusões semelhantes quando aplicaram a operação periódica em processos de hidratação de grãos de trigo e de tritcale (MATTIODA et al, 2018; De OLIVEIRA et al., 2020). A variação de entalpia em ambos processos de hidratação foi positiva, indicativo de processo endotérmico, o valor da entalpia diminui levemente com o aumento da temperatura, apresentando valores superiores no processo de hidratação isotérmico. Em relação à variação de

entropia e energia livre de Gibbs não houve grandes diferenças entre o processo de hidratação convencional e o periódico. Os resultados da energia livre de Gibbs (positiva) nos indica que o processo de hidratação do ponto de vista energético não ocorre de forma espontânea (processo endergônico).

Estes resultados mostram que o cultivar de cevada BRSELIS quando hidratado em condições isotérmicas apresenta valor da energia de ativação de $32,72 \text{ kJ mol}^{-1}$, sendo semelhante ao de grãos de soja ($34,79 \text{ kJ mol}^{-1}$) (BORGES, et al., 2017), superior aos grãos de aveia ($17,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) (ANTHERO et al., 2019), de trigo ($6,44 \text{ kJ mol}^{-1}$) (MATTIODA et al, 2018) e tritcale ($6,30$ a $8,48 \text{ kJ mol}^{-1}$) (De OLIVEIRA et al., 2020), e inferior ao arroz ($55.99 \text{ kJ mol}^{-1}$) (BALBINOTI, et al., 2018b). Ainda, estes resultados apresentam diferenças aos reportados para cultivares de cevada pesquisados por Montanuci et al. (2013) ($51,67 \text{ kJ mol}^{-1}$) e Borsato et al. (2018) ($11,41 \text{ kJ mol}^{-1}$).

4.9 INFLUÊNCIA DA AMPLITUDE E PERÍODO NO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA.

O ensaio de hidratação isotérmico foi realizado na temperatura de 20°C em um banho ultratermostático (Solab - modelo 152/30) com agitação e temperatura controlada. Em cada experimento usou-se 1000g de grãos de cevada (em triplicata). No ensaio de hidratação periódica foram realizados quatro experimentos onde a modulação da temperatura da água teve amplitudes de $7,5^{\circ}\text{C}$ (Figura 47) ou 15°C (Figura 49) com períodos de 17 e 34 min, conforme experimentos descritos no planejamento experimental (TABELA 6). O fluido utilizado no processo de hidratação foi água destilada.

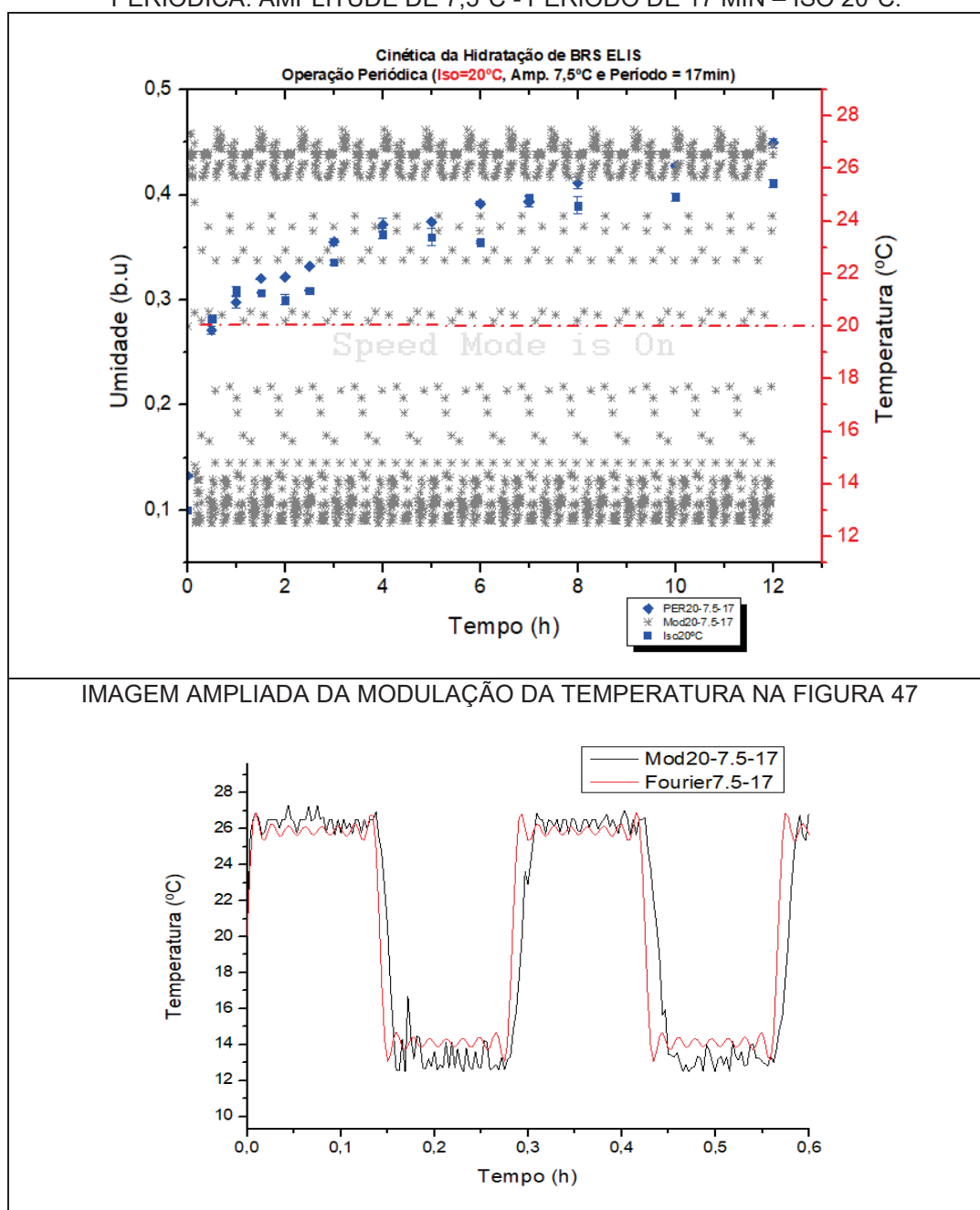
Para a realização das diferentes análises foram coletadas amostras dos grãos hidratados em diferentes intervalos de tempo. A amostragem foi realizada em triplicata e de forma aleatória, 20 g de amostras foram coletadas em intervalos de tempo de 30 min durante as três primeiras horas do processo de hidratação. Após isto, a amostragem foi realizada de hora em hora até finalizar as 12 horas. O excesso de água superficial nas amostras foi removido com papel toalha (MONTANUCI et al., 2013).

Para uma melhor compreensão do texto, o ensaio isotérmico é representado pela sigla ISO, seguido do sufixo (T_i : Temperatura do ensaio isotérmico), por exemplo $\text{ISO}_{20^{\circ}\text{C}}$. Já os ensaios periódicos são representados pela sigla PER seguida do sufixo

(Amplitude-Período), ou seja, o ensaio com amplitude de 15°C e período de 17 minutos é nomeado da forma PER₁₅₋₁₇.

A Figura 47, ilustra um comparativo das cinéticas da hidratação periódica da cultivar BRS ELIS na amplitude de 7,5°C com períodos de 17 (rombo azul) com a temperatura isotérmica de referência de 20°C (representada pelo quadrado azul). No ensaio PER_{7,5-17} a capacidade de hidratação dos grãos de cevada foi levemente superior ao processo isotérmico, mas não houve diferença estatística significativa quando comparado ao processo convencional.

FIGURA 47. - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DE BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA. AMPLITUDE DE 7,5°C - PERÍODO DE 17 MIN – ISO 20°C.



FONTE: O autor (2020).

As leituras da temperatura da água de hidratação (símbolo × cinza) para a amplitude de $7,5^{\circ}\text{C}$, podem ser melhor observadas na imagem ampliada da Figura 47 que representa os dois primeiros períodos de 17 min. As linhas pretas representam as medidas de temperatura registradas pelo Arduino e as linhas vermelhas constituem a simulação da modulação da temperatura da água a partir da série senoidal de Fourier (Equação (47)).

De maneira semelhante na Figura 48, observa-se o comparativo das cinéticas da hidratação periódica da cultivar BRS ELIS na amplitude de $7,5^{\circ}\text{C}$ com período de 34 min (círculo azul), com a temperatura de referência de 20°C (representada pelo quadrado azul). Apesar do ensaio periódico $\text{PER}_{7,5-34}$ apresentar visualmente um leve aumento na capacidade de hidratação dos grãos, o mesmo não apresentou diferença estatística significativa quando comparado ao processo isotérmico.

Na Figura 48 as medições da temperatura da água de hidratação (símbolo × cinza) para a amplitude de $7,5^{\circ}\text{C}$, podem ser visualizadas com melhor definição na imagem ampliada que representa os dois primeiros períodos de 17 minutos. Nesta imagem as linhas pretas representam as medidas da modulação da temperatura do fluido de hidratação registradas pelo Arduino e as linhas vermelhas constituem a simulação dessa modulação a partir da Equação (47) (Série de Fourier com $n=7$).

As imagens contidas na Figura 49 e Figura 50, ilustram o comparativo das cinéticas da hidratação periódica da cultivar BRS ELIS para a amplitude de 15°C com períodos de 17 (triângulo azul invertido) e 34 (triângulo azul) minutos, com temperatura isotérmica de referência de 20°C (quadrado azul). Ambos ensaios PER_{15-17} (Figura 49) e PER_{15-34} (Figura 50) apresentaram maior capacidade de hidratação quando comparados ao processo isotérmico, havendo diferença estatística significativa entre eles ao nível de significância de 5% (TABELA 31).

Isto evidencia que amplitudes de $7,5^{\circ}\text{C}$ não apresentaram ganhos de umidades significativos em relação ao processo isotérmico e que amplitudes de 15°C podem ser utilizadas na intensificação do processo de hidratação da cultivar BRS ELIS na temperatura de referência de 20°C .

FIGURA 48.- CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DE BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA. AMPLITUDE DE 7,5°C - PERÍODO DE 34 MIN – ISO 20°C.

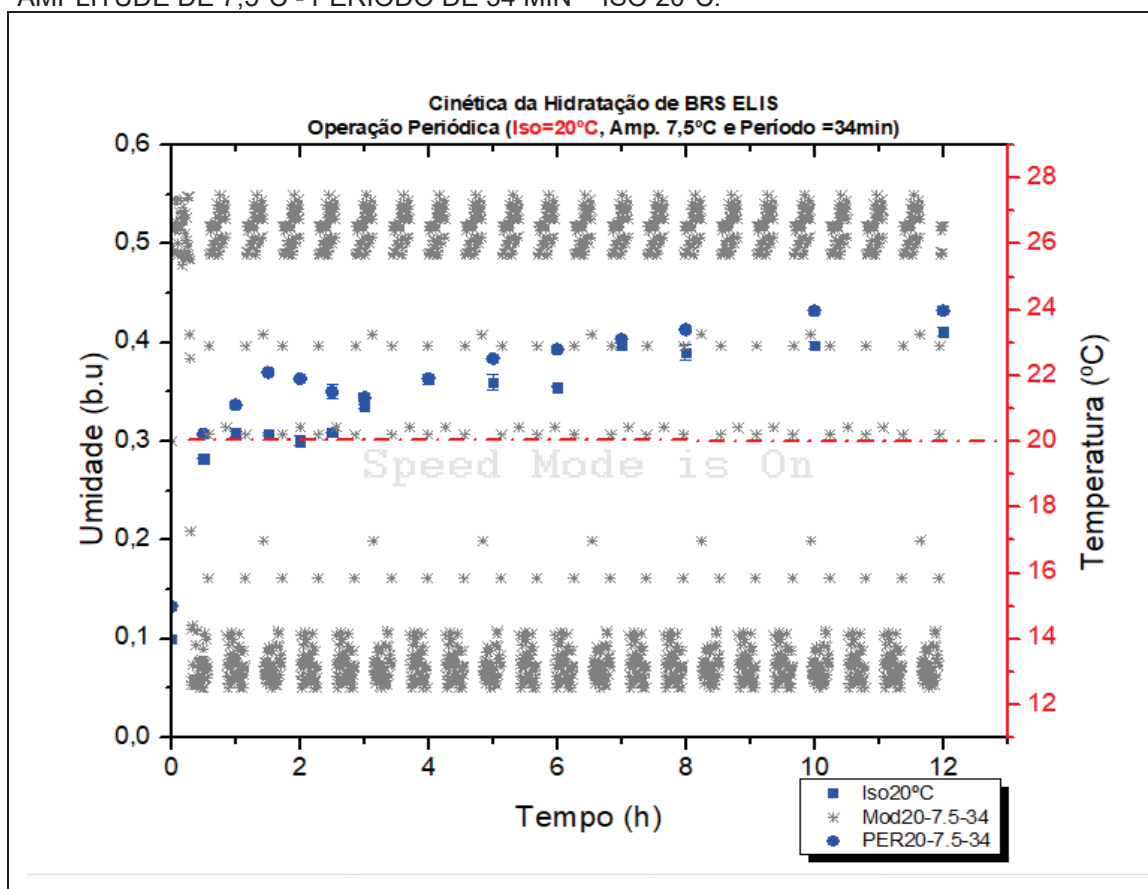
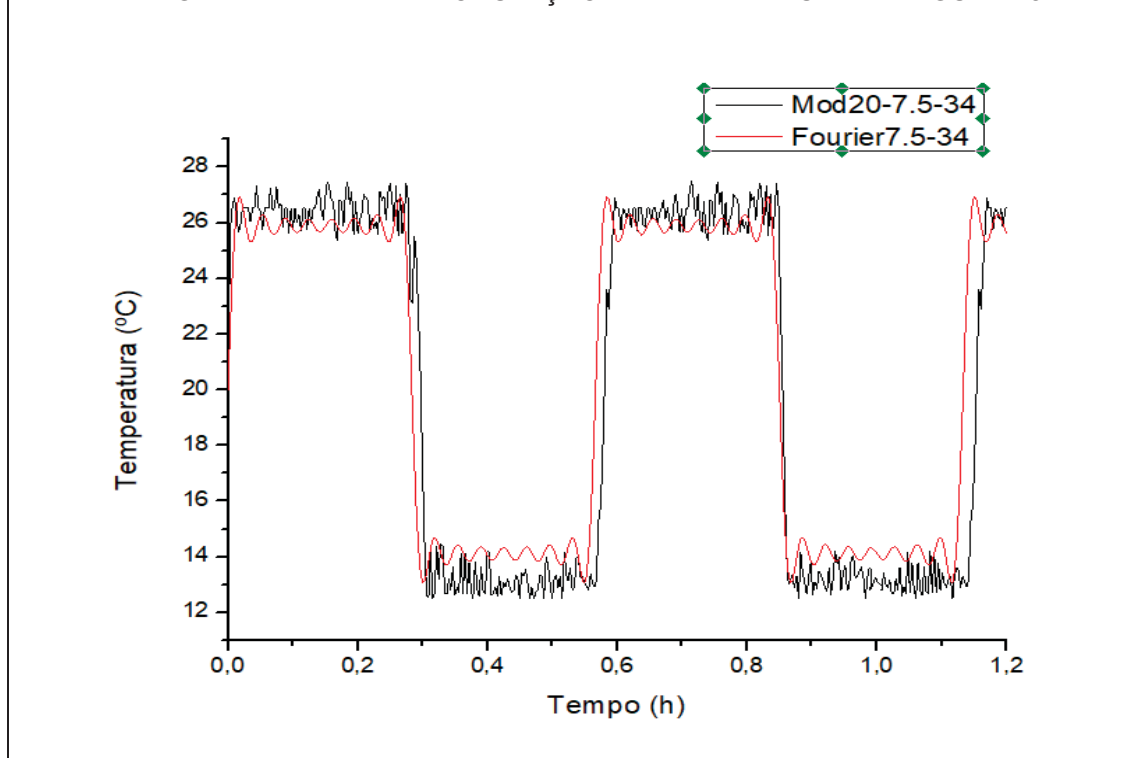
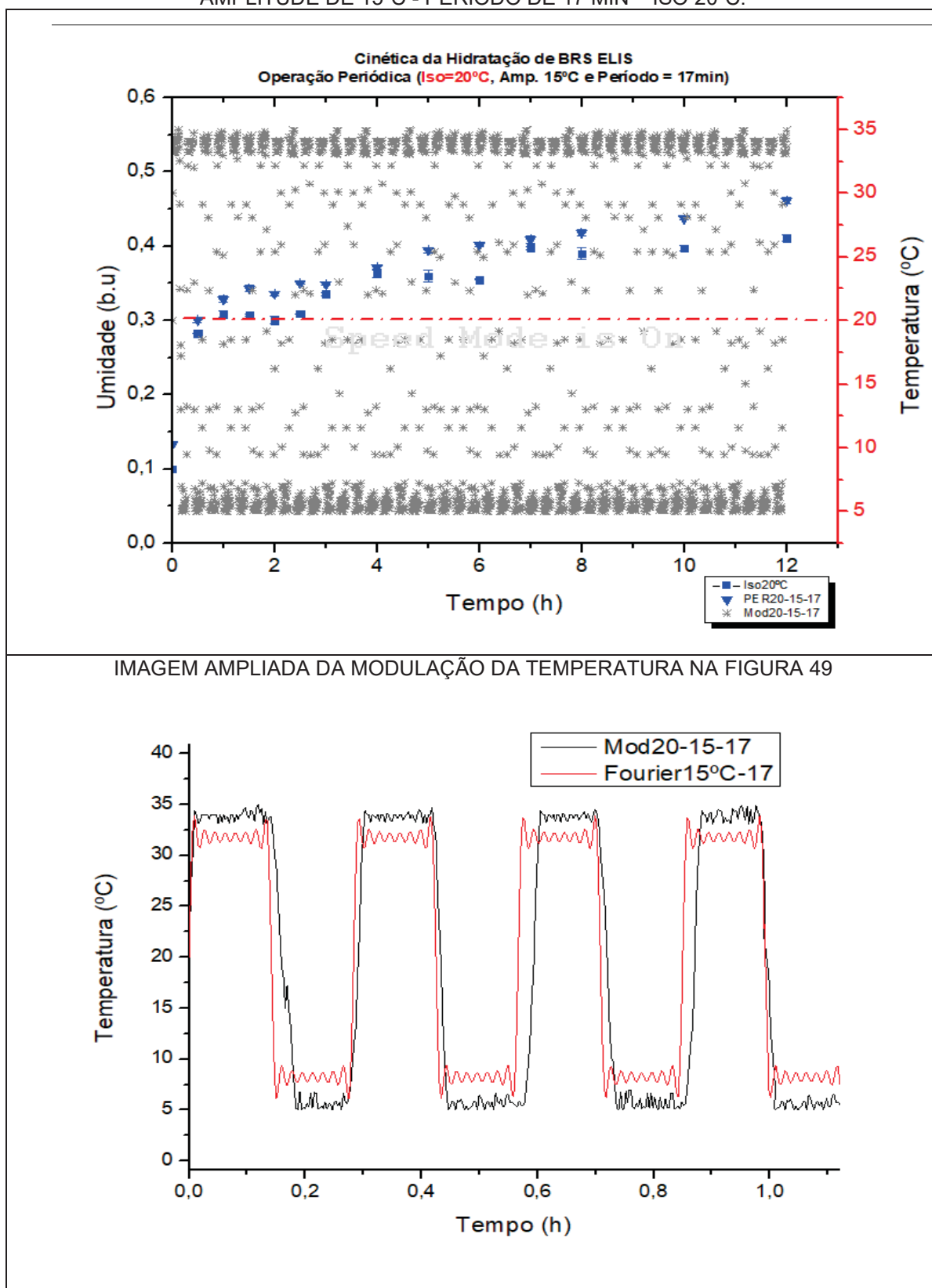


