

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA GOIANO - CAMPUS RIO VERDE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS -  
AGRONOMIA**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM COM  
ALIMENTAÇÃO POR CAVACOS DE LENHA E  
QUALIDADE DOS GRÃOS DE SOJA E MILHO**

Autor: Wellytton Darci Quequeto  
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Resende

RIO VERDE – GO  
Junho – 2022

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS-  
AGRONOMIA

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM COM  
ALIMENTAÇÃO POR CAVACOS DE LENHA E  
QUALIDADE DOS GRÃOS DE SOJA E MILHO**

Autor: Wellytton Darci Quequeto  
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Resende

Tese apresentada como parte das exigências para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS – AGRONOMIA no Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias - Agronomia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde – Área de Concentração em Produção Vegetal Sustentável no Cerrado.

Rio Verde – GO  
Junho – 2022

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP  
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
**Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano**

Q3a      Quequeto, Wellytton Darci  
            Avaliação do processo de secagem com alimentação  
            por cavacos de lenha e qualidade dos grãos de soja e  
            milho / Wellytton Darci Quequeto; orientador Osvaldo  
            Resende. -- Rio Verde, 2022.  
            83 p.

            Tese (Doutorado em Ciências Agrárias - Agronomia)  
            -- Instituto Federal Goiano, Campus Rio Verde, 2022.

            1. secador de grãos. 2. hidrocarbonetos  
            policíclicos aromáticos. 3. pós-colheita. 4. biomassa.  
            5. fornalha de fogo direto. I. Resende, Osvaldo,  
            orient. II. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Documentos 1/2022 - CPG-RV/DPGPI-RV/CMPRV/IFGOIANO

## AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM COM ALIMENTAÇÃO POR CAVACOS DE LENHA E QUALIDADE DOS GRÃOS DE SOJA E MILHO

Autor: Wellytton Darci Quequeto

Orientador: Dr. Osvaldo Resende

TITULAÇÃO: Doutorado em Ciências Agrárias-Agronomia, Área de Concentração em Produção Vegetal Sustentável no Cerrado

APROVADO em, 27 de junho de 2022.

Prof. Dr. Osvaldo Resende (Presidente)  
Prof. Dr. Jacson Zuchi (Avaliador externo)  
Prof. Dr. Valdiney Cambuy Siqueira (Avaliador externo)  
Profª. Dra. Silvia Amélia Verdiani Tfouni (Avaliadora externa)  
Prof. Dr. José Ronaldo Quirino (Avaliador externo)

Documento assinado eletronicamente por:

- Jacson Zuchi, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 27/06/2022 18:11:02.
- Silvia Amelia Verdiani Tfouni, Silvia Amelia Verdiani Tfouni - 2031 - PESQUISADORES DAS CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS - Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde (10651417000500), em 27/06/2022 15:46:33.
- José Ronaldo Quirino, José Ronaldo Quirino - Outros - Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde (10651417000500), em 27/06/2022 15:17:04.
- Valdiney Cambuy Siqueira, Valdiney Cambuy Siqueira - 2343 - PROFESSORES DE ARQUITETURA E URBANISMO; ENGENHARIA; GEOFÍSICA E GEOLOGIA DO ENSINO SUPERIOR - Fundacao Universidade Federal da Grande Dourados - Ufgd (07775847000197), em 27/06/2022 14:52:49.
- Osvaldo Resende, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 27/06/2022 14:29:21.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 24/06/2022. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 401970  
Código de Autenticação: f6cea52c7c



## **DEDICO**

*Aos meus pais, Maria e Dalnei e meus irmãos, Willyan e Wallisson*

## **OFEREÇO**

*À minha amada noiva Gessika, pelo amor, confiança, companheirismo e incentivo*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo dom da vida, saúde e presença constante em toda minha caminhada.

Ao Professor Osvaldo Resende, pela orientação, confiança, paciência e participação fundamental na execução deste trabalho, por todos valiosos ensinamentos profissionais e pessoais transmitidos.

Ao Professor Valdiney Cambuy Siqueira, pelo apoio, grande amizade, incentivos e oportunidades concedidas.

À Professora Silvia Amelia Verdiani Tfouni, pela disponibilidade e relevante contribuição neste trabalho.

A todos da comissão avaliadora, pelas sugestões e correções deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias – Agronomia. A Vanilda Maria Campos, pela paciência e excelente atendimento. Aos professores e funcionários de todos os departamentos, pelas contribuições e auxílio na minha formação profissional.

Ao Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, pela oportunidade para a realização desse curso de pós-graduação e aperfeiçoamento.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos e aos órgãos de fomento CNPq, FAPEG e FINEP pelo auxílio financeiro aos projetos de pesquisa de maneira geral.

Aos especiais colegas do Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais (LPCPV), pelas importantes contribuições nos experimentos e agradáveis conversas.

Às empresas Caramuru e Comber, pela parceria e disponibilidade para realização deste trabalho. Ao José Ronaldo Quirino e Elivânio Santos Rosa, pela humildade e paciência, juntamente com toda equipe da unidade de Montividiu.

À minha noiva Gessika, pelo amor, confiança, carinho, compreensão e companheirismo, presente em todos os momentos desta caminhada.

À minha família, pela força e apoio incansável sempre presente na minha vida.

Enfim, a todos demais familiares, amigos e pessoas que de alguma maneira contribuíram para que fosse possível a conclusão desta importante etapa em minha vida.

Muito obrigado!

