

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Avaliação das melhores condições de secagem
de grãos de soja visando à manutenção do teor
de proteínas**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cláudia Destro dos Santos

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Avaliação das melhores condições de secagem
de grãos de soja visando à manutenção do teor
de proteínas**

Cláudia Destro dos Santos

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Fenômenos de Transporte
e Operações Unitárias

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Aline Schilling Cassini

Coorientador:

Dr. Alexandre Hahn Englert

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Avaliação das melhores condições de secagem de grãos de soja visando à manutenção do teor de proteínas*, elaborada por Cláudia Destro dos Santos como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Florencia Cladera Olivera

Prof^a. Dr^a. Ligia Damasceno Ferreira Marczak

Dr^a. Poliana Deyse Gurak

A nossa maior glória não reside no fato de nunca cairmos, mas sim em levantarmo-nos sempre depois de cada queda (Confúcio).

AGRADECIMENTOS

A Deus, com quem eu conversava durante as longas noites de insônia, pela força e pela vida.

A minha família, por nunca deixar de acreditar em mim, até quando eu mesma duvidei. Obrigada pelos conselhos, amor, presença e tudo mais que vocês me proporcionaram durante a minha jornada de aprendizado, além de toda a minha vida.

Ao meu noivo Marcus, por estar sempre ao meu lado. Você é o anjo que cuidou de mim nos meus melhores e piores momentos. Obrigada meu amor.

Aos meus orientadores, Professora Aline e Pesquisador Alexandre, por me ajudarem nas dificuldades. Obrigada pelo conhecimento fornecido tão gentilmente, pela paciência e por serem tão diferentes um do outro, e assim me possibilitaram ver as situações de ângulos diferentes, aprendendo ainda mais.

Aos alunos de iniciação científica, Henrique e João Pedro, por toda ajuda e companheirismo.

Aos meus amigos, colegas e funcionários do Dequi, por tornarem meus dias mais alegres, principalmente aos que me ajudaram, de alguma forma, no desenvolvimento do meu trabalho: Voltaire, Eliane, Miriam, Bethania, Maurício, Wilson e aos colegas do LATEPA. Agradeço também aos demais professores que tive a honra de conhecer.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS e ao CNPq, pelo apoio estrutural e financeiro.

RESUMO

A soja é um grão rico em proteínas e a sua inclusão na alimentação das pessoas possibilita uma maior fonte de proteína que alimentos comuns como o arroz e o feijão. Entretanto, para possibilitar o armazenamento e transporte sem afetar a qualidade dos grãos, há a necessidade de um processo de secagem que normalmente é otimizado para produção de óleo de soja, e não há preocupação em preservar a parte proteica dos grãos. Tratamentos térmicos aplicados a alimentos, como a secagem, podem modificar a funcionalidade das proteínas. Logo, torna-se necessário estudar as melhores condições da utilização do processo de secagem que possibilitem minimizar a desnaturação proteica dos grãos de soja. Neste estudo foram realizados, inicialmente, experimentos de secagem de grãos de soja variando o tipo de secador, a altura de camada da amostra, assim como a velocidade e a temperatura do ar de secagem, para avaliar o processo em função da redução do teor de umidade. Com os resultados obtidos nestes experimentos, foi avaliado o ajuste de modelos matemáticos retirados da literatura através da análise do percentual do erro médio relativo (*EMR*) e do coeficiente de determinação (R^2) obtidos via regressão não-linear. Para os dois secadores avaliados (secador piloto e estufa de secagem), o modelo que melhor se ajustou às curvas de secagem obtidas foi o modelo da Aproximação da difusão. A partir dos resultados obtidos nestes experimentos, outros foram realizados para assim avaliar como a secagem influencia na desnaturação proteica dos grãos. Utilizou-se o método de Kjeldahl modificado para quantificar as proteínas totais e dispersáveis dos grãos. Por meio dos resultados obtidos, foi possível observar que a temperatura do ar e o tempo de processo são parâmetros primordiais para o processo. Contudo, a melhor condição de secagem não pode ser determinada sem levar-se em consideração o custo energético e o tempo disponível para o processo. Por exemplo, se houver a possibilidade de utilizar um tempo maior para secar os grãos de soja, a temperatura de 60°C mostrou-se como uma boa opção para manter alto o teor de proteína dispersável, 29 kg de proteína dispersável/100 kg de sólidos secos (s. s.), em 30 minutos de secagem. Caso seja economicamente

viável, utilizar ar a 100°C também se mostrou como uma boa opção de secagem, sendo obtidos grãos de soja com aproximadamente 29,5 kg de proteína dispersável/100 kg de s. s. em apenas 6 minutos de secagem. Adicionalmente, foram determinadas experimentalmente isotermas de sorção de umidade para os grãos de soja nas temperaturas de 10 e 25°C. Modelos de isoterma de sorção de umidade foram selecionados da literatura para ajuste aos dados experimentais obtidos, avaliando-se o percentual do erro médio relativo (*EMR*), coeficiente de determinação (R^2) e valor de chi-quadrado (χ^2) como indicadores da qualidade do ajuste. Foi observado que o modelo de GAB obteve o melhor ajuste aos dados obtidos ($EMR = 4,1643\%$, $R^2 = 0,9937$ e $\chi^2 = 1,6684$). A partir destes resultados, foi determinado o calor total de sorção, onde foi observado que o mesmo diminuiu com o aumento do teor de umidade de equilíbrio dos grãos, atingindo o valor correspondente ao calor de vaporização da água em um teor de umidade dos grãos de soja de aproximadamente 23% (base seca). Por fim, através dos resultados obtidos, é possível afirmar que a temperatura do ar e o tempo de secagem são parâmetros primordiais para o processo de secagem dos grãos de soja visando a produção de proteínas de soja, não permitindo eleger uma melhor condição de secagem sem levar em consideração o custo energético e o tempo disponível para o processo.

ABSTRACT

Soybean is a grain rich in proteins and their inclusion in the diet of people provides a greater source of protein than common foods like rice and beans. However, to enable storage and transport without affecting grain quality, there is a need for a drying process which is normally optimized for the production of soybean oil, and there is no concern for preserving the protein content of the grains. Heat treatment applied to foods, such as drying, can modify the functionality of the proteins. Therefore, it becomes necessary to study conditions for the best utilization of the drying process, enabling to minimize protein denaturation of the soybean. This study was conducted initially with soybean drying experiments varying the type of dryer, the height of the sample layer as well as the drying air velocity and temperature, evaluating the process according to the reduction of moisture content. With the results of these experiments, it was evaluated the fit of mathematical models taken from the literature by examining the percentage of mean relative deviation (*MRD*) and the coefficient of determination (R^2) obtained using nonlinear regression. For the two dryers evaluated (pilot-scale dryer and oven), the model that best fitted the drying curves obtained was Approximation of diffusion model. Using the results obtained in these experiments, others were conducted so as to evaluate how drying influences protein denaturation of the grains. It was used a modified Kjeldahl method to quantify the total and dispersible protein content of the grains. From the obtained results, it was observed that the air temperature and the process time are essential parameters for the process. However, the best drying condition cannot be determined without taking into account the energy cost and the time available for the process. For example, if there is the possibility of using a longer time to dry soybeans, the temperature of 60°C proved to be a good choice to maintain a high dispersible protein content, 29 kg of dispersible protein /100 kg dry solids (d. s.) in 30 minutes of drying. If economically feasible, using air at 100°C was also a good option for drying, obtaining soybeans with approximately 29.5 kg of dispersible protein /100 kg d. s. within 6 minutes.

Additionally, moisture sorption isotherms for soybeans were experimentally determined in the temperatures of 10 and 25°C. Models of moisture sorption isotherms were selected from the literature to fit the experimental data obtained by assessing the percentage of mean relative deviation (*MRD*), the coefficient of determination (R^2) and chi-square value (χ^2) as quality indicators of the fitting. It was observed that the GAB model had the best fit to the data obtained ($MRD = 4.1643\%$, $R^2 = 0.9937$ and $\chi^2 = 1.6684$). From these results, it was determined the total heat of sorption, where it was observed to decrease with the increase of the equilibrium moisture content of the beans, reaching the value corresponding to the heat of vaporization of water at a moisture content of approximately 23% (dry basis). Finally, from the results obtained, it can be stated that the air temperature and drying time are vital parameters for the process of drying the soybeans in order to produce soy proteins, not being possible however to elect a best drying condition without taking into account the energy costs and the time available for the process.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 SOJA.....	3
2.1.1 <i>Produtos de soja - Importância na alimentação e na indústria.....</i>	<i>4</i>
2.1.1.1 <i>Farinha de soja integral.....</i>	<i>5</i>
2.1.1.2 <i>Farinha de soja desengordurada.....</i>	<i>5</i>
2.1.1.3 <i>Concentrado proteico de soja.....</i>	<i>5</i>
2.1.1.4 <i>Isolado proteico de soja</i>	<i>6</i>
2.2 PROTEÍNAS	7
2.2.1 <i>Estruturas das proteínas.....</i>	<i>7</i>
2.2.2 <i>Desnaturação proteica</i>	<i>8</i>
2.2.3 <i>Propriedades funcionais das proteínas</i>	<i>9</i>
2.2.4 <i>Modificações nas propriedades funcionais das proteínas que são submetidas a processos tecnológicos.....</i>	<i>10</i>
2.2.5 <i>Proteínas tóxicas e de ação antinutricional</i>	<i>11</i>
2.2.6 <i>Proteína dispersável.....</i>	<i>12</i>
2.3 SECAGEM	12
2.3.1 <i>Taxa de secagem.....</i>	<i>13</i>
2.3.1.1 <i>Período de taxa constante</i>	<i>14</i>
2.3.1.2 <i>Período de taxa decrescente.....</i>	<i>14</i>
2.3.2 <i>Movimento da água</i>	<i>15</i>
2.3.2.1 <i>Mecanismo da difusão.....</i>	<i>15</i>
2.3.2.2 <i>Mecanismo da capilaridade.....</i>	<i>16</i>
2.3.3 <i>Comportamento dos materiais na secagem.....</i>	<i>18</i>
2.3.4 <i>Parâmetros relacionados à secagem.....</i>	<i>19</i>
2.3.5 <i>Modelos de curvas de secagem.....</i>	<i>20</i>
2.3.6 <i>Efeito da secagem nos alimentos.....</i>	<i>21</i>
2.4 FENÔMENOS DE SORÇÃO DE UMIDADE.....	22
2.4.1 <i>Atividade de água</i>	<i>23</i>
2.4.2 <i>Isotermas de sorção.....</i>	<i>23</i>
2.4.3 <i>Histerese</i>	<i>26</i>
2.4.4 <i>Modelos matemáticos</i>	<i>26</i>
2.4.5 <i>Calor de sorção</i>	<i>28</i>

MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 MATERIAIS	29
3.2 ESTUDOS DE SECAGEM EM FUNÇÃO DA UMIDADE DOS GRÃOS DE SOJA	29
3.2.1 Experimentos de secagem:Secador Piloto.....	30
3.2.2 Experimentos de secagem:Estufa de Secagem.....	31
3.2.3 Ajustes dos modelos aos resultados obtidos	32
3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS	32
3.3.1 Análise do teor de umidade	32
3.3.2 Análise de proteína.....	33
3.3.2.1. Método de Kjeldahl modificado.....	33
3.3.2.1.1 Preparo das amostras.....	34
3.3.2.1.2. Digestão.....	35
3.3.2.1.3. Destilação.....	36
3.3.2.1.4. Titulação.....	36
3.4 TEORES DE UMIDADE E PROTEÍNA DISPERSÁVEL DE GRÃOS DE SOJA DURANTE A SECAGEM.....	36
3.5 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE	38
3.5.1 Ajuste dos modelos	39
RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 ESTUDOS DE SECAGEM EM FUNÇÃO DA UMIDADE DOS GRÃOS DE SOJA	40
4.1.1 Experimentos de secagem:Secador Piloto.....	40
4.1.2 Experimentos de secagem:Estufa de Secagem.....	46
4.2 TEOR DE PROTEÍNA DE GRÃOS DE SOJA DURANTE A SECAGEM	48
4.3 ISOTERMA DE SORÇÃO DE UMIDADE	55
4.3.1 Calor de sorção	57
CONCLUSÕES	59
BIBLIOGRAFIA.....	61
ANEXO A	66
ANEXO B.....	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Relação típica entre teor de umidade do alimento e tempo de secagem e entre taxa de secagem e teor de umidade do alimento.....	14
Figura 2.2: Mecanismo de capilaridade	16
Figura 2.3: Distribuição da umidade no primeiro período de taxa decrescente em um leito sólido particulado	17
Figura 2.4: : Distribuição da umidade no segundo período de taxa decrescente em um leito sólido particulado.....	17
Figura 2.5: Distribuição da umidade ao final da secagem em um leito sólido particulado	18
Figura 2.6: Tipos de isotermas de sorção de umidade	25
Figura 3.1: Secador piloto utilizado para secagem dos grãos de soja.....	30
Figura 3.2: Estufa de secagem utilizada nos experimentos de secagem de grãos de soja	31
Figura 3.3: Análise de proteínas: lavador de gases acoplado ao digestor, onde os tubos foram acomodados.....	35
Figura 3.4: Frasco hermético contendo solução de sulfato de cobre II, utilizado nos experimentos de obtenção de isotermas de sorção para grãos de soja.	38
Figura 4.1: Secagem de grãos de soja em secador piloto na temperatura de 40°C.	41
Figura 4.2: Secagem de grãos de soja em secador piloto na temperatura de 60°C.....	42
Figura 4.3: Secagem de grãos de soja em secador piloto na temperatura de 80°C	42
Figura 4.4: Curvas de secagem experimentais (símbolos) realizados com velocidade do ar de secagem de 0,5 m/s comparadas às correspondentes curvas de secagem (linhas) previstas pelo modelo da Aproximação da difusão.	44
Figura 4.5: Curvas de secagem experimentais (símbolos) realizados com velocidade do ar de secagem de 1,0 m/s comparadas às correspondentes curvas de secagem (linhas) previstas pelo modelo da Aproximação da difusão	45
Figura 4.6: Curvas de secagem experimentais (símbolos) realizados com velocidade do ar de secagem de 1,5 m/s comparadas às correspondentes curvas de secagem (linhas) previstas pelo modelo da Aproximação da difusão	45

Figura 4.7: Curvas de secagem experimentais (símbolos) comparadas às curvas de secagem (linhas) preditas pelo modelo da Aproximação da difusão	46
Figura 4.8: Teor de umidade resultante em cada amostra submetida ao processo de secagem com temperaturas do ar de secagem de 60 e 80°C	50
Figura 4.9: Teor de umidade resultante para grãos de soja submetidos ao processo de secagem utilizando ar de secagem com temperatura de 100°C.	50
Figura 4.10: Teor de proteína dispersável de grãos de soja submetidos ao processo de secagem em temperaturas do ar de secagem de 60 e 80°C (nas alturas de camada de 2,5 e 5,0 cm).....	52
Figura 4.11: Teor de proteína dispersável dos grãos de soja submetidos ao processo de secagem com temperaturas do ar de secagem de 60, 80 e 100°C e 2,5 cm de altura de camada de amostra.	53
Figura 4.12: Teor de proteína dispersável de grãos de soja submetidos ao processo de secagem (secador piloto) utilizando ar de secagem com temperatura de 100°C	54
Figura 4.13: Isotermas de sorção de umidade obtidas experimentalmente com grãos de soja nas temperaturas de 10 e 25°C (símbolos) comparadas às isotermas (linhas) preditas pelo modelo GAB.....	55
Figura 4.14: Relação entre o calor total de sorção e a umidade de equilíbrio dos grãos de soja, obtida nos experimentos de isotermas de sorção de umidade	58

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a_w	Atividade de água.
A	Constante, Equações 2.12 e 2.13.
a	Constante, Equações 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8 e 2.9.
B	Constante, Equações 2.12, 2.13 e 2.14.
b	Constante, Equações 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8 e 2.9.
b. s.	Base seca (kg de água/ 100 kg de sólidos secos).
c	Constante, Equações 2.5 e 2.6.
d. s.	Dry solids (kg).
D_L^*	Difusividade mássica através do sólido (m^2/s).
EMR	Erro médio relativo (%).
g	Constante, Equação 2.5.
h	Constante, Equação 2.5.
K	Constante, Equação 2.11.
k	Constante, Equações 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.8 e 2.9.
K_1	Constante, Equações 2.15 e 2.16.
K_2	Constante, Equações 2.15 e 2.16.
K_3	Constante, Equação 2.15.
K_4	Constante, Equação 2.15.
K_5	Constante, Equação 2.15.
m_c	Massa da cápsula (kg).
m_i	Massa de cápsula com amostra antes da secagem na estufa (kg).
m_f	Massa de cápsula com amostra depois da secagem na estufa (kg).
n_1	Constante, Equação 2.16.
n_2	Constante, Equação 2.16.
P	Pressão de vapor.
P_0	Pressão de vapor da água pura.
$p. d.$	Proteína dispersável (kg)
q_s	Calor de sorção (kJ/ mol).
q_{st}	Calor de sorção total (kJ/ mol).
R	Constante universal dos gases (J/mol.K).
r	Raio (m).
R^2	Coefficiente de determinação.
s. s.	Sólidos secos (kg).
T	Temperatura absoluta (K).
t	Tempo (minutos).

X/X_0	Razão da umidade (umidade no tempo t / umidade inicial da amostra).
X'	Teor de umidade no instante t (kg de água/ kg de sólido seco).
X_m	Umidade correspondente a monocamada.
γ	Tensão superficial na interface líquido/gás (N/m).
ΔP	Varição da pressão (N/m ²).
χ^2	Chi-quadrado.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição de grãos de soja	3
Tabela 2.2: Modelos de ajuste de curvas de secagem retirados da literatura.....	20
Tabela 2.3: Umidade relativa de equilíbrio de soluções salinas saturadas	24
Tabela 2.4: Modelos de isotermas de sorção comumente aplicados a alimentos	27
Tabela 4.1: Tempos de secagem estabelecidos para cada condição do processo de secagem no secador piloto aplicado a grãos de soja	49
Tabela 4.2: Resultados dos ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtidos de isotermas de grãos de soja nas temperaturas de 10 e 25°C.	56
Tabela A.1: Ajuste dos modelos de curvas de secagem aos dados experimentais obtidos no secador piloto com velocidade do ar de 0,5 m/s e 2,5 cm de altura de camada de amostra.	66
Tabela A.2: Ajuste dos modelos de curvas de secagem aos dados experimentais obtidos no secador piloto com velocidade do ar de 0,5 m/s e 5,0 cm de altura de camada de amostra	67
Tabela A.3: Ajuste dos modelos de curvas de secagem aos dados experimentais obtidos no secador piloto com velocidade do ar de 1,0 m/s e 2,5 cm de altura de camada de amostra	68
Tabela A.4: Ajuste dos modelos de curvas de secagem aos dados experimentais obtidos no secador piloto com velocidade do ar de 1,0 m/s e 5,0 cm de altura de camada de amostra	69
Tabela A.5: Ajuste dos modelos de curvas de secagem aos dados experimentais obtidos no secador piloto com velocidade do ar de 1,5 m/s e 2,5 cm de altura de camada de amostra	70
Tabela A.6: Ajuste dos modelos de curvas de secagem aos dados experimentais obtidos no secador piloto com velocidade do ar de 1,5 m/s e 5,0 cm de altura de camada de amostra	71
Tabela B.1: Resultados dos ajustes dos modelos matemáticos (regressão não-linear) aos dados obtidos nos experimentos realizados na estufa de secagem em temperaturas do ar de secagem e alturas de camada de grãos de soja distintos...	72

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A soja é um grão rico em proteínas utilizado na alimentação humana e animal. Sua composição química é extremamente complexa já que esta é dependente de fatores como variedade, hereditariedade, solo e clima de desenvolvimento. Comparando-se a composição química da soja com a de outros alimentos, evidencia-se sua superioridade em relação a outros vegetais e sua equivalência em relação aos produtos animais. A inclusão do grão de soja na alimentação cotidiana das pessoas possibilita uma maior fonte de proteína que alimentos de origem vegetal comuns como o arroz e o feijão. Contudo, para possibilitar o armazenamento e transporte sem afetar a qualidade dos grãos, há a necessidade de um processo de secagem que, normalmente, é otimizado visando a produção de óleo de soja; a preocupação em relação à manutenção do teor de proteína dos grãos é praticamente inexistente.

Quando a secagem é aplicada ao alimento, ela não afeta somente o conteúdo de água deste, mas também altera outras propriedades físicas, químicas e biológicas do mesmo. Isto pode reduzir a qualidade do alimento quando comparado ao produto fresco. Estudos para o melhoramento das tecnologias do processamento de alimentos visam minimizar estas mudanças, melhorando também a eficiência dos processos. As alterações comumente observadas nestes alimentos são na textura, no sabor e/ou aroma. Além disto, as mudanças no valor nutricional podem ser muito significativas em alguns alimentos. Esta desvantagem pode ser minimizada com a utilização do processo de secagem da forma mais adequada, o que torna necessário, portanto, um profundo estudo do processo, dos equipamentos e dos parâmetros utilizados. Alguns parâmetros primordiais para garantir a eficiência do processo são a temperatura e a velocidade do ar de secagem.

A funcionalidade das proteínas pode ser modificada quando o alimento é submetido a um tratamento térmico, como a secagem. As mudanças estão diretamente relacionadas com o

tipo de processo e com a intensidade com a qual ele é aplicado no alimento. No caso de um tratamento com intensidade moderada, pode-se alterar apenas a conformação da proteína. Contudo, em casos de tratamentos muito intensos, estes podem modificar até a estrutura primária da proteína. Além disto, é importante para a qualidade da proteína a temperatura e a duração do tratamento térmico que é aplicado.

O processo tradicional de secagem, que utiliza a passagem de ar quente diretamente sobre o alimento, ocasiona um efeito negativo na proteína, a desnaturação. Esta é provocada pela perda da água imobilizada, especialmente da camada monomolecular. Comumente, a solubilidade da proteína diminui com o aumento do tempo e da temperatura de aquecimento. Logo, há necessidade de estudar as melhores condições da utilização do processo de secagem que possibilitem minimizar a desnaturação proteica dos grãos de soja.

Considerando o exposto, o objetivo deste estudo é avaliar as melhores condições de secagem dos grãos de soja, visando à obtenção de grãos com características tais que promovam a obtenção de um máximo rendimento na produção de proteínas de soja para a alimentação humana. Com este intuito, foram desenvolvidos experimentos de secagem variando-se o tipo de secador, a altura de camada de grãos no secador, a velocidade e a temperatura do ar de secagem. Com os resultados obtidos nestes experimentos (i.e. teor de umidade *versus* tempo), outros foram realizados para avaliar como a secagem influencia na desnaturação proteica dos grãos. Os dados experimentais obtidos foram utilizados para verificar, dentre alguns modelos matemáticos de curvas de secagem existentes na literatura, qual deles melhor se ajusta aos mesmos. Além disto, foram determinadas experimentalmente isotermas de sorção de umidade dos grãos de soja. As temperaturas selecionadas para estes experimentos foram de 10 e 25°C, e também foram utilizados os dados experimentais obtidos para verificar qual dos modelos de isoterma de sorção de umidade selecionados da literatura melhor descreve os dados de equilíbrio.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos relacionados ao processo de secagem de alimentos, tais como as transferências de calor e massa envolvidas, equipamentos, comportamento do alimento, dentre outros tópicos. Também serão apresentados os fundamentos relacionados a fenômenos de sorção de umidade e às características dos grãos de soja e suas proteínas. Além destes fundamentos, serão discutidos neste capítulo artigos existentes na literatura que estão, de alguma forma, relacionados ao presente estudo.

2.1 SOJA

A soja (*Glicina Max*), encontrada em vagens escuras e felpudas, foi a principal fonte de aminoácidos essenciais para povos orientais durante vários séculos. O cultivo deste grão requer temperaturas mais altas e água em abundância. Além disso, proporciona nitrogênio ao solo, tornando-o proveitoso para o cultivo alternativo, sobretudo em rodízios com o trigo (Salinas, 2002). Está apresentada na Tabela 2.1 a composição aproximada (em base úmida) de grãos de soja.

Tabela 2.1: Composição de grãos de soja.

100 g de grãos de soja contém:							
Energia	417 kcal	Açúcares	23 g	Ca	240 mg	K	1900 mg
Umidade	11 g	Fibras	4 g	P	580 mg	Mg	220 mg
Proteínas	38 g	Cinzas	5 g	Fe	9,4 mg	Zn	3200 µg
Lipídios	19 g			Na	1,0 mg	Cu	980 µg

Fonte: Kawaga (1995).