IMAGEM AMPLIADA DA MODULAÇÃO DA TEMPERATURA NA FIGURA 48



FONTE: O autor (2020).

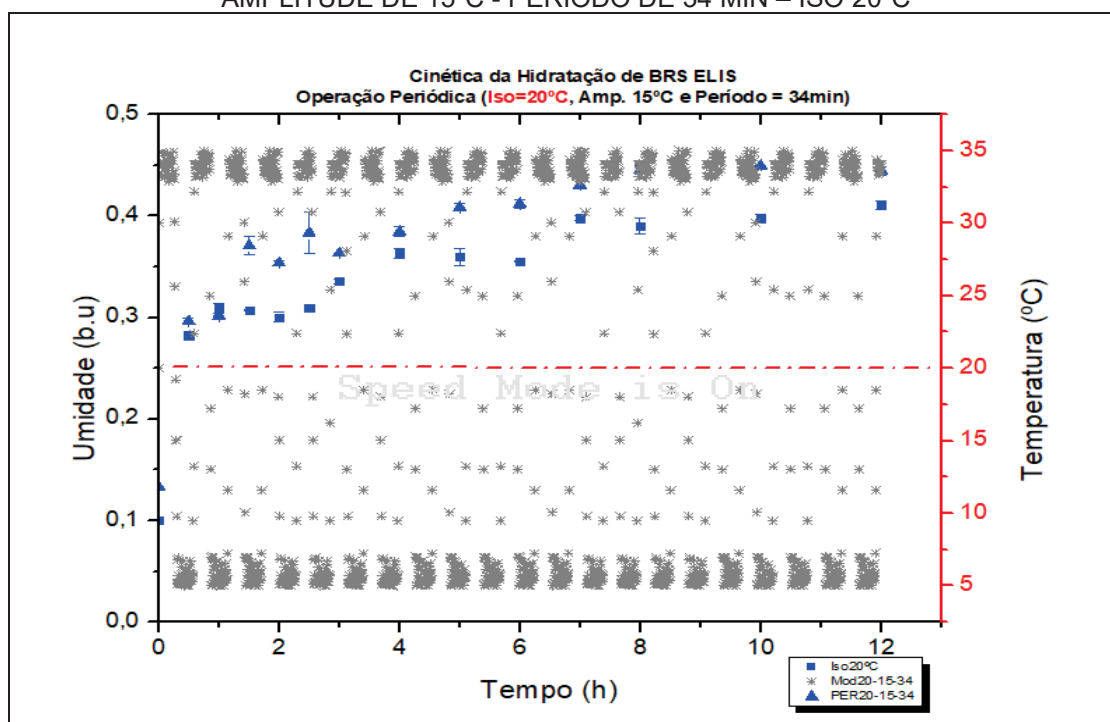
FIGURA 49.- CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DE BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA.
AMPLITUDE DE 15°C - PERÍODO DE 17 MIN – ISO 20°C.



FONTE: O autor (2020).

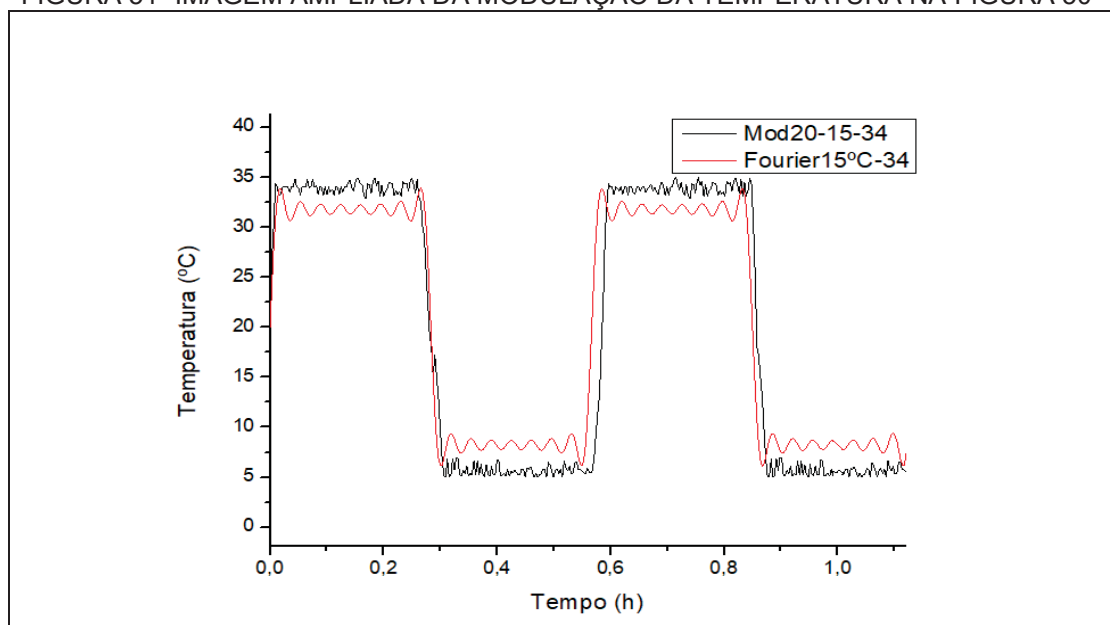
As Figura 47 à Figura 50, podem ser melhor visualizadas de forma ampliada nos **APÊNDICE 7 a APÊNDICE 14**, respectivamente.

FIGURA 50.- CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DE BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA.
AMPLITUDE DE 15°C - PERÍODO DE 34 MIN – ISO 20°C



FONTE: O autor (2020).

FIGURA 51- IMAGEM AMPLIADA DA MODULAÇÃO DA TEMPERATURA NA FIGURA 50



FONTE: O autor (2020).

A TABELA 31 ilustra os parâmetros obtidos a partir do modelo de PELEG (Equação (4)) e as ferramentas estatísticas utilizadas na avaliação do ajuste aos dados experimentais para a hidratação isotérmica e em condições periódicas da cultivar de cevada BRS ELIS.

Analizando estatisticamente os resultados da constante k_1 foi determinado que não houve diferença significativa em relação ao ensaio isotérmico quando foram utilizadas amplitudes de 15°C (PER₁₅₋₁₇ e PER₁₅₋₃₄). O ensaio de 7,5°C de amplitude com 34 minutos de período apresentou a maior velocidade de absorção de água na fase exponencial ($k_{1\text{PER}7,5-34} = 0,888 \pm 0,132 < k_{1\text{ISO}} = 1,423 \pm 0,287 \text{ h b.s}^{-1}$).

TABELA 31 - PARÂMETROS DO MODELO DE PELEG PARA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICA.

Ensaio	k_1 (h b.s ⁻¹)	k_2 (b.s ⁻¹)	RMSE (%)	P (%)	R ²
PER _{7,5-17}	2,257 ^a ± 0,249	1,669 ^b ± 0,062	2,58	4,63	0,97
PER _{7,5-34}	0,888 ^a ± 0,132	1,887 ^a ± 0,049	2,44	3,77	0,96
PER ₁₅₋₁₇	1,369 ^b ± 0,138	1,650 ^b ± 0,042	2,22	3,66	0,98
PER ₁₅₋₃₄	1,864 ^b ± 0,286	1,414 ^b ± 0,072	4,23	7,17	0,94
ISO_{20°C}	1,423^b ± 0,287	1,891^a ± 0,089	3,78	7,25	0,91

Média ± desvio padrão com letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa entre os parâmetros, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Ao analisar a capacidade de absorção de água (k_2) somente o ensaio PER_{7,5-34} não apresentou diferença em relação à média do ensaio isotérmico. Ao comparar os ensaios que apresentaram diferença significativa, observa-se que o PER₁₅₋₃₄ apresentou a maior capacidade de absorção de água de todos ($k_{2\text{PER}15-34} = 1,414 \pm 0,072 \text{ b.s}^{-1}$).

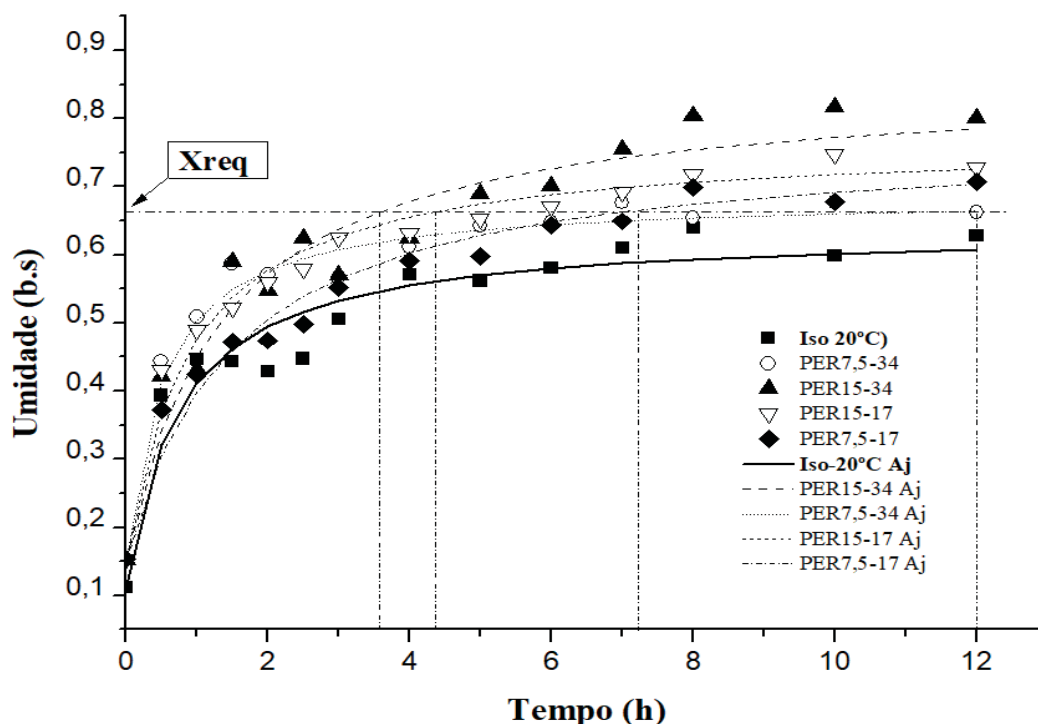
Todos os ensaios da TABELA 31, incluindo o isotérmico, apresentaram uma maior velocidade de absorção de água quando comparado aos resultados obtidos por Montanuci e colaboradores (2015b), onde a constante de Peleg k_1 apresentou o valor de 5,83 (h b.s⁻¹) para a cultivar BRS ELIS (safra 2011) na temperatura de hidratação de 20°C. Por outro lado, a capacidade de absorção de água, que é inversamente proporcional ao parâmetro k_2 , do cultivar da safra 2011 ($k_2 = 1,40 \text{ h b.s}^{-1}$) foi ligeiramente superior ao obtido para a cultivar da safra 2015 quando hidratada isotermicamente ($k_{2\text{ISO}} = 1,891 \pm 0,089 \text{ h b.s}^{-1}$).

Os valores de r^2 , RMSE e P obtidos (TABELA 31), corroboram que o modelo de PELEG se ajusta bem aos dados experimentais, sendo em todos os ensaios o RMSE inferior a 5%, o $r^2 > 0,91$ e o P inferior a 10%. KHAZAEI & MOHAMMADI (2009) e SHAF AEI et al. (2016) consideram que ajustes matemáticos são representativos quando os valores de RMSE e P se encontram nas faixas citadas anteriormente.

A Figura 52 ilustra a cinética dos resultados obtidos experimentalmente nas condições periódicas e isotérmica de hidratação e as curvas ajustadas pelo modelo

de Peleg que apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais, corroborando as informações obtidas nos índices estatísticos avaliados (vide TABELA 31).

FIGURA 52- CINÉTICA DOS PROCESSOS ISOTÉRMICO E PERIÓDICOS DE HIDRATAÇÃO DO CULTIVAR BRS ELIS, AJUSTADOS POR PELEG.



FONTE: O autor (2020).

Na Figura 52 pode-se observar que existe pouca diferença no teor de umidade absorvida entre os experimentos nos primeiros 30 minutos do processo. Nesta fase acontece um ganho praticamente linear de umidade devido a uma combinação de processos de capilaridade e difusão, com predominância para o processo de capilaridade. Após 30 minutos do processo, observa-se um ganho de umidade exponencial, que acontece principalmente pela difusão da água para o interior dos grãos. Os ensaios conduzidos com amplitude de 15°C (PER₁₅₋₁₇ e PER₁₅₋₃₄) intensificaram o processo de hidratação de grãos de cevada em relação ao processo em estado estacionário (20°C). A realização da ANOVA indicou que somente a variável amplitude teve influência significativa ao nível de significância de 5%, no intervalo objeto de estudo, na capacidade de absorção de água de BRS ELIS. Obtendo-se os melhores resultados para a amplitude de 15°C. Já o ensaio com amplitude de 7,5°C e período de 34 minutos (PER_{7,5-34}) apesar dos valores de umidade experimentais apresentarem valores superiores aos obtidos para a operação

isotérmica, ao serem comparados, estes não apresentam diferença significativa ($p \leq 0,05$).

Para 6 horas de hidratação o ganho de umidade do ensaio PER₁₅₋₃₄ é de 5,4% (42,1% b.u) representando um incremento de 14,7% em relação à umidade atingida no ensaio isotérmico (36,7% b.u). Ganhos de umidade de 10,9% também foram reportados por Mattioda, et al. (2018) quando empregaram a operação periódica ($T_i = 40^\circ\text{C}$, $A = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 40$ min) durante a hidratação de grãos de trigo.

A partir dos parâmetros do Modelo de Peleg obtidos (TABELA 31) foi possível prever o tempo requerido (t_{Req}) para os grãos atingirem a umidade de germinação. A literatura estabelece que o teor de umidade ideal para que ocorra a germinação dos grãos de cevada, seja entre 35 - 46% (BRIGGS, et al., 1981). A TABELA 32 mostra os tempos requeridos para atingir a umidade requerida ($X_{\text{Req}} = 40\%$ b.u = 0,66 b.s) e a economia de tempo obtida quando comparado o processo isotérmico com os ensaios periódicos de hidratação. Pela simulação, o processo isotérmico precisaria de 20,39 horas para atingir a umidade necessária. Fica evidente que a melhor condição experimental foi a PER₁₅₋₃₄ atingindo a X_{Req} em apenas 3,49 horas. Isto implica numa redução de tempo de 82,88% no tempo de hidratação com consequente redução no custo energético e aumento de capacidade de processamento da unidade industrial relativo ao processo convencional.