## BIOGRAFIA DO AUTOR

WELLYTTON DARCI QUEQUETO, filho de Dalnei Quequeto e Maria Aparecida de Brito, nasceu em Dourados, Estado de Mato Grosso do Sul, no dia 27 de fevereiro de 1991. No mês de março de 2009, ingressou no curso de Engenharia Agrícola na Faculdade de Ciências Agrárias (FCA) da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), concluído em maio de 2016. Durante a graduação fez parte do Programa de Educação Tutorial (PET) e participou da empresa júnior Jovens Empreendedores da Engenharia Agrícola (JEEAGRI) nas diretorias financeira e administrativa. Em maio de 2016 iniciou no curso de mestrado no Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Agrícola, na UFGD, realizando a pesquisa de dissertação na área de secagem e armazenamento de produtos vegetais, sob orientação do Professor Dr. Valdiney Cambuy Siqueira, concluindo em junho de 2018. Em agosto de 2018 iniciou no curso de doutorado no Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Agrárias - Agronomia, no Instituto Federal Goiano – Campus de Rio Verde, sob a orientação do Professor Dr. Osvaldo Resende, concluindo em junho de 2022.

## ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABELAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Soja.....	1
1.2 Milho.....	3
1.3 Combustível para secagem - lenha e cavaco.....	4
1.4 Secagem.....	6
1.5 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	9
1.6 Referências Bibliográficas.....	15
2.0 OBJETIVOS.....	22
2.1 Geral.....	22
2.2 Específicos.....	22
3.0 CAPÍTULO I - DESEMPENHO DA SECAGEM INDUSTRIAL E QUALIDADE DOS GRÃOS DE SOJA.....	23
3.1 Introdução.....	24
3.2 Material e Métodos.....	26
3.2.1 Amostras de soja.....	26
3.2.2 Secador.....	26
3.2.3 Avaliações do secador.....	27

3.2.4	Avaliações dos grãos de soja.....	28
3.2.5	Análise estatística.....	30
3.3	Resultados e Discussão.....	30
3.4	Conclusão.....	38
3.5	Referências bibliográficas.....	39
4.0	<b>CAPÍTULO II - SECAGEM DE GRÃOS DE MILHO UTILIZANDO FORNALHA DE FOGO DIRETO COM CAVACOS: DESEMPENHO, QUALIDADE E HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....</b>	<b>42</b>
4.1	Introdução.....	43
4.2	Material e Métodos.....	44
4.2.1	Amostras de grãos de milho.....	44
4.2.2	Secador e fornalha.....	45
4.2.3	Avaliações do secador.....	45
4.2.4	Avaliações dos grãos de milho.....	46
4.2.5	Análise estatística.....	48
4.3	Resultados e Discussão.....	48
4.3.1	Secador e fornalha.....	48
4.3.2	Grãos de milho.....	51
4.4	Conclusão.....	57
4.5	Referências bibliográficas.....	57
5.0	<b>CAPÍTULO III - SECAGEM DE GRÃOS DE SOJA COM FORNALHA DE FOGO DIRETO UTILIZANDO CAVACOS: DESEMPENHO, QUALIDADE E HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....</b>	<b>61</b>
5.1	Introdução.....	62
5.2	Material e Métodos.....	64
5.2.1	Amostras de soja.....	64
5.2.2	Secador e fornalha.....	64
5.2.3	Avaliações do secador.....	64
5.2.4	Avaliações dos grãos de soja.....	65
5.2.5	Análise estatística.....	67
5.3	Resultados e Discussão.....	68

5.3.1 Secador e fornalha.....	68
5.3.2. Grãos de soja.....	70
5.5 Conclusão.....	77
5.6 Referências bibliográficas.....	78
6.0 CONCLUSÃO GERAL.....	83

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
INTRODUÇÃO.....	1
Tabela 1. Propriedades físico-químicas de alguns HPAs, fórmula molecular, massa molecular ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), ponto de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ ), solubilidade em água e $25^{\circ}\text{C}$ ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) e estrutura.....	10
Tabela 2. Níveis máximos permitidos de HPAs em diversos alimentos, conforme o Regulamento da União Europeia nº 835/2011.....	13
<b>CAPÍTULO I - DESEMPENHO DA SECAGEM INDUSTRIAL E QUALIDADE DOS GRÃOS DE SOJA.....</b>	<b>24</b>
Tabela 1. Características do combustível e do secador durante a secagem dos grãos de soja.....	32
Tabela 2. Valores médios de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) determinados em grãos de soja antes da secagem (úmido) e após a secagem (seco) utilizando secador com fonalha alimentada por cavaco de madeira.....	36
Tabela 3. Valores médios dos 4 HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) utilizados como marcadores determinados em grãos de soja antes da secagem (úmido) e após a secagem (seco) utilizando secador com fonalha alimentada por cavaco de madeira.....	38
<b>CAPÍTULO II - Secagem de grãos de milho utilizando fonalha de fogo direto com cavacos: Desempenho, qualidade e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....</b>	<b>43</b>
Tabela 1. Características do combustível e do secador durante a secagem dos grãos de milho.....	51

Tabela 2. Níveis médios de HPAs determinados nas amostras de grãos de milho antes (úmido) e após (seco) a secagem utilizando secador com fornalha alimentada por cavaco de madeira.....	55
Tabela 3. Somatório dos 4 HPAs determinados nos grãos de milho após a secagem..	57
CAPÍTULO III - Secagem de grãos de soja com fornalha de fogo direto utilizando cavacos: Desempenho, qualidade e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	
Tabela 1. Características do combustível e do secador durante a secagem dos grãos de soja.....	71
Tabela 2. Valores médios de HPAs determinados em grãos de soja antes da secagem (úmido) e após a secagem (seco) utilizando secador com fornalha alimentada por cavaco