Um dos primeiros estudos que apresentam o grão de soja como uma boa opção de alimento foi o desenvolvido por Osborne e Mendel (1917). Neste período, estava-se vivendo um momento de escassez de alimento, devido à primeira guerra mundial, o que ocasionou preocupação com a produção dos alimentos. O mesmo estudo também descreve a grande necessidade de conhecimento dos componentes e nutrientes dos alimentos, a fim de contribuir para uma nutrição adequada.

Com o aumento da inclusão desta fonte proteica na mesa brasileira, ficou ainda mais presente a necessidade do conhecimento das suas funções nutricionais e de seus benefícios para a saúde, bem como das características específicas dos grãos e as limitações produtivas do mesmo.

Na safra 2011/2012, o Brasil plantou 51 milhões de hectares de grãos, incluindo a soja, sendo considerada a maior área plantada de grãos da sua história e ainda obteve a produção recorde de 166 milhões de toneladas. Além disto, o aumento também nas exportações do agronegócio causou um impressionante superávit de US\$ 7 bilhões em 2011, que foi o principal apoio das reservas cambiais do Brasil (Reetz *et al.*, 2012).

A principal região produtora de grãos do mundo, o meio-oeste dos Estados Unidos, sofreu uma recente seca (2012) diminuindo a produção, o que valorizará a safra brasileira de soja 2012/2013. De acordo com o departamento de agricultura norte-americana, o USDA, caso não haja problemas climáticos, o Brasil terá volume de produção de soja superior a 80 milhões de toneladas, tornando-se o maior produtor mundial em 2013. O Brasil está caminhando para um novo patamar no mercado externo, especialmente em função das culturas de grãos, como a soja (Reetz *et al.*, 2012).

2.1.1 PRODUTOS DE SOJA – IMPORTÂNCIA NA ALIMENTAÇÃO E NA INDÚSTRIA

A soja é considerada uma excelente fonte de proteína, tanto para a alimentação humana quanto para a alimentação animal. Com elevado valor nutritivo, os grãos possuem cerca de 40% (base seca) de proteína, além de óleo, carboidratos e minerais (Sgarbieri, 1996).

Através dos processamentos aplicados na indústria, este alimento pode ser adquirido e consumido em diversas formas, além de também servir de ingrediente para o desenvolvimento de outros produtos alimentícios. Dentre as diversas aplicações e formas de consumo da soja, alguns alimentos de grande importância são descritos a seguir (Sgarbieri, 1996).

2.1.1.1 Farinha de soja integral

A farinha de soja integral possui uma composição muito parecida com a da soja integral, visto que no processamento é eliminado apenas o tegumento (cascas).

O preparo deste produto inicia com a limpeza dos grãos, seguida de um tratamento a vapor e um processo de secagem. Depois de secos, os grãos são quebrados em rolos corrugados e então são retiradas as cascas, podendo esta etapa ser realizada por aspiração ou peneiramento. Posteriormente, os grãos são moídos e classificados de acordo com sua granulometria. Uma alternativa para este processamento é iniciar o mesmo com a limpeza dos grãos seguida de um tratamento térmico, secagem, quebra, retirada do tegumento, e umedecimento até 18% (base seca). Em seguida, os grãos são aquecidos e passam por uma extração (121 a 143°C), esfriamento, para então ser moídos e classificados de acordo com o tamanho. O objetivo do tratamento térmico é inativar os fatores antinutricionais e algumas enzimas, principalmente as lipoxigenases, as quais servem de catalisadores para a oxidação dos lipídios insaturados, o que acarreta em deterioração do sabor e do aroma (Sgarbieri, 1996).

2.1.1.2 Farinha de soja desengordurada

Na indústria de alimentos, este produto tem sido a principal forma de uso da proteína de soja. O seu processamento é iniciado com a limpeza dos grãos, seguido da quebra, eliminação do tegumento e extração do óleo com hexano. Em seguida, o resíduo (torta) é desengordurado através de aquecimento. O processamento segue com a moagem dos flocos já desengordurados e desolventizados, os quais serão classificados. O material que atravessar uma peneira de 100 Mesh Tyler e conter no mínimo 50% de proteína é classificado como farinha desengordurada. A fração que não atravessar a peneira, por sua vez, é classificada como “grits” (Sgarbieri, 1996).

2.1.1.3 Concentrado proteico de soja

Este produto é preparado a partir da farinha de soja desengordurada, a qual é submetida a uma extração através de um dos seguintes processos:

- extração com solução etanólica a 70%;
- extração com solução ácida diluída: o pH da solução é diminuído até o pH isoeletrico das proteínas de soja (pH = 4,5);
- extração com água à temperatura superior a 80°C.

Em qualquer destas extrações, são removidos os componentes solúveis (sacarose, rafinose, minerais, entre outros) e obtêm-se concentrados com composição semelhante. Contudo, a solubilidade da proteína é reduzida devido à desnaturação causada pela ação do álcool ou do calor. Além disto, há necessidade de neutralizar a pH 7,0 antes da secagem quando for utilizada a extração com ácido diluído (pH = 4,5), já que no ponto isoelétrico a solubilidade é prejudicada (Sgarbieri, 1996).

2.1.1.4 Isolado proteico de soja

O isolado proteico de soja é um produto de maior interesse comercial por conter teor de proteína acima de 90% (base seca). Assim como o concentrado proteico de soja, este produto também é preparado a partir da farinha desengordurada de soja. Contudo, a farinha precisa receber o mínimo de tratamento térmico possível a fim de inativar as proteínas de ação antinutricional afetando minimamente a solubilidade das proteínas. O preparo do produto geralmente ocorre da seguinte forma:

- extração da proteína da farinha (ou flocos) desengordurada com o auxílio de solução alcalina diluída (pH = 9,0);
- centrifugação da mistura para eliminar o resíduo insolúvel e também obter o extrato alcalino;
- acidificação até pH isoelétrico (pH = 4,5);
- separação do precipitado (isolado isoelétrico) e do sobrenadante (“soro”) através de centrifugação;
- eliminação do resíduo ácido do precipitado por meio de uma lavagem com água fria;
- dispersão do precipitado através de um tratamento com solução alcalina até pH 7-8;
- secagem final da proteína isolada por atomização (*spray dryer*).

O isolado proteico apresenta menor quantidade de alguns aminoácidos (e.g. lisina, metionina, sidtina, triptofano) do que a farinha desengordurada de soja. Esta diferença ocorre, possivelmente, visto que as proteínas que permanecem no “soro” depois do isolamento possuem estes aminoácidos em maior quantidade.

Devido a sua importância, este produto é objetivo de estudos, como o desenvolvido por Ryan *et al.* (2008). Neste, os autores caracterizaram o efeito do pH, da concentração de proteínas e a suplementação de cálcio na estabilidade térmica de proteína isolada de soja.

2.2 PROTEÍNAS

Proteínas são moléculas de alta complexidade, constituídas basicamente por carbono, oxigênio e hidrogênio. Contudo, outros elementos também podem fazer parte dessas moléculas, como enxofre, ferro, fósforo, cobre e zinco. Essencialmente, as proteínas são formadas por aminoácidos, os quais são ligados entre si por ligações peptídicas (Pereda *et al.*, 2005).

As proteínas são utilizadas como nutrientes de suma importância nos organismos humanos e animais. Entretanto, o seu valor nutricional irá depender da sua composição, digestibilidade, biodisponibilidade dos aminoácidos essenciais e da ausência de toxicidade e/ou de propriedades antinutricionais (Sgarbieri, 1996). Quando se analisa a função das proteínas, observa-se que estas podem exercer vários papéis como enzimas, agentes catalíticos controladores de bioprocessos, na própria estrutura celular e até como toxinas liberadas por células bacterianas (Pelczar Jr. *et al.*, 1997).

2.2.1 ESTRUTURAS DAS PROTEÍNAS

Para conhecer a formação e as propriedades físico-químicas de uma determinada proteína, é necessário conhecer quais são os aminoácidos que a compõem e também a exata sequência dos mesmos. A estrutura primária de uma determinada proteína é constituída da sequência linear específica dos aminoácidos, que são ligados entre si por meio de ligações amida, também conhecidas como ligações peptídicas (Ribeiro e Seravalli, 2007; Fennema *et al.*, 2010).

As propriedades físico-químicas, estruturais, biológicas e também as funções que a proteína exerce são determinadas pelo comprimento de cadeia (n) e pela sequência na qual os resíduos n estão ligados. A sequência de aminoácidos atua como um código para a constituição das estruturas secundárias e terciárias e, por fim, determina a funcionalidade biológica da proteína (Fennema *et al.*, 2010).

A estrutura secundária da proteína pode ser definida como um primeiro nível de ordenação espacial da cadeia polipeptídica. A própria estrutura primária da proteína determina o tipo de estrutura secundária a ser adquirida por uma proteína, ou seja, a distribuição, tipo e quantidade de aminoácidos ao longo da cadeia polipeptídica. De modo geral, as duas formas de estruturas secundárias encontradas nas proteínas são do tipo helicoidal e folha estendida (Ribeiro e Seravalli, 2007; Fennema *et al.*, 2010).

Além da série de pontes hidrogênio ao longo da hélice, a estabilidade da estrutura secundária também está fundamentada nas interações entre as cadeias laterais, as quais vão também provocar outro grau conformacional para a proteína: a estrutura terciária (Ribeiro e Seravalli, 2007; Fennema *et al.*, 2010).

A estrutura terciária refere-se ao arranjo espacial em uma forma compacta tridimensional, originada do dobramento de uma cadeia linear da proteína com segmentos da estrutura secundária. Essa transformação (dobramento) de uma proteína originária de uma configuração linear (estrutura primária) em uma estrutura terciária é um processo de alta complexidade (Ribeiro e Seravalli, 2007; Fennema *et al.*, 2010).

A estrutura secundária pode ainda conter resíduos que ficam orientados para a sua superfície. Estes resíduos podem estabelecer interações com outras cadeias polipeptídicas e são essas novas interações que dão origem à estrutura quaternária. Portanto, a estrutura quaternária refere-se ao arranjo espacial de uma proteína quando ela possui mais de uma cadeia polipeptídica (Ribeiro e Seravalli, 2007; Fennema *et al.*, 2010).

2.2.2 DESNATURAÇÃO PROTEICA

As interações atrativas e repulsivas que derivam de forças intramoleculares variadas, além da interação de vários grupos proteicos com a água como solvente circundante e o próprio ambiente em que a proteína se encontra resultam na estrutura nativa da proteína. Este estado nativo possui a energia livre mais baixa possível, sendo termodinamicamente mais estável. Contudo, modificações no ambiente, como alterações no pH, força iônica e temperatura, obrigará a molécula a adotar uma nova estrutura de equilíbrio (Fennema *et al.*, 2010). Além disto, tratamentos com ácidos, alquilas, solventes, soluções salinas concentradas e radiação também podem alterar a conformação da proteína (Ribeiro e Seravalli, 2007).

Quando as proteínas são submetidas a mudanças importantes nas estruturas secundária, terciária e quaternária, sem clivagem (rompimento) das ligações peptídicas da cadeia principal, estas mudanças são avaliadas como “desnaturação”, diferentemente de sutis alterações na estrutura da proteína, as quais não alterem de maneira drástica a arquitetura molecular da proteína, que normalmente são consideradas como “adaptabilidade conformacional” (Ribeiro e Seravalli, 2007; Fennema *et al.*, 2010).

Na desnaturação ocorre a transformação de uma proteína inicialmente formada em condições fisiológicas em uma estrutura mal definida sob condições não fisiológicas por meio da ação de um agente desnaturante. A sensibilidade de uma proteína à desnaturação é dependente das ligações que consolidam a sua conformidade, bem como da intensidade e do tipo de agente desnaturante a que ela foi submetida. Logo, a desnaturação pode ser reversível ou irreversível. Contudo, não envolve nenhuma modificação química na proteína. A mesma,

em estado desnaturado, pode assumir diversos estados conformacionais que diferem apenas levemente em energia livre (Ribeiro e Seravalli, 2007; Fennema *et al.*, 2010).

Normalmente, os agentes de desnaturação são classificados em físicos (e.g. calor, irradiação, agitação) e químicos (e.g. pH, solventes) (Ribeiro e Seravalli, 2007). O agente desnaturante mais utilizado no processamento de alimentos é o calor. Como as proteínas sofrem graus variados de desnaturação ao longo do processamento, as suas propriedades funcionais podem ser afetadas, logo, existe a necessidade do entendimento dos fatores que afetam a desnaturação proteica (Fennema *et al.*, 2010).

É comum que a desnaturação cause perda da solubilidade e de algumas propriedades funcionais em proteínas alimentares. Contudo, apesar de a desnaturação ter uma conotação negativa, já que ela indica a perda de algumas propriedades, em alguns casos, ela é desejável. A desnaturação térmica melhora nitidamente a digestibilidade das mesmas. De modo geral, as proteínas naturais são menos digeríveis do que as parcialmente desnaturadas. No caso de bebidas proteicas, onde é necessária alta solubilidade e dispersibilidade de proteínas, até mesmo desnaturações parciais da proteína podem ocasionar floculação e precipitação durante o armazenamento, o que pode interferir nos atributos sensoriais do produto (Fennema *et al.*, 2010).

2.2.3 PROPRIEDADES FUNCIONAIS DAS PROTEÍNAS

Propriedade funcional pode ser definido como toda a propriedade não-nutricional que influencia no desempenho de determinados componentes de um alimento. Geralmente, as propriedades funcionais têm influência nas características sensoriais, bem como nas propriedades físicas dos alimentos e de seus ingredientes ao longo do processamento e também do armazenamento, preparo e consumo dos mesmos (Pereda *et al.*, 2005).

Como a funcionalidade proteica está relacionada com as propriedades físico-químicas, estas influenciam na forma, na composição e na sequência de aminoácidos, bem como na carga líquida e na distribuição das cargas, além da razão hidrofobicidade/hidrofilicidade. As propriedades físico-químicas também interferem nas estruturas secundárias, terciárias e quaternárias das proteínas, juntamente com a flexibilidade e rigidez molecular e também na capacidade de interagir/reagir com outros componentes. Porém, as proteínas apresentam múltiplas propriedades físico-químicas, dificultando, assim, estabelecer diretamente o papel de cada uma dessas propriedades em relação a uma determinada propriedade funcional (Fennema *et al.*, 2010).

Em nível empírico, as diferentes propriedades funcionais das proteínas podem ser ressaltadas como manifestações de três aspectos moleculares das proteínas:

- propriedades de hidratação;
- propriedades relacionadas à superfície proteica;
- propriedades hidrodinâmicas/reológicas.

Apesar das propriedades físico-químicas de inúmeras proteínas alimentares serem bastante conhecidas, ainda não é possível prever as propriedades funcionais a partir de suas propriedades moleculares. Entretanto, foram estabelecidas algumas correlações empíricas entre as propriedades moleculares e algumas propriedades funcionais em sistemas-modelos, o que é considerado limitado, já que em muitos casos, não é o mesmo que o existente nos produtos alimentícios reais. Uma das razões para a diferenciação de sistemas-modelos e alimentos reais pode ser parcialmente atribuída à desnaturação que as proteínas sofrem durante o processamento, o que é dependente de uma série de fatores como o pH, a temperatura e as características do produto. Além disso, em alimentos reais, as proteínas interagem com diversos outros componentes alimentares (e.g. lipídeos, açúcares, polissacarídeos, sais) que podem modificar seu comportamento funcional.

2.2.4 MODIFICAÇÃO NAS PROPRIEDADES FUNCIONAIS DAS PROTEÍNAS QUE SÃO SUBMETIDAS A PROCESSOS TECNOLÓGICOS

Os alimentos são submetidos a diferentes processos durante a sua elaboração e estes processos podem modificar a funcionalidade das proteínas. As mudanças estão diretamente relacionadas com o tipo de processo, bem como com a intensidade em que ele é aplicado. Em um tratamento com intensidade moderada, pode-se alterar apenas a conformação da proteína. Entretanto, tratamentos muito intensos podem modificar até a estrutura primária da proteína (Pereda *et al.*, 2005).

Tratamentos térmicos são comumente aplicados a alimentos e podem causar modificações nas cadeias laterais de aminoácidos, bem como hidrólise das ligações peptídicas e até alterações estruturais. Porém, estas alterações dependem da intensidade em que o processamento foi aplicado, das condições ambientais e da natureza da proteína. Quando o alimento é submetido a um processo de desidratação, ocorre o aumento da concentração de componentes não aquosos, o que pode potencializar as interações proteína-proteína, principalmente quando a eliminação da água é realizada através da aplicação de temperaturas elevadas. Esta aplicação pode resultar na perda de solubilidade e redução das propriedades tensoativas das proteínas (Pereda *et al.*, 2005).

O tratamento térmico também foi considerado uma boa alternativa para inativar fatores antinutricionais e melhorar a qualidade de produtos de soja no estudo desenvolvido por Wiriyampaiwong *et al.* (2004). Neste trabalho, foram aplicados quatro tratamentos térmicos diferentes em grãos de soja e foi avaliado o desempenho dos tratamentos em função da redução da umidade, da inativação da urease e da solubilidade da proteína e da lisina.

Durante o processo de secagem, tem importância para a proteína a temperatura e também a duração do tratamento térmico. Contudo, o processo tradicional de secagem, com a utilização direta de ar quente, ocasiona um efeito negativo sobre a proteína, a desnaturação. Esta é provocada pela perda da água imobilizada, especialmente da camada monomolecular. Comumente, a solubilidade da proteína diminui com o aumento do tempo e da temperatura de aquecimento (Araújo, 2011). Essa diminuição de solubilidade é um grande problema na produção de isolados protéicos a base de soja, pois diminui o rendimento do processo, devendo, portanto, ser evitada ao máximo.

A solubilidade da proteína é influenciada pelo balanço hidrofobicidade/hidrofilicidade, que depende da composição de aminoácidos, particularmente na superfície da proteína. Como a desnaturação proteica altera a relação hidrofobicidade/hidrofilicidade, acaba também afetando a solubilidade da proteína (Moure *et al.*, 2006).

2.2.5 PROTEÍNAS TÓXICAS E DE AÇÃO ANTINUTRICIONAL

Uma grande variedade de alimentos consumidos possuem algumas substâncias químicas que podem ser consideradas tóxicas. Algumas dessas substâncias podem até ser letais quando ingeridas em determinadas quantidades, outras substâncias influenciam na digestibilidade, absorção ou até na utilização de nutrientes presentes no alimento, podendo assim afetar a qualidade nutricional. Na grande maioria das ocorrências, essas substâncias são constituintes naturais produzidos pelos vegetais para sua proteção ao ataque de pássaros, insetos e micro-organismos (Araújo, 2011).

O tratamento térmico moderado, além de melhorar a digestibilidade, também inativa enzimas comumente encontradas em alimentos, tais como: proteases, lipases, lipoxigenases, amilases. Contudo, quando estas enzimas não são desativadas, pode ocorrer o surgimento de odores indesejáveis, alterações na textura e descoloração do alimento durante o seu período de estocagem. Um exemplo bem comum são as leguminosas, as quais são ricas em lipoxigenases. Quando estes grãos são submetidos a esmagamento ou fracionamento para a extração de óleo ou de isolados proteicos, essas enzimas catalisam a oxidação dos ácidos graxos poli-insaturados, ocasionando a produção de hidroperóxidos, os quais se decompõem e liberam cetonas e aldeídos. Estas substâncias produzem odores indesejados em produtos como farinha de soja e seus isolados e concentrados proteicos. Logo, este fator indesejável (odor) pode ser evitado através da aplicação de um tratamento térmico moderado na leguminosa antes do esmagamento (Fennema *et al.*, 2010).

Um fator antinutricional presente também em leguminosas são as proteínas inibidoras de protease. Geralmente encontradas em ervilha, feijão, amendoim, arroz, soja, milho, batata e clara de ovo, essas proteínas de baixo peso molecular agem pela inibição de enzimas

proteolíticas (tripsina, quimotripsina). A interação destes inibidores com as proteases acaba prejudicando a hidrólise das proteínas, já que ocorre de tal forma que torna as enzimas indisponíveis. Em baixos níveis, tais inibidores são toleráveis para o organismo humano, mas, em níveis superiores, podem induzir uma superprodução e secreção de enzimas pelo pâncreas, o que pode causar hipertrofia pancreática e adenoma pancreático. Os inibidores de protease presentes em proteínas vegetais são termolábeis e não ocasionam problemas nas leguminosas processadas quando submetidas a tratamentos térmicos adequados (Araújo, 2011; Fennema *et al.*, 2010).

2.2.6 PROTEÍNA DISPERSÁVEL

Dispersibilidade é a propriedade de um pó que descreve sua distribuição uniforme na água, ou seja, esta propriedade está relacionada com a facilidade com que agregados de pó dispersam quando em contato com água (Hall, 1996). A dispersibilidade é diferente da solubilidade, pois uma proteína pode ser dispersa antes de fazer parte de uma solução. O índice de proteína dispersável (IPD) é utilizado para expressar o grau de proteína dispersa no meio aquoso (Hall, 1996).

Segundo Nazareth *et al.* (2009), o alto IPD é necessário para se obter uma extração de proteína eficiente, possibilitando um alto rendimento na produção de proteína isolada de soja.

2.3 SECAGEM

O processo de secagem de alimentos é comumente realizado através da aplicação de calor, de forma controlada, a fim de retirar uma determinada quantidade de água presente no alimento. Este processo possibilita prolongar a vida de prateleira dos alimentos, uma vez que reduz a atividade de água dos mesmos. A secagem inibe o crescimento microbiano e a atividade enzimática nos alimentos. Entretanto, a temperatura utilizada no processo pode não ser suficiente para a inativação dos mesmos. Logo, cuidados com a embalagem e a estocagem são de grande importância, considerando que um aumento no teor de umidade pode acarretar em uma rápida deterioração do produto. Outra vantagem da aplicação do processo de secagem é a redução de custos de transporte e armazenamento com a diminuição no peso e no volume do alimento (Fellows, 2006).

Contudo, a secagem de alimentos não afeta somente o conteúdo de água dos produtos, mas também altera outras propriedades físicas, químicas e biológicas, tais como a atividade enzimática, a contaminação microbiológica, a viscosidade, a dureza, o aroma, o sabor e a palatabilidade dos alimentos (Barbosa-Cánovas, e Vega-Mercado, 1996). Tal desvantagem pode ser minimizada com a utilização do processo de secagem da forma mais adequada, o que

torna necessário, portanto, um profundo estudo do processo, dos equipamentos e dos parâmetros utilizados (Fellows, 2006).

Segundo Foust *et al.* (1982), o estudo do processo de secagem e o projeto dos equipamentos necessários precisam considerar diversos problemas de mecânica de fluidos, química de superfície e estrutura dos sólidos, bem como a taxa de transferência (de calor e de massa). Na maioria das situações, o produto seco precisa manter características originais, como cor e textura, e isto depende diretamente da forma de secagem que o mesmo foi submetido.

Basicamente, o processo de secagem de um sólido úmido (amostra), mediante o contato com uma corrente de gás (meio secante), de umidade e temperatura fixas, ocorre da seguinte forma: após o contato entre ambos, a temperatura da amostra altera-se até atingir um regime permanente. Neste, a temperatura de bulbo úmido do meio secante é semelhante à temperatura na superfície da amostra. As temperaturas no interior do sólido, por sua vez, tendem a igualar a temperatura de bulbo úmido do gás, contudo, esta similaridade é imperfeita por causa da discrepância entre os movimentos de calor e massa. Quando a temperatura da amostra atinge a temperatura de bulbo úmido do gás, esta se torna estável, assim como a taxa de secagem, evidenciando o período de secagem a taxa constante. Assim que o teor de umidade crítico é atingido, inicia-se uma elevação da temperatura na superfície do sólido e se estabelece o período de secagem a taxa decrescente, que segue até a obtenção do teor de umidade de equilíbrio (Foust *et al.*, 1982). Estes dois comportamentos são descritos no subitem 2.3.1.

2.3.1. TAXA DE SECAGEM

A secagem está muito presente no processamento de alimentos e a taxa de secagem é um fator importante no entendimento dos fenômenos que ocorrem durante este processo. A taxa de secagem pode ser influenciada por características do produto (e.g. composição, porosidade) e do processo (e.g. temperatura). Na Figura 2.1 estão representadas curvas de secagem que relacionam a taxa de secagem com o teor de umidade do alimento (b) e este com o tempo de secagem (a) (Fellows, 2006).