TABELA 32 - PREVISÃO DE ECONOMIA POR REDUÇÃO NO TEMPO DE HIDRATAÇÃO QUANDO APLICADA A OPERAÇÃO PERIÓDICA.

Ensaio	t_{Req} (h)	Economia (%)
PER _{7,5-34}	12,07	40,80%
PER _{7,5-17}	7,73	62,09%
PER ₁₅₋₁₇	4,41	78,37%
PER ₁₅₋₃₄	3,49	82,88%
ISO_{20°C}	20,39	-

O gradiente de temperatura ocasionado pela amplitude de 15°C produziu uma intensificação na capacidade de absorção de água dos grãos de cevada, a rápida absorção experimentada nas seis primeiras horas juntamente com a leve deformação irreversível dos grãos potencializou a transferência de massa da água para o interior dos grãos. Outros pesquisadores relatam na literatura que durante a hidratação isotérmica (20°C) da variedade BRS ELIS (safra 2011), alcançam a X_{Req} de 0,66 (b.s) em aproximadamente 14 horas (Montanuci et al., 2014; Montanuci et al., 2015b).

Observa-se que os resultados da operação periódica (PER₁₅₋₃₄) obtidos neste trabalho mostram a intensificação do processo, obtendo-se uma redução de 75% no tempo de hidratação em relação aos resultados obtidos pelos autores supracitados.

Ainda na TABELA 32, fica claro a intensificação do processo de hidratação quando aplicada a operação periódica. Todos os ensaios periódicos atingem a umidade de 40% (b.u) nos grãos de cevada em menos de 12 horas. Isto representa uma economia por redução do tempo de hidratação de 40,80 a 82,88% em relação ao processo convencional. Pesquisa realizada aplicando a operação periódica na hidratação de grãos de trigo (Mattioda et al., 2018) reporta uma redução do tempo de hidratação para atingir a umidade mínima de 30% (b.u) estabelecida pela indústria, conseguindo reduzir o tempo de hidratação em 33,3% aproximadamente para as condições de $T_i = 40^\circ\text{C}$, $A = 20^\circ\text{C}$ e $\tau = 40$ minutos.

Resolvendo a EDO da Equação (12) e aplicando a ferramenta *fminsearch* do Matlab, considerando ρ_{Aeq} e o volume constantes para uma determinada temperatura, o coeficiente de transferência de massa (K_s) foi determinado para cada ensaio, conforme ilustrado na TABELA 33.

O K_s , é diretamente proporcional à capacidade de absorção de água, neste sentido somente o ensaio PER₁₅₋₃₄ (0,055 cm h⁻¹), apresentou diferença estatística significativa quando comparado ao coeficiente obtido na hidratação convencional (ISO_{20°C} = 0,042 cm h⁻¹), reafirmando que a amplitude de 15°C com período de 34 minutos potencializa o processo de absorção de água durante a hidratação. Comparando os resultados dos parâmetros estatísticos ilustrados na TABELA 33 com os apresentados na TABELA 31, conclui-se que ambos os modelos utilizados se ajustam adequadamente aos dados experimentais podendo ser utilizados na predição da cinética de processos de hidratação.

TABELA 33 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS E COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA A HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA E PERIÓDICAS DA CULTIVAR DE CEVADA BRS ELIS.

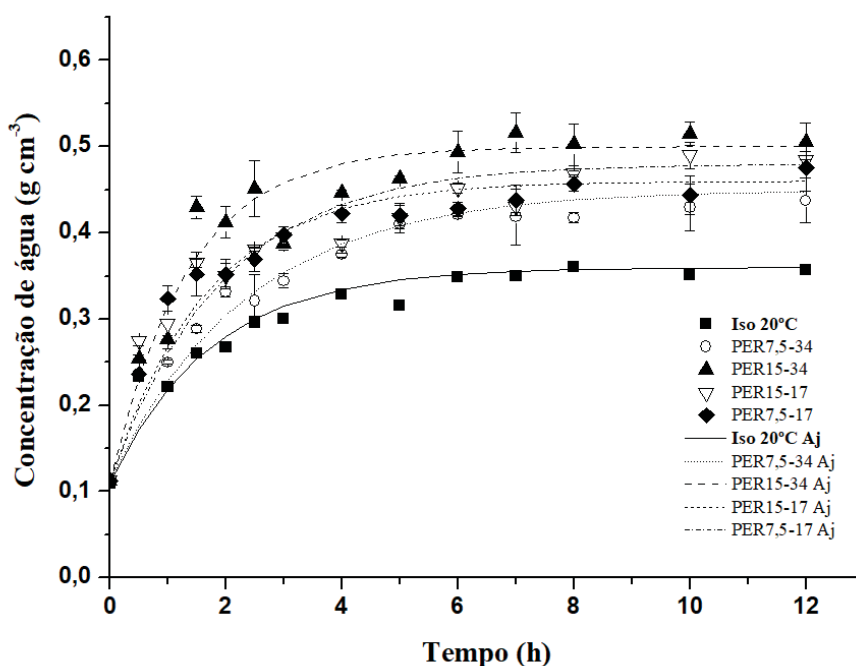
Ensaios	K_s (cm h ⁻¹)	ρ_{Aeq} (g cm ⁻³)	RMSE (%)	P (%)	R ²
PER _{7,5-17}	0,038	0,48	2,98	6,53	0,90
PER _{7,5-34}	0,031	0,45	2,17	5,29	0,94
PER ₁₅₋₁₇	0,044	0,46	3,01	6,26	0,90
PER ₁₅₋₃₄	0,055	0,50	3,03	5,63	0,93
ISO _{20°C}	0,042	0,44	2,59	5,74	0,91

Ainda na TABELA 33, fica comprovada uma vez mais a intensificação do processo pela hidratação periódica ($K_{SPER1534} = 0,55 \text{ cm h}^{-1}$) em relação ao processo isotérmico ($K_{ISO} = 0,42 \text{ cm h}^{-1}$). Concluindo que a operação periódica incrementou em 31% a velocidade de absorção de água nestas condições.

A Figura 53 ilustra a cinética do processo de hidratação a partir da concentração de água presente nos grãos ao longo do tempo. Reafirma-se que os ensaios periódicos foram superiores ao ensaio isotérmico com destaque para o ensaio PER₁₅₋₃₄. Para as 4 horas de hidratação o ensaio periódico PER₁₅₋₃₄ ($0,48 \text{ g cm}^{-3}$) apresenta um ganho em concentração superior em 41,17% ao obtido em condições isotérmicas ($0,34 \text{ g cm}^{-3}$). Destaca-se o bom ajuste obtido pelo modelo de Omoto-Jorge aos dados experimentais dos ensaios realizados. Este modelo tem sido utilizado com sucesso no ajuste de cinéticas de hidratação (BORGES et al., 2017).

Ao realizar uma análise de variância nos diferentes tempos de hidratação, verifica-se que só existe diferença significativa dos valores médios da concentração de água entre os ensaios periódicos e o isotérmico a partir da segunda hora de hidratação ao nível de significância de 5% ($p \leq 0,05$). Para tempos inferiores a 2 horas não houve diferença significativa entre as amostras.

FIGURA 53 - CINÉTICA DA CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA DO CULTIVAR BRS ELIS EM CONDIÇÕES DE MACERAÇÃO DIFERENTES.



FONTE: O autor (2020).

A TABELA 34 mostra os resultados obtidos para a energia e índice de germinação dos diferentes ensaios com operação periódica e hidratação isotérmica a 20°C. Ao avaliar estatisticamente a energia de germinação (EG) conclui-se que o único ensaio que apresenta diferença estatística em relação à média do ensaio isotérmico ($90,0 \pm 1,63\%$) foi o PER₁₅₋₁₇ ($86,0 \pm 0,82\%$), sendo o mesmo inferior. Os outros ensaios se encontram dentro do intervalo de confiança, não apresentando diferença estatística significativa ao aplicar o teste de Tukey.

TABELA 34 - ENERGIA E ÍNDICE DE GERMINAÇÃO DOS ENSAIOS PERIÓDICOS E ISOTÉRMICO

Ensaio	EG (%)	IG (%)
PER _{7,5-17}	90,0 ^a $\pm 2,45$	3,74 ^{ab} $\pm 0,032$
PER _{7,5-34}	89,0 ^a $\pm 2,16$	3,72 ^{ab} $\pm 0,026$
PER ₁₅₋₁₇	86,0 ^b $\pm 0,82$	3,76 ^a $\pm 0,018$
PER ₁₅₋₃₄	87,0 ^{ab} $\pm 3,74$	3,74 ^a $\pm 0,023$
ISO_{20°C}	90,0^a $\pm 1,63$	3,69^b $\pm 0,023$

Média $\pm$ desvio padrão com letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa entre os parâmetros, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Ao analisar o índice de germinação (IG) observa-se que os ensaios com amplitude de 15°C (PER₁₅₋₁₇ e PER₁₅₋₃₄), apresentam diferença estatística em relação à média do ensaio isotérmico ($3,69 \pm 0,023\%$), sendo as médias dos ensaios periódicos levemente superiores ao valor obtido no ensaio isotérmico ao nível de significância de 5%. Os ensaios com amplitude de 7,5°C não apresentaram diferença estatística significativa. Este pequeno aumento no IG deve-se a que nos ensaios PER₁₅₋₁₇ e PER₁₅₋₃₄ os grãos (em sua maioria) germinaram nas primeiras 48 horas, mesmo assim a contagem total dos grãos germinados não ultrapassou a média atingida na energia de germinação do ensaio isotérmico ($EG = 90,0 \pm 1,63\%$).

O processo de germinação depende principalmente da qualidade dos grãos de cevada, das características biológicas, do grau de hidratação e das condições de umidade, temperatura e aeração na câmara de germinação. Disto conclui-se que apesar dos ensaios com amplitude de 15°C obterem índices de germinação diferentes ao ensaio isotérmico, a operação periódica nas condições aqui estudadas não interferiu na energia de germinação das amostras de cevada, influenciando apenas na velocidade de hidratação desses grãos. Os valores de energia de germinação (TABELA 34) abaixo de 95% (EBC, 2005), podem estar relacionados à idade dos grãos (Safrá 2015) que pode ter reduzido seu poder de germinação.

5. CONCLUSÕES

O aumento da temperatura da água de hidratação acelera a velocidade de hidratação dos grãos de cevada, independentemente da cultivar analisada e do tipo de processo utilizado. A cinética da hidratação da cevada mostrou comportamento de curva em forma côncava descendente (SDC), caracterizada por uma rápida hidratação no início do processo (Fase I) e uma diminuição gradual da taxa de hidratação ao longo do tempo. A cultivar BRS ELIS apresentou os melhores índices de absorção de água, seguida das cultivares ANAG01 e BRS BRAU, respectivamente.

A umidade relativa de 70% e temperatura de 16°C empregadas no estudo de germinação favoreceram o processo germinativo apresentando índice de germinação médio de 90,3% para a cultivar BRS ELIS na temperatura de hidratação de 15°C. Não se recomenda utilizar temperatura de hidratação de 30°C ou superior, visando a produção de malte, pois a maioria dos grãos germinam só após 4 dias. A operação periódica de hidratação reduz o tempo de maceração dos grãos de cevada, não prejudicando a energia e nem o índice de germinação dos grãos de BRS ELIS, mantendo preservados os índices obtidos quando na hidratação convencional.

Quando aplicada a operação periódica, o ganho de umidade sempre foi superior ao obtido nos processos isotérmicos. Os modelos de Page, Peleg e de Fick (Difusão) se ajustam satisfatoriamente aos dados cinéticos de hidratação, podendo ser utilizados na predição da umidade e simulação da hidratação dos grãos de cevada. O modelo fenomenológico de Omoto-Jorge também é recomendado para tais fins por apresentar um bom ajuste.

A aplicação da operação periódica mediante modulação da temperatura no processo de hidratação de grãos de cevada diminuiu a barreira da energia de ativação em 19,8% em comparação com o processo convencional, intensificou o processo de absorção de água e potencializou a velocidade de entrada de água nos grãos principalmente nas duas primeiras horas de processo. O coeficiente de transferência de massa da operação periódica ($K_{SPER15-34} = 0,55 \text{ cm h}^{-1}$) foi superior em 31% ao alcançado na hidratação isotérmica ($K_{SISO} = 0,42 \text{ cm h}^{-1}$).

O estudo do mecanismo de transporte da água durante a hidratação dos grãos, sugere que a água entra inicialmente pela micrópila por capilaridade e continua por difusão a través do pericarpo e camada da aleurona até chegar no endosperma amiláceo. A avaliação das propriedades termodinâmicas do processo de hidratação

de grãos de cevada revelou que o processo é endotérmico ($\Delta H > 0$) e endergônico ($\Delta G > 0$).

A aplicação da operação periódica ($A = 15^{\circ}\text{C}$, $\tau = 34$ min, split = 0,5.) reduziu em 82,88% o tempo de hidratação, diminuindo assim custos de processo em relação à operação convencional para atingir uma umidade de 40% (b.u). Estes resultados podem gerar uma economia significativa devido à diminuição do tempo de maceração em indústrias de produção de malte de cevada.

REFERÊNCIAS

- ABU-GHANNAM, N.; MCKENNA, B. The application of Peleg's equation to model water absorption during the soaking of red kidney beans (*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 32, p.391-401, 1997.
- AGARWALL, P.; DOLLIMORE, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. **Thermochimica Acta**, v. 319 (1-2), p. 17-25. 1998.
- AGRARIASANANTON, 2019. Cuales son los cereales y granos mas cultivados en el mundo? Disponível em: <<https://www.agrariasananton.es/cuales-son-los-cereales-y-granos-mas-cultivados-en-el-mundo/>>. Acesso em: 10 ago. 2020.
- ALBINI, G.; FREIRE, F. B.; FREIRE, J. T. Barley: Effect of airflow reversal on fixed bed drying. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**. v. 134, p. 97–104, 2018.
- AMADEU, M. S. U. dos S.; MEGATO, A. P. de F.; STROPARO, E. M.; ASSIS, T. T. S. **Manual de normalização de documentos científicos de acordo com as normas da ABNT**. 1ª Ed. Curitiba: Editora UFPR, 2015.
- ANALOGICA. Disponível em: <<http://www.analogica.com.br/arquivos/nt-008--medidores-temperatura-com-sensor-termopar.pdf>>. Acesso em: 27 jun. 2016.
- ANDERSSON, A. A. M.; ANDERSSON, R.; AUTIO, K.; AMAN, P. Chemical composition and microstructure of two naked waxy barleys. **Journal of Cereal Science**, v. 30, p.183–191, 1999.
- ANKER-NILSSEN, K., SAHLSTROM, S., KNUTSEN, S.H., HOLTEKJOLEN, A.K., UHLEN, A.K. Influence of growth temperature on content, viscosity and relative molecular weight of water-soluble b-glucans in barley (*Hordeum vulgare* L.). **Journal of Cereal Science**, v. 48, p. 670-677, 2008.
- ANTHERO, A. G. S. **Estudo do Processo de Malteação da aveia (Avena sativa)**. 2017. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.
- AQUERRETA, J.; IGUAZ, A.; ARROQUI, C.; VIRSEDA, P. Effect of high Temperature intermittent drying and tempering on rough rice quality. **Journal of Food Engineering**. v. 80, n. 2, p. 611 – 618, 2007.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). *Official methods of analysis*. 16ª ed., 3ª rev. Gaithersburg: Published by AOAC International, 2 (32), 1-43.1997.
- BADAU, M. H.; NKAMA, I.; JIDEANI, I. A. Water-absorption characteristics of various pearl millet cultivars and sorghum grown in Northern Nigeria. **Journal of Food Process Engineering**, v. 28, n. 3, p. 282–298, 2005.
- BAIK, B. K.; ULLRICH, S. E. Barley for food: characteristics, improvement and renewed interest. **Journal of Cereal Science**, n. 2, v. 48, p. 233-242, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2008.02.002>.
- BAINI, R.; LANGRISH, T. A. G. Choosing an appropriate drying model for intermittent and continuous drying of bananas. **J. Food Eng.** v. 79, n. 1, p. 330–343, 2007.

- BAKALIS, S.; KYRITSIS, A.; KARATHANOS, V. T.; YANNIOTIS, S. Modeling of rice hydration using finite elements. **Journal of Food Engineering**, v. 94, n. 3-4, p. 321–325, 2009.
- BALBINOTI, T. C. V., JORGE, L. M. M., & Jorge, R. M. M. Mathematical modeling of paddy (*Oryza sativa*) hydration in different thermal conditions assisted by Raman spectroscopy, **Journal of Cereal Science**, 79, 390-398. 2018a.
- 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. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12691>. 2018b.
- BARLEY, MALT AND BEER UNION. Disponível em: <<http://barley-malt.ru/?p=14501&lang=en>>. Acesso em: 20 maio 2016.
- BECKER, H. A. On the absorption of liquid water by the wheat kernel. **Cereal Chemistry**, v.37, n. 3, p. 309-323, 1960.
- BELETI, M. A.; DUARTE, F.; GEORG-KRAEMER, J. E. Temperature on the development activity of (1-3, 1-4) β -glucanases enzyme and degradation of β -glucanos during malting. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.42, n.3, p. 467-473, mar, 2012.
- 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, p. Article 3, 2008.
- BENITO-ROMÁN, O.; ALONSO, E.; LUCAS, S. Optimization of the b-glucan extraction conditions from different waxy barley cultivars. **Journal of Cereal Science**, v. 53, p. 271-276, 2011.
- BHATTY, R. S.; ROSSNAGEL, B. G. **Nutritional requirements in fedd barley**. Proceedings of the Fourth International Barley Genetic Symposium. Edinburgh. **Anais...**1981.
- BILLIRIS, M. A.; SIEBENMORGEN, T. J.; MEULLENET, J.; MAUROMOUSTAKOS, A. Rice degree of milling effects on hydration, texture, sensory and energy characteristics. Part 1. Cooking using excess water. **Journal of Food Engineering**, v.113, n.4, p.559-568, 2012.
- 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 (6), e12579, 2017. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12579>.
- BORSATO, V. M., JORGE, L. M. M., MATHIAS, A. L., & JORGE, R. M. M. Thermodynamic properties of barley hydration process and its thermostability. **Journal of Food Process Engineering**, 42 (2), p. 1-7. 2018. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12964>.
- BOTELHO, F. M.; CORRÊA, P. C.; MARTINS, M. A.; BOTELHO, S. C. C.; OLIVEIRA, G. H. H. Effects of the mechanical damage on the water absorption process by corn kernel. **Food Science and Technology**, v. 33, n. 2, p. 282-288, 2013.
- BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., & HUNTER, J. S. Statistics for experimenters: An introduction to designs, data analysis and model building. Wiley. New York. 1978.

BRIGGS, D. E.; HOUGH, J. S.; STEVENS, R.; YOUNG, T. W. "Malting and Brewing Science: Malt and Sweet Wort", London, 2ª Edition, vol; 1, 914 pages, Editora kuwer academic / plenum publishers, 1981. Cap. 3, page 53. Edition

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

BSGCRAFT, 2017. **Global Barley Production 2017**. Disponível em: < <https://bsgcraft.com/resources/Reports/2017%20Malting%20Barley%20Crop%20Report%20Presentation.pdf>>. Acesso em: 01 ago. 2019.

CALCULATOREEDGE, 2015. Disponível em: <<http://www.calculatoreedge.com/enggcalt/volume.html>>. Acesso em: 15 maio 2016.

CAMPOS, E. S.; ALVES, J. M. A.; UCHÔA, S. C. P.; ALBUQUERQUE, J. A. A.; 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, jan/jun, 2010.

CARMO, J. E. F.; de LIMA, A. G. B.; GILSON, A.; SILVA, C. J. Continuous and Intermittent Drying (Tempering) of Oblate Spheroidal Bodies: Modeling and Simulation. **International Journal Food Engineering**, v. 8, n. 3, 2012.

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

ÇAVUSOGLU, K.; KABAR, K. Effects of hydrogen peroxide on the germination and early seedling growth of barley under NaCl and high temperature stresses. **Journal of BioSciences EurAsia**. v. 4, p. 70-79, 2010.

CECCHIN, G. **Estudo da hidratação de grãos de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.)**. 2016. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

CERVECEROS, 2011. Disponível em: < <http://cerveceros-caseros.com/index.php/foro/viewtopic.php?t=22480>>. Acesso em: 15 maio 2016.

CERVEZOMICON, 2015. Disponível em: < <https://cervezomicon.wordpress.com/2015/10/29/el-secreto-esta-en-la-malta/>>. Acesso em: 15 maio 2016.

CHILLO, S.; RANAWANA, D. V.; PRATT, M.; HENRY, C. J. K. Glycemic response and glycemic index of semolina spaghetti enriched with barley b-glucan. **Nutrition**, v. 27, p. 653–658, 2011.

CHUA, K. J.; MUJUMDAR, A. S.; CHOU, S.K. Intermittent drying of bioproducts – an overview. **Bioresource Technology**, v. 90, n. 3, p. 285–295, 2003.

CHWIF, L.; MEDINA, A. C. **Modelagem e Simulação de Eventos Discretos: Teoria e Aplicações**. 3ª edição. São Paulo: Elsevier Brasil, 2010. 320 p.

COLLINSON, S. R.; THIELEMANS, W. The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 15–16, p. 1854–1870, 2010.

CONAB. 2019. **11º Levantamento – Safra 2018/19. Tabela 3. Estimativa da produção de grãos (Em 1000 t)**. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/info->

agro/safras/graos/boletim-da-safrade-graos/item/download/27958_5bafa13efb41d90ab9d90c9c3c3eb90c>. Acesso em: 01 ago. 2019.

COSTA, M. S. **Avaliação da qualidade industrial de linhagens de trigo por meio de métodos físico-químicos, reológicos e de panificação**. 2013. 150 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. São José do Rio Preto, 2013.

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

COUTINHO, M. R.; CONCEIÇÃO, W. A. S.; PARAÍSO, P. R.; ANDRADE, C. M. G.; OMOTO, E. S.; JORGE, R. M. M.; FILHO, R. M.; JORGE, L. M. M. Application of the Hsu model to soybean grain hydration. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p. 19–29, 2010.

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

COZZOLINO, D.; DEGNER, S.; EGLINTON, J. K. In situ study of water uptake by the seeds, endosperm and husk of barley using infrared spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 150, p. 200-206, 2015.

COZZOLINO, D.; ROUMELIOTIS, S.; EGLINTON, J. K. The role of total lipids and fatty acids profile on the water uptake of barley grain during steeping. **Food Chemistry**, v. 151, p. 231–235, 2014.

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

CUNHA, L. M.; OLIVEIRA, F. A. R.; OLIVEIRA, J. C. Optimal experimental design for estimating the kinetic parameters of processes described by the Weibull probability distribution function. **Journal of Food Engineering**, v. 37, n. 2, p. 175–191, 1998.

DE CARVALHO, G. R., POLACHINI, T. C., BARBOSA, R. D., BON, J., & ROMERO, J. T. Effect of intermittent high-intensity sonication and temperature on barley steeping for malt production. **Journal of Cereal Science**, 82, 138-145. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2018.06.005>.

DE OLIVEIRA, L. C.; DE MATOS JORGE, L. M.; JORGE, R. M. M. Intensification of the triticale (× triticosecale Wittmac) hydration process using periodic operation. **Journal of Food Process Engineering**. v. 43, n. 7. 2020. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13421>.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura. Aplicações e preparação de amostra. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.

DEFENDI, R. O.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. Optimization study of soybean intermittent drying in fixed bed drying technology. **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, 2015. <https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1060998>.

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.

DONG, R.J.; LU, Z.H.; LIU, Z.Q.; NISHIYAMA, Y.; CAO, W. Moisture distribution in a rice kernel during tempering drying. **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 1, p. 126–132, 2009.

DOU, H.; ZHOU, B.; JANG, H. D.; LEE, S. Study on antidiabetic activity of wheat and barley starch using asymmetrical flow field-flow fractionation coupled with multiangle light scattering. **Journal of Chromatography A**, v. 1340, p. 115–120, 2014.

EBC. EUROPEAN BREWERY CONVENTION. Analytica EBC. 5th ed. Zurique: Brauerei – und Getränke – Rundschau. 2005.

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

EL HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; DEON, V. G.; PINTO, V. Z.; VILLANOVA, F. A.; CARREÑO, N. L. V.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 644–653, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.024>.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2015. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2677578/novidades-na-30-reuniao-de-pesquisa-de-cevada>>. Acesso em: 15 abr. 2016.

ENGELS, C.; HENDRICKX, M.; SAMBLANX, S. DE; GRYZE, I. DE; TOBBACK, P. Modelling water diffusion during long-grain rice soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 5, n. 1, p. 55–73, 1986.

ESTURK, O. Intermittent and continuous microwave-convective air-drying characteristics of sage (*Salvia officinalis*) leaves. **Food Bioprocess Technol.** v. 5, n. 5, p. 1664–1673, 2012.

EVERS, T., & MILLAR, S. Cereal grain structure and development: some implications for quality. **Journal of cereal science**, 36(3), 261-284. 2002.

FAN, C. C.; LIAW, S. P.; FU, W. R.; PAN, B. S. Mathematical model for prediction of intermittent drying and pressing process of mullet roe. **J. Food Sci.** v. 68, n. 3, p. 886–891, 2003.

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

FERRARI FILHO, E.; GOTTARDI, R.; DIONELLO, R. G. Custos da secagem intermitente de grãos de milho submetidos a três temperaturas do ar de secagem (60, 70 e 80°C). Pesquisa Agropecuária Gaúcha, v. 16, n. 1 e 2, p. 17-21, 2010.

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, p. 584–588, 2014.

FREDLUND, K.; ASP, N. G.; LARSSON, M.; MARKLINDER, I.; SANDBERG, A. S. Phytate Reduction in Whole Grains of Wheat, Rye, Barley and Oats after Hydrothermal Treatment. **Journal of Cereal Science**, v. 25, p. 83–91, 1997.

GARCIA, C. **Modelagem e simulação de processos industriais e sistemas eletromecânicos**. 2nd ed. São Paulo: Editora da Universidad de São Paulo, 2013.

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

GUIGA, W., BOIVIN, P., OUARNIER, N., FOURNIER, F., & FICK, M. Quantification of the inhibitory effect of steep effluents on barley germination. **Process Biochemistry**, v. 43, n. 3, p. 311-319. 2008.

HAMDANI, A.; RATHER, S. A.; SHAH, A.; GANI, A.; WANI, S. M.; MASOODI, F. A. GANI, A. Physical properties of barley and oats cultivars grown in high altitude Himalayan regions of India. **Food Measure**. doi 10.1007/s11694-014-9188-1. v. 8 (4), p. 296-304, 2014.

HOLOWATY, S. A., RAMALLO, L. A., & SCHMALKO, M. E. Intermittent drying simulation in a deep bed dryer of yerba maté. **Journal of Food Engineering**. v.111(1), 110-114. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.01.019>.

HSU, K. H. A diffusion model with a concentration-dependent diffusion coefficient for describing water movement in legumes during soaking. **Journal of Food Science**, v. 48, n. 2, p. 618–622, 1983a.

HSU, K. H. Effect of Temperature on Water Diffusion in Soybean. **Journal of Food Science**, v. 48, n. 4, p. 1364–1365, 1983b.

IBARZ, A., & AUGUSTO, P. E. D. Describing the food sigmoidal behavior during hydration based on a second-order autocatalytic kinetic. **Drying Technology**, v.33, 315–321. 2015.

IBGE. **Tabela 4 - Produção de cereais, leguminosas e oleaginosas - comparação entre as safras 2018 e 2019 - brasil e grandes regiões**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/>>. Acesso em: 01 ago. 2019.

IGATHINATHANE, C.; CHATTOPADHYAY, P. K. Mathematical prediction of moisture profile in layers of grain during pre-conditioning. **Journal of Food Engineering**, v. 31, n. 2, p. 185–197, 1997.

IGATHINATHANE, C.; CHATTOPADHYAY, P. K.; PORDESIMO L. O. Combination soaking procedure for rough rice parboiling. **Transactions of the ASAE**, v. 48, n. 2, p. 665-671, 2005. (Transactions of the American Society of Agricultural Engineers)

INDIA. Disponível em: <<http://www.india.com/business/spot-demand-lifts-barley-futures-up-over-2-601657/>>. Acesso em: 20 maio. 2016.

IONASHIRO, M. **“Giolito” Fundamentos de Termogravimetria e Análise térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2ª ed. São Paulo: [s.n.].

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **GIOLITO. Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. Giz, 2ed, p. 192, 2014.

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

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

JANKOVIĆ, B. Thermal characterization and detailed kinetic analysis of Cassava starch thermo-oxidative degradation. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 2, p. 621–629, 2013.

JENSEN, R. B.; AUSTBØ, D.; BLACHE, D.; KNUDSEN, K. E. B; TAUSON, A. H. The effect of feeding barley or hay alone or in combination with molassed sugar beet pulp on the metabolic responses in plasma and caecum of horses. **Animal Feed Science and Technology**, v. 214, p. 53–65, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2016.02.003>.

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

JORGE, R. M. M. Experimental study and modelling methane reforming process in fixed bed catalytic reactor (*in portuguese*), doctoral thesis. University of São Paulo, Brazil. 2000.

KALINIEWICZ, Z.; BIEDULSKA, J.; JADWISIEŃCZAK, B. Assessment of cereal seed shape with the use of sphericity factors. **Technical Sciences**, v. 18 (4), p. 237–246, 2015.

KANG, S.; DELWICHE, S. R. Moisture diffusion coefficients of single wheat kernel with assumed simplified geometries: analytical approach. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 43, n. 6, p. 1653–1659, 2000.

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

KAPTSO, K. G.; NJINTANG, Y. N.; KOMNEK, A. E.; et al. 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.; DEHGHANI, A. A.; KASHIRI, M. Modeling of wheat soaking using two artificial neural networks (MLP and RBF). **Journal of Food Engineering**, v. 91, p. 602–607, 2009.

KASHANINEJAD, M.; KASHIRI, M. Hydration kinetics and changes in some physical properties of wheat kernels. **Iranian Food science & Technology Research Journal**. 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. Modeling water absorption of sorghum during soaking. **Latin American Applied Research**, v. 40, n. 4, p. 383–388, 2010.

KHAZAEI, J.; MOHAMMADI, N. Effect of temperature on hydration kinetics of sesame seeds (*Sesamum indicum* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 91, p. 542–552, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.10.010>.

KIM, S.; LEE, J.; KIM, M.; LEE, J.; KIM, Y. B.; JUNG, E.; KIM, Y.; LEE, J.; PARK, D. Hordenine, a single compound produced during barley germination, inhibits melanogenesis in human melanocytes, **Food Chemistry**, v. 141, p. 174–181, 2013.

KIM, T. H.; TAYLOR, F.; HICKS, K. B. Bioethanol production from barley hull using SAA (soaking in aqueous ammonia) pretreatment, **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5694–5702, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.055>.

KUNZE, W. **Technology Brewing and Malting**. 3th international edition. Berlin: VLB Berlin, Germany, 2004.

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

LI, W.; XIAO, X.; ZHANG, W.; ZHENG, J.; LUO, Q.; OUYANG, S.; ZHANG, G. Compositional, morphological, structural and physicochemical properties of starches from seven naked barley cultivars grown in China. **Food Research International**. v. 58, p. 7–14, 2014.

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

MADAMBA, P. S.; YABES, R. P. Determination of the optimum intermittent drying conditions for rough rice (*Oryza sativa*, L.). **Food Sci. Tech.**, v. 38, p. 157–165, 2005.

MARINI, L. J.; GUTKOSKI, L. C.; ELIAS, M. C.; SANTIN, J. A. Qualidade de grãos de aveia sob secagem intermitente em altas temperaturas. **Ciência Rural**, v. 37, n. 5, p. 1268–1273, 2007.

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.

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

MASKAN, M. Effect of maturation and processing on water uptake characteristics of Wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 47, p. 51–57, 2001.

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**. 41 (4), e12683. 2018a. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12683>.

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, e.12936. 2018b. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12936>.

MATTIODA, F.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Wheat hydration process intensification by periodic operation. **Journal of Food Process Engineering**. v. 246, p. 153–159, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.11.012>.

MAYER, E. T.; FUKU, G.; NÖRNBERG, J. L. MINELLA, E. Caracterização nutricional de grãos integrais e descascados de cultivares de cevada. **Pesquisa Agropecuária Brasileira - PAB**, Brasília, v. 42, n. 11, p. 1635–1640, 2007.

- MAYOLLE, J. E.; LULLIEN-PELLERIN, V.; CORBINEAU, F.; BOIVIN, P.; GUILLARD, V. Water diffusion and enzyme activities during malting of barley grains: a relationship assessment. **Journal of Food Engineering**, v.109 (3), p. 358–365, 2012.
- McMINN, W. A. M.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE, T. R. A. Enthalpy–entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, v.38, p.505-510. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2004.11.004>.
- McMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, v. 60 (2), p.157–165, 2003.
- MERRYIN, 2014. Disponível em: <<http://merryn.dineley.com/2014/08/whats-archaeological-evidence-for-malt.html>>. Acesso em: 15 maio. 2016.
- MIANO, A. C., & AUGUSTO, P. E. D. From the sigmoidal to the downward concave shape behavior during the hydration of grains: Effect of the initial moisture content on adzuki beans (*Vigna angularis*). **Food and Bioprocesses Processing**, v.96, p.43–51. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.06.007>, 2015.
- 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, n. 2, p.352–370. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12328>, 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. **Food Science and Technology**, v.61, 290–298, 2015.
- MIANO, A. C., IBARZ, A., & AUGUSTO, P. E. D. (2017). Ultrasound technology enhances the hydration of corn kernels without affecting their starch properties. **Journal of Food Engineering**, v. 197, p.34–43. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.10.024>.
- 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, p.53–61. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.01.015>, 2018.
- MIANO, A. C., SABADOTI, V. D., PEREIRA, J. D. 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, e12617. 2017. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12617>.
- MIANO, A. C.; GARCÍA, J. A.; AUGUSTO, P. E. D. Correlation between morphology, hydration kinetics and mathematical models on Andean lupin (*Lupinus mutabilis* Sweet) grains. **LWT – Food Science and Technology**, v.61, p.290-298, 2015.
- MOHSENIN, N. N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York: Gordon and Breach Sci, 1986. 841p.
- MOLINA-CANO, J. L., RAMO, T., ELLIS, R. P., SWANSTON, J. S., BAIN, H., URIBE-ECHEVERRIA, T., & PEREZ-VENDRELL, A. M. Effect of grain composition on water-uptake by malting barley – a genetic and environmental-study. **Journal of the Institute of Brewing**, v.101 (2), p. 79–83, 1995.
- MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Effect of time and temperature on the hydration process of barley grains. **Heat Mass Transfer**, v. 51, p. 363-372, 2015b. <https://doi.org/10.1007/s00231-014-1417-y>.

MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Influence of roasting temperature of barley in the powder characteristics and preparation of tea. **Cereal Chemistry**, v. 93, n. 1, p. 20-24, 2015a. <https://doi.org/10.1094/CCHEM-04-15-0074-R>.

MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Kinetic, thermodynamic properties, and optimization of barley hydration. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 33, n. 4, p. 690-698, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612013000400014>.

MONTANUCI, F. D.; PERUSELLO, C. A.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Experimental analysis and finite element simulation of the hydration process of barley grains. **Journal of Food Engineering**, v. 131, p. 44–49, 2014.

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.

MUNSON-MCGEE, S. H. Moisture profiles during intermittent soaking of an oblate spheroid. **Journal of Food Engineering**, v. 125, p. 77–83, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.10.028>.

MURAMATSU, Y.; TAGAWA, A.; KASAI, T.; TAKEYA. Volume changes of wheat and barley soaking in water. **Journal of Food Engineering**, v. 73, p.364-369, 2006.

NAVIGLIO, D.; FORMATO, A.; PUCILLO, G. P.; GALLO, M. A cyclically pressurised soaking process for the hydration and aromatisation of cannellini beans. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 3, p. 765–774, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.017>.

NICOLIN, D. J., MARQUES, B. C., BALBINOTI, T. C. V., JORGE, R. M. M., & JORGE, L. M. M. Modeling rice and corn hydration kinetic by Nicolin–Jorge model. **Journal of Food Process Engineering**. v.1, p.1-7, p. e12588, 2017.

NICOLIN, D. J.; COUTINHO, M. R.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. Hsu model analysis considering grain volume variation during soybean hydration. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 3, p. 496–504, 2012.

NICOLIN, D. J.; da SILVA, G. E. C.; JORGE, R. M. M.; JORGE, L. M. M. Numerical Solution of a Nonlinear Diffusion Model for Soybean Hydration with Moving Boundary. **International Journal of Food Engineering**, v. 11, n. 5, p. 587–595, 2015a.

NICOLIN, D. J.; JORGE, R. M. M.; JORGE, L. M. M. Evaluation of distributed parameters mathematical models applied to grain hydration with volume change. **Heat Mass Transfer**, v. 51, p. 107–116, 2015.

NICOLIN, D. J.; JORGE, R. M. M.; JORGE, L. M. M. Stefan Problem Approach Applied to the Diffusion Process in Grain Hydration. **Transport in Porous Media**, v. 102, p. 387-402, 2014.

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, 2015b.

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, <https://doi.org/10.1111/jfpe.13159>, e.13159, 2019.

OLEGÁRIO, da S. D. A. R.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Kinetics study and modelling of sorghum grain hydration. *Revista Ciência Agronômica*, v. 50 (1), p. 44 – 53, 2019. <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20190006>.

OLI, P.; WARD, R.; ADHIKARI, B.; TORLEY, P. Colour change in rice during hydration: Effect of hull and bran layers. **Journal of Food Engineering**, v. 173, p. 49-58, 2016.

OLIVEIRA, A. L.; COLNAGHI, B. G.; SILVA, E. Z. DA; et al. 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.

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

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

PALMER, G. H. Ultrastructure of endosperm and quality. **Ferment**, v.6, p.105-110, 1993.

PAN, Z.; TANGRATANAVALEE, W. Characteristics of soybeans as affected by soaking conditions. **LWT - Food Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 143–151, 2003.

PARANAPORTAL. **Paraná é líder na produção de cevada e malte**. Disponível em: <<https://paranaportal.uol.com.br/economia/451-serie-especial-cerveja/>>. Acesso em: 01 ago. 2019.

PARK, K. H.; LEE, K. Y.; LEE, H. G. Chemical composition and physicochemical properties of barley dietary fiber by chemical modification. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 60, p. 360– 365, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.06.024>.

PELEG, M. An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves. **Journal of Food Science**, v.53, p.1216 – 1219, 1998.

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

PRASAD, K.; VAIRAGAR, P. R.; BERA, M. B. Temperature dependent hydration kinetics of *Cicer arietinum* splits. **Food Research International**, v. 43, n. 2, p. 483-488, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.09.038>.

PUTRANTO, A.; CHEN, X. D.; XIAO, Z.; Y.; WEBLEY, P. A. Mathematical modeling of intermittent and convective drying of rice and coffee using the reaction engineering approach (REA). **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 4, p. 638–646, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.03.036>.

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

RAMALLO, L. A.; LOVERA, N. N.; SCHMALKO, M. E. Effect of the application of intermittent drying on *Ilex paraguariensis* quality and drying kinetics. **J. Food Eng.** v. 97, n. 2, p. 188–193, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.10.008>.

REAMAT. *Recursos Educacionais Abertos de Matemática*. «Séries de Fourier e exemplos». Instituto de Matemática e Estatística da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/reamat/TransformadasIntegrais/livro-af/sdf-sx00e9ries_de_fourier.html>. Acesso em: 17 jul. 2020.

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

RICIERI, A. P. *Construindo a Série de Fourier*. São Paulo: Edições Prandiano. São Paulo, 118 páginas, 1988.

RØDBOTTEN, M.; TOMIC, O.; HOLTEKJØLEN, A. K.; GRINI, I. S.; LEA, P.; GRANLI, B. S.; GRIMSBY, S.; SAHLSTRØM, S. Barley bread with normal and low content of salt; sensory profile and consumer preference in five European countries, **Journal of Cereal Science**, v. 64, p. 176-182, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2015.05.001>.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**, Editora Carita, 3ª Edição, 2014.

ROMERO, J. A. da S.; OMOTO, E. S.; CONCEIÇÃO, W. A. dos S.; COUTINHO, M. R.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. Estudo da secagem de soja em operação periódica. COBEQ XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Foz do Iguaçu, Brasil, Setembro, 2010.

ROPELEWSKA, E. Relationship of thermal properties and ergosterol content of barley grains. **Journal of Cereal Science**, v. 79, p. 328–334, 2018.

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

SCHIRMER, M., HOECHSTOETTER, A., JEKLE, M., ARENDT, E., BECKER, T. Physicochemical and morphological characterization of different starches with variable amylose/amylopectin ratio. **Food Hydrocoll.** 32, 52-63, 2013.

SEITHANABUTARA, V.; JOOKJANTRA, K.; WONGWUTTANASATIAN, T. Effect of different waveforms and harmonic frequency orders on bubble cavitation in dual-frequency ultrasonic intensification. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**. v. 157, e108134, 2020.

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 (2), p. 135-144, 2016.

SHARANAGAT, V. S.; KANSAL, V.; KUMAR, V. Modeling the effect of temperature on the hydration 5 kinetic whole moong grain, **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 17, n. 3, p. 268-274, 2018.

SHARMA, P.; GUJRAL, H. S. Milling behavior of hulled barley and its thermal and pasting properties. **Journal of Food Engineering**, v. 97, n. 3, p. 329-334, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.10.025>.

SILVA, D. A. R. O. **Modelagem matemática da hidratação de grãos de sorgo**. 2016. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

SILVESTON, P. L. & HUDGINS, R. R. **Periodic operation of reactors**. Waterloo, Ontario, Canada. (1ª ed.), 769 pages, Elsevier, 2013.

SILVESTON, P. L. **Topic in chemical engineering - Composition modulation catalytic reactors**. London United Kingdom, Gordon and Breach Science Publishers, University of Waterloo, 1 ed. Cap. 1, 624 pages, 1998.

SIMONI, R. C. **Hidratação de grão-de-bico (*Cicer arietinum* L.): estudo cinético e influência na qualidade tecnológica do grão**. 2017. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

SOLOGUBIK, C. A.; CAMPAÑONE, L. A.; PAGANO, A. M.; GELY, M. C. Effect of moisture content on some physical properties of barley. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 762–767, 2013.

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

SOYSAL, Y.; ARSLAN, M.; KESKIN, M. Intermittent microwave-convective air drying of oregano. **Food Science Technology International**. v. 15, n. 4, p. 397–406, 2009.

STATISTA. **World barley production from 2008/2009 to 2018/2019 (in million metric tons)**. Disponível em: < <https://www.statista.com/statistics/271973/world-barley-production-since-2008>>. Acesso em: 01 ago. 2019.

SWEEDMAN, M. C.; TIZZOTTI, M. J.; SCHÄFER, C.; GILBERT, R. G. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 92 (1), p. 905-920, 2013.

TAVAKOLI, M.; TAVAKOLI, H.; RAJABIPOUR, A.; AHMADI, H.; GHARIB-ZAHEDI, S. M. T. Moisture-dependent physical properties of barley grains. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v. 2 (4), p. 84-91, 2009.

THAKUR, A. K.; GUPTA, A. K. Water absorption characteristics of paddy, brown rice and husk during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 2, p. 252–257, 2006.

TOMASSETTI, M.; CAMPANELLA, L.; AURELI, T. Thermogravimetric analysis of some spices and commercial food products. Comparison with other analytical methods for moisture content determination (part 3). **Thermochimica Acta**, v. 143, p. 15–26, 1989.

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

VALLE, M. E. *Teoremas e Propriedades das Séries de Fourier*. Disponível em: <<https://www.ime.unicamp.br/~valle/Teaching/MA311/Aula24.pdf>>. Acesso em: 17 jul. 2020.

VASUDEVA, S.; VISHWANATHAN, K. H.; ASWATHANARAYANA, K. H.; SWAMY, Y. M. I. Hydration behaviour of food grains and modelling their moisture pick up as per Peleg's equation: Part I. Cereals. **Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 1, p. 34–41, 2010.

VENGAIAH, P. C.; RAIGAR, R. K.; SRIVASTAV, P. P.; MAJUMDAR, G. C. Hydration characteristics of wheat grain. **Agricultural Engineering International: CIGR Journal**, v. 14, n. 1, 2012.

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

WANG, Z.; XU, W.; KANGA, N.; SHEN, Q.; ZHANGA, D. Microstructural, protein denaturation and water holding properties of lamb under pulse vacuum brining. **Meat Science**, v. 113, p. 132–138, 2016.

XING, H. J.; TAKHAR, P. S.; HELMS, G.; HE, B. NMR imaging of continuous and intermittent drying of pasta. **J. Food Eng.** v. 78, n. 1, p. 61–68, 2007.

YANG, Z.; ZHU, E.; ZHU, Z.; WANG, J.; LI, S. A comparative study on intermittent heat pump drying process of Chinese cabbage (*Brassica campestris L.ssp*) seeds. **Food and bioproducts processing**, v. 91, n. 4, p. 381–388, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2013.02.006>.

YILDIRIM, A.; ÖNER, M. D.; BAYRAM, M. Fitting Fick's model to analyze water diffusion into chickpeas during soaking with ultrasound treatment. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 1, p. 134–142, 2011.

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

ZHU, Y.; PAN, Z. L.; MCHUGH, T. H.; BARRETT, D. M. Processing and quality characteristics of apple slices processed under simultaneous infrared dry-blanching and dehydration with intermittent heating. **J. Food Eng.** v. 97, n. 1, p. 8–16, 2010.

ZOTARELLI, M. F.; PORCIUNCULA, B. D. A.; LAURINDO, J. B. A convective multi-flash drying process for producing dehydrated crispy fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 108, p. 523–531, 2012.

*É importante a vontade de aprimorar o conhecimento:
Tudo é motivo para aprendizagem e crescimento. Nunca
perca a curiosidade e a vontade de progredir,
independente de sua idade.*

Perfect Liberty

APÊNDICES

APÊNDICE 1

PROGRAMA EM ARDUINO PARA CONTROLAR O PERÍODO (CICLO) DURANTE A HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA

Programa em Arduino para controlar o Período durante a hidratação por operação Periódica (systemQuenteFrioChacon)

// Software para controlar o Período (Quente e Frio) durante a hidratação por operação Periódica

// Desenvolvido por dchacon@unicentro.br

define pin1 8 //declarando o pin1 na saída digital 8

define pin2 9 //declarando o pin1 na saída digital 9

define pin3 10 //declarando o pin1 na saída digital 10

define pin4 11 //declarando o pin1 na saída digital 11

define pin5 12 //declarando o pin1 na saída digital 12

define pin6 13 //declarando o pin1 na saída digital 13

float tempoX = 7.5; // tempo do semi-período em minuto

float tempo = 0; // tempo do semiperíodo em ms

float tdescf = 60000; // tempo de descarga do frio em ms

float tdescq = 60000; // tempo de descarga do quente em ms

float tespBr = 60000; // tempo de Enchimento do reator

// Para relés individuais LOW desliga e HIGH liga

void setup() {

pinMode (pin1, OUTPUT); // é o pin do Relé 1

pinMode (pin2, OUTPUT); // é o pin do Relé 2

pinMode (pin3, OUTPUT); // é o pin do Relé 3

pinMode (pin4, OUTPUT); // é o pin do Relé 4

pinMode (pin5, OUTPUT); // é o pin do Relé 5

pinMode (pin6, OUTPUT); // é o pin do Relé 6

digitalWrite (pin1, HIGH); // relé 1 desligado

digitalWrite (pin2, HIGH); // relé 2 desligado

digitalWrite (pin3, HIGH); // relé 3 desligado

digitalWrite (pin4, HIGH); // relé 4 desligado

digitalWrite (pin5, HIGH); // relé 5 desligado

digitalWrite (pin6, HIGH); // relé 6 desligado

delay(10000);

//Retirar o ar das bombas Bfe e Bqe

//digitalWrite (pin1, LOW); // relé 1 desligado

//digitalWrite (pin2, LOW); // relé 2 desligado

//delay(60000);

//digitalWrite (pin1, HIGH); // relé 1 desligado

//digitalWrite (pin2, HIGH); // relé 2 desligado

}

```
void loop() {  
    //tempoS =tempoX*60000;  
    tempo = tempoX*60000-tespBr; //Conversão de min para ms
```

// Ciclo Quente

```
digitalWrite (pin1, LOW); // relé 4 ligado  
delay (tespBr);  
digitalWrite (pin3, LOW); // relé 5 ligado  
delay (tempo);  
digitalWrite (pin1, HIGH); // relé 2 desligado  
digitalWrite (pin3, HIGH); // relé 3 desligado
```

// descarga do Quente

```
digitalWrite (pin4, LOW); // relé 4 ligado  
digitalWrite (pin6, LOW); // relé 5 ligado  
delay (tdescq);  
digitalWrite (pin4, HIGH); // relé 2 desligado  
digitalWrite (pin6, HIGH); // relé 3 desligado
```

// Ciclo frio

```
digitalWrite (pin2, LOW); // relé 4 ligado  
delay (tespBr);  
digitalWrite (pin3, LOW); // relé 5 ligado  
delay (tempo);  
digitalWrite (pin2, HIGH); // relé 2 desligado  
digitalWrite (pin3, HIGH); // relé 3 desligado
```

// descarga do frio

```
digitalWrite (pin4, LOW); // relé 4 ligado  
digitalWrite (pin5, LOW); // relé 5 ligado  
delay (tdescf);  
digitalWrite (pin4, HIGH); // relé 2 desligado  
digitalWrite (pin5, HIGH); // relé 3 desligado
```

```
} // Fim do Programa
```

APÊNDICE 2

PROGRAMA EM ARDUINO PARA LEITURA DA TEMPERATURA DURANTE A HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA

Programa em Arduino para leitura da temperatura dos grãos de cevada durante a hidratação por operação Periódica (DataLoggerChacon)

// Sistema de aquisição de dados de temperatura com 5 termopares tipo k
// Desenvolvido por dchacon@unicentro.br

// Foi utilizado o arquivo PLX-DAQ para obter os dados diretamente no Excel.
// //Verificar SEMPRE as portas de entrada

#include "max6675.h"

int thermoDO1 = 3; // Fiação Azul
int thermoDO2 = 4; // Laranja
int thermoDO3 = 5; // ROXO
int thermoDO4 = 6; // Verde
int thermoDO5 = 7; // Vermelho

int thermoCLK1 = 8; // cinza
int thermoCLK2 = 9; // roxo
int thermoCLK3 = 10; // vermelho
int thermoCLK4 = 11; // Amarelo
int thermoCLK5 = 12; // marrom

int thermoCS = 13; // Amarelo + Pretos = Comum

int linha = 0; // variavel que se refere as linhas do excel
int leitura = 400; // tempo entre leituras em ms
// int inter = 1000; // tempo para estabilizar o sensor e modulo
int qnt = 5; // média entre leituras