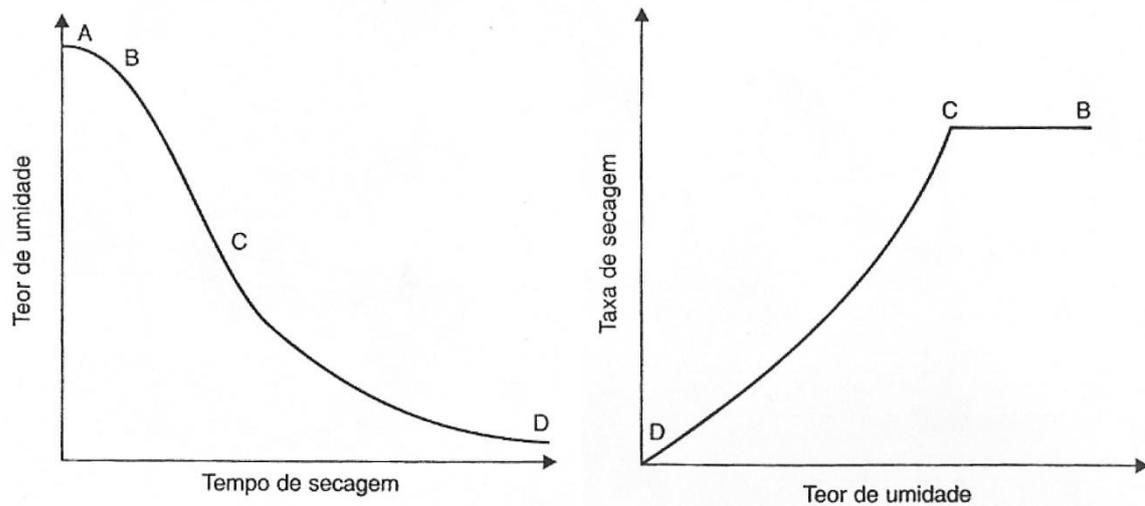


Figura 2.1: Relação típica entre teor de umidade do alimento e tempo de secagem (a) e entre taxa de secagem e teor de umidade do alimento (b). Fonte: Fellows, 2006.

As curvas de secagem presentes na Figura 2.1 foram obtidas considerando que a temperatura e a umidade do ar de secagem são constantes. Além disto, foi considerado que todo o calor foi fornecido por convecção para a superfície do alimento. Os pontos A, B, C e D são descritos detalhadamente nos subitens 2.3.1.1 e 2.3.1.2.

2.3.1.1. Período de taxa constante

Em um processo de secagem, inicialmente o alimento é colocado em um secador e sua superfície é aquecida até a temperatura de bulbo úmido do ar secante, em um curto período de tempo (A-B na Figura 2.1). Então é iniciada a secagem do alimento em uma condição na qual a água se movimenta do interior do alimento para a superfície do mesmo na mesma taxa em que é evaporada da superfície, comportamento este conhecido como período de taxa constante de secagem (B-C na Figura 2.1). Este fenômeno ocorre até que o teor de umidade crítico (ponto C) é alcançado (Fellows, 2006).

2.3.1.2. Período de taxa decrescente

Este período é evidenciado quando o teor de umidade do alimento diminui além do teor crítico e a taxa de secagem decresce lentamente até que a umidade do alimento esteja no teor de umidade de equilíbrio (C-D na Figura 2.1). Durante este período, ocorre a diminuição da taxa de movimento da água do interior do alimento para a superfície do mesmo, em comparação com a taxa de evaporação da água na superfície do alimento e, por consequência, a superfície do alimento seca (Fellows, 2006).

O período mais demorado da secagem é geralmente o da taxa decrescente. Em alguns alimentos (e.g. grãos), o teor de umidade inicial já é menor que o teor de umidade crítico, logo, a curva de secagem só apresenta o período de taxa decrescente (Fellows, 2006).

Os fatores que controlam a taxa neste período podem mudar no decorrer da secagem. No início, os fatores importantes são os mesmos que controlam a taxa no período de taxa constante, contudo, no decorrer da secagem, a taxa de movimento da água no interior do alimento (transferência de massa) torna-se o fator limitante. O movimento da água, também conhecido como movimento da umidade, está descrito detalhadamente no item 2.3.2 Movimento da água

2.3.2 MOVIMENTO DA ÁGUA

A água movimenta-se do interior do alimento para a superfície do mesmo por meio de diferentes mecanismos, os quais estão descritos a seguir.

2.3.2.1 Mecanismo da difusão

O movimento da água (umidade) em um sólido relativamente homogêneo ocorre em direção à superfície em razão da difusão molecular. A taxa de transferência desse movimento pode ser expressa através da equação da lei de Fick (2.1) modificada para aplicar-se a esta situação (Foust *et al.*, 1982).

$$\frac{\partial X'}{\partial t} = \mathcal{D}_L^* \times \frac{\partial^2 X'}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

onde \mathcal{D}_L^* = difusividade mássica do líquido aplicável ao movimento através do sólido, em m^2/s , X' = teor de umidade no instante t , em kg de líquido/ kg de sólido seco.

No mecanismo da difusão, o período de secagem a taxa constante pode quase não aparecer na curva da taxa de secagem, uma vez que, na difusão, o movimento do líquido é relativamente lento. Contudo, o teor de umidade no início do período de secagem regido pela difusão será idêntico ao teor de umidade ao final do período de secagem à taxa constante e também ao teor de umidade crítico (Foust *et al.*, 1982).

Mesmo quando o movimento da umidade através do sólido é controlado pelo mecanismo da difusão, o coeficiente de difusão do líquido aplicável ao movimento através do sólido (\mathcal{D}_L^*) raramente será constante, considerando que as características dos poros do sólido, na maioria das vezes, sofrem alterações durante a própria secagem (Foust *et al.*, 1982).

2.3.2.2 Mecanismo da capilaridade

Segundo Foust *et al.* (1982), em materiais granulados ou com poros abertos, o movimento do líquido no interior do mesmo é proveniente das forças resultantes entre os efeitos da tensão superficial e de pressão. A tensão superficial do líquido resulta em uma diferença de pressão através de uma superfície líquida encurvada, a qual é nula em uma superfície plana. Quando se trata de uma interface com geometria esférica, com raio igual a r , é possível demonstrar que:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.2)$$

onde ΔP = variação da pressão causada pelos efeitos da tensão superficial, em N/m^2 , γ = tensão superficial na interface líquido/gás, em N/m , r = raio de curvatura da interface, em m.

Uma forma de melhor entendimento do mecanismo da capilaridade é inserir um pequeno tubo em um líquido, assim como representado na Figura 2.2.

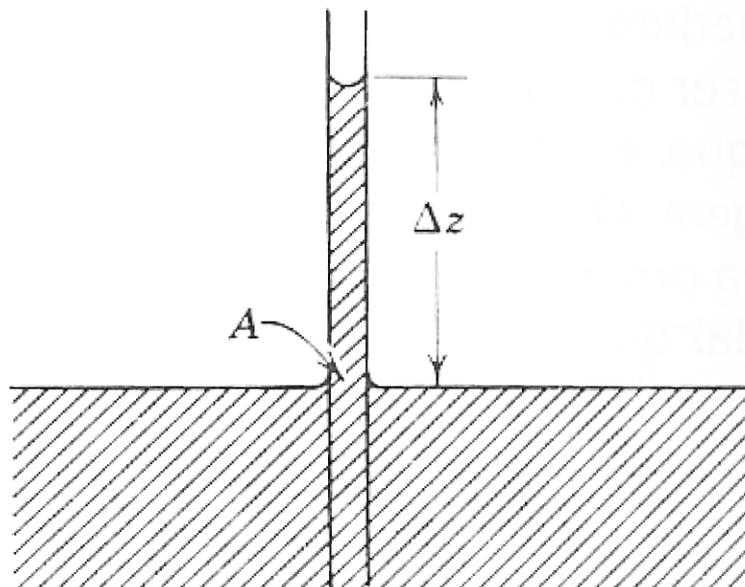


Figura 2.2: Mecanismo de capilaridade (Foust *et al.*, 1982).

Quando o tubo é inserido, ocorre uma ascensão do líquido dentro do próprio tubo (para ângulo de contato, θ , menor que 90°), a qual pode ser determinada por meio de um balanço das forças no ponto A (Figura 2.2). Se o ângulo de contato entre a parede do tubo e o líquido for zero (i.e. se o tubo for completamente molhado pelo líquido), o raio de curvatura da superfície do líquido no tubo é igual ao próprio raio do tubo. Entretanto, os poros de qualquer material granulado ou poroso submetido à secagem não são uniformes e, por isso, o molhamento pode ser incompleto, porém o mecanismo do movimento é o mesmo descrito na Figura 2.2 (Foust *et al.*, 1982).

Durante o processo de secagem, fica cada vez menor a proporção da superfície do sólido que permanece molhada. A Figura 2.3 apresenta a distribuição da umidade no primeiro período de taxa decrescente em um leito sólido particulado. Neste período, ocorre a diminuição da taxa global de secagem, em que o calor e a massa difundem-se pela camada superior do leito.



Figura 2.3: Distribuição da umidade no primeiro período de taxa decrescente em um leito sólido particulado (Foust *et al.*, 1982).

Com o decorrer do processo de secagem, ocorre cada vez mais um aumento na distância para a difusão do calor e da massa, como representado na Figura 2.4, que apresenta a distribuição da umidade no segundo período de taxa decrescente em um leito sólido particulado. Neste período, e também nos posteriores, a temperatura da superfície do leito fica cada vez mais próxima à temperatura do meio secante. Contudo, a superfície na qual ocorre a evaporação mantém-se na temperatura de bulbo úmido do gás secante (Foust *et al.*, 1982).

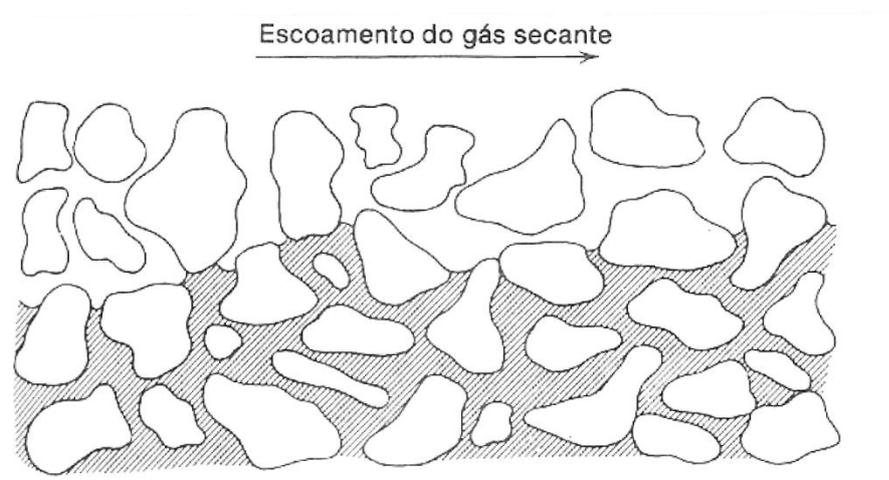


Figura 2.4: Distribuição da umidade no segundo período de taxa decrescente em um leito sólido particulado (Foust *et al.*, 1982).

Por fim, a Figura 2.5 apresenta a distribuição da umidade ao final da secagem em um leito sólido particulado. Como representado nesta figura, ao final do processo de secagem, a umidade que ainda está no leito sólido fica presa em poros ou em até pequenas bolsas. O leito já apresenta uma superfície de secagem dispersa e descontínua, além de ter o mecanismo de difusão de calor e de massa controlando a taxa de secagem (Foust *et al.*, 1982).

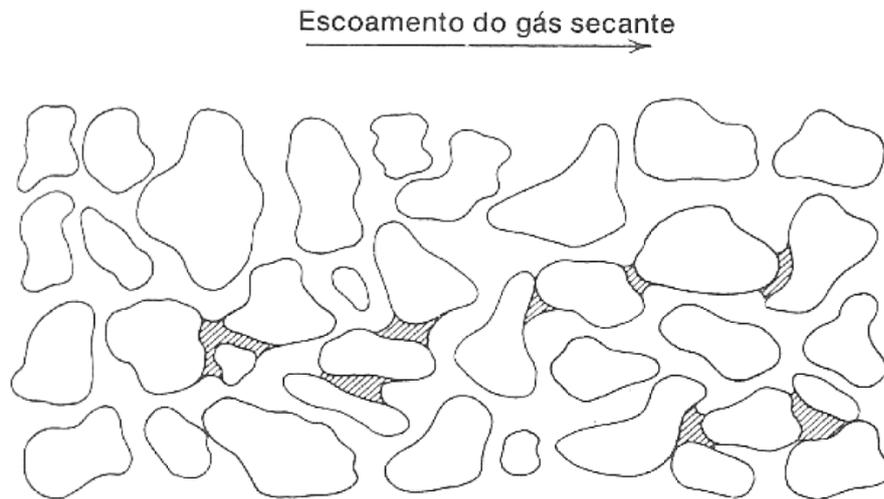


Figura 2.5: Distribuição da umidade ao final da secagem em um leito sólido particulado (Foust *et al.*, 1982).

2.3.3. COMPORTAMENTO DOS MATERIAIS NA SECAGEM

Alguns materiais com comportamento semelhante no processo de secagem são os sólidos granulados ou cristalinos, que retêm a umidade nos interstícios entre as partículas ou nos próprios poros, sendo estes superficiais, rasos e abertos. Nestes casos, os teores de umidade no equilíbrio são muito próximos a zero e o período de taxa de secagem constante é extenso, chegando a teores de umidade relativamente baixos (Foust, 1982; McCabe *et al.*, 2005).

O movimento da umidade nestes materiais é relativamente livre e causado pelas forças gravitacionais e de tensão superficial. Com isto, os materiais não são muito afetados com a presença do líquido e, por consequência, com o processo de secagem. Estes fatos permitem que as condições de secagem sejam, na sua maior parte, determinadas por questões econômicas e de comodidade (Foust *et al.*, 1982).

Outros materiais retêm a umidade dentro de estruturas como fibras ou poros delgados internos. Entre eles, podem-se citar detergentes, colas, extrato de café solúvel, cereais, amido e extrato de soja em pó. Estes materiais proporcionam períodos de taxa constante muito curtos, elevando o teor crítico de umidade, já que os processos de secagem são controlados, em sua maior parte, pela difusão do líquido no interior dos mesmos. Da mesma forma, o

primeiro período de taxa decrescente também é curto, sendo que a maior parte da secagem ocorre no segundo período de taxa decrescente.

A significativa quantidade de água retida internamente na estrutura ou em poros delgados destes materiais pode ser evidenciada pelos elevados teores de umidade no equilíbrio. Além disto, para a remoção desta água retida tão intimamente, o processo de secagem provoca danos ao próprio sólido. A deficiência no projeto do processo de secagem pode estabelecer diferenças grandes entre o interior e a superfície do sólido, consequentemente ocorrendo eventos como rachaduras, empenamento, desigualdade de umidade e até a formação de revestimento impermeável na superfície do sólido. Todos estes eventos podem prejudicar a qualidade do produto, diminuindo seu valor de mercado e até sua vida útil. Contudo, uma escolha bem embasada das condições e equipamentos de secagem pode evitar, ou minimizar, estes eventos. Para isto, é necessário considerar os efeitos do processo de secagem na qualidade do material que se pretende secar, além das questões econômicas e de operação (Foust *et al.*, 1982).

2.3.4 PARÂMETROS RELACIONADOS À SECAGEM

Além de todos os fatores anteriormente apresentados, o processo de secagem está diretamente relacionado a vários parâmetros que estabelecem as condições de secagem. Dentre estes parâmetros, pode-se destacar a temperatura.

A temperatura está diretamente relacionada à taxa de secagem, pois quanto mais elevada a temperatura utilizada na secagem, maior será a taxa. Quando o processo encontra-se no período de taxa constante, temperaturas maiores atuam no aumento da transferência de calor do ar para a superfície do sólido. No período de taxa decrescente, a atuação da temperatura é na migração da umidade interna do sólido, a qual é facilitada quanto maior for a temperatura aplicada (Heldman e Hartel, 2000).

A velocidade do ar de secagem também é um parâmetro de grande importância no processo de secagem e está diretamente ligada à taxa de transferência da umidade da superfície do sólido para o ar de secagem. Ou seja, quanto maior for a velocidade do ar de secagem, maior é a taxa de transferência de massa por convecção e, consequentemente, menor será o período de taxa constante de secagem. Entretanto, como o fator limitante da taxa de secagem no período de taxa decrescente é a migração interna de umidade e a velocidade do ar de secagem é um fator externo, a velocidade do ar não desempenha uma influência significativa neste período de secagem (Heldman e Hartel, 2000). Analogamente, quanto menor for o período de taxa constante no processo de secagem, menor será a influência da velocidade do ar de secagem.

Devido a grande importância destes e de outros parâmetros (e.g. umidade relativa do ar de secagem) no processo de secagem, eles são avaliados em diversos estudos que envolvem a desidratação de alimentos. O estudo desenvolvido por Miranda *et al.* (1999) avaliou o que a variação dos parâmetros velocidade e temperatura do ar, posição das sementes em relação ao cilindro de insuflação e o tempo de secagem interferem no desempenho fisiológico de sementes de soja submetidas à secagem em silo com distribuição radial do fluxo de ar.

Kashaninejad *et al.* (2007) apresentaram um estudo de secagem de pistache no qual avaliaram o efeito da temperatura (25, 40, 55 e 70°C) e da velocidade do ar de secagem (0,5, 1,0 e 1,5 m/s), assim como sua umidade relativa, na secagem do pistache. Neste estudo, foi observado que a temperatura do ar de secagem exerceu grande efeito na secagem. Entretanto, a influência da velocidade do ar de secagem foi considerada pouco significativa pelos autores.

2.3.5 MODELOS DE CURVAS DE SECAGEM

Diversos modelos que descrevem as curvas de secagem de diversos produtos, alimentícios ou não, podem ser encontrados na literatura. A Tabela 2.2 apresenta alguns deles.

Tabela 2.2: Modelos de ajuste de curvas de secagem retirados da literatura.

Nome do Modelo	Modelo	Referências
Lewis	$\frac{X}{X_0} = \exp(-kt)$	(2.3) Bruce (1985)
Henderson e Pabis	$\frac{X}{X_0} = a \exp(-kt)$	(2.4) Henderson e Pabis (1961)
Henderson e Pabis Modificado	$\frac{X}{X_0} = a \exp(-kt) + b \exp(-gt) + c \exp(-ht)$	(2.5) Karathanos (1999)
Logarítmico	$\frac{X}{X_0} = a \exp(-kt) + c$	(2.6) Togrul e Pehlivan (2002)
Wang e Singh	$\frac{X}{X_0} = 1 + at + bt^2$	(2.7) Wang e Singh (1978)
Dois termos Exponencial	$\frac{X}{X_0} = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-kat)$	(2.8) Sharaf-Elden <i>et al.</i> (1980)
Aproximação da difusão	$\frac{X}{X_0} = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-kbt)$	(2.9) Yaldiz <i>et al.</i> (2001)

onde: X/X_0 = Razão da umidade (umidade no tempo t / umidade inicial da amostra); t = tempo de secagem; k, a, b, c, g, h são constantes.

2.3.6 EFEITOS DA SECAGEM NOS ALIMENTOS

Pereda *et al.* (2005) afirmam que, nos alimentos, a água pode ser encontrada em várias formas, como parte de soluções de diversos sólidos, géis e emulsões. Logo, há muita variação no comportamento dos alimentos durante o processo de secagem. Neste processo, podem ocorrer alterações nos alimentos, principalmente se a temperatura aplicada for relativamente elevada. Algumas destas alterações possíveis de ocorrer são:

- gelatinização do amido: causa a formação de uma camada impermeável na superfície do alimento, tornando-o impermeável ao vapor;
- componentes termoplásticos fundem-se e amolecem: causa aglomeração entre partículas e aderência à embalagem;
- modificação do estado cristalino para o amorfo – ocorre principalmente em açúcares;
- escurecimento não-enzimático: causa modificações na cor, sabor e valor nutritivo, podendo até influenciar na capacidade de reidratação do alimento;
- perda de substâncias aromáticas voláteis;
- diminuição da capacidade de retenção de água: pode ser oriunda da desnaturação e agregação das proteínas ou também da desestabilização de géis.

Os alimentos sofrem mudanças quando são submetidos à secagem e à estocagem, o que reduz a qualidade do alimento quando comparado ao produto fresco. Por exemplo, este processo pode modificar as características da superfície do alimento e, conseqüentemente, alterar sua cor. Estudos para o melhoramento das tecnologias do processamento de alimentos visam minimizar estas mudanças, melhorando também a eficiência dos processos. As alterações comumente observadas nestes alimentos são na textura, no sabor e/ou aroma. Além disto, as mudanças no valor nutricional podem ser muito significativas em alguns alimentos (Fellows, 2006).

Uma importante causa de perda de qualidade de alimentos sólidos é a mudança na textura. Esta modificação pode ser causada por gelatinização do amido, cristalização da celulose ou até por estresses internos causados pelas variações localizadas no teor de umidade durante a secagem.

Na maioria das vezes, uma rápida secagem que utiliza altas temperaturas causa alterações maiores na textura de alimentos do que um processo com taxas moderadas de secagem e baixas temperaturas. Durante a secagem, a água é removida do alimento e, simultaneamente, os solutos se movimentam do interior para a superfície do alimento, sendo que o mecanismo e a velocidade desta movimentação são específicos de cada soluto, e também dependem das condições de secagem e do tipo de alimento (Fellows, 2006).

Além da água, o processo de secagem acaba vaporizando os componentes voláteis presentes no alimento. Isto resulta, na maioria das vezes, em um alimento com menos aroma do que o alimento original. A temperatura e o teor de umidade do alimento influenciam no grau de perda dos compostos voláteis, assim como a pressão de vapor e solubilidade destes compostos no vapor d'água (Fellows, 2006).

Outro motivo importante para a diminuição do aroma é a oxidação dos voláteis e dos lipídeos durante o período de estocagem. A oxidação ocorre devido à estrutura dos alimentos desidratados ser geralmente porosa, o que permite a entrada de oxigênio. Além da atividade de água do alimento, a taxa de deterioração também é determinada pela temperatura de estocagem.

Alguns métodos são utilizados para manter o sabor em alimentos desidratados, como a recuperação e readição dos compostos voláteis, a mistura de voláteis recuperados com compostos fixadores de sabor ou até a adição ou ativação de enzimas.

Os dados biológicos sobre o valor nutricional de alimentos desidratados encontrados na literatura diferem muito. Isto ocorre devido às variações dos procedimentos de preparo, bem como a temperatura e o tempo de secagem, aos quais o alimento é submetido, além das condições de estocagem (Fellows, 2006).

2.2 FENÔMENOS DE SORÇÃO DE UMIDADE

O conhecimento dos fenômenos de sorção de umidade possibilita grandes vantagens ao processamento de alimentos, como os citados por Pereda *et al.* (2005):

- avaliar a estabilidade dos alimentos;
- prever a atividade de água de misturas de diversos ingredientes;
- estimar o tempo máximo de armazenamento do produto em embalagem;
- prever o comportamento de um alimento em várias condições de armazenamento;
- melhorar processos de conservação;
- estimar a temperatura ideal de armazenamento de alimentos congelados.

Para tais melhorias serem possíveis, é necessário o entendimento de alguns fundamentos de sorção de umidade por alimentos e suas aplicações, as quais serão discutidas a seguir.

2.2.1 ATIVIDADE DE ÁGUA

Um fator de grande influência nos alimentos é a água, porém isto não significa que alimentos com o mesmo conteúdo de água irão se deteriorar da mesma forma. Ou seja, a quantidade de água presente em um alimento não pode ser considerada uma medida do potencial de deterioração do alimento. Conseqüentemente, buscou-se um conceito que possibilitava calcular a estabilidade dos alimentos e assim surgiu o conceito de atividade de água (a_w). Este é muito utilizado em estudos de alterações de alimentos por estar diretamente relacionado com o crescimento e a atividade metabólica dos micro-organismos, possibilitando melhoras nos processos de secagem, na conservação e estabilidade dos produtos. A atividade de água indica a intensidade das forças que unem os componentes não aquosos com a água, e, por consequência, a água ainda disponível para ocorrência de reações químicas e bioquímicas, bem como para o crescimento de micro-organismos (Pereda *et al.*, 2005; Al-Muhtaseb *et al.*, 2002).