MAX6675 thermocouple1(thermoCLK1, thermoCS, thermoDO1);
MAX6675 thermocouple2(thermoCLK2, thermoCS, thermoDO2);
MAX6675 thermocouple3(thermoCLK3, thermoCS, thermoDO3);
MAX6675 thermocouple4(thermoCLK4, thermoCS, thermoDO4);
MAX6675 thermocouple5 (thermoCLK5, thermoCS, thermoDO5);

float temp1 = 0;
float temp2 = 0;
float temp3 = 0;
float temp4 = 0;
float temp5 = 0;

float soma1 = 0;
float soma2 = 0;
float soma3 = 0;

```

float soma4 = 0;
float soma5 = 0;
// tempo = 0;

void setup() {
    Serial.begin(9600); //Inicializa a comunicação Serial
    // use Arduino pins
    Serial.println("CLEARDATA");
    // Reset da comunicação serial

Serial.println("LABEL,Hora,tempo(s),T1,T2,T3,T4,T5,Contato:,dchacon@unicentro.br
"); // Nomeia as colunas

    //pinMode(vccPin, OUTPUT); digitalWrite(vccPin, HIGH); // saida VCC
    //pinMode(gndPin, OUTPUT); digitalWrite(gndPin, LOW); // saida GND

    Serial.println("MAX6675 test");
    // wait for MAX chip to stabilize;
    delay(1000);
}

// INICIO DO CICLO DE LEITURAS

void loop() {

    linha++;
    // incrementa a linha do excel para que a leitura pule de linha em linha

    delay (leitura);

    Serial.print("DATA,TIME,"); //inicia a impressão de dados, sempre iniciando

    //tempo = ("DATA,TIME,");

    //Zerando as variáveis soma
    soma1 = 0;
    soma2 = 0;
    soma3 = 0;
    soma4 = 0;
    soma5 = 0;

    for(int i =0; i<qnt; i++){

        soma1 += (thermocouple1.readCelsius());
        delay (leitura);
        soma2 += (thermocouple2.readCelsius());
        delay (leitura);
        soma3 += (thermocouple3.readCelsius());
        delay (leitura);
        soma4 += (thermocouple4.readCelsius());

```

```

delay (leitura);
soma5 += (thermocouple5.readCelsius());
delay (leitura);
}
temp1 = soma1/qnt- .030 ; // Leitura da Temp no Banho Quente
temp2 = soma2/qnt-0.95; // Leitura da Temp Ambiente
temp3 = soma3/qnt-1.7; // Leitura da Temp no banho Refrigerado
temp4 = soma4/qnt - 1.3;// Leitura da Temp na Amostra 1
temp5 = soma5/qnt - 0.9;// Leitura da Temp na Amostra 2

    Serial.print(linha);
    Serial.print(",");
        Serial.print(temp1);
    Serial.print(",");
    Serial.print(temp2);
    Serial.print(",");
    Serial.print(temp3);
    Serial.print(",");
    Serial.print(temp4);
    Serial.print(",");
    Serial.print(temp5);
    Serial.print(",");

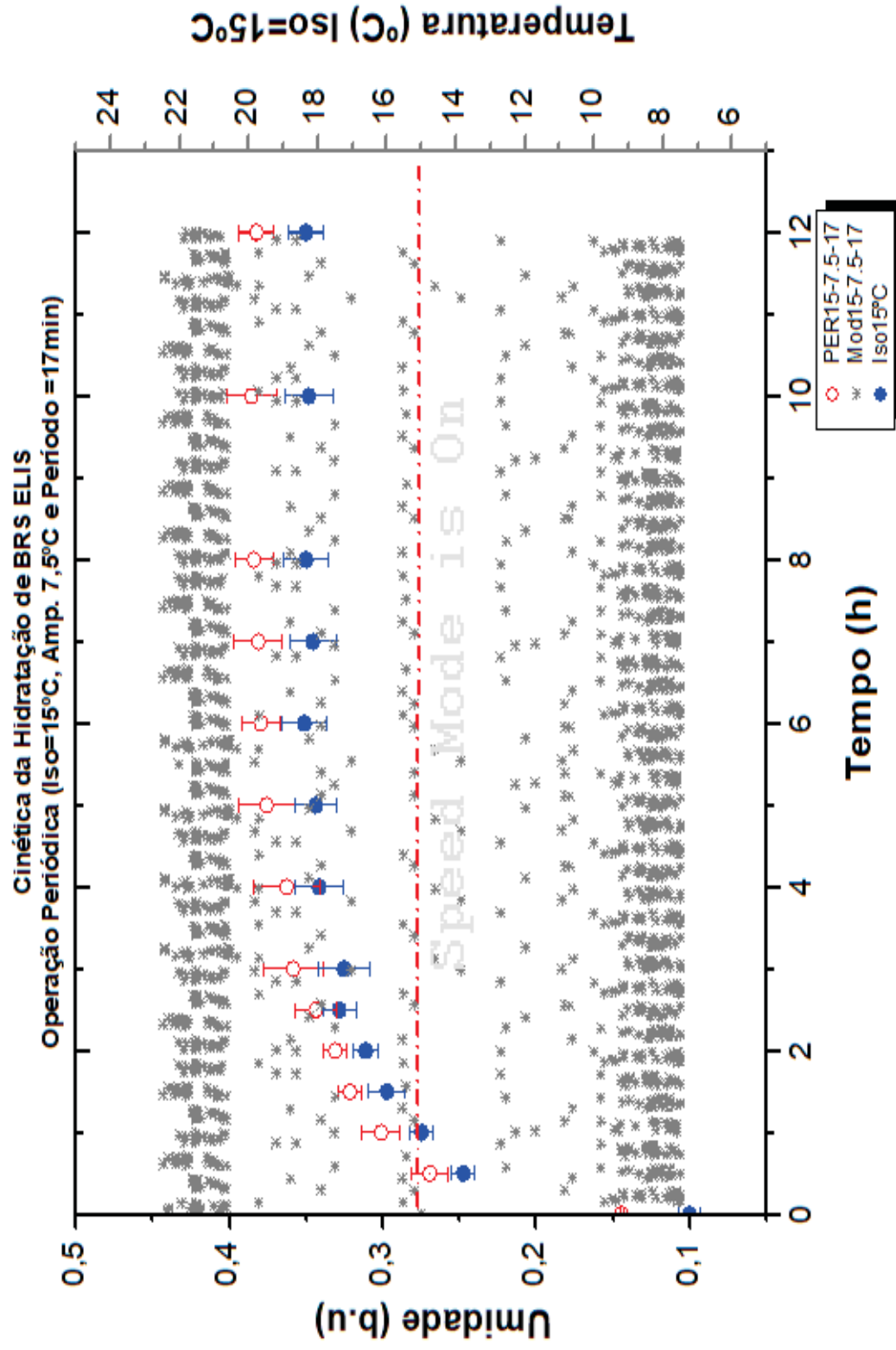
Serial.println(linha);

if (linha > 8000) //relação para limitar a quantidade de dados
{
    linha = 0;
    Serial.println("ROW,SET,2"); //
}
}
// Fim do Programa

```

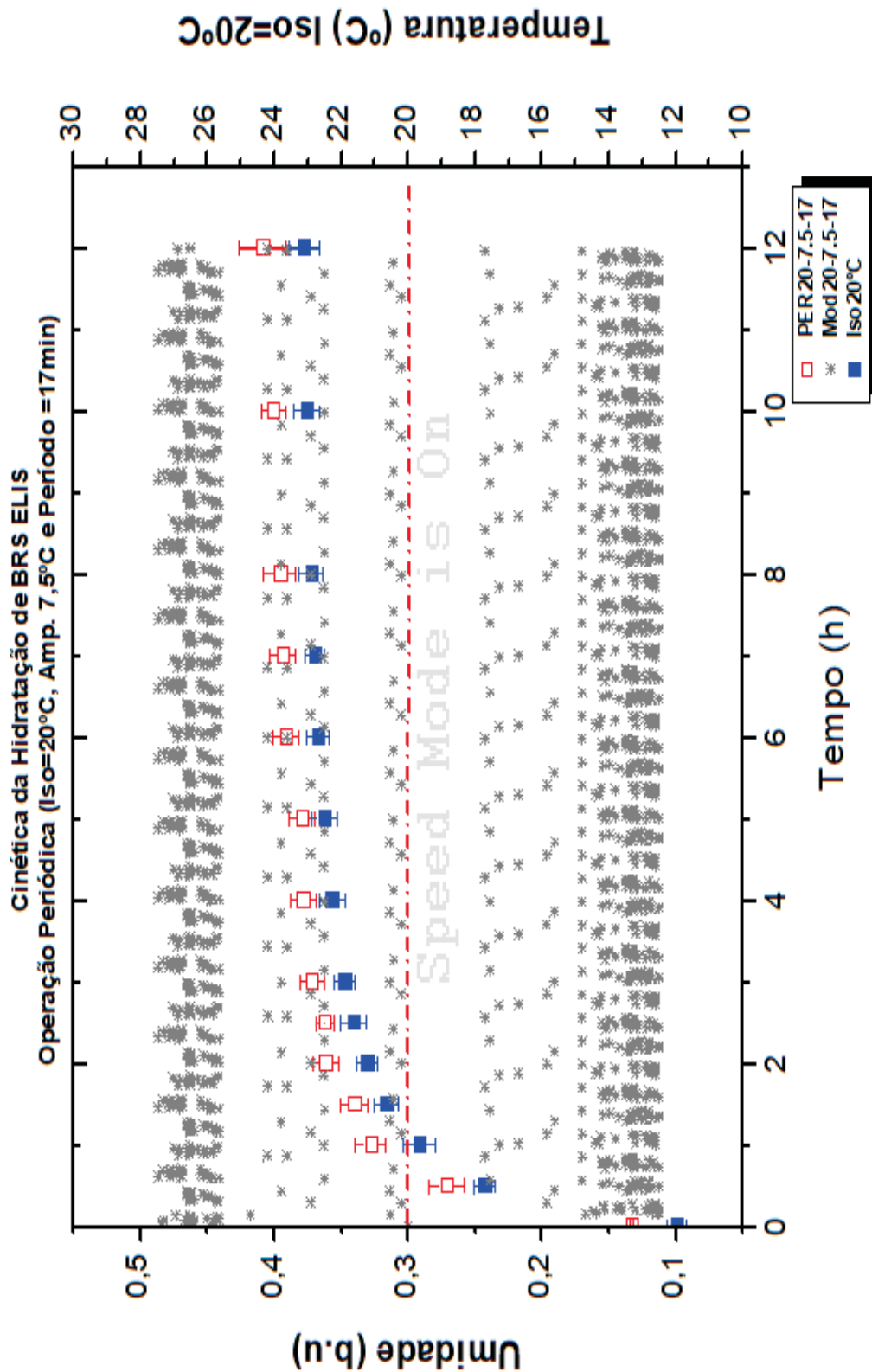
APÊNDICE 3

IMAGEM AMPLIADA DA FIGURA 40 - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA ($T_{iso} = 15^\circ$, PERÍODO = 17 MIN. E AMPLITUDE = $7,5^\circ\text{C}$).



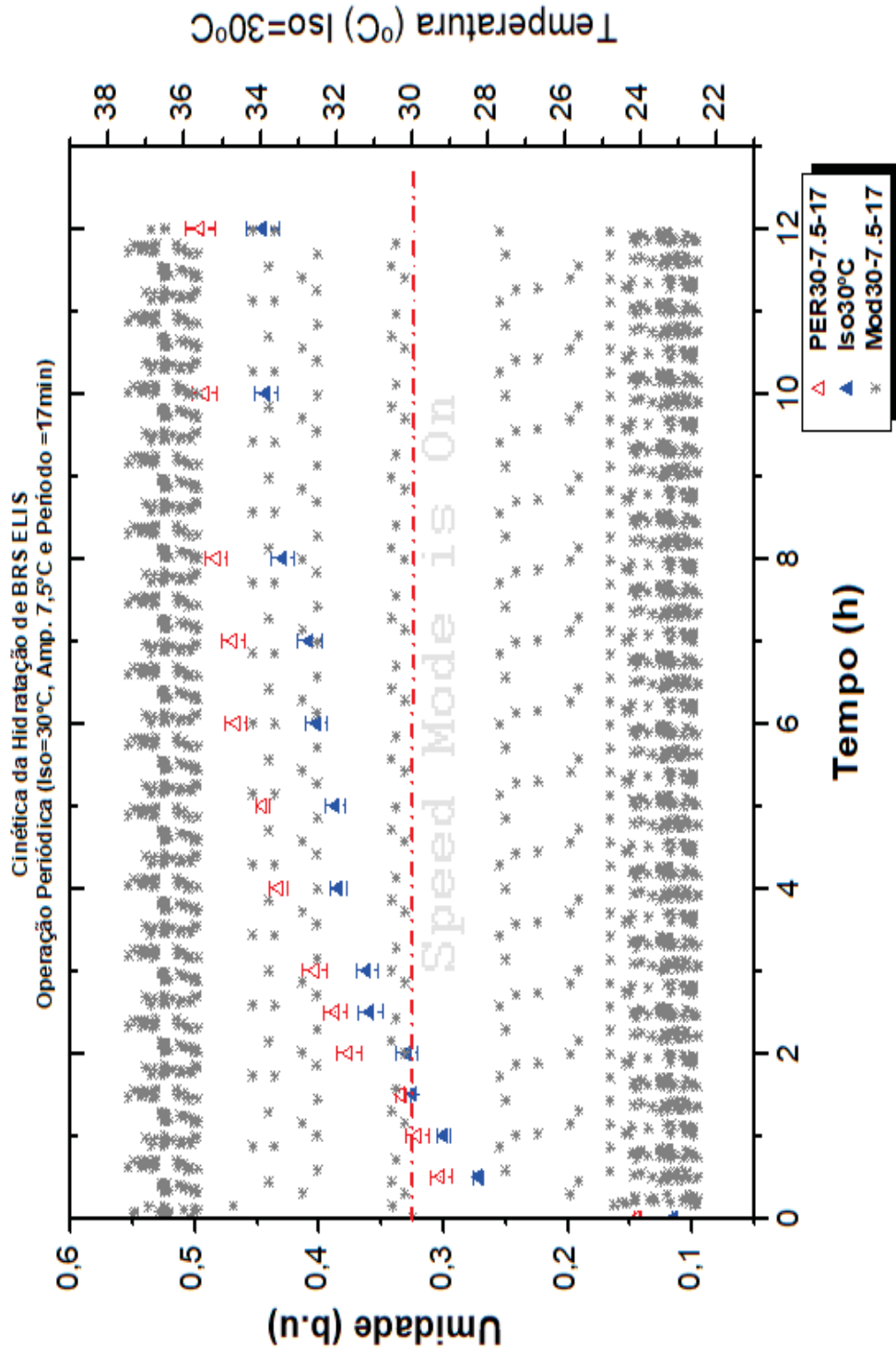
APÊNDICE 4

IMAGEM AMPLIADA DA FIGURA 41 - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA ($T_{iso} = 20^{\circ}$, PERÍODO = 17 MIN. E AMPLITUDE = $7,5^{\circ}C$).