Segundo Fennema *et al.* (2010), a partir das leis da termodinâmica, Lewis e Randall derivaram uma relação entre a atividade de água e fugacidade, a qual está apresentada na Equação (2.10).

$$a_w = \left(\frac{f}{f_0} \right) \quad (2.10)$$

onde f é a fugacidade do solvente e f_0 é a fugacidade do solvente puro no estado definido como padrão, ambas medições realizadas a temperatura constante.

Contudo, em baixas pressões (e.g. pressão ambiente) é muito pequena (menor que 1%) a diferença entre a razão das fugacidades e a razão das pressões de vapor. Deste modo, pode-se definir:

$$a_w = \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.11)$$

onde P é a pressão de vapor de uma solução ou de um alimento e P_0 é a pressão de vapor da água pura, ambas medições realizadas a temperatura constante.

Uma forma de relacionar a atividade de água de um alimento com o seu teor de água (umidade) consiste nas isotermas de sorção (Pereda *et al.*, 2005).

2.2.2 ISOTERMAS DE SORÇÃO

As isotermas de sorção são curvas que relacionam a umidade de um alimento com a sua atividade de água. Estas podem ser obtidas relacionando-se a umidade relativa (constante) da atmosfera em que um alimento está submetido, uma vez alcançado o equilíbrio a uma

temperatura constante, e o teor de umidade resultante no mesmo, sendo este conhecido como método estático gravimétrico (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002).

Menkov (2000) desenvolveu um estudo teórico-experimental sobre a atividade de água em sementes de lentilhas. O estudo comparou as isotermas de sorção de umidade realizadas nas temperaturas de 5, 20, 40 e 60°C utilizando o método estático gravimétrico. O autor verificou que capacidade de sorção das sementes de lentilha diminuiu com o aumento da temperatura em que o experimento foi realizado. Outro estudo que também utilizou o método estático gravimétrico foi o estudo desenvolvido por Castillo *et al.* (2003), o qual obteve isotermas de sorção de umidade para cinco variedades de feijões.

Além disto, o método gravimétrico foi utilizado para a obtenção de isotermas de sorção de umidade de vários alimentos como produtos de cacau e cupuaçu (Medeiros *et al.*, 2006), milho dentado amarelo (Samapundo *et al.*, 2007), grãos de quinoa (Tolaba *et al.*, 2004), grãos de soja verde (Yang *et al.*, 2012) e proteína texturizada de soja (Cassini *et al.*, 2006).

Na Tabela 2.3 estão apresentadas as umidades relativas de equilíbrio, em cada temperatura, de soluções salinas comumente utilizadas na determinação das isotermas de sorção de umidade pelo método gravimétrico.

Tabela 2.3: Umidade relativa de equilíbrio de soluções salinas saturadas.

Composto	10°C	25°C
Hidróxido de potássio	0,123	0,082
Acetato de potássio	0,235	0,225
Cloreto de magnésio	0,335	0,328
Carbonato de potássio	0,440	0,432
Nitrato de magnésio	0,574	0,529
Nitrito de potássio	0,675	0,645
Cloreto de sódio	0,760	0,753
Cloreto de potássio	0,870	0,843
Cloreto de bário	0,914	0,904
Sulfato de cobre II	0,978	0,971

Fonte: Cassini (2004); Greenspan (1977).

As isotermas de sorção de umidade podem ser encontradas em cinco formatos (Tipo I, II, III, IV e V), apresentados na Figura 2.6. Não há nomes especiais para as curvas, porém o tipo I é conhecido como Langmuir e tipo II como sigmóide (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002).

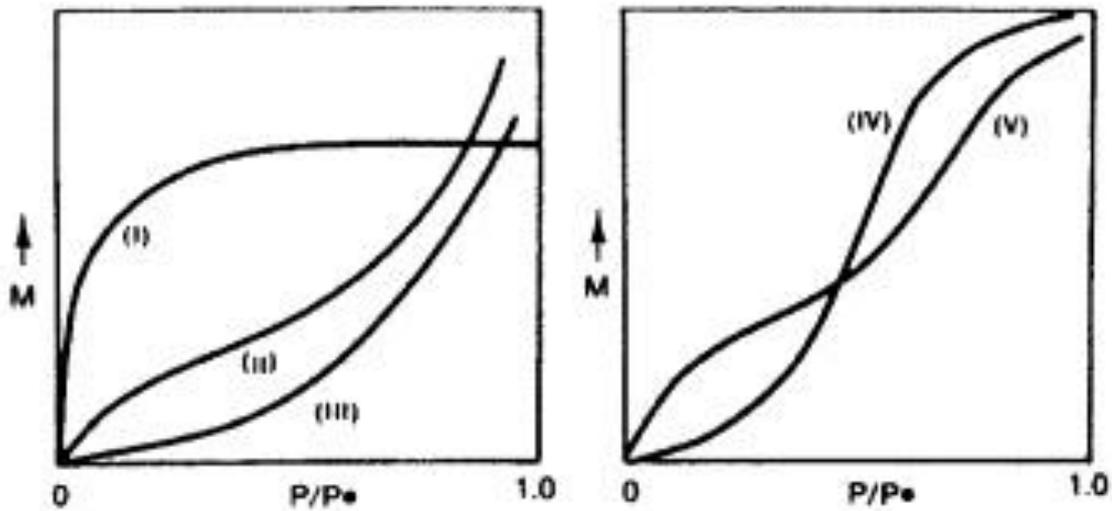


Figura 2.6: Tipos de isothermas de sorção de umidade (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002). M = teor de umidade do alimento e P/P_0 = atividade de água.

Isothermas de sorção de umidade, quando aplicadas a alimentos, geralmente possuem a forma sigmóide, Tipo II (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002). As pequenas variações de uma isoterma para outra são provenientes de fatores como estrutura física, composição química, temperatura e capacidade de retenção de água característicos de cada alimento e estão presentes nas quatro principais áreas de processamento de alimentos: secagem, embalagem, mistura e armazenamento (Pereda *et al.*, 2005).

As isothermas de sorção de umidade de feijão-caupi em pó e de sua proteína isolada, desenvolvidas por Ayranci e Duman (2005), são classificadas como tipo III. Contudo, o estudo desenvolvido por Medeiros *et al.* (2006) apresentou isothermas do tipo II para alguns produtos de cupuaçu e do tipo III para o produto de cupuaçu com maior quantidade de açúcar.

O processo de sorção não é totalmente reversível, existindo duas curvas com comportamentos diferentes: sorção e dessorção (Barbosa-Cánovas e Vega-Mercado, 1996).

Quando um alimento é submetido a um ambiente com umidade relativa superior a sua atividade de água, ele “absorve” água até alcançar o equilíbrio. Da mesma forma, se o alimento é submetido a um ambiente com umidade relativa inferior a sua atividade de água, ele cede água para o meio gasoso, tendendo a alcançar o equilíbrio com o mesmo. Este processo de “absorver” a água é chamado de sorção e o processo de “ceder” a água é conhecido como dessorção. Geralmente, as isothermas de sorção e dessorção para um mesmo alimento (na mesma temperatura) não são equivalentes. Esta divergência entre as duas curvas é conhecida como histerese das isothermas de sorção e é principalmente observada na zona intermediária das curvas (Pereda *et al.*, 2005).

2.4.3 HISTERESE

O termo histerese descreve o fenômeno onde os caminhos de sorção e dessorção de obtenção de uma isoterma são diferentes. Este fenômeno tem importantes implicações teóricas, como a irreversibilidade do processo de sorção (Barbosa-Cánovas e Vega-Mercado, 1996).

Apesar de ser um fenômeno não totalmente esclarecido, algumas explicações são atribuídas como causa da histerese. Uma explicação seria que, durante a dessorção, o alimento libera água que estava parcialmente ligada, ou seja, água que não estava totalmente livre. Entretanto, na sorção, a água captada possui menos sítios disponíveis para unir-se, em função das interações dos constituintes não aquosos durante a dessorção, encontrando-se assim, mais água livre. Desta forma, apesar de ter a mesma quantidade de água, há mais água em estado livre na sorção, logo a atividade de água é maior na sorção. Outro argumento apresentado é o mecanismo da capilaridade, explicado detalhadamente no item 2.3.2.2 Mecanismo da capilaridade (Pereda *et al.*, 2005).

Segundo Barbosa-Cánovas e Vega-Mercado (1996), a histerese em alimentos pode ser dividida em três grupos:

- alimentos de alto teor de açúcar e de alta pectina - o fenômeno ocorre na região de teor de umidade inferior;
- alimentos com alta concentração de proteína - a histerese começa em valores de atividade de água elevada, na região de condensação capilar, e estende-se até o final da isoterma;
- alimentos ricos em amido – uma diferença acentuada entre as curvas ocorre quando a atividade de água está em torno de 0,70 (ou no interior da região de condensação capilar).

A magnitude da histerese é influenciada por vários fatores como a natureza do alimento, as mudanças físicas ocorridas como a adição ou eliminação de água e a temperatura (Pereda *et al.*, 2005). O efeito da temperatura sobre a magnitude da histerese varia tanto entre os alimentos que, para alguns alimentos, o fenômeno pode ser eliminado através do aumento da temperatura, enquanto que para outros, a histerese pode permanecer constante ou aumentar com um aumento na temperatura (Barbosa-Cánovas e Vega-Mercado, 1996).

2.4.4 MODELOS MATEMÁTICOS

Encontram-se na literatura vários modelos que descrevem as curvas de isotermas de sorção de umidade. Alguns destes modelos são mostrados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Modelos de isotermas de sorção comumente aplicados a alimentos.

Nome do modelo	Modelo	Referências
GAB	$X_{eq} = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (2.12)$	Al-Muhtaseb <i>et al.</i> (2002)
Oswin	$X_{eq} = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B \quad (2.13)$	Oswin (1946)
Halsey	$a_w = \exp \left(\frac{-A}{X_{eq}^B} \right) \quad (2.14)$	Halsey (1948)
Henderson	$X_{eq} = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{1 - a_w} \right]^{\frac{1}{B}} \quad (2.15)$	Al-Muhtaseb <i>et al.</i> (2002)
D'arcy Watt	$X_{eq} = \frac{K_1 K_2 a_w}{1 + K_1 a_w} + K_5 a_w + \frac{K_3 K_4 a_w}{1 - K_3 a_w} \quad (2.16)$	Saravacos <i>et al.</i> (1986)
Peleg	$X_{eq} = K_1 a_w^{n_1} + K_2 a_w^{n_2} \quad (2.17)$	Peleg (1993)

onde: X_{eq} = umidade no equilíbrio; a_w = atividade de água; X_m = umidade correspondente a monocamada; $K, A, B, C, K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, n_1, n_2$ são constantes (parâmetros dos modelos).

Os dados experimentais obtidos no estudo com grãos de soja verde, desenvolvido por Yang *et al.* (2012), foram utilizados para ajustar os seguintes modelos de isotermas de sorção: Henderson, Henderson modificado, Chung-Pfost modificado, Halsey, Halsey modificado, Oswin modificado e GAB modificado. O ajuste dos modelos aos dados experimentais foi avaliado através do coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{ajustado}$), somatório dos erros quadrados (SEQ) e da raiz quadrada da média dos quadrados dos erros ($RMQE$). O modelo que melhor se ajustou às isotermas de sorção de umidade obtidas com grãos de soja verde foi o modelo de Halsey, o qual obteve $R^2 = 0,992$, $R^2_{ajustado} = 0,991$, $SEQ = 0,005$ e $RMQE = 0,024$ para as isotermas de sorção e $R^2 = 0,989$, $R^2_{ajustado} = 0,988$, $SEQ = 0,007$ e $RMQE = 0,028$ para as isotermas de dessorção.

Kaymak-Ertekin e Gedik (2004) selecionaram os seguintes modelos de sorção de umidade para ajuste às isotermas de sorção de uvas, damascos, maçãs e batatas nas temperaturas de 30, 45 e 60°C: BET, GAB, Chung-Pfost, Chung-Pfost modificado, Chen, Halsey, Halsey modificado, Henderson, Henderson modificado, Iglesias-Chirife e Oswin. O *EMR* foi utilizado para avaliar a adequação dos modelos aos dados experimentais, bem como os parâmetros determinados por cada modelo por meio de regressão não-linear. Neste estudo, o modelo Halsey apresentou o melhor ajuste aos dados obtidos, entretanto, o modelo GAB também apresentou ajuste satisfatório nas isotermas de sorção de batatas e uvas.

2.4.5 CALOR DE SORÇÃO

O calor de sorção (q_s) é definido como o calor total de sorção (q_{st}) no alimento menos o calor de vaporização da água, a uma dada temperatura. Convencionalmente, q_s é positivo quando o calor é liberado durante sorção, e negativo quando o calor é absorvido durante a dessorção. O calor de sorção é uma medida da energia liberada na sorção, e o calor de dessorção, a necessidade de energia para quebrar as forças intermoleculares entre as moléculas de água e as moléculas do sorvente. Assim, o calor de sorção é considerado como indicativo das forças atrativas intermoleculares entre os sítios de sorção e as moléculas de água (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002). Com base nos princípios termodinâmicos, o calor de sorção pode ser determinado a partir da Equação (2.18):

$$q_s = -R \frac{d(\ln a_w)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (2.18)$$

onde R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K) e T a temperatura absoluta (K).

Esta relação (Equação 2.18) foi derivada da Equação de Clausius-Clayperon aplicada a um sistema de água pura, considerando que o calor de vaporização da água pura e o excesso referente ao calor de sorção não mudam com a temperatura e o teor de umidade do sistema mantém-se constante (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002).

A equação de Clausius-Clapeyron foi utilizada para a obtenção do calor de sorção em estudos de isotermas de sorção de umidade de feijão-caupi em pó e de sua proteína isolada (Ayranci e Duman, 2005), milho dentado amarelo (Samapundo *et al.*, 2007), grãos de soja verde (Yang *et al.*, 2012) e proteína texturizada de soja (Cassini *et al.*, 2006).

No estudo desenvolvido por Kaymak-Ertekin e Gedik (2004), o calor de sorção foi determinado a partir dos dados de equilíbrio, utilizando a equação de Clausius-Clapeyron. Os autores observaram que o calor de sorção aumenta com a diminuição do teor de umidade.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo foi desenvolvido no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre, RS).

3.1 MATERIAIS

A matéria-prima principal utilizada neste trabalho foi a soja (*Glicina Max*), na forma de grãos, a qual foi fornecida por meio de doação de empresa processadora de soja localizada na cidade de Esteio – RS. A umidade inicial da matéria-prima foi de aproximadamente 11,5 a 15,5% em base seca e, após a chegada na indústria, a soja passou apenas por um peneiramento que visa a separação de impurezas maiores (e.g. folhas, galhos, pedras).

3.2 ESTUDOS DE SECAGEM EM FUNÇÃO DA UMIDADE DOS GRÃOS DE SOJA

Para a avaliação da diminuição da umidade dos grãos de soja em função do tempo, realizaram-se experimentos de secagem em dois equipamentos diferentes, um secador piloto e uma estufa de secagem.

Nestes experimentos, os seguintes parâmetros de processo foram estudados:

- altura de camada de grãos de soja;
- temperatura do ar de secagem;
- velocidade do ar de secagem (aplicado apenas no secador piloto).

3.2.1 EXPERIMENTOS DE SECAGEM: SECADOR PILOTO

O secador piloto utilizado nos experimentos foi fabricado por Metalúrgica Ralf Winter (Alvorada, RS), sendo apresentado na Figura 3.1.

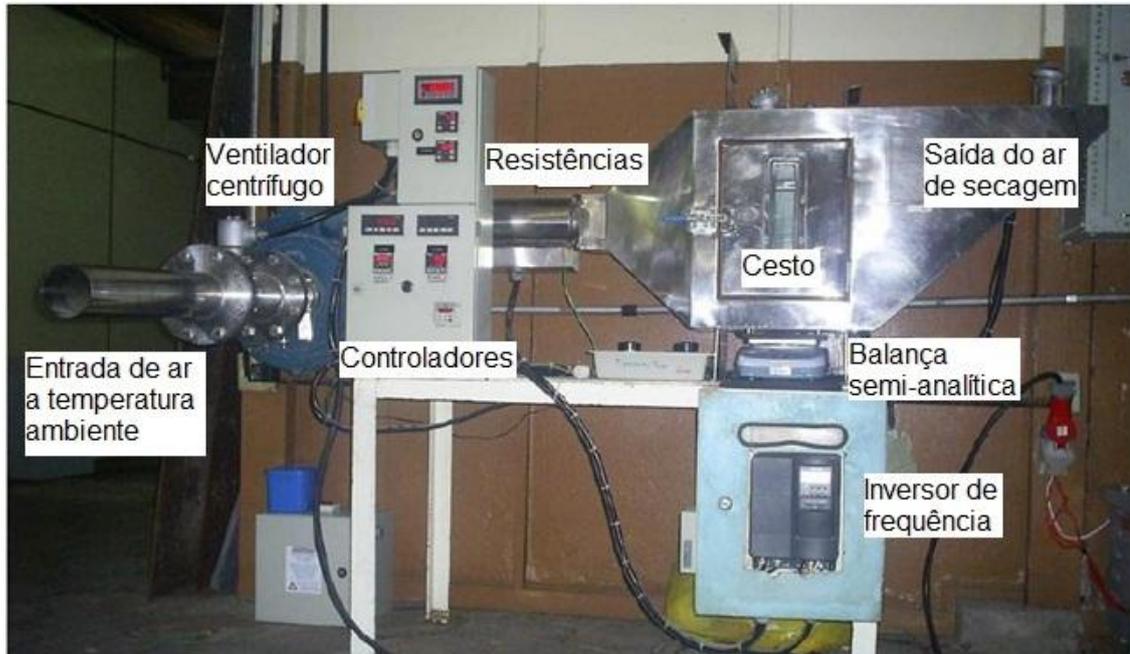


Figura 3.1. Secador piloto utilizado para secagem dos grãos de soja.

Na Figura 3.1, estão indicados o secador piloto e seus componentes: entrada de ar, ventilador centrífugo, controladores, resistências, cesto de amostras, balança semi-analítica, inversor de frequência e saída do ar de secagem.

Nos experimentos executados no secador piloto, foram utilizadas as seguintes condições (escolhidas em função de parâmetros comumente utilizados na indústria e de limitações do equipamento):

- velocidade do ar de secagem: 0,5, 1,0 e 1,5 m/s;
- temperatura do ar de secagem: 40, 60 e 80°C;
- altura de camada de amostra: 2,5 e 5,0 cm.

Para cada condição, inicialmente foi feita a seleção da temperatura e da velocidade do ar desejados nos controladores. A amostra foi, posteriormente, colocada em um cesto dentro do secador, previamente aquecido, e suspenso por uma balança analítica. Em seguida, o ventilador centrífugo foi acionado, iniciando assim o processo de secagem. O fluxo de ar, inicialmente ascendente, foi mantido por um período de 60 segundos e então modificado para descendente, por um mesmo intervalo de tempo, abaixando e levantando um par de abas que induzem a direção do fluxo do ar dentro do secador. Em um instante de tempo desejado, o

secador foi rapidamente desligado, para estabilização da balança, e a massa da amostra foi anotada, sendo o secador novamente ligado posteriormente. Este processo foi repetido até o tempo de secagem total necessário para a obtenção da curva de secagem. Depois de terminada a secagem, a amostra de grãos de soja foi seca a 105°C durante 24 horas e sua massa (seca) verificada. Os valores de massa medidos durante a secagem foram utilizados para determinar o teor de umidade dos grãos (base seca) através da Equação (3.2) apresentada no item 3.3.1 Análise do teor de umidade.

3.2.2 EXPERIMENTOS DE SECAGEM: ESTUFA DE SECAGEM

Uma estufa de secagem (Solab Equipamentos para Laboratório LTDA; modelo SL 102/100) foi utilizada para experimentos de secagem de grãos de soja (Figura 3.2).



Figura 3.2. Estufa de secagem utilizada nos experimentos de secagem de grãos de soja (Fonte: <http://www.solabcientifica.com.br/estufas.html>).

Nos experimentos executados na estufa de secagem, utilizaram-se as seguintes condições:

- temperatura do ar de secagem: 40 e 60°C;
- altura de camada de amostra: 1,25 e 2,5 cm.

Nestes experimentos, a secagem foi conduzida da seguinte forma: antes de iniciar a secagem, a estufa foi ligada na temperatura desejada (40°C ou 60°C), sendo necessário aguardar cerca de uma hora para estabilização da temperatura no mesmo. Amostras de grãos de soja foram colocadas em bandejas de alumínio até atingir a altura de camada desejada (1,25 ou 2,5 cm de altura). Depois de estabilizada a temperatura no secador, as amostras foram colocadas dentro do mesmo e uma bandeja (amostra) foi retirada a cada 40 minutos de secagem, até completar o tempo total de 160 minutos. Este tempo final foi adotado por ser suficiente para observar alguma modificação (mudança maior que 0,5 kg água/100 kg sólido seco) no grau de umidade das amostras em todas as condições de secagem. A determinação do percentual de umidade inicial dos grãos de soja e de cada amostra retirada ao longo da secagem está descrita no item 3.3.1 Análise do teor de umidade.

3.2.3 AJUSTE DOS MODELOS AOS RESULTADOS OBTIDOS

Com o intuito de obter uma equação que represente adequadamente o processo de secagem em cada situação, os dados obtidos nos experimentos foram utilizados para ajuste de modelos matemáticos. Dentre os diversos modelos apresentados na literatura utilizados em curvas de secagem de alimentos, alguns foram selecionados e descritos anteriormente, no item 3.2.5.

Para melhor analisar o ajuste dos modelos aos dados experimentais, foram utilizados o percentual do erro médio relativo (*EMR*) e o coeficiente de determinação (R^2). A Equação 3.1 foi utilizada para o cálculo do *EMR*.

$$EMR = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X_{EXP} - X_{CALC}|}{X_{EXP}} \quad (3.1)$$

onde N = número de pontos experimentais, X_{EXP} = teor de umidade experimental, X_{CALC} = teor de umidade predito pelo modelo.

3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.3.1 ANÁLISE DO TEOR DE UMIDADE

A determinação do grau de umidade dos grãos de soja foi feita através de metodologia gravimétrica (Brasil, 2009), a qual observa a diminuição da massa dos grãos quando

colocados em uma estufa sob temperatura de 105°C até que a amostra apresente massa constante.

Inicialmente, cápsulas de alumínio foram secas em estufa a 130°C ± 3°C durante 3h para que pudessem estar sem umidade e, em seguida, foram resfriadas em dessecador com sílica gel durante 40 min. Quando frias (temperatura ambiente), as cápsulas foram pesadas em balança analítica (marca Shimadzu, modelo AY220) com precisão de 0,0001 g. Posteriormente, foram adicionados 50 g (aproximadamente) de grãos de soja em cada cápsula e a massa total da cápsula com os grãos foi determinada em balança analítica. As cápsulas com as amostras foram, então, colocadas em estufa a 105°C ± 3°C. Após 24 h, as cápsulas foram retiradas da estufa, resfriadas em dessecador e as massas finais foram medidas (BRASIL, 2009). O grau de umidade (base seca) dos grãos foi determinado pela Equação (3.2).

$$X = \frac{(m_i - m_c) - (m_f - m_c)}{(m_f - m_c)} \quad (3.2)$$

onde X é o teor de umidade da amostra em base seca, m_f é a massa de cápsula com amostra depois da secagem, m_c é a massa da cápsula e m_i é a massa de cápsula com amostra antes da secagem na estufa. As análises foram realizadas em triplicata.

3.3.2 ANÁLISE DE PROTEÍNA

O percentual de proteína das amostras dos grãos de soja *in natura* (total e dispersável) e dos grãos submetidos à secagem (dispersável) foi verificado com o intuito de avaliar a desnaturação proteica que o processo de secagem possa causar aos grãos. Estas análises foram feitas através do método de Kjeldahl Modificado descrito por Instituto Adolfo Lutz (2008).

3.3.2.1. Método de Kjeldahl modificado

A realização das análises de proteína mostrou-se como um dos grandes desafios deste trabalho, uma vez que a aplicação do método tal qual descrito na literatura não se mostrou possível devido a diferentes problemas que ocorreram durante as análises. Toda uma metodologia de preparação das amostras para a análise teve que ser, lentamente, desenvolvida até se chegar a um método finalmente eficiente para a obtenção dos resultados finais.

A preparação das amostras para a análise de proteínas de Kjeldahl é descrita a seguir:

3.3.2.1.1 Preparo das amostras

- **Proteínas totais**

Para a análise de proteínas totais, inicialmente, foram selecionados alguns grãos de soja com bom aspecto, ou seja, grãos sem alterações de cor e inteiros, os quais foram macerados com o auxílio de um almofariz e um pistilo. Na balança analítica, foi colocado um vidro de relógio com um pedaço de papel manteiga e então a balança foi tarada. Em seguida, foi pesado 1g de amostra macerada e o papel manteiga foi dobrado e fechado, sendo utilizado posteriormente na análise de quantificação de nitrogênio através do método de Kjeldahl modificado. Este procedimento foi realizado em triplicata.

- **Proteína dispersável**

O preparo das amostras para a análise de proteína dispersável é de extrema importância, pois permite a quantificação apenas das proteínas que não foram desnaturadas no tratamento térmico de secagem. O preparo foi iniciado pela trituração de 100 g de grãos de soja (*in natura* ou processados no secador piloto), livre de impurezas ou corpos estranhos em um multiprocessador de alimentos (marca Walita, modelo Mega Master RI 3170), durante 1,5 minutos na velocidade máxima do aparelho. Posteriormente, 10 g de grãos de soja triturados foram colocados em um liquidificador industrial (modelo Skymesen, fabricado por Metalúrgica Siemens LTDA) juntamente com 120 mL de água destilada e 3 gotas de anti-espumante (marca Logos 4122). O liquidificador foi acionado durante 1 minuto e então foi desligado pelo mesmo período de 1 minuto, onde foi destampado e teve suas paredes lavadas com água destilada. O intervalo foi adotado a fim de não promover o aumento da temperatura da dispersão, a qual não deve ser superior a 35°C. Segundo Sgarbieri (1996), as proteínas de soja em solução ou úmidas manifestam-se sensíveis ao tratamento térmico. O procedimento foi repetido 10 vezes, obtendo-se um tempo total de agitação no liquidificador de 10 minutos e utilizando-se 30 mL de água destilada para a lavagem das paredes do liquidificador, totalizando assim um volume de 150 mL de água destilada no preparo de cada amostra de 10 g de grãos de soja. Posteriormente, a dispersão foi transferida para um béquer com capacidade de 500 mL, onde foi decantada por 20 minutos.

Depois da decantação da dispersão, foram coletados 50 mL do sobrenadante, em triplicata, e transferidos para tubos Falcon. Estes tubos foram centrifugados por 10 minutos a 1140 G, o que corresponde a uma velocidade de rotação de 2950 rpm na centrífuga refrigerada utilizada (marca Cientec, modelo CT-5000R). Os sobrenadantes resultantes da centrifugação foram filtrados em papel filtro de filtragem rápida (marca Qualy, diâmetro de 12,5 cm) e coletados em béqueres com capacidade de 50 mL. 15 mL de cada filtrado foram

transferidos para uma cápsula de alumínio revestida com papel manteiga (material este escolhido por ser inerte à análise de quantificação de nitrogênio). As cápsulas com as amostras foram aquecidas em uma chapa aquecedora (agitador magnético com aquecimento; marca Fisatom, modelo 753A) em uma temperatura de 150°C até a evaporação da água e a obtenção de uma película sobre o papel manteiga (AOCS, 1995). Nesta etapa, não é mais relevante a temperatura a qual a amostra está sendo submetida, uma vez que as proteínas transferidas para as cápsulas já são apenas as dispersáveis. Os conjuntos papel manteiga / película de amostra foram utilizados na análise de quantificação de nitrogênio através do método de Kjeldahl modificado.

3.3.2.1.2. Digestão

A análise quantitativa de nitrogênio através do método de Kjeldahl consiste, inicialmente, em colocar em um tubo de digestão (marca Velp Scientifica) uma amostra de soja, previamente preparada juntamente com o papel manteiga, 6 g de mistura catalítica (sulfato de cobre e sulfato de potássio, na proporção 0,3:6), pérolas de ebulição e 25 mL de ácido sulfúrico. O tubo é cuidadosamente agitado para que o ácido entre em contato com todo o papel manteiga e também para que a mistura catalítica não petrifique no fundo do tubo.

Os tubos preparados são acondicionados no digestor com lavador de gases (marca Velp Scientifica, modelo DK 20), vide Figura 3.3.



Figura 3.3: Análise de proteínas: lavador de gases acoplado ao digestor, onde os tubos foram acomodados.

A digestão consistiu em quatro etapas consecutivas: 30 minutos a 150°C, 30 minutos a 200°C, 30 minutos a 300°C e 360 minutos a 350°C. As três primeiras temperaturas permitem que a amostra seja cuidadosamente digerida, evitando problemas como a formação de espumas, respingos excessivos e transbordamentos. O maior tempo na última temperatura, por sua vez, garante que toda a amostra presente no tubo seja digerida. Após os 450 minutos de digestão, o digestor é desligado e os tubos resfriados até temperatura ambiente.

3.3.2.1.3. Destilação

Antes de iniciar a destilação, foi fornecido ao destilador (marca Velp Científica, modelo UDK 128) água destilada e solução de hidróxido de sódio 40%, e também foi fornecido água ao condensador interno do equipamento durante todo o experimento. Posteriormente, foi ligado o equipamento e colocado nele o tubo da amostra digerida e um erlenmeyer com 125 mL da solução de ácido bórico, onde foi recebido o destilado. Quando o equipamento foi acionado, este adicionou 50 mL da solução de hidróxido de sódio iniciando a destilação, que ocorreu durante 4,5 minutos. Após a destilação, o tubo e o erlenmeyer foram retirados e substituídos. Este procedimento foi feito para cada um dos tubos.

3.3.2.1.4. Titulação

As amostras destiladas, que possuem coloração verde, foram tituladas com uma solução de ácido sulfúrico 0,05 N até atingir a coloração violeta (pH próximo a 4,2), semelhante à coloração do branco. Segundo Instituto Adolfo Lutz (2008), através dos volumes gastos nas titulações, o percentual de nitrogênio presente na amostra, em base seca, pode ser calculado utilizando a Equação 3.3.

$$\text{Nitrogênio (\%)} = \frac{V \times 0,14}{M} \quad (3.3)$$

Na Equação 3.3, V = volume da solução de ácido sulfúrico padrão utilizado na titulação da amostra (mL) e M = massa da amostra em base seca e em gramas.

Uma vez que as diferentes proteínas que constituem a soja possuem em média 16% de nitrogênio, utiliza-se um fator empírico de 6,25 (Instituto Adolfo Lutz, 2008) para conversão em proteína. A partir da Equação 3.4, obtêm-se o percentual de proteína (base seca) da amostra.

$$\text{Proteína(\%)} = \text{Nitrogênio (\%)} \times 6,25 \quad (3.4)$$

3.4 TEORES DE UMIDADE E PROTEÍNA DISPERSÁVEL DE GRÃOS DE SOJA DURANTE A SECAGEM

Experimentos de secagem dos grãos de soja, nos quais foram analisados os teores de umidade e de proteína dispersável dos mesmos, foram realizados no secador piloto. Entretanto, ao invés da diminuição da umidade ser observada através da verificação da massa da amostra durante a secagem, optou-se por realizar os experimentos em bateladas e verificar

a umidade dos grãos de soja, em cada tempo de secagem, através da metodologia descrita no item 3.3.1 Análise do teor de umidade. Esta modificação na metodologia possibilitou minimizar a possível influência do ato de desligar e ligar a resistência (inversor de frequência) durante os experimentos e minimizar os erros na medida da massa pela balança semi-analítica conectada ao secador.

Nestes experimentos, executados no secador piloto, foram utilizadas as seguintes condições (escolhidas em função dos resultados obtidos anteriormente):

- velocidade do ar de secagem de 1,0 m/s;
- temperatura do ar de secagem de 60, 80 e 100°C;
- altura de camada de produto de 2,5 e 5,0 cm.

A avaliação da secagem dos grãos na temperatura de 100°C foi adicionada aos experimentos para determinar a desnaturação proteica em condições de secagem mais extremas. Além disto, foram realizadas duas secagens na temperatura de 100°C com duração total muito maior à utilizada nos experimentos na primeira série de estudos (3.2.1 Experimentos de secagem: Secador Piloto), a fim de verificar o avanço da desnaturação proteica nos grãos de soja submetidos a processos longos de secagem.

Estes experimentos foram baseados nos resultados obtidos nos estudos preliminares de secagem dos grãos de soja, estabelecendo-se o tempo de secagem em cada condição para que todas as amostras de grãos de soja tivessem uma diminuição (absoluta) de aproximadamente 3% na umidade (escolhida em função de parâmetros industriais). Em cada condição de secagem foram determinados dois pontos intermediários e o ponto final (com a diminuição esperada), nos quais foram coletadas amostras para análise do teor proteico e de umidade. Como nos experimentos realizados na temperatura de 100°C, esta diminuição na umidade ocorreu rapidamente (menos de 6 minutos na menor altura de camada de amostra), estes experimentos foram prolongados, com o intuito de melhor avaliar a desnaturação proteica dos grãos de soja.

Nestes experimentos, inicialmente foi feito o ajuste da temperatura e da velocidade do ar desejados nos controladores e a amostra foi colocada em um cesto dentro do secador, previamente aquecido. Em seguida, o ventilador centrífugo foi acionado, iniciando assim o tempo de secagem. O fluxo de ar, inicialmente ascendente, foi mantido por um período de 90 s e então modificado para descendente, com o mesmo intervalo de tempo. Quando o tempo desejado foi atingido, a amostra foi retirada do secador e resfriada a temperatura ambiente em um dessecador. Após resfriada, a amostra foi submetida à determinação do percentual de umidade (descrita no item 3.3.1 Análise do teor de umidade) e do percentual de proteína dispersável.

3.5 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE

Isotermas de sorção dos grãos de soja foram determinadas nas temperaturas de 10 e 25°C, utilizando-se o método gravimétrico.

Para tanto, foram preparadas soluções saturadas de hidróxido de potássio (KOH), acetato de potássio (CH_3COOK), cloreto de magnésio (MgCl_2), carbonato de potássio (K_2CO_3), nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), nitrito de potássio (KNO_2), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), cloreto de bário (BaCl_2) e sulfato de cobre II (CuSO_4). Estas proporcionam fases gasosas com umidades relativas definidas para cada frasco hermético em cada temperatura, conforme apresentado anteriormente na Tabela 3.1.

As soluções foram acondicionadas em frascos hermeticamente fechados e colocadas em uma câmara climática (Incubadora Tecnal, modelo BOD TE 381 para a temperatura de 10°C e câmara climática fabricada por ColdLab, modelo CL 350 para a temperatura de 25°C).

Três béqueres contendo aproximadamente 10 g de grãos de soja (cada) foram colocados dentro de cada pote hermético, acima das respectivas soluções saturadas. Juntamente com as amostras, foi colocado um frasco com 0,5 g de timol cristalino em cada pote para evitar o crescimento de fungos nas amostras (Wolf *et al.*, 1985). A Figura 3.4 apresenta um dos frascos utilizados nos experimentos.



Figura 3.4: Frasco hermético contendo solução de sulfato de cobre II, utilizado nos experimentos de obtenção de isotermas de sorção para grãos de soja.

Após 20 dias, foi verificada a massa de um determinado béquer em cada frasco. Este procedimento foi repetido com intervalos de aproximadamente uma semana, até que fosse atingido o equilíbrio (variação de massa entre os intervalos menor que 1%). Esta variação também foi adotada por Ayranci e Duman (2005) em seu estudo de isotermas de sorção de

umidade de feijão-caupi em pó e de sua proteína isolada. As amostras em equilíbrio foram retiradas e analisadas quanto ao teor de umidade.

Os dados obtidos de teor de umidade de equilíbrio em função da atividade de água (umidade relativa de cada frasco hermético) possibilitaram a elaboração das isotermas de sorção.

3.5.1 AJUSTE DOS MODELOS

Para analisar o ajuste dos modelos (via regressão não-linear), anteriormente apresentados na Tabela 2.4, aos dados experimentais, foi utilizado o coeficiente de determinação (R^2), o percentual do erro médio relativo (EMR) e o valor de chi-quadrado (χ^2), o qual pode ser obtido através da Equação 3.5 .

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{exp} - X_{calc})^2}{N - z} \quad (3.5)$$

onde N = número de pontos experimentais, X_{EXP} = teor de umidade experimental, X_{CALC} = teor de umidade predito pelo modelo, z = número de constantes do modelo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos neste estudo, bem como a análise dos mesmos. Todos os teores de umidade apresentados foram calculados em base seca (kg água/100 kg s. s.).

4.1 ESTUDOS DE SECAGEM EM FUNÇÃO DA UMIDADE DOS GRÃOS DE SOJA

Nos dois próximos subitens serão apresentados, separadamente, os resultados obtidos nos experimentos de secagem utilizando o secador piloto e aqueles obtidos nos experimentos realizados com a estufa de secagem, avaliando-se somente o teor de umidade como variável de resposta.

4.1.1 EXPERIMENTOS DE SECAGEM: SECADOR PILOTO

Estes experimentos foram realizados ao longo de apenas 16 minutos de secagem, pois o secador piloto utilizado apresentou alguns problemas técnicos, os quais acarretavam em um aumento/descontrole da temperatura do ar de secagem depois de aproximadamente 15-20 minutos de operação. O aumento com relação à temperatura ajustada chegava a 30°C em apenas 2 minutos após 15-20 min, sendo este superior ao intervalo de temperatura entre as condições avaliadas (20°C). Logo, utilizando o tempo de 16 minutos, foi possível realizar os experimentos de secagem sem estas alterações na temperatura, as quais acarretariam em erros nos resultados obtidos.

As curvas de secagem dos grãos de soja (teor de umidade em função do tempo, tendo um teor de umidade inicial de $15,5 \pm 0,2$ kg água/100 kg s. s. para todas as amostras) obtidas nos experimentos realizados no secador piloto, com as alturas de camada de 2,5 e 5,0 cm e com as três velocidades do ar de secagem estudadas (0,5, 1,0 e 1,5 m/s), para as temperaturas de 40, 60 e 80°C estão apresentadas nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente.

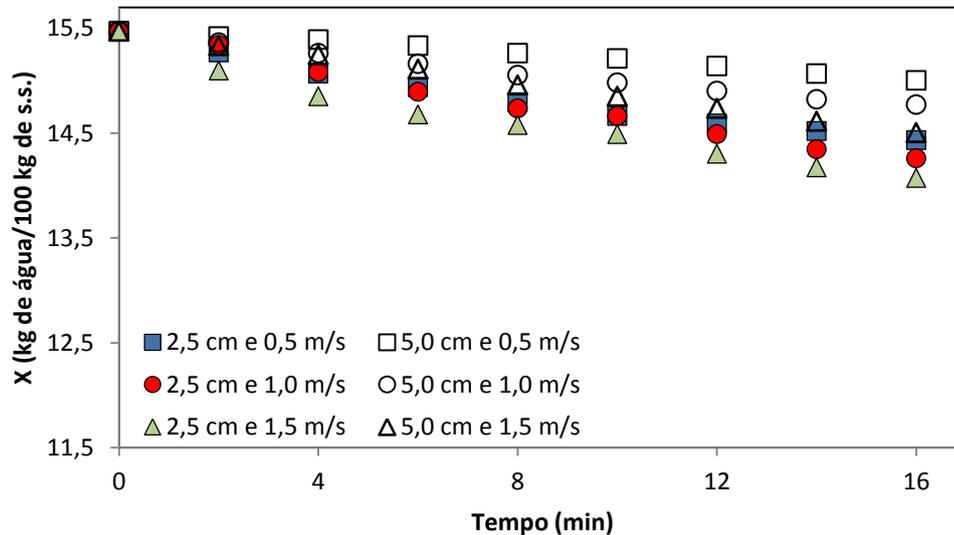


Figura 4.1: Secagem de grãos de soja em secador piloto na temperatura de 40°C.

A Figura 4.1 mostra os resultados dos experimentos de secagem dos grãos de soja, realizados no secador piloto, obtidos para o ar de secagem na temperatura de 40°C. É possível observar que, quanto maior a altura de camada de amostra e menor a velocidade do ar, mais lentamente se deu a diminuição de umidade. Entretanto, as secagens com velocidades do ar de 0,5 e 1,0 m/s e com 2,5 cm de altura de camada, apresentaram resultados próximos ao longo do experimento, atingindo uma redução de 1,04 e 1,21 kg água/100 kg s. s. na umidade dos grãos, respectivamente. Além disso, observou-se que a condição que gerou a maior diminuição do teor de umidade (velocidade do ar de 1,5 m/s e altura de camada de 2,5 cm), reduziu apenas 1,40 kg água/100 kg s. s. da umidade inicial dos grãos de soja.

A Figura 4.2 apresenta as curvas de secagem obtidas nos experimentos realizados no secador piloto utilizando ar de secagem na temperatura de 60°C e a Figura 4.3 apresenta as curvas de secagem obtidas nos experimentos realizados com ar de secagem a 80°C.

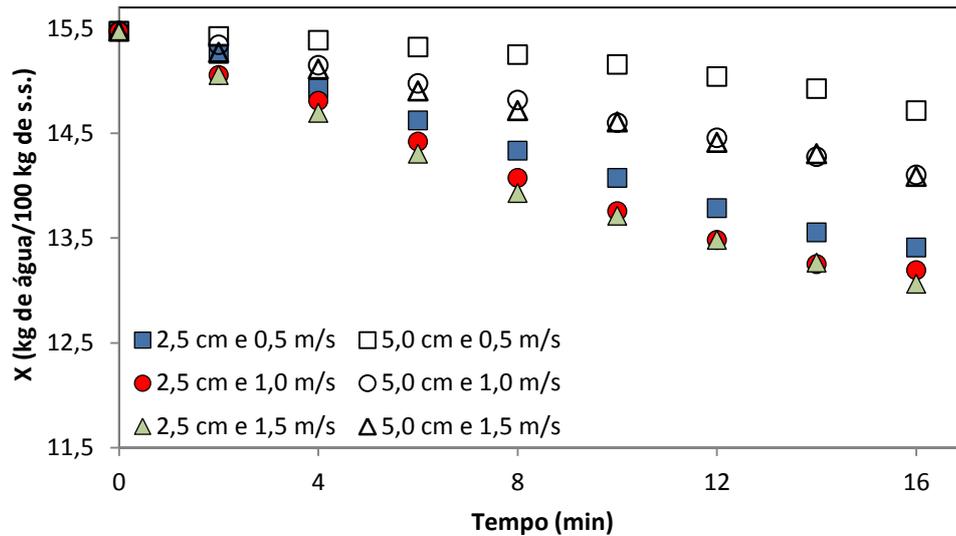


Figura 4.2: Secagem de grãos de soja em secador piloto na temperatura de 60°C.

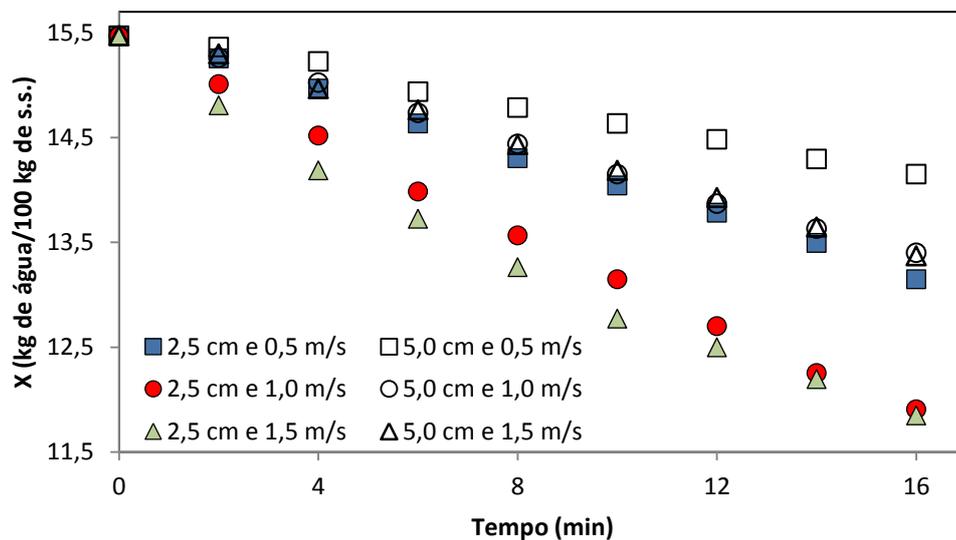


Figura 4.3: Secagem de grãos de soja em secador piloto na temperatura de 80°C.

Pode-se observar na Figura 4.2, que o experimento realizado com velocidade do ar de secagem de 0,5 m/s e 5,0 cm de altura de camada de amostra apresentou a menor diminuição no percentual de umidade da amostra, apenas 0,47%. Além disto, na Figura 4.3, pode-se observar que os experimentos realizados com velocidade do ar de 0,5 m/s e com 2,5 cm de altura de camada apresentaram resultados semelhantes aos experimentos com velocidades mais altas e com a maior altura de camada, na mesma temperatura do ar de secagem. Esses resultados permitem, portanto, considerar a velocidade de 0,5 m/s como uma velocidade não tão eficiente na secagem de grãos de soja, nas condições estudadas neste trabalho.

Quando se observam juntamente as Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, é possível verificar que, para uma determinada altura de camada, quanto maior a temperatura, maior é a redução da umidade no mesmo intervalo de tempo. Analogamente, para uma temperatura fixa, quanto menor a altura de camada, maior é a redução da umidade no mesmo intervalo de tempo. Além disto, os dados experimentais demonstraram que os experimentos realizados com o ar de secagem na temperatura de 40°C obtiveram uma redução no teor de umidade menor que as outras temperaturas, quando foram realizados com a mesma altura de camada de amostra e no mesmo intervalo de tempo.

Também observa-se nestas mesmas Figuras que, quando o experimento foi realizado com ar de secagem na velocidade de 1,0 m/s, é possível visualizar um maior efeito da temperatura no comportamento de secagem dos grãos de soja, como pode ser observado nos experimentos realizados com altura de camada de 2,5 cm. Nesta altura de camada, foram observadas reduções (em 16 min.) de 1,21, 2,28 e 3,57 kg água/100 kg s. s. no teor de umidade nos experimentos realizados com ar de secagem a 40, 60 e 80°C, respectivamente. Este comportamento também pode ser observado nos experimentos realizados com 5,0 cm de altura de camada de amostra, nos quais foram observadas reduções (em 16 min.) de 0,70, 1,37 e 2,07 kg água/100 kg s. s. no teor de umidade nos experimentos realizados com ar de secagem a 40, 60 e 80°C, respectivamente.

Além disto, observando ainda os experimentos realizados com ar a 1,0 m/s, o experimento realizado com temperatura do ar de secagem de 60°C e 5,0 cm de altura de camada de amostra apresentou uma redução no percentual de umidade dos grãos ligeiramente superior, em um intervalo de tempo de 16 min., ao obtido no experimento realizado com temperatura do ar de secagem de 40°C e 2,5 cm de altura de camada de amostra. Ou seja, utilizando o ar de secagem a 60°C, é possível diminuir o teor de umidade do dobro de amostra que utilizando o ar a 40°C, neste mesmo intervalo de tempo.

Nestas figuras também se observa que os experimentos com velocidades do ar de 1,0 e 1,5 m/s apresentaram comportamentos muito semelhantes nas duas alturas de camada avaliadas. Logo, para fins de economia de energia e facilidade de operação, a velocidade de 1,0 m/s mostra-se suficiente em temperaturas mais altas (60 e 80°C), mostrando-se, portanto, como a mais indicada para a secagem dos grãos de soja nas condições estudadas.

É importante salientar que uma análise estatística da significância dos parâmetros avaliados não foi possível, pois, nesta etapa do trabalho, não foram realizadas duplicatas destes experimentos. O secador piloto, como poderá ser visto mais adiante, apresentou problemas técnicos, ficando um longo período inoperante e, como o foco principal do trabalho era a análise da influência dos parâmetros na desnaturação proteica dos grãos de soja, e devido ao pouco tempo disponível, decidiu-se pela utilização dos dados já coletados para projeto e execução da etapa posterior.

Para melhor descrever os dados experimentais obtidos nos experimentos realizados com o secador piloto, foram avaliadas as adequações aos dados experimentais dos seguintes modelos: Lewis, Logarítmico, Wang e Singh, Henderson e Pabis, Henderson e Pabis modificado, Dois termos exponencial e Aproximação da difusão. Todos os dados referentes a estes ajustes estão apresentados no Anexo A.