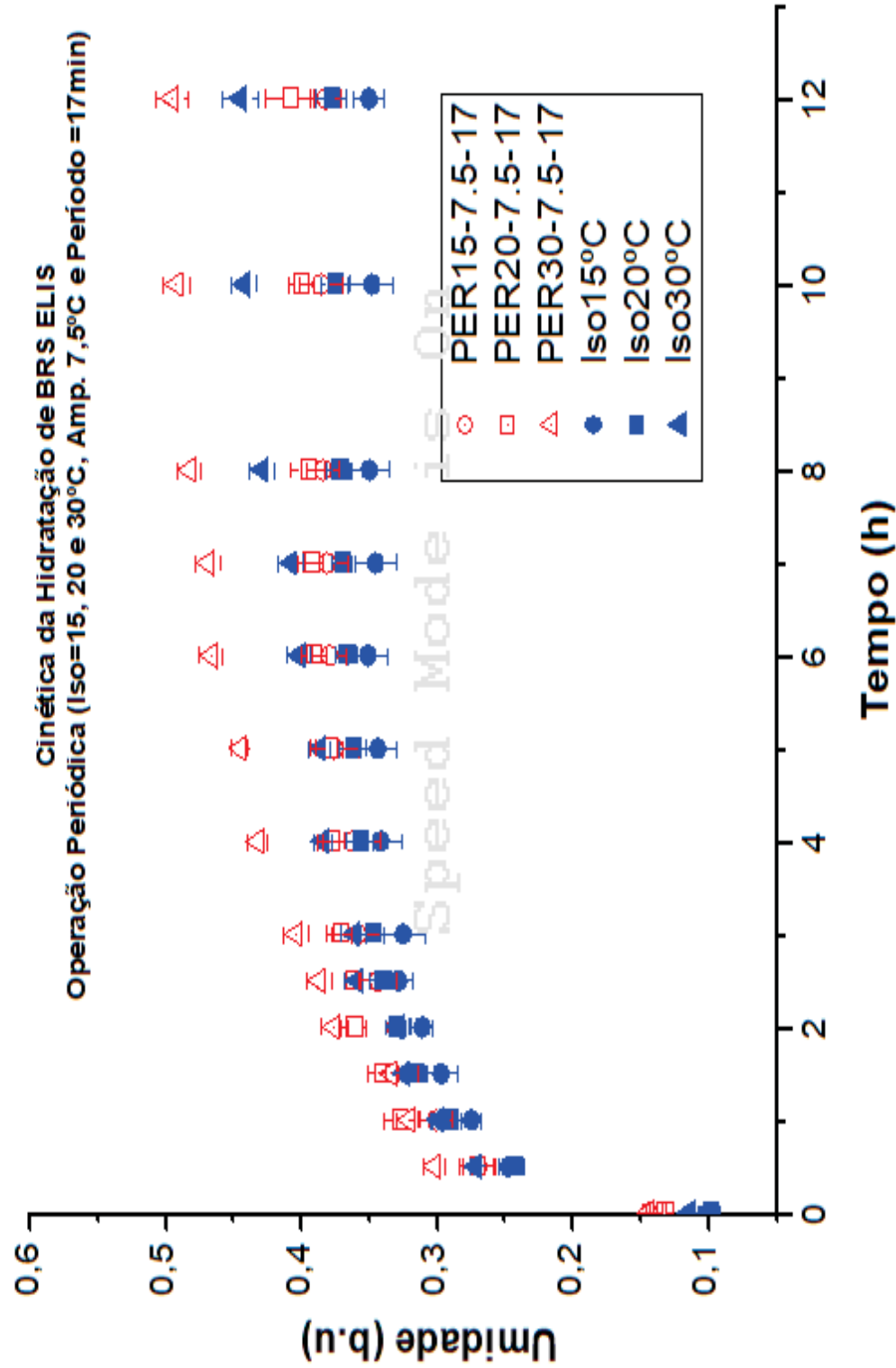
APÊNDICE 5

IMAGEM AMPLIADA DA FIGURA 42 - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DA CULTIVAR BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA ($T_{iso} = 30^\circ$, PERÍODO = 17 MIN. E AMPLITUDE = $7,5^\circ\text{C}$).



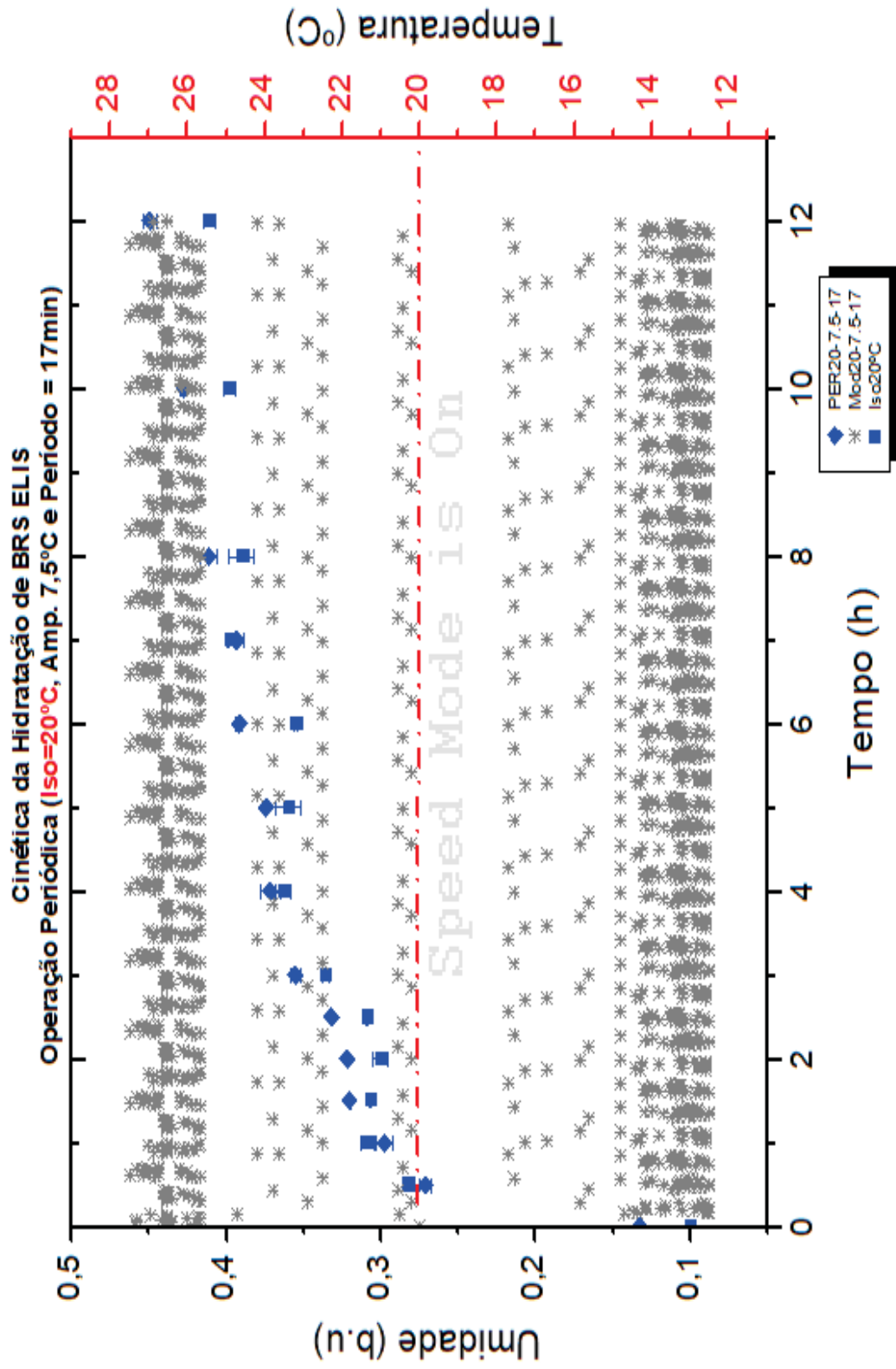
APÊNDICE 6

IMAGEM AMPLIADA DA FIGURA 43 - RESULTADO EXPERIMENTAL DA HIDRATAÇÃO ISOTÉRMICA (15°C, 20°C E 30°C) VERSUS HIDRATAÇÃO POR OPERAÇÃO PERIÓDICA DA CULTIVAR BRS ELIS.



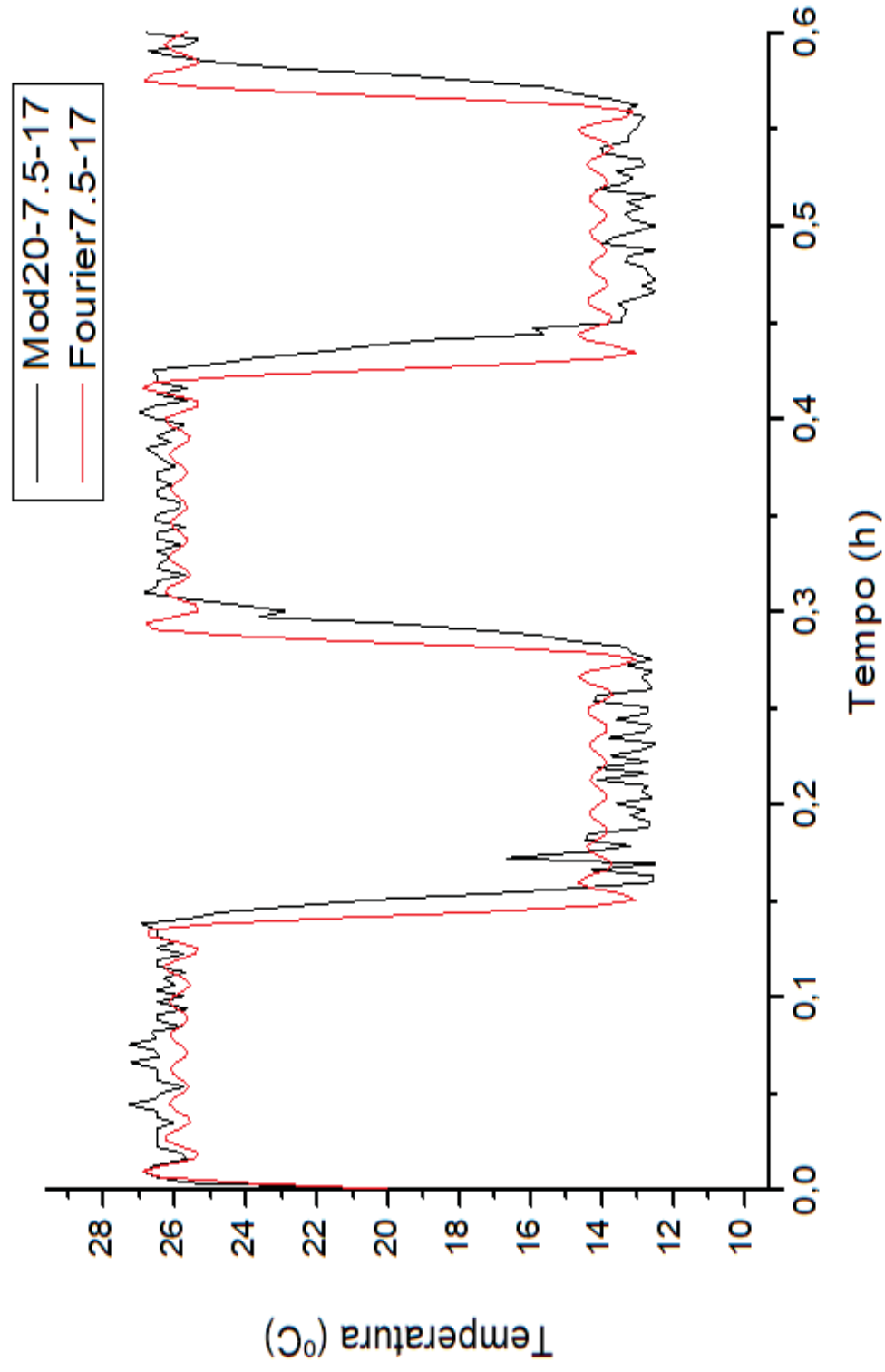
APÊNDICE 7

IMAGEM AMPLIADA DA FIGURA 46 - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DE BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA.
AMPLITUDE DE 7,5°C - PERÍODO DE 17 MIN – ISO 20°C



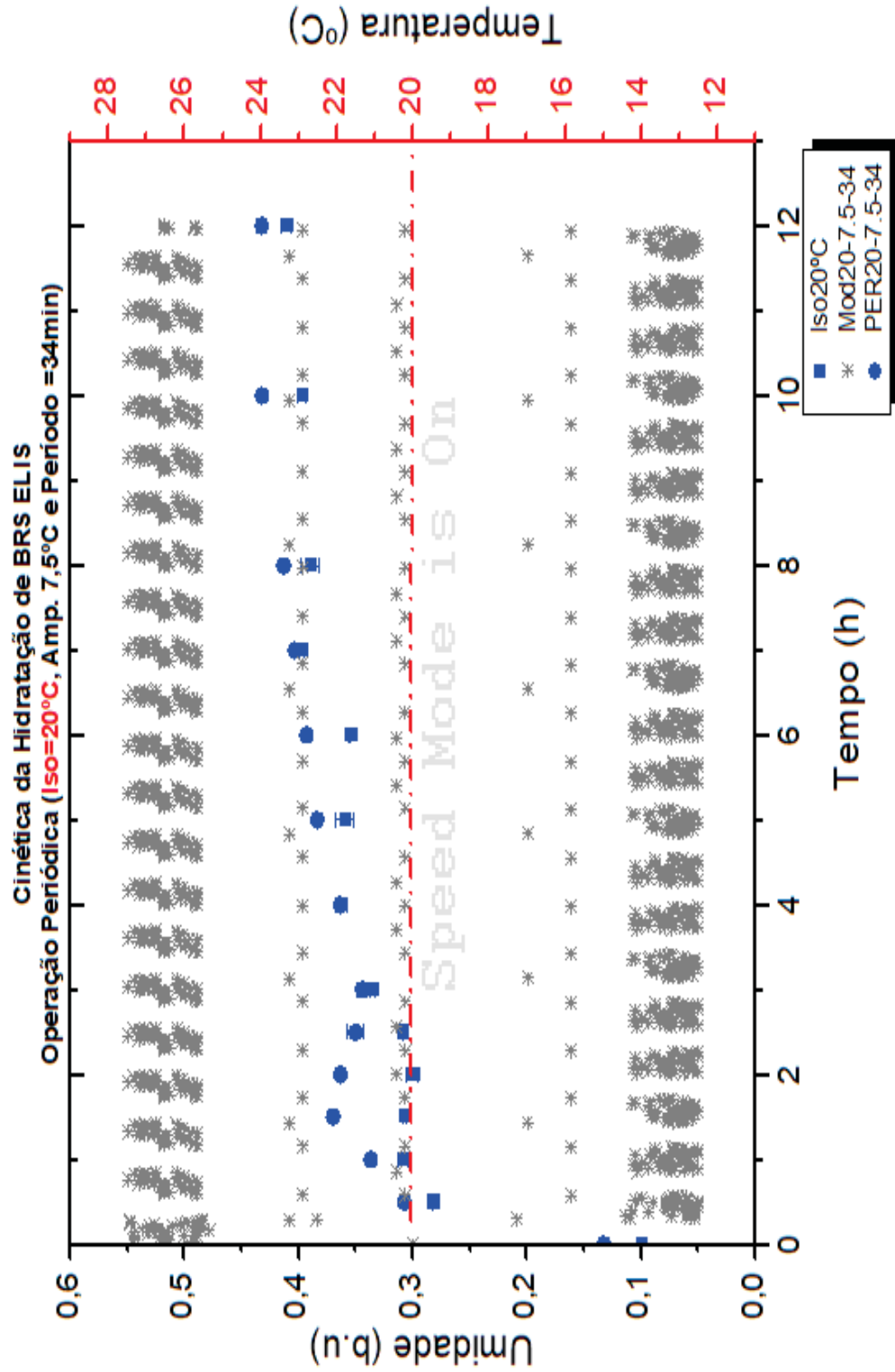
APÊNDICE 8

IMAGEM AMPLIADA DA MODULAÇÃO DA TEMPERATURA NA FIGURA 47



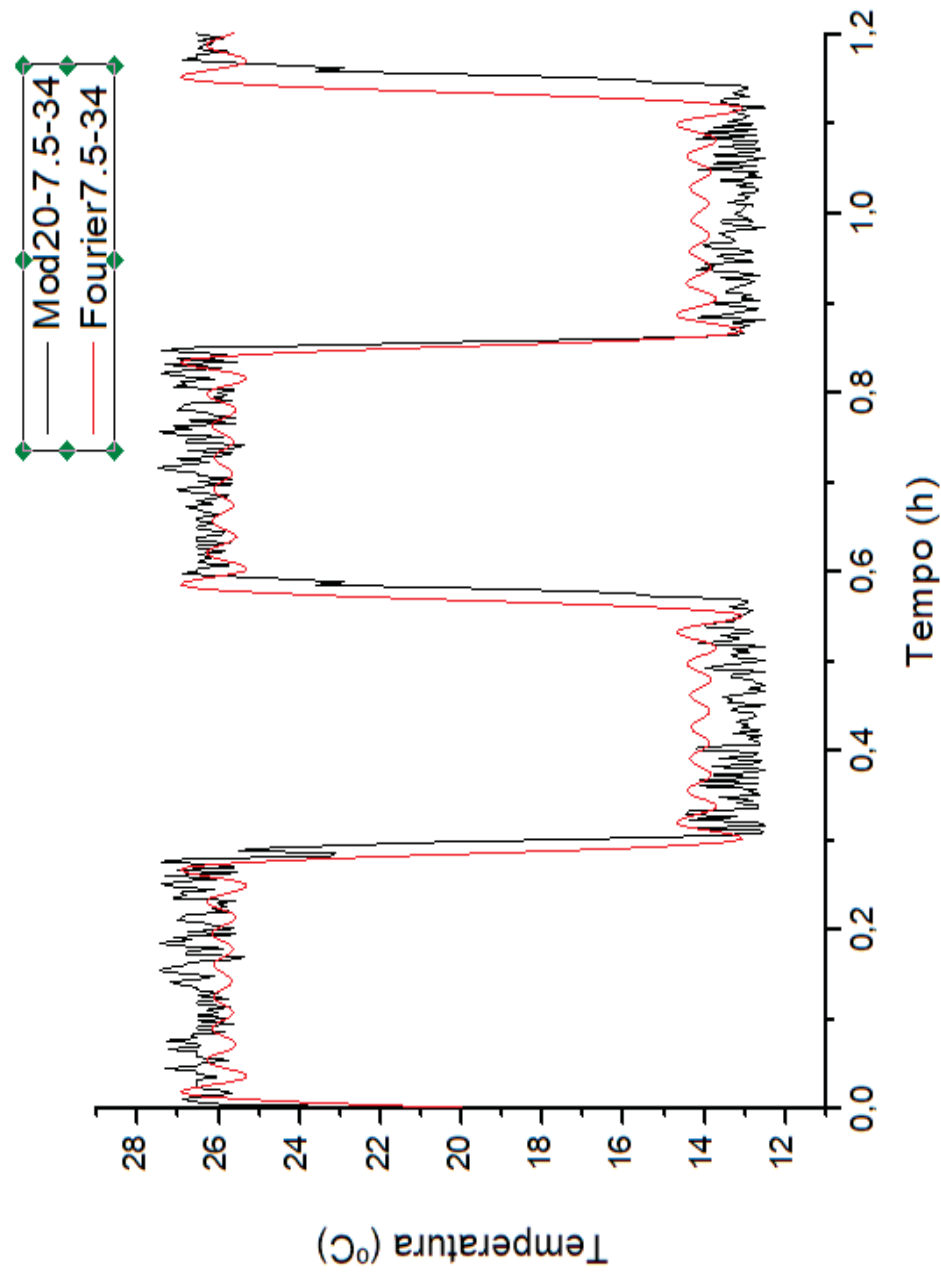
APÊNDICE 9

IMAGEM AMPLIADA DA FIGURA 47 - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DE BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA. AMPLITUDE DE 7,5°C - PERÍODO DE 34 MINUTOS.