Os ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais mostraram-se adequados (i.e. apresentaram coeficientes de determinação R^2 maiores que 0,9527) para praticamente todas as curvas, principalmente os modelos Henderson e Pabis modificado (R^2 maiores que 0,9687) e Aproximação da difusão (R^2 maiores que 0,9967). Contudo, o modelo da Aproximação da difusão apresentou um menor erro médio relativo (0,1924%) em comparação com o modelo Henderson e Pabis modificado (EMR =12,76%), sendo assim, o indicado como o mais adequado para representar o conjunto de curvas de secagem obtidas experimentalmente utilizando o secador piloto nas condições avaliadas. As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam as curvas resultantes dos experimentos realizados no secador piloto (símbolos) para as velocidades do ar de secagem de 0,5, 1,0 e 1,5 m/s, respectivamente, comparadas às correspondentes curvas de secagem (linhas) previstas pelo modelo da Aproximação da difusão.

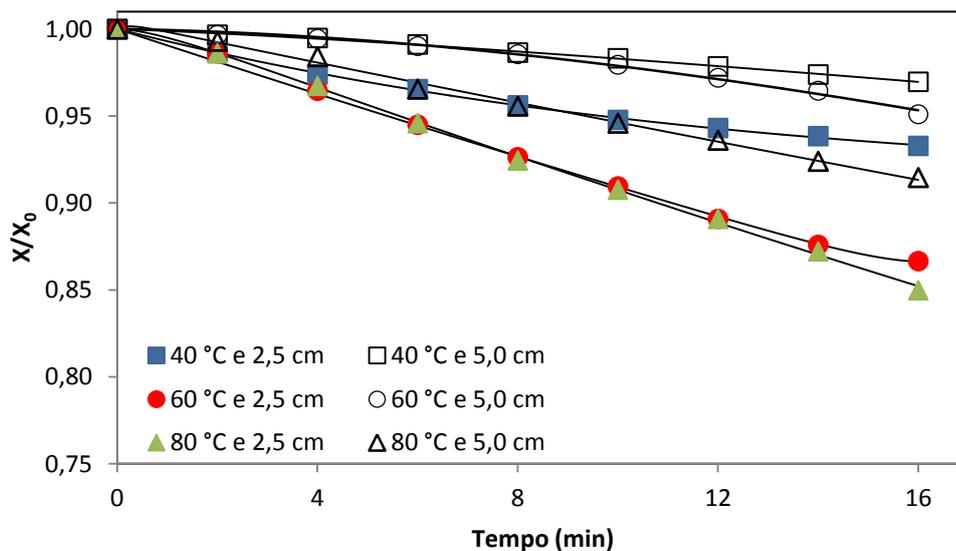


Figura 4.4: Curvas de secagem experimentais (símbolos) obtidas com velocidade do ar de secagem de 0,5 m/s comparadas às correspondentes curvas de secagem (linhas) previstas pelo modelo da Aproximação da difusão.

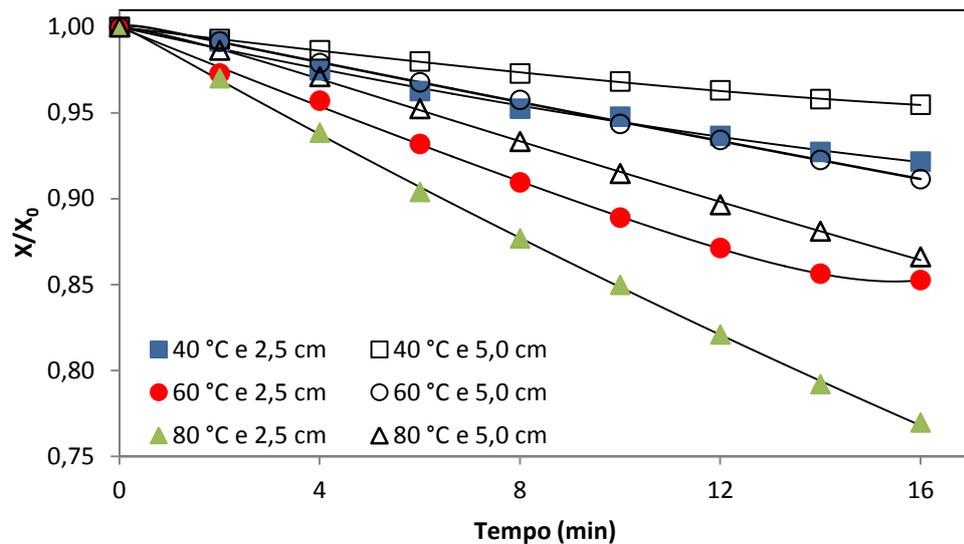


Figura 4.5: Curvas de secagem experimentais (símbolos) obtidas com velocidade do ar de secagem de 1,0 m/s comparadas às correspondentes curvas de secagem (linhas) preditas pelo modelo da Aproximação da difusão.

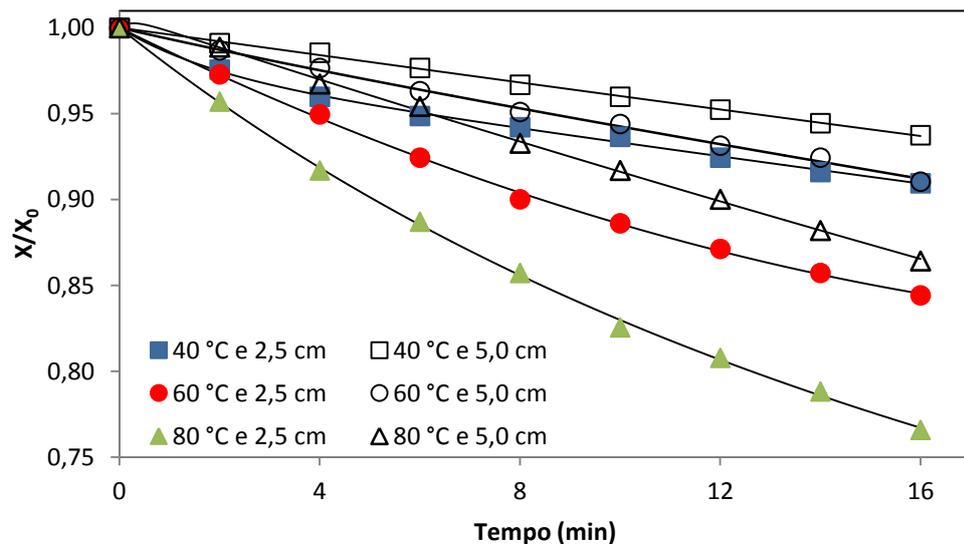


Figura 4.6: Curvas de secagem experimentais (símbolos) obtidas com velocidade do ar de secagem de 1,5 m/s comparadas às correspondentes curvas de secagem (linhas) preditas pelo modelo da Aproximação da difusão.

Como visualizado nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, as curvas experimentais estão dispostas bem próximas às curvas preditas pelo modelo Aproximação da difusão em todas as velocidades de ar de secagem. Além disso, é possível confirmar, através da observação destas figuras, a influência da temperatura do ar de secagem na diminuição da umidade dos grãos, para qualquer velocidade do ar e altura de camada.

4.1.2 EXPERIMENTOS DE SECAGEM: ESTUFA DE SECAGEM

Foram realizados experimentos na estufa de secagem em função dos problemas técnicos apresentados pelo secador piloto, o que impossibilitou sua utilização por um grande período de tempo. Devido a problemas burocráticos e posteriormente, à necessidade de reconstrução de parte do equipamento, o secador piloto ficou completamente inutilizável por aproximadamente 6 meses. Neste período, foi adotada a utilização da estufa de secagem com a finalidade de obter resultados adicionais que poderiam contribuir com o trabalho.

Os experimentos realizados na estufa de secagem precisaram de um tempo maior de duração para obter perdas significativas no percentual de umidade da amostra em comparação com o secador piloto. Inicialmente, foi adotado um intervalo de 10 minutos entre a retirada de cada bandeja (contendo amostra) da estufa. Entretanto, este intervalo não foi adequado, pois quando a porta do secador era aberta para a retirada das bandejas, a temperatura do secador reduzia em torno de 2°C, sendo necessários alguns minutos para estabilizar-se novamente na temperatura especificada. Portanto, foi concluído que, quando o intervalo entre uma retirada e outra de amostras era muito pequeno, a oscilação da temperatura no interior da estufa comprometia a precisão do experimento. O intervalo de 40 minutos mostrou-se suficiente para garantir uma execução adequada dos experimentos.

A Figura 4.7 apresenta as curvas experimentais de secagem (umidade adimensional - X/X_0 - em função do tempo) realizadas na estufa de secagem (símbolos) comparadas às correspondentes curvas de secagem (linhas) previstas pelo modelo de Aproximação da difusão, o qual foi considerado o mais adequado (os desvios-padrão médios são apresentados nas figuras como barras de erro). Nesta série de experimentos, os teores de umidade das amostras são apresentados por meio da umidade adimensional devido à umidade inicial (X_0) das amostras variar de 11,6 a 12,5 ± 0,1 kg de água / 100 kg de s. s..

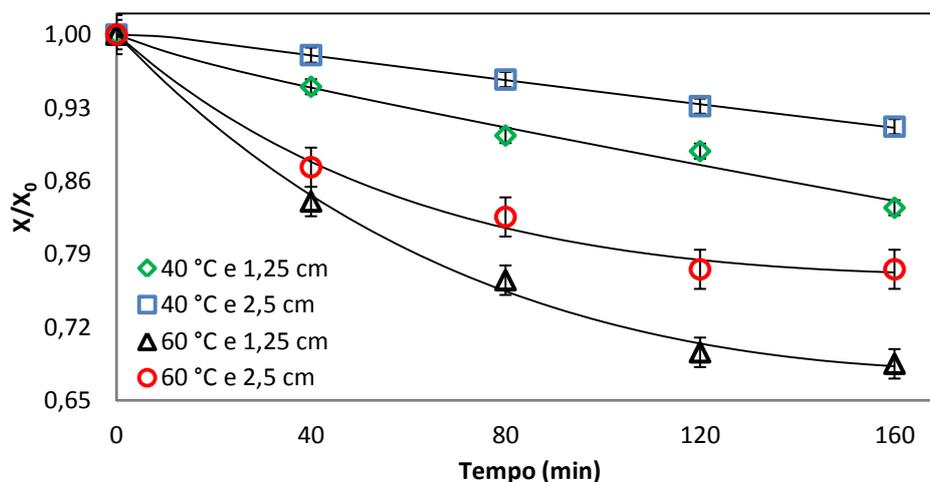


Figura 4.7: Curvas de secagem experimentais (símbolos) comparadas às curvas de secagem (linhas) previstas pelo modelo da Aproximação da difusão.

Como pode ser observado na Figura 4.7, os experimentos de secagem dos grãos de soja na temperatura de 60°C apresentaram uma maior redução na umidade da amostra em comparação com a secagem na temperatura de 40°C, independentemente da altura de camada de amostra utilizada. Ao final da secagem (160 min), os resultados obtidos na temperatura de 60°C indicaram uma redução final de 4,21 kg de água/100 kg de s. s. no teor de umidade para a altura de camada de grãos de 1,25 cm e de 2,81 kg de água/100 kg de s. s. com 2,5 cm de altura de camada.

Através da análise dos resultados apresentados, pode-se afirmar que o desempenho do processo de secagem foi bem diferente nos dois secadores, quando os grãos foram submetidos à mesma temperatura do ar de secagem e altura de camada de amostra. Como exemplo, para diminuir 0,5 kg água/100 kg s. s. da umidade inicial da amostra em uma temperatura de 40°C e com uma altura de camada de 2,5 cm, foram necessários, para a estufa de secagem, cerca de 80 minutos de secagem enquanto que, para o secador piloto, foi necessário cerca de 6 minutos, utilizando a menor velocidade do ar de secagem. Além disto, nas velocidades de 1,0 e 1,5 m/s, foram necessários aproximadamente 5 e 3 minutos para a referida diminuição do teor de umidade, respectivamente.

O mesmo comportamento foi observado quando o experimento foi executado com temperatura do ar de secagem de 60°C e altura de camada de amostra de 2,5 cm. Para uma perda de 1,5% da umidade inicial absoluta da amostra, na estufa de secagem foram necessários 39 minutos, enquanto que, no secador piloto, a mesma redução foi obtida em 11,9 e 8 minutos (aproximadamente) quando utilizadas as velocidades de 0,5, 1,0 e 1,5 m/s, respectivamente. Além do tempo de processo nos experimentos realizados na estufa de secagem ser muito maior que o utilizado no secador piloto, a altura de camada de 2,5 cm na estufa de secagem acomodou aproximadamente 400 g de grãos de soja, enquanto o cesto do secador piloto, nesta mesma altura, acomodou aproximadamente 800 g de grãos de soja. Ou seja, a estufa de secagem precisa de um tempo muito maior para secar a metade da quantidade de grãos de soja utilizada no secador piloto.

Desta forma, corrobora-se o fato de que é mais comum a aplicação da secagem por convecção forçada no processamento de alimentos, tal como em secadores de leite fluidizado ou de esteira. No processo de secagem, quando há o auxílio de um ventilador ou misturador para a movimentação do ar, é reduzida a espessura da camada limite, produzindo taxas mais altas de transferência de calor, bem como uma redistribuição mais rápida da temperatura (Fellows, 2006).

Assim como para os dados obtidos no secador piloto, modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais obtidos nos experimentos realizados na estufa de secagem. Os modelos utilizados foram: Lewis, Logarítmico, Wang e Singh, Henderson e Pabis, Dois termos exponenciais e Aproximação da difusão. As adequações dos modelos aos dados

experimentais (R^2 e EMR) e as constantes estimadas em cada condição realizada estão apresentadas na Tabela B.1 no Anexo B.

Similarmente aos ajustes obtidos para os dados experimentais no secador piloto, todos os ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtidos na estufa de secagem mostraram-se adequados (i.e. apresentaram coeficientes de determinação R^2 próximos de 1,0 e erro médio relativo menor que 10%). Entretanto, o modelo da Aproximação da difusão apresentou novamente os melhores indicadores.

4.2 TEOR DE PROTEÍNA DE GRÃOS DE SOJA DURANTE A SECAGEM

O percentual de proteína total obtido para os grãos de soja utilizados nos experimentos de secagem foi de $38,0 \pm 0,2$ kg de proteína total/ 100 kg de s. s. (valor médio de oito amostras analisadas). Este resultado mostra-se próximo ao apresentado na literatura - 40 kg de proteína total/ 100 kg de s. s. (Sgarbieri, 1996).

Os experimentos realizados nesta etapa do projeto foram iniciados com o secador piloto em funcionamento. Contudo, novamente o secador apresentou os mesmos problemas técnicos após um mês de uso e, novamente, os experimentos tiveram que ser suspensos. Até a data da defesa desta dissertação (30/04/2013), o equipamento ainda encontrava-se em manutenção, o que impossibilitou a realização de todos os experimentos previstos. Desta forma, foi possível realizar duplicatas apenas para os experimentos de secagem que utilizaram ar de secagem a 60°C , nas duas alturas de camada e os experimentos que utilizaram ar de secagem a 80°C com 2,5 cm de altura de camada de amostra. Lembrando que, para todos os experimentos de secagem, foram realizadas análises de teor de umidade e de teor de proteína dispersável em triplicatas. Com todas estas informações, foram calculados os desvios-padrão médios para cada uma das análises e atribuído também este valor aos experimentos que não puderam ser realizados em duplicata.

Com base nos resultados obtidos nos experimentos de secagem de grãos de soja realizados no secador piloto, os tempos de secagem estabelecidos para cada condição, com a finalidade de obter as variações de umidade desejadas (aproximadamente 3%), são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Tempos de secagem estabelecidos para cada condição do processo de secagem no secador piloto aplicado a grãos de soja.

Temperatura (°C)	Altura de camada (cm)	Tempo de secagem (min)
60	2,5	9
		18
		30
60	5,0	15
		30
		45
80	2,5	9
		12
		18
80	5,0	12
		27
		39
100	2,5	6
		12
		18
		60
		120
100	5,0	12
		24
		36

Os experimentos de secagem realizados nas condições apresentadas na Tabela 4.1, com o secador piloto, resultaram nas reduções de umidade dos grãos de soja apresentadas na Figura 4.8. Foi utilizado ar de secagem na velocidade de 1,0 m/s, sendo que o teor de umidade inicial dos grãos de soja (X_0) utilizados nestes experimentos foi de $11,5 \pm 0,16$ kg de água/100 kg de s. s. e está apresentado na Figura 4.8 pela linha tracejada.

Observa-se na Figura 4.8 que as secagens realizadas com o ar de secagem na temperatura de 60°C com 2,5 e 5,0 cm de altura de camada de amostra e a secagem realizada com ar na temperatura de 80°C e 2,5 cm de altura de camada resultaram em uma redução de 2,54, 2,97 e 3,17 kg água/100 kg de s. s. no percentual de umidade da amostra, respectivamente. Esses valores encontram-se dentro da faixa de diminuição esperada em função dos experimentos realizados anteriormente. Entretanto, o experimento realizado com ar de secagem na temperatura de 80°C e 5,0 cm de altura de camada da amostra obteve a redução de 3,05 kg água/100 kg de s. s. já em 27 min de secagem e chegou a 4,36 kg água/100 kg de s. s. de redução para 39 min de secagem.

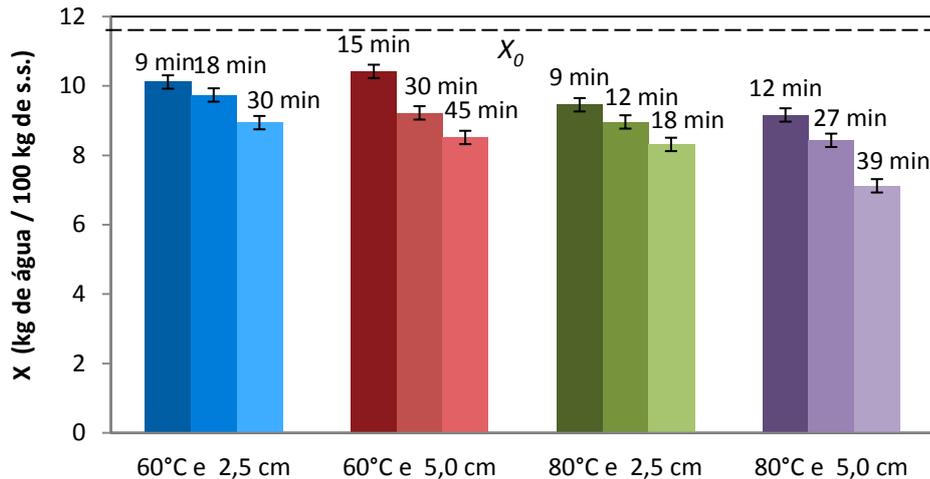


Figura 4.8: Teor de umidade resultante em cada amostra submetida ao processo de secagem com temperaturas do ar de secagem de 60 e 80°C.

Ainda nesta mesma Figura, nos experimentos realizados com ar de secagem a 60°C, foi observada uma redução de 2,54 kg água/100 kg de s. s. no teor de umidade dos grãos de soja submetidos a secagem com 2,5 cm de altura de camada e uma redução de 2,26% no teor de umidade na secagem realizada com 5,0 cm, ambos em 30 minutos. Esta diferença não é muito relevante e acaba sendo ainda menos importante quando se considera a quantidade de grãos de soja que são secos em cada altura de camada. Nos experimentos realizados com ar de secagem a 80°C, por sua vez, a diferença entre o teor de umidade com o mesmo tempo de secagem entre as camadas de altura foi mais visível. Para uma redução de 3,0 kg água/100 kg de s. s. no teor de umidade, foram necessários 16 minutos de secagem com altura de camada de amostra de 2,5 cm e aproximadamente 22 minutos com 5,0 cm.

A grande influência da temperatura no processo de secagem mostrou-se bem evidente, novamente, nos experimentos realizados com temperatura de ar de secagem de 100°C. Os resultados destes experimentos estão apresentados na Figura 4.9.

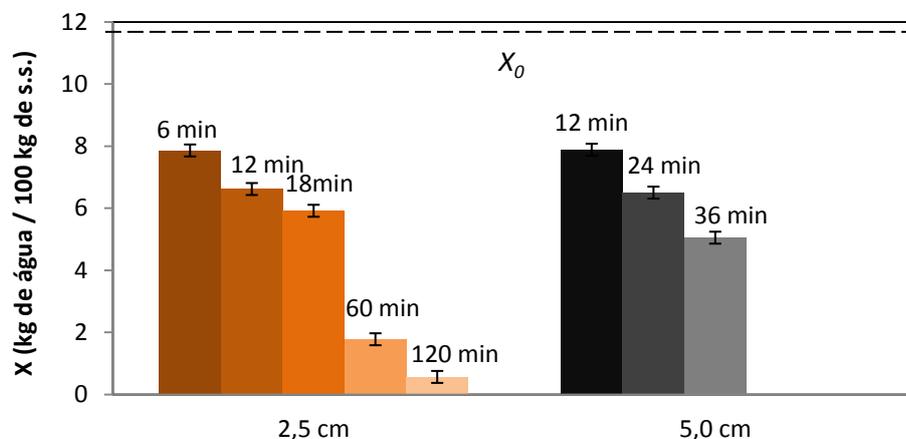


Figura 4.9: Teor de umidade resultante para grãos de soja submetidos ao processo de secagem utilizando ar de secagem com temperatura de 100°C.

Como pode ser observado na Figura 4.9, houve uma alta redução no teor de umidade das amostras em tempos relativamente mais curtos, nas duas alturas de camada de amostra, em comparação com os resultados obtidos nas demais temperaturas (60 e 80°C).

Nos experimentos realizados com 2,5 cm de altura de camada, obteve-se uma redução de 3,62 kg água/100 kg de s. s. na umidade dos grãos de soja em apenas 6 minutos de secagem. Neste tempo de secagem, seria possível reduzir somente 1,14 e 1,44 kg água/100 kg de s. s. (aproximadamente) utilizando o ar de secagem nas temperaturas de 60 e 80°C, respectivamente. Além disto, a redução no teor de umidade de 4,86 e 5,56 kg água/100 kg de s. s. nos tempos de secagem de 12 e 18 minutos, respectivamente, também podem ser considerados tempos muito curtos de secagem. Quando os experimentos foram realizados com temperatura de secagem de 80°C, na mesma altura de camada, obteve-se apenas a redução de 2,52 e 3,17 kg água/100 kg de s. s. no teor de umidade da amostra para secagem em 12 e 18 minutos, respectivamente.

Diferentemente dos experimentos realizados com temperatura do ar de secagem a 60 e 80°C, foram realizados cinco pontos de observação na secagem de 2,5 cm de altura de camada de grãos de soja utilizando ar de secagem a 100°C (pontos de 60 e 120 minutos de secagem, vide Figura 4.9). Nestes tempos maiores, foram observadas reduções muito elevadas no teor de umidade das amostras, chegando a reduzir 9,70 kg água/100 kg de s. s. em 60 minutos de secagem e 10,91 kg água/100 kg de s. s. em 120 minutos.

De forma análoga, os experimentos realizados com 5,0 cm de altura de camada e ar de secagem a 100°C também obtiveram altas reduções no teor de umidade dos grãos de soja. Nestas condições, após 36 minutos, foi obtida uma redução de 6,43 kg água/100 kg de sólido seco no teor de umidade da amostra. Esta temperatura de ar de secagem mostrou-se mais rápida na redução do teor de umidade desde o início da secagem, uma vez que, em 12 minutos, foi possível reduzir 3,60 kg água/100 kg de sólido seco, enquanto a redução foi de apenas 2,32 kg água/100 kg de sólido seco quando utilizado ar de secagem a 80°C, na mesma altura de camada (5,0 cm).

Na Figura 4.10, são apresentados os teores de proteína dispersável dos grãos de soja nos experimentos de secagem realizados com ar de secagem nas temperaturas de 60 e 80°C, sendo que a linha tracejada apresenta o teor de proteína dispersável antes da secagem (33 kg de proteína dispersável / 100 kg de s. s., em $t = 0$ min.).

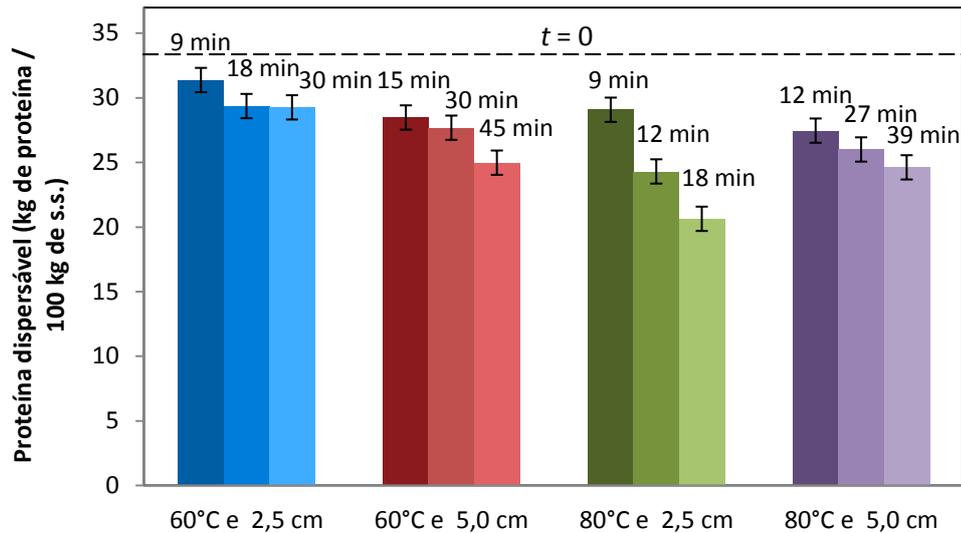


Figura 4.10: Teor de proteína dispersável de grãos de soja submetidos ao processo de secagem em temperaturas do ar de secagem de 60 e 80°C (nas alturas de camada de 2,5 e 5,0 cm).

Pode ser observado na Figura 4.10 que as amostras submetidas à secagem utilizando a temperatura do ar de 60°C obtiveram uma redução menor no teor de proteína dispersável quando comparadas com a amostra submetida à secagem a 80°C na menor altura de camada.

Contudo, as amostras secas com ar na temperatura de 60°C apresentaram diferença nas reduções de proteína dispersável nas duas alturas de camada, onde a menor altura de camada obteve menor redução no teor de proteína dispersável.

Além dos experimentos realizados com ar de secagem com temperaturas de 60 e 80°C, apresentados na Figura 4.10, foram realizados experimentos com ar de secagem com temperatura de 100°C. Os resultados do experimento realizado com ar de secagem com temperatura de 100°C e 2,5 cm de altura de camada de amostra foram comparados aos resultados anteriores obtidos nos experimentos de mesma altura de camada com as outras duas temperaturas. Esta comparação está apresentada na Figura 4.11.

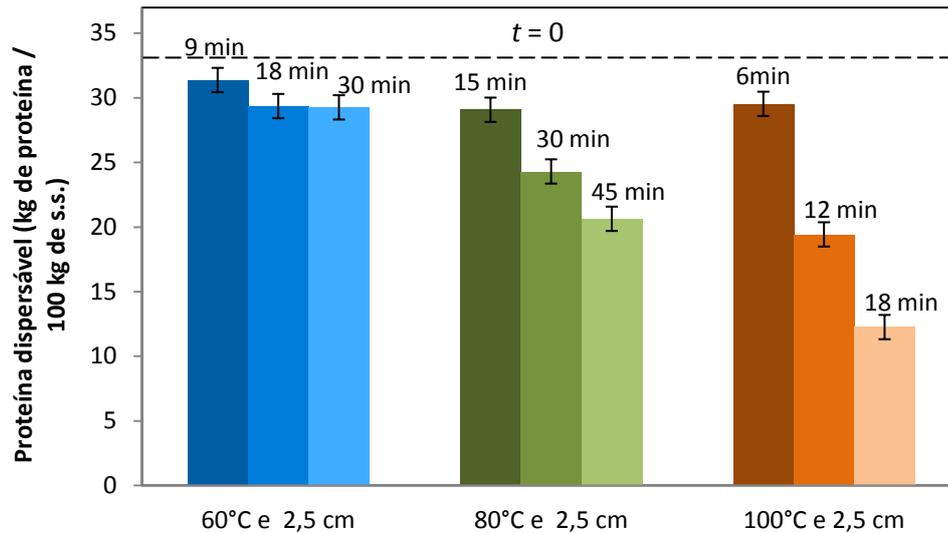


Figura 4.11: Teor de proteína dispersável dos grãos de soja submetidos ao processo de secagem com temperaturas do ar de secagem de 60, 80 e 100°C e 2,5 cm de altura de camada de amostra.

Nos experimentos conduzidos com 2,5 cm de altura de camada de amostra (Figura 4.11), houve diferença no teor de proteína dispersável entre amostras submetidas nas diferentes temperaturas (considerando a mesma diminuição no teor de umidade).

Nos experimentos realizados com ar de secagem a 60 e 80°C, para obter uma redução de 2,5 kg água/100 kg s. s. no teor de umidade, foram necessários 30 e 12 minutos, respectivamente. Nestas condições, a secagem realizada com ar a 60°C acarretou em um teor de 29% (base seca) de proteína dispersável na composição dos grãos de soja, enquanto o experimento realizado com ar de secagem a 80°C chegou a um teor de 24%.

Adicionalmente, pode ser observado na Figura 4.11 que há diferença no teor de proteína dispersável em amostras que foram submetidas à secagem pelo mesmo período de tempo, mas em temperaturas do ar de secagem diferentes. Quando os grãos de soja foram submetidos à secagem durante 18 minutos, com ar nas três temperaturas distintas, foi possível observar uma diferença no teor de proteína dispersável resultante nos mesmos. No experimento com ar a 60°C, houve uma redução de quase 11% na proteína dispersável, a qual inicialmente compunha de aproximadamente 33 kg/100 kg s. s. dos grãos de soja e passou a ser 29 kg/100 kg s. s., obtendo-se simultaneamente uma redução de apenas 1,75% (base seca) no teor de umidade. No experimento realizado com ar a 80°C, a redução no teor de proteína dispersável foi de 37% (teor final de proteína dispersável igual a 20,5%), obtendo-se uma redução de 3,26 kg de água/100 kg de s. s. Por fim, no experimento realizado com ar de secagem a 100°C, houve uma diminuição de aproximadamente 63% do teor de proteína dispersável, o qual passou a ser apenas 12 kg/100 kg s. s., obtendo simultaneamente uma redução de 5,56 kg de água/100 kg de s. s.

Apesar dos resultados do experimento realizado com ar de secagem com temperatura de 100°C terem apresentado redução da proteína dispersável maior que os experimentos que utilizaram outras temperaturas em longos períodos de secagem, isto não significa que tratamentos com altas temperaturas não podem ser utilizados na secagem dos grãos de soja. Quando a secagem foi aplicada durante apenas 6 minutos, houve uma redução de apenas 10% da proteína dispersável presente antes da secagem, logo, o percentual de proteína dispersável dos grãos de soja passou de 33% para 29,5% (base seca) com a redução de 3,62 kg de água/100 kg s. s. Quando foi utilizado o ar de secagem na temperatura de 60°C, o percentual de proteína dispersável passou a ser 29% depois de 30 minutos de secagem, com uma redução simultânea de apenas 2,54 kg de água/100 kg s. s. nos grãos de soja. Portanto, a secagem ocasionou uma redução semelhante no teor de proteína dispersável, no entanto, um tempo cinco vezes maior foi necessário na temperatura de 60°C, sendo obtida uma redução no teor de umidade da amostra menor do que quando utilizado o ar de secagem a 100°C.

A Figura 4.12 possibilita uma comparação entre os resultados obtidos com as duas alturas de camadas nos experimentos realizados com ar de secagem a 100°C.

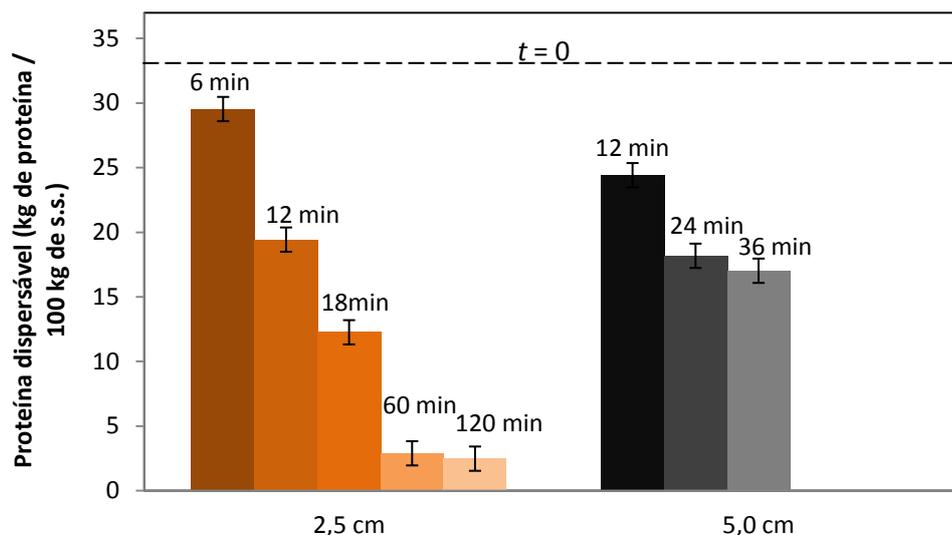


Figura 4.12: Teor de proteína dispersável de grãos de soja submetidos ao processo de secagem (secador piloto) utilizando ar de secagem com temperatura de 100°C.

Comparando-se as Figuras 4.12 e 4.9, pode-se observar que, para uma redução de 3,6 kg de água/100 kg de s. s. nas amostras, foram necessários 6 minutos para uma altura de camada de 2,5 cm e 12 minutos para uma altura de 5,0 cm. O experimento com a menor altura de camada obteve uma redução de apenas 10 kg/100 kg s. s. da proteína dispersável, enquanto na secagem com a maior altura de camada foi obtida uma diminuição de 26 kg/100 kg s. s..

Os dois últimos pontos obtidos no experimento realizado com 2,5 cm de altura de camada foram conduzidos até tempos muito elevados (60 e 120 minutos). Esta secagem prolongada causou uma redução muito grande no teor de umidade dos grãos de soja, bem

como no teor de proteína dispersável (vide Figuras 4.9 e 4.13). Porém, a diferença na redução proteica foi pequena entre os dois pontos. Com 60 minutos de secagem a 100°C, a composição dos grãos possui 3% (base seca) de proteína dispersável e, com 120 minutos, a composição passa a ser de 2,5%.

4.3 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE

Neste estudo, foram obtidas isotermas de sorção de umidade dos grãos de soja, através do método estático gravimétrico (Al Muhtaseb *et al.*, 2002), nas temperaturas de 10 e 25°C.

Na Figura 4.13, são apresentadas as curvas de equilíbrio (isotermas) relacionando a umidade dos grãos de soja versus a atividade de água (a_w) para as temperaturas de 10 e 25°C, juntamente às isotermas previstas pelo modelo de GAB, o qual será discutido a seguir a sua adequação aos dados experimentais.

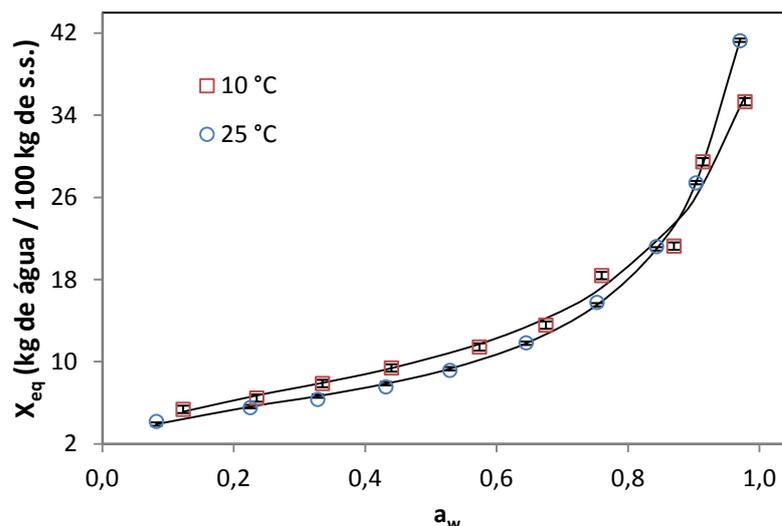


Figura 4.13: Isotermas de sorção de umidade obtidas experimentalmente com grãos de soja nas temperaturas de 10 e 25°C (símbolos) comparadas às isotermas (linhas) previstas pelo modelo GAB.

Como podem ser observadas na Figura 4.13, as isotermas obtidas são do tipo II (formato sigmóide), comum a diversos tipos de alimentos como: figos (Farahnaky, Ansari e Majzoobi, 2009) e milho amarelo dentado (Samapundo *et al.*, 2007).

Modelos matemáticos de isotermas existentes na literatura, os quais já foram mencionados no item 2.4.4 foram utilizados para o ajuste dos dados experimentais obtidos. A avaliação deste ajuste foi feita através do coeficiente de determinação (R^2), erro relativo médio (EMR) e Chi-quadrado (χ^2). Os parâmetros estimados em cada modelo e os fatores de avaliação dos ajustes (R^2 , EMR e χ^2) obtidos são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Resultados dos ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais obtidos de isotermas de grãos de soja nas temperaturas de 10 e 25°C.

Modelo	Constantes e parâmetros de avaliação		10°C	25°C
	GAB	X_m		6,3191
C			22,8677	32,9659
K			0,8438	0,9052
R^2			0,9937	0,9998
EMR (%)			4,1643	2,2155
χ^2			1,6684	0,0598
Oswin	A		11,4639	9,8193
	B		0,3154	0,4172
	R^2		0,9744	0,9945
	EMR (%)		12,122	8,9452
	χ^2		5,8669	1,7454
Halsey	A		692,7911	93,0353
	B		2,8365	2,1421
	R^2		0,9612	0,9887
	EMR (%)		17,6943	14,4087
	χ^2		8,8346	3,5602
Henderson	k_H		0,0226	0,0682
	V		1,4331	1,0678
	R^2		0,9876	0,9928
	EMR (%)		10,2165	15,4712
	χ^2		2,8499	2,2676
D'arcy Watt	K_1		0,908	0,7825
	K_2		-170,998	-242,95
	K_3		103,1489	132,8725
	K_4		600,3754	468,5674
	K_5		-11,3174	-9,9889
	R^2		0,9723	0,9542
	EMR (%)		14,8928	23,8262
	χ^2		10,1582	22,6194
Peleg	K_1		13,7908	12,7168
	n_1		0,4885	0,5375
	K_2		24,9189	35,5093
	n_2		5,9372	7,6788
	R^2		0,9937	0,9985
	EMR (%)		4,3567	5,8783
	χ^2		1,9367	0,6318

Na Tabela 4.2, pode-se observar que todos os modelos testados apresentaram coeficientes de determinação superiores a 0,954. Logo, todos os modelos avaliados podem ser considerados adequados pela avaliação deste fator. Contudo, os modelos de Oswin, Halsey, Henderson e D'arcy Watt apresentaram erros relativos médios maiores que 10%, sendo assim considerados insatisfatórios para descrever os dados experimentais obtidos nas três isotermas para os grãos de soja.

Os modelos de GAB e Peleg mostraram-se satisfatórios nos três fatores avaliados (R^2 , EMR e χ^2). Entretanto, o modelo de GAB obteve coeficiente de determinação mais próximo da unidade, menor percentual de erro médio relativo e menor valor de chi-quadrado quando comparado ao modelo de Peleg. Logo, o modelo de GAB foi considerado o modelo que melhor representa as curvas de isoterma de sorção dos grãos de soja nas temperaturas estudadas.

O modelo de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) é considerado uma extensão da equação de BET (Brunauer-Emmet-Teller) e considera as propriedades modificadas da água que é adsorvida na região de multicamadas. Este modelo é um dos mais utilizados na predição de isotermas de sorção de produtos alimentícios (Heldman e Hartel, 2000).

Assim como no presente trabalho, o modelo de GAB também mostrou-se o mais adequado no ajustes dos dados experimentais para outros materiais alimentícios: cupuaçu em pó (Silva *et al.*, 2008), produtos de cacau e cupuaçu (Medeiros *et al.*, 2006) e proteína texturizada de soja (Cassini *et al.*, 2006).

Para as isotermas de sorção de umidade de feijão-caupi em pó e de sua proteína isolada, nas temperaturas de 10, 20 e 30° C, obtidas em estudos realizados por Ayranci e Duman (2005), novamente o modelo de GAB foi o modelo mais satisfatório para a representação dos dados de sorção de umidade. Além disto, foi observado um cruzamento entre as isotermas com atividade de água de aproximadamente 0,86.

4.3.1 CALOR DE SORÇÃO

O calor total de sorção (q_{st}) foi determinado com base na relação de Clausius-Clapeyron (Equação 2.17). Valores de atividade de água (a_w) em cada teor de umidade de equilíbrio (X_{eq}), nas isotermas de 10 e 25°C, foram preditos pelo modelo de GAB. Este modelo, conforme anteriormente observado, foi considerado o mais adequado para representar os dados experimentais obtidos nas três isotermas de sorção de umidade.

A Figura 4.14 apresenta o calor total de sorção obtido em função da umidade de equilíbrio dos grãos de soja.

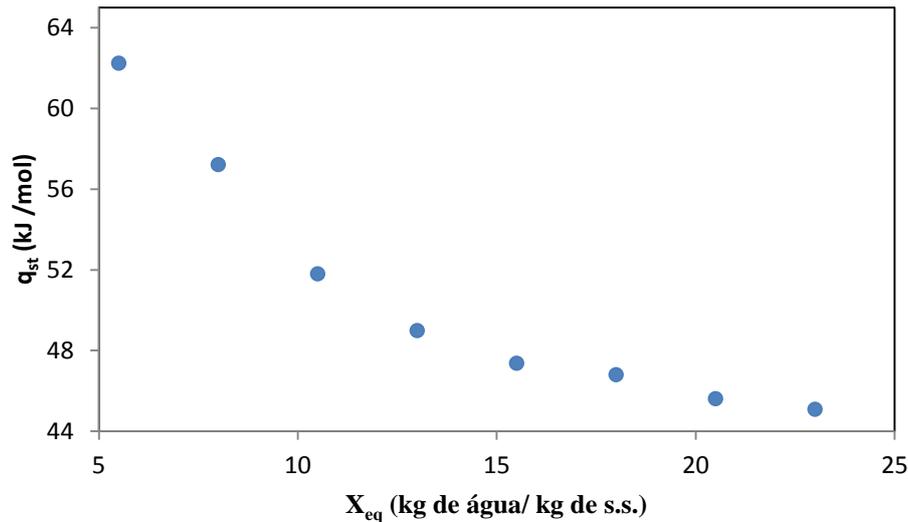


Figura 4.14: Relação entre o calor total de sorção e a umidade de equilíbrio dos grãos de soja, obtida nos experimentos de isotermas de sorção de umidade.

Como pode ser observado nos resultados apresentados na Figura 4.14, o calor total de sorção (q_{st}) diminui com o aumento do teor de umidade de equilíbrio dos grãos de soja. Isto ocorre, pois, quanto menor for o teor de umidade na amostra, maior é a quantidade de energia necessária para remover esta água (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002). Esta observação também foi feita nos estudos das isotermas de sorção de umidade de outros alimentos como: proteína texturizada de soja (Cassini *et al.*, 2006) e milho dentado amarelo (Samapundo *et al.*, 2007).

Também pode ser observado na Figura 4.14 que o calor total de sorção atingiu o calor de vaporização da água (45,036 kJ/mol) em um teor de umidade dos grãos de soja de aproximadamente 23% (base seca).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os experimentos de secagem de grãos de soja conduzidos no secador piloto apresentaram maiores reduções no teor de umidade dos grãos quando realizados com menor altura de camada de amostra (2,5 cm) do que quando aplicado com a maior altura de camada (5,0 cm), utilizando-se a mesma velocidade e temperatura do ar, assim como o tempo de secagem.

Os resultados também demonstraram que, para as três temperaturas de ar de secagem (40, 60 e 80°C) e para as três velocidades do ar de secagem inicialmente avaliadas, a temperatura de 40°C e a velocidade de 0,5 m/s apresentaram a menor redução no teor de umidade ao final da secagem. Além disto, foi observado que as velocidades de 1,0 e 1,5 m/s apresentaram comportamentos semelhantes, na maioria das condições, quando aplicadas na mesma temperatura de ar, altura de camada de amostra e tempo de secagem.

Concluiu-se, portanto, para fins de economia de energia e facilidade de operação, que a velocidade de 1,0 m/s mostra-se suficiente em temperaturas mais altas (60 e 80°C), sendo, portanto, a mais indicada para a secagem dos grãos de soja nas condições estudadas.

Nos experimentos realizados na estufa de secagem, as secagens realizadas com temperatura de 60°C obtiveram a maior redução no teor de umidade dos grãos de soja. Contudo, foi necessário um tempo muito maior para que fosse obtida a mesma redução no teor de umidade atingida nos experimentos realizados no secador piloto, confirmando o fato de ser comum a aplicação da secagem por convecção forçada no processamento de alimentos em escala industrial.

Os modelos matemáticos Lewis, Logarítmico, Wang e Singh, Henderson e Pabis, Henderson e Pabis modificado, Dois termos exponencial e Aproximação da difusão, ajustados aos dados experimentais obtidos nos experimentos de secagem (secador piloto e estufa de

secagem), mostraram-se adequados (i.e. apresentaram coeficientes de determinação R^2 próximos de 1,0 e erro médio relativo menor que 10%). Entretanto, o modelo da Aproximação da difusão apresentou os melhores indicadores para as curvas obtidas nos dois secadores.

Na avaliação da influência do processo de secagem no teor de proteína dispersável dos grãos de soja, foi possível observar a diferença no teor de proteína dispersável entre as secagens nas duas alturas de camada quando a temperatura do ar de secagem foi de 80°C.

Quando foram comparados os experimentos realizados com 2,5 cm de altura de camada de amostra e temperaturas de ar de secagem de 60 e 80°C, observou-se que, para reduzir o mesmo teor de umidade das amostras, houve uma maior redução no teor de proteína dispersável no experimento realizado com ar a 80°C. Entretanto, para esta mesma redução de umidade e altura de camada, o experimento realizado a 100°C obteve o maior teor de proteína dispersável. Contudo, a temperatura de 100°C apresentou uma grande redução no teor de proteína dispersável quando aplicada a um maior tempo de secagem.

Através das isotermas de sorção obtidas nas temperaturas de 10 e 25°C, foi possível determinar a umidade de equilíbrio dos grãos de soja para cada umidade relativa (atividade de água) utilizada. As duas curvas de sorção de umidade foram do tipo II e o modelo matemático que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de GAB. Além disto, o calor total de sorção, obtido a partir dos dados de isotermas, diminuiu com o aumento do teor de umidade de equilíbrio dos grãos e atingiu o calor de vaporização da água (45,036 kJ/mol) a um teor de umidade dos grãos de soja em aproximadamente 23% (base seca).

Finalmente, através dos resultados obtidos no presente trabalho, é possível afirmar que a temperatura do ar e o tempo de secagem são parâmetros primordiais para o processo de secagem dos grãos de soja. Além disto, não se pode eleger uma melhor condição de secagem sem levar em consideração o custo energético e o tempo disponível para o processo. Por exemplo, se houver a possibilidade de utilizar mais tempo para secar os grãos de soja, a temperatura de 60°C é uma boa opção para manter alto o teor de proteína dispersável. Caso seja economicamente viável, trabalhar com ar a 100°C pode ser uma boa opção de secagem, pois com ela é possível reduzir em torno de cinco vezes o tempo de secagem quando comparada à secagem na temperatura de 60°C.

Um estudo relevante que pode ser realizado futuramente é sobre gasto energético *versus* tempo de processamento, possibilitando assim uma escolha efetiva nas condições de secagem dos grãos de soja. Outro estudo que pode ser realizado é análise da influência do processo de secagem nos aspectos físicos dos grãos de soja (e.g. dureza).

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFIA

AKPINAR, E. K.; BICER, Y.; YILDIZ, C. *Thin layer drying of red pepper*. Journal of Food Engineering, v. 59, p. 99–104, 2003.

AL-MUHTASEB, A. H. ; McMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. *Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review*. Trans IChemE, v. 80, parte C, junho, 2002.

ARAÚJO, J. M. A., *Química de alimentos: teoria e prática*. 5. Ed. Viçosa, MG: Ed UFV, 2011.

AOCS. *Official Methods and Recommended Practices*. Método Ba 10-65 (99), 1995.

AYRANCI, E.; DUMAN, O. *Moisture sorption isotherms of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) and its protein isolate at 10, 20 and 30°C*. Journal of Food Engineering, v. 70, p. 83–91, 2005.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; VEGA-MERCADO, H. *Dehydration of Foods*. New York, N. Y.: Chapman & Hall, 1996.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Regras para análise de sementes*. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília: Mapa/ACS, 2009.