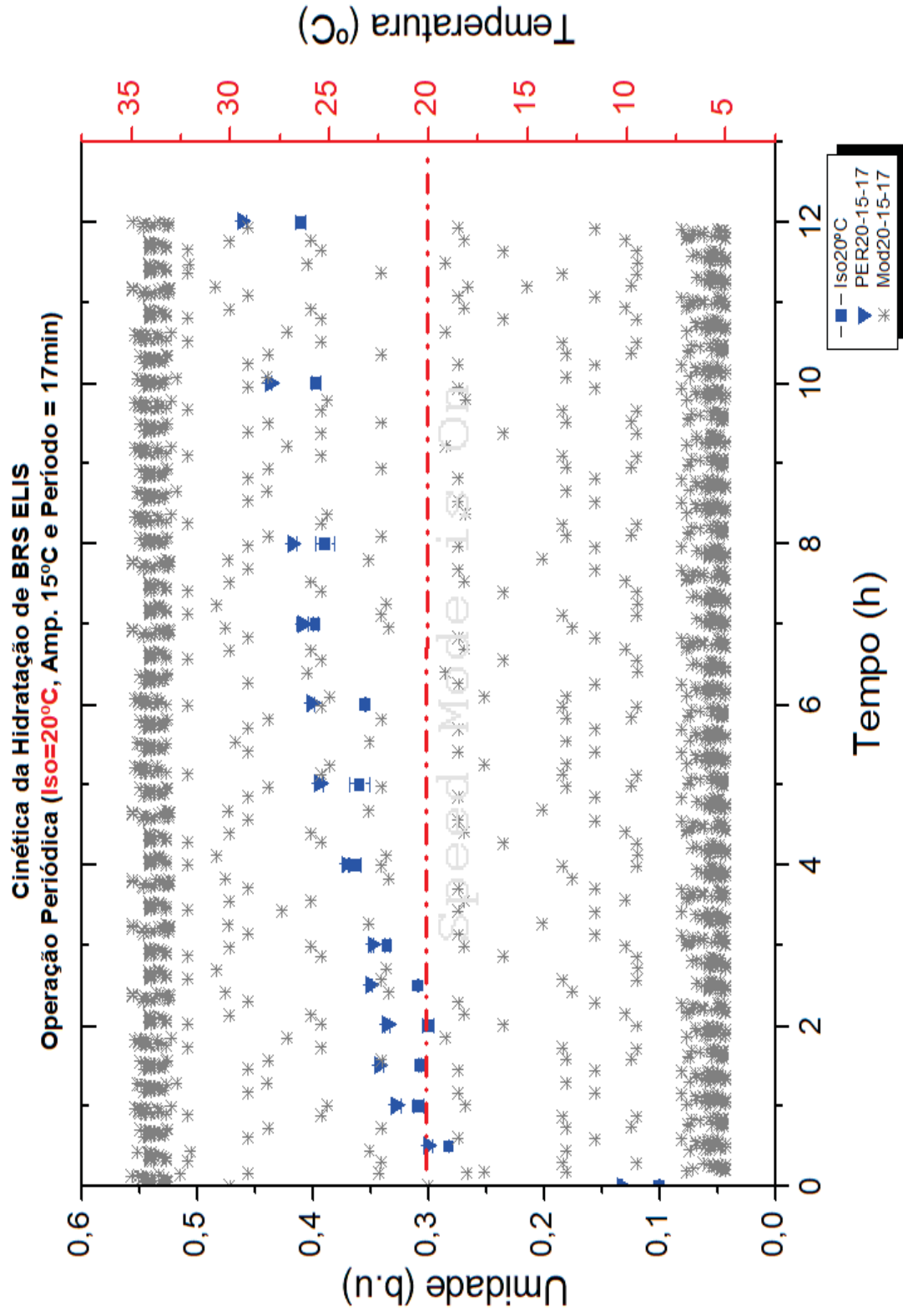
APÊNDICE 10

IMAGEM AMPLIADA DA MODULAÇÃO DA TEMPERATURA NA FIGURA 48



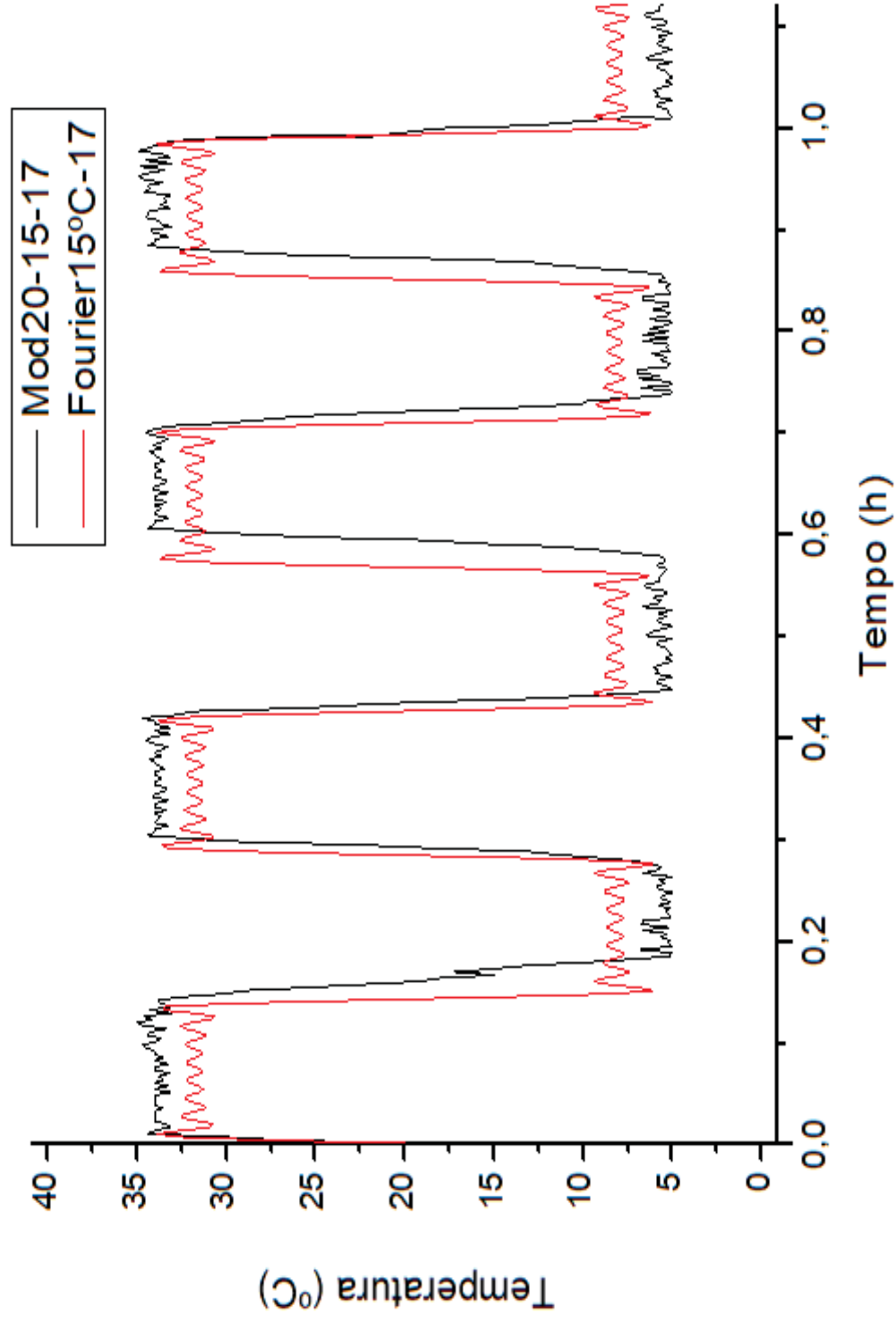
APÊNDICE 11

IMAGEM AMPLIADA DA FIGURA 48 - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DE BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA. AMPLITUDE DE 15°C - PERÍODO DE 17 MINUTOS.



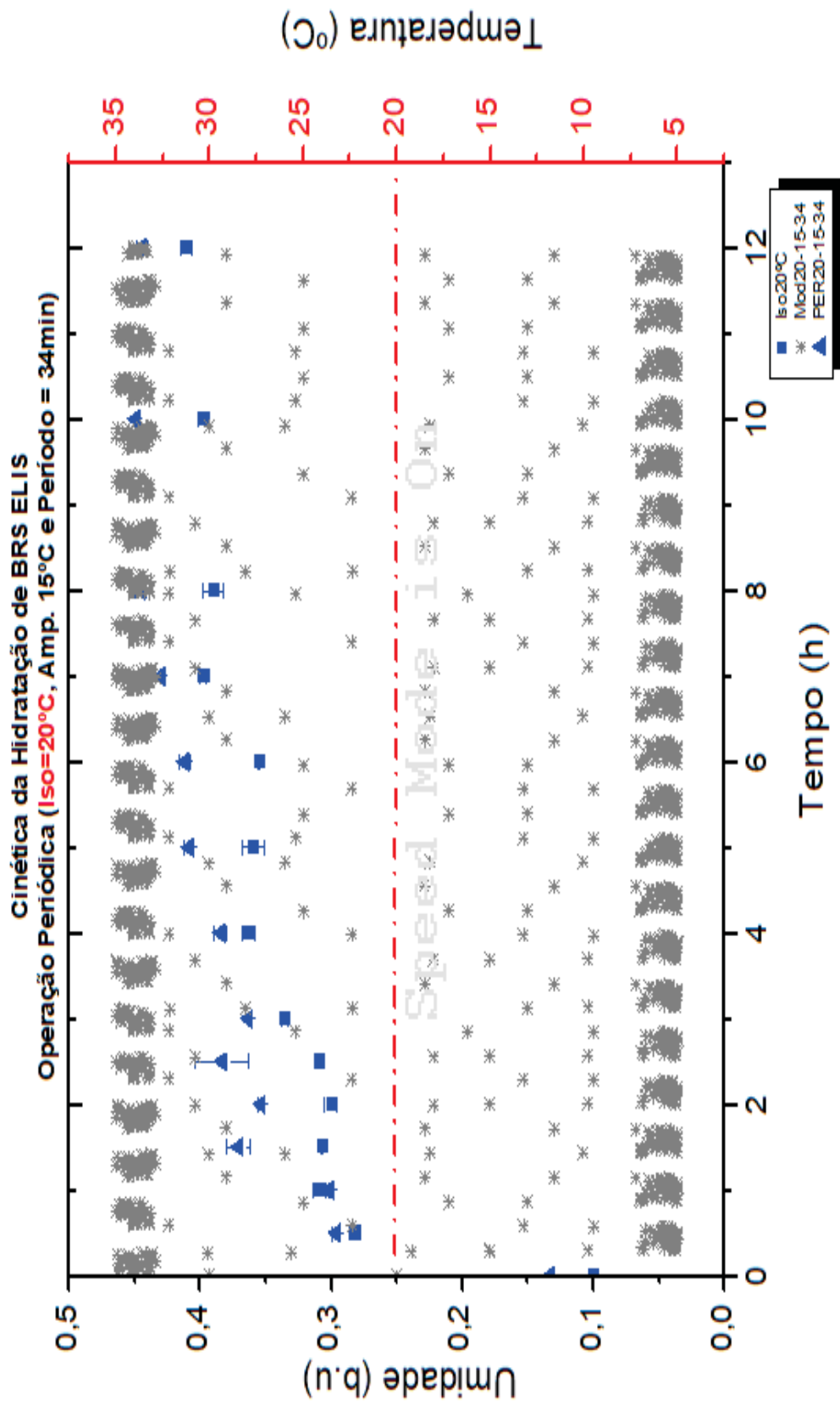
APÊNDICE 12

IMAGEM AMPLIADA DA MODULAÇÃO DA TEMPERATURA NA FIGURA 49



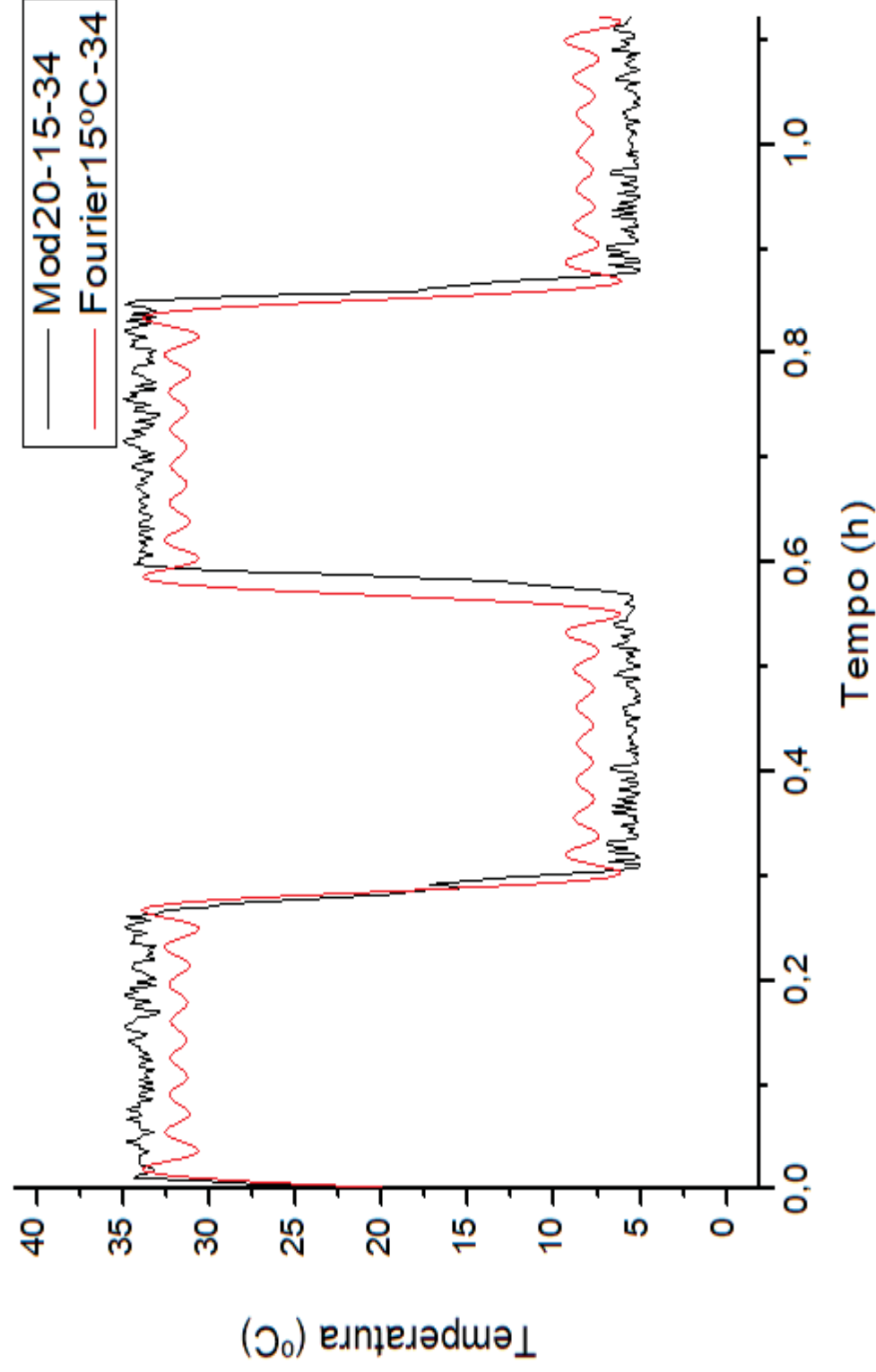
APÊNDICE 13

IMAGEM AMPLIADA FIGURA 49 - CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DE BRS ELIS POR OPERAÇÃO PERIÓDICA. AMPLITUDE DE 15°C - PERÍODO DE 34 MINUTOS.



APÊNDICE 14

IMAGEM AMPLIADA DA MODULAÇÃO DA TEMPERATURA NA FIGURA 50



ANEXOS

ANEXO 1- IMAGEM ILUSTRATIVA DA MACRO PLX-DAQ EM EXCEL, UTILIZADA NAS LEITURAS DE TEMPERATURAS