BRUCE, D.M.. *Exposed-layer barley drying, three models fitted to new data up to 150°C*. Journal of Agricultural Engineering Research, 32: 337–347, 1985

CASSINI, A. S.; MARCZAK, L. D. F.; NOREÑA, C. P. Z. *Water adsorption isotherms of texturized soy protein*. Journal of Food Engineering, v. 77, p. 194–199, 2006.

CASSINI, A. S.; *Análise das Características de Secagem da Proteína Texturizada de Soja*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2004.

- CASTILLO, M. D.; MARTÍNEZ, E. J.; GONZÁLEZ, H. H. L. ; PACIN, A. M.; RESNIK, S. L.. *Study of mathematical models applied to sorption isotherms of Argentinean black bean varieties*. Journal of Food Engineering, v. 60, p. 343–348, 2003.
- FARAHNAKY, A.; ANSARI, S.; MAJZOABI, M. *Effect of glycerol on the moisture sorption isotherms of figs*. Journal of Food Engineering, v. 93, p. 468–473, 2009.
- FELLOWS, P. *Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e práticas*. 2º ed. Porto Alegre: Artmed, 2006.
- FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.. *Química de alimentos de Fennema*. 4ª Ed, Porto Alegre: Artmed, 2010.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Princípios das operações unitárias*. 2ª ED. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.
- GARCÍA-PÉREZ, J. V.; CÁRCEL, J. A.; CLEMENTE, G.; MULET A. *Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats*. LWT, v. 41, p. 18–25, 2008.
- GREENSPAN, L. *Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions*. Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry, V. 81 A, N. 1, Jan-Fev, 1977.
- HALL, G. M. *Methods of testing protein functionality*. Londres: Chapman & Hall, 1996.
- HALSEY, G., *Physical Adsorption on Non-uniform Surfaces*. Journal of Chem. Phys., 16(10), 931-937, 1948. Citado por PARK, K. J.; VOHNIKOVA, Z.; BROD, F. P. R.. *Evaluation of Drying Parameters and Desorption Isotherms of Garden Mint Leaves*. Journal of Food Engineering, 51,193-199, 2002.
- HELDMAN, D. R.; HARTEL, R. W. *Principles of Food Processing*. Chapman & Hall, 2000.
- HENDERSON, S.M.. *Progress in developing the thin layer drying equation*. Transactions of the ASAE, 17: 1167–1168, 1974.
- HENDERSON, S.M.; PABIS, S.. *Grain drying theory. II: Temperature effects on drying coefficients*. Journal of Agricultural Engineering Research, 44: 1111–1122, 1961.
- IGUEDJAL, T.; LOUKA, N.; ALLAF, K. *Sorption isotherms of potato slices dried and texturized by controlled sudden decompression*. Journal of Food Engineering, v. 85, p. 180–190, 2008.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos: 037/IV Protídios – Método de Kjeldahl modificado*. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos: Apêndice I - Soluções tituladas, indicadores, papel reativo e clarificadores*. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

- IRIGOYEN, R. M. T.; GINER, S. A. *Fluidisation velocities during processing of whole soybean snack*. Journal of Food Engineering, v.107, p. 90–98, 2011.
- KARATHANOS, V.T.. *Determination of water content of dried fruits by drying kinetics*. Journal of Food Engineering, 39: 337–344, 1999.
- KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L.G.. *Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts*. Journal of Food Engineering, v. 78, p. 98–108, 2007.
- KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. *Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes*. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, v. 37, p. 429–438, 2004.
- KAWAGA, A. *Standard table of food composition in Japan*. Tokyo: University of Nutrition for women, 1995.
- MCCABE, W. L. ; SMITH, J. C. ; HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 7 ed. New York, N.Y.: McGraw-Hill, 2005.
- MEDEIROS, M. L.; AYROSA, A. M. I. B.; PITOMBO, R. N. M.; LANNES, S. C. S. *Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products*. Journal of Food Engineering, v. 73, p. 402–406, 2006.
- MENKOV, N. D. *Moisture sorption isotherms of lentil seeds at several temperatures*. Journal of Food Engineering, v. 44, p. 205-211, 2000.
- MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z.. *A new model for single-layer drying*. Drying Technology, v. 20, n. 7, p. 1503–1513, 2002.
- MIRANDA, L. C.; SILVA, W. R.; CAVARIANI, C. *Secagem de sementes de soja em silo com distribuição radial do fluxo de ar. II Efeitos sobre a qualidade das sementes*. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.34, n.11, p.2109-2121, nov. 1999.
- MOURE, A.; SINEIRO, J.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. *Functionality of oilseed protein products: A review*. Food Research International, v. 39, p. 945–963, 2006.
- MYHARA, R. M.; SABLANI, S. S.; AL-ALAWI, S. M.; TAYLOR, M. S. *Water sorption isotherm of dates: modeling using GAB equation and artificial neuronal network approaches*. LWT- Food Science and Technology, v. 31, p. 699–706, 1998.
- NAZARETH, Z. M.; DEAK, N. A.; JOHNSON, L. A.. *Functional Properties of Soy Protein Isolates Prepared from Gas-Supported Screw-Pressed Soybean Meal*. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 86, p. 315-321, 2009.
- OSBORNE, T. B.; MENDEL, L. B. *The use of soybean as food*. Journal of Biological Chemistry, v. 32, p. 369-387, 1917.
- OSWIN, C. R.. *The kinetics of Package Life III: The Isotherm*. Journal of Chem. Indust., 65, 419-421, 1946. In KAYMAK-ERTEKIN, F.; SULTANOGLU, M.. *Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Peppers*. Journal of Food Engineering, 47, 225-231, 2001.

- PAGE, G.E.. *Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers*. M.S. Thesis. Department of Mechanical Engineering, Purdue University, USA, 1949.
- PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. *Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra Bartlett (Pyrus sp.) com e sem desidratação osmótica*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 21(1): 73-77, jan.-abr. 2001
- PELCZAR JR, M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R.; EDWARDS, D. D.; PELCZAR, M. F.. *Microbiologia: conceitos e aplicações*. 2ª ed., São Paulo: Makron Books do Brasil, 1997.
- PELEG, M.. *Assessment of a Semi Empirical Four Parameter General Model for Sigmoid Moisture Sorption Isotherms*. Journal of Food Process. Eng., 16(1), 21-37, 1993.
- PEREDA, J. A. O.; RODRIGUEZ, M. I. C.; ÁLVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. G. F.; PERALES, L. H.; CORTECERO, M. D. S.. *Tecnologia de alimentos*. Porto Alegre: Artmed, 2005.
- REETZ, E. R.; CARVALHO, C.; KIST, B. B.; POLL, H.; SANTOS, C. E.; SILVEIRA, D. N.. *Anuário brasileiro da soja 2012*. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2012.
- RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. *Química de alimentos*. 2ª Ed, São Paulo: Editora Blucher, 2007.
- RYAN, M. ; MCEVOY, E.; DUIGNAN, S.; CROWLEY, C.; FENELON, M.; O'CALLAGHAN, D. M.; FITZGERALD, R. J. *Thermal stability of soy protein isolate and hydrolysate ingredients*. Food Chemistry, v. 108, p. 503–510, 2008.
- SACILIK, K.; KESKIN, R.; ELICIN, A. K. *Mathematical modelling of solar tunnel drying of thin layer organic tomato*. Journal of Food Engineering, v. 73, p. 231–238, 2006.
- SALINAS, D. R.. *Alimentos e nutrição: introdução à bromatologia*. 3 ed. Porto Alegre: Artmed, 2002.
- SAMAPUNDO, S.; DEVLIEGHERE, F.; MEULENAER, B.; ATUKWASE, A.; LAMBONI, Y.; DEBEVERE, J. M. *Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn*. Journal of Food Engineering, v. 79, p. 168–175, 2007.
- SARAVACOS, G. D.; TSIOURVAS, D. A.; TSAMI, E.. *Effect of Temperature on the Water Adsorption Isotherms of Sultana Raisins*. Journal of Food Science, 51, 381-383, 1986.
- SGARBIERI, V. C.. *Proteínas em alimentos proteicos: propriedades, degradações, modificações*. São Paulo: Livraria Varela, 1996.
- SHARAF-ELDEN, Y.I.; BLAISDELL, J. L.; HAMDY, M.Y.. *A model for ear corn drying*. Transactions of the ASAE, 5: 1261–1265, 1980.
- SILVA, A. E. ; SILVA, L. H. M. ; PENA, R. S. *Comportamento higroscópico do açaí e cupuaçu em pó*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 28, n. 4, p. 895-901, out.-dez., 2008.
- TOĞRUL, İ. T.; PEHLIVAN, D. *Modelling of thin layer drying kinetics of some fruits under open-air sun drying process*. Journal of Food Engineering, v. 65, p. 413–425, 2004.

TOLABA, M. P.; PELTZER, M.; ENRIQUEZ, N.; POLLIO, M. L. *Grain sorption equilibria of quinoa grains*. Journal of Food Engineering, v. 61, p. 365–371, 2004.

VERMA, L.R.; BUCKLIN; R.A.; ENDAN, J.B.; WRATTEN, F.T.. *Drying effects of drying air parameters on rice drying models*. Transactions of the ASAE, 85: 296–301, 1985.

YALDIZ, O.; ERTEKIN, C.; UZUN, H.I.. *Mathematical modelling of thin layer solar drying of sultana grapes*. Energy, 26: 457–465, 2001.

YANG, Z.; ZHU, E.; ZHU, Z.. *Moisture sorption isotherm and net isosteric heats of sorption of green soybean*. International Journal of Food Engineering, v. 8, artigo 15, 2012.

WANG, C. Y.; SINGH, R. P.. *Use of variable equilibrium moisture content in modelling rice drying*. Transactions of American Society of Agricultural Engineers, 11: 668–672, 1978.

WHITE, G. M.; ROSS, I. J.; PONELEIT, C. G.. *Fully exposed drying of popcorn*. Transactions of the ASAE, 24: 466–468, 1981.

WIRIYAUMPAIWONG, S.; SOPONRONNARIT, S.; PRACHAYAWARAKORN, S. *Comparative study of heating processes for full-fat soybeans*. Journal of Food Engineering, v. 65, p. 371–382, 2004.

WOLF, W.; SPIESS, W. E. L.; JUNG, G.. *Standardization of Isotherms Measurements (cost-project 90 and 90 bis)*. Properties of Water in Foods NATO ASI Series, v. 90, p. 661–679, 1985.

ANEXO A

Tabela A.1: Ajuste dos modelos de curvas de secagem aos dados experimentais obtidos no secador piloto com velocidade do ar de 0,5 m/s e 2,5 cm de altura de camada de amostra.

Modelo	Constantes e fatores de avaliação do ajuste	Experimentos		
		40°C	60°C	80°C
Lewis	k	0,00486	0,00931	0,00978
	R^2	0,97274	0,99803	0,99771
	EMR (%)	0,45006	0,24497	0,26517
Henderson e Pabis	a	0,99385	1,00084	1,00440
	k	0,00430	0,00940	0,01018
	R^2	0,98478	0,99820	0,99875
	EMR (%)	0,35446	0,24354	0,22565
Logarítmico	a	0,09186	0,44288	-2,58620
	k	0,08170	0,02370	-0,00355
	c	0,90836	0,56029	3,58827
	R^2	0,99954	0,99875	0,99924
	EMR (%)	0,05833	0,20420	0,18666
Wang e Singh	a	-0,00686	-0,00970	-0,00869
	b	0,00017	0,00007	-0,00004
	R^2	0,99932	0,99839	0,99909
	EMR (%)	0,06686	0,21718	0,18117
Dois termos exponenciais	a	0,01573	0,22491	1,00430
	k	0,23019	0,02428	0,00978
	R^2	0,99496	0,99832	0,99763
	EMR (%)	0,18595	0,22326	0,26546
Aproximação da difusão	a	0,11888	1,00000	-0,00780
	k	0,06815	0,00952	1,19284
	b	-0,01264	-99,96946	0,00879
	R^2	0,99953	0,99918	0,99952
	EMR (%)	0,05776	0,11717	0,13131
Henderson e Pabis Modificado	a	0,49254	0,52830	0,37153
	k	-0,00053	0,00999	0,01018
	b	0,10925	0,00000	0,33992
	g	0,07259	-0,54914	0,01018
	c	0,39837	0,47447	0,29295
	h	-0,00063	0,00978	0,01018
	R^2	0,99954	0,99950	0,99875
	EMR (%)	0,05900	0,10679	0,22565

Tabela A.2: Ajuste dos modelos de curvas de secagem aos dados experimentais obtidos no secador piloto com velocidade do ar de 0,5 m/s e 5,0 cm de altura de camada de amostra.

Modelo	Constantes e fatores de avaliação do ajuste	Experimentos		
		40°C	60°C	80°C
Lewis	k	0,00181	0,00251	0,00555
	R^2	0,99268	0,95456	0,99599
	EMR (%)	0,10435	0,37843	0,17336
Henderson e Pabis	a	1,00148	1,00483	1,00254
	k	0,00195	0,00294	0,00578
	R^2	0,99502	0,96880	0,99709
	EMR (%)	0,09252	0,33132	0,18104
Logarítmico	a	128,84655	238,82994	1,03287
	k	0,00001	0,00001	0,00560
	c	-127,84513	-237,82519	-0,03035
	R^2	0,99540	0,97037	0,99709
	EMR (%)	0,08861	0,32454	0,18134
Wang e Singh	a	-0,00132	-0,00067	-0,00520
	b	-0,00004	-0,00014	-0,00001
	R^2	0,99911	0,99771	0,99643
	EMR (%)	0,03677	0,08332	0,18774
Dois termos exponenciais	a	0,98917	0,98723	0,98458
	k	0,00181	0,00252	0,00555
	R^2	0,99180	0,95404	0,99597
	EMR (%)	0,10523	0,37878	0,17092
Aproximação da difusão	a	-0,01457	-12,14796	-0,00418
	k	0,10885	0,02076	4,82869
	b	0,02457	0,92563	0,00123
	R^2	0,99927	0,99674	0,99781
	EMR (%)	0,03142	0,10438	0,14641
Henderson e Pabis Modificado	a	0,39986	0,33581	0,39426
	k	0,00195	0,00294	0,00577
	b	0,37450	0,32263	0,31528
	g	0,00195	0,00294	0,00579
	c	0,22712	0,34640	0,29300
	h	0,00195	0,00295	0,00578
	R^2	0,99502	0,96880	0,99709
	EMR (%)	0,09252	0,33132	0,18104

Tabela A.3: Ajuste dos modelos de curvas de secagem aos dados experimentais obtidos no secador piloto com velocidade do ar de 1,0 m/s e 2,5 cm de altura de camada de amostra.

Modelo	Constantes e fatores de avaliação do ajuste	Experimentos		
		40°C	60°C	80°C
Lewis	k	0,00542	0,01102	0,01643
	R^2	0,99150	0,99198	0,99978
	EMR (%)	0,26239	0,52447	0,14634
Henderson e Pabis	a	0,99763	0,99481	1,00113
	k	0,00522	0,01055	0,01655
	R^2	0,99315	0,99362	0,99980
	EMR (%)	0,26468	0,51826	0,14973
Logarítmico	a	0,15445	-570,91372	0,98193
	k	0,04577	-0,00002	0,01692
	c	0,84709	571,90628	0,01930
	R^2	0,99731	0,99118	0,99980
	EMR (%)	0,16442	0,60169	0,14931
Wang e Singh	a	-0,00650	-0,01314	-0,01625
	b	0,00010	0,00023	0,00011
	R^2	0,99709	0,99768	0,99978
	EMR (%)	0,15489	0,31237	0,14560
Dois termos exponenciais	a	0,03407	0,07144	0,99367
	k	0,10163	0,09802	0,01645
	R^2	0,99689	0,99678	0,99977
	EMR (%)	0,16097	0,36813	0,14753
Aproximação da difusão	a	0,94186	0,99999	-0,00194
	k	0,00926	0,01182	4,09773
	b	-4,25810	-43,70057	0,00406
	R^2	0,99709	0,99944	0,99982
	EMR (%)	0,15577	0,10324	0,13255
Henderson e Pabis Modificado	a	0,35129	0,46716	0,33967
	k	-0,00290	0,01173	0,01829
	b	0,28934	0,53218	0,30394
	g	0,03128	0,01170	0,01829
	c	0,36084	0,00000	0,35760
	h	-0,00291	-0,54686	0,01353
	R^2	0,99732	0,99946	0,99980
EMR (%)	0,16434	0,11206	0,14940	

Tabela A.4: Ajuste dos modelos de curvas de secagem aos dados experimentais obtidos no secador piloto com velocidade do ar de 1,0 m/s e 5,0 cm de altura de camada de amostra.

Modelo	Constantes e fatores de avaliação do ajuste	Experimentos		
		40°C	60°C	80°C
Lewis	k	0,00310	0,00569	0,00890
	R^2	0,99333	0,99826	0,99777
	EMR (%)	0,13036	0,13544	0,25746
Henderson e Pabis	a	0,99831	1,00204	1,00420
	k	0,00294	0,00588	0,00927
	R^2	0,99609	0,99928	0,99881
	EMR (%)	0,10688	0,09583	0,18356
Logarítmico	a	0,09813	163,79518	-6,57167
	k	0,03965	0,00003	-0,00130
	c	0,90221	-162,79374	7,57422
	R^2	0,99960	0,99947	0,99911
	EMR (%)	0,03690	0,07164	0,17885
Wang e Singh	a	-0,00373	-0,00523	-0,00797
	b	0,00005	-0,00002	-0,00004
	R^2	0,99965	0,99937	0,99884
	EMR (%)	0,03277	0,06745	0,19687
Dois termos exponenciais	a	0,02003	0,99925	1,00179
	k	0,09790	0,00570	0,00889
	R^2	0,99935	0,99859	0,99759
	EMR (%)	0,04594	0,13460	0,26312
Aproximação da difusão	a	0,99778	-0,00336	-0,00831
	k	0,00383	4,47919	0,73493
	b	-32,48483	0,00134	0,01310
	R^2	0,99978	0,99973	0,99970
	EMR (%)	0,02433	0,04883	0,09540
Henderson e Pabis Modificado	a	0,50848	0,31525	0,37537
	k	0,00388	0,00588	0,00927
	b	0,00255	0,41888	0,38438
	g	-0,11927	0,00588	0,00927
	c	0,48902	0,26792	0,24445
	h	0,00388	0,00588	0,00927
	R^2	0,99978	0,99928	0,99881
EMR (%)	0,02517	12,15834	0,18356	

Tabela A.5: Ajuste dos modelos de curvas de secagem aos dados experimentais obtidos no secador piloto com velocidade do ar de 1,5 m/s e 2,5 cm de altura de camada de amostra.

Modelo	Constantes e fatores de avaliação do ajuste	Experimentos		
		40°C	60°C	80°C
Lewis	k	0,00658	0,01148	0,01786
	R^2	0,95275	0,98952	0,99109
	EMR (%)	0,68679	0,67109	1,02596
Henderson e Pabis	a	0,98821	0,99187	0,98763
	k	0,00552	0,01071	0,01670
	R^2	0,97924	0,99307	0,99471
	EMR (%)	0,45025	0,54875	0,78715
Logarítmico	a	0,11147	0,25240	-1264,15184
	k	0,08942	0,06078	-0,00001
	c	0,88539	0,74883	1265,13403
	R^2	0,99420	0,99944	0,99028
	EMR (%)	0,27941	0,12549	1,07427
Wang e Singh	a	-0,00958	-0,01433	-0,02167
	b	0,00026	-0,01433	0,00045
	R^2	0,98917	0,99949	0,99947
	EMR (%)	0,35117	0,12620	0,25880
Dois termos exponenciais	a	0,01748	0,04767	0,06751
	k	0,29546	0,16769	0,18807
	R^2	0,98614	0,99877	0,99949
	EMR (%)	0,38627	0,21302	0,19202
Aproximação da difusão	a	0,02563	0,86590	0,21670
	k	0,53413	0,02207	0,08603
	b	0,00808	-1,61056	0,06892
	R^2	0,99870	0,99949	0,99965
	EMR (%)	0,11193	0,12695	0,19242
Henderson e Pabis Modificado	a	0,90031	0,38601	-0,03480
	k	0,22591	0,02521	-0,24996
	b	1,00672	0,41084	0,99231
	g	0,00601	0,02511	0,02319
	c	-0,90684	0,20383	0,04176
	h	0,21266	-0,02667	-0,24119
	R^2	0,99893	0,99950	0,99971
	EMR (%)	0,11147	0,12921	0,16602

Tabela A.6: Ajuste dos modelos de curvas de secagem aos dados experimentais obtidos no secador piloto com velocidade do ar de 1,5 m/s e 5,0 cm de altura de camada de amostra.

Modelo	Constantes e fatores de avaliação do ajuste	Experimentos		
		40°C	60°C	80°C
Lewis	k	0,00406	0,00588	0,00883
	R^2	0,99879	0,99810	0,99716
	EMR (%)	0,06102	0,14006	0,27533
Henderson e Pabis	a	1,00012	0,99854	1,00447
	k	0,00407	0,00573	0,00922
	R^2	0,99926	0,99836	0,99857
	EMR (%)	0,06214	0,14320	0,20075
Logarítmico	a	0,83834	0,37218	-1,16580
	k	0,00489	0,01674	-0,00699
	c	0,16183	0,62749	2,16776
	R^2	0,99926	0,99866	0,99925
	EMR (%)	0,06214	0,13433	0,14206
Wang e Singh	a	-0,00406	-0,00627	-0,00768
	b	0,00001	0,00005	-0,00005
	R^2	0,99926	0,99863	0,99910
	EMR (%)	0,06065	0,13320	0,13773
Dois termos exponenciais	a	0,94158	0,09336	1,00310
	k	0,00407	0,03570	0,00882
	R^2	0,99926	0,99867	0,99716
	EMR (%)	0,06058	0,13147	0,27392
Aproximação da difusão	a	-0,00037	0,00568	-0,00746
	k	0,55319	0,23784	4,36059
	b	0,00740	0,02274	0,00218
	R^2	0,99928	0,99874	0,99950
	EMR (%)	0,06081	0,12666	0,11526
Henderson e Pabis Modificado	a	0,36004	0,51446	0,27350
	k	0,00544	0,00541	0,00922
	b	0,35667	0,00581	0,32726
	g	0,00167	0,23870	0,00922
	c	0,28347	0,47981	0,40370
	h	0,00544	0,00540	0,00922
	R^2	0,99926	0,99874	0,99857
EMR (%)	0,06214	0,12769	12,76458	

ANEXO B

Tabela B.1: Resultados dos ajustes dos modelos matemáticos (regressão não-linear) aos dados obtidos nos experimentos realizados na estufa de secagem em temperaturas do ar de secagem e alturas de camada de grãos de soja distintos.

Modelo	Constantes e fatores de avaliação do ajuste	Experimentos			
		40°C e 1,25 cm	40°C e 2,5 cm	60°C e 1,25 cm	60°C e 2,5 cm
Lewis	k	0,0011	0,0006	0,0028	0,0020
	R^2	0,9886	0,9984	0,9502	0,9139
	EMR (%)	0,7501	0,1502	3,9666	3,4183
Henderson e Pabis	a	0,9957	1,0017	0,9651	0,9660
	k	0,0011	0,0006	0,0025	0,0017
	R^2	0,9895	0,9988	0,9639	0,9409
	EMR (%)	0,7820	0,1467	3,7585	3,1952
Logarítmico	a	-281,5762	-1,7120	-1555,5390	-962,4618
	k	0,0000	-0,0003	0,0000	0,0000
	c	282,5701	2,7129	1556,4911	963,4211
	R^2	0,9886	0,9990	0,9470	0,9276
	EMR (%)	0,8161	0,1320	4,5458	3,5355
Wang e Singh	a	-0,0012	-0,0005	-0,0042	-0,0033
	b	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	R^2	0,9895	0,9990	0,9975	0,9947
	EMR (%)	0,7296	0,1225	0,7111	0,6967
Dois termos exponenciais	a	0,0125	0,9897	0,0796	0,0570
	k	0,0805	0,0006	0,0275	0,0266
	R^2	0,9912	0,9984	0,9802	0,9587
	EMR (%)	0,6452	0,1502	2,5795	2,4097
Aproximação da difusão	a	0,0128	-0,0044	0,5316	0,3018
	k	0,0669	0,2549	0,0103	0,0144
	b	0,0150	0,0024	-0,1301	-0,0268
	R^2	0,9912	0,9995	0,9983	0,9967
	EMR (%)	0,6414	0,0783	0,7270	0,6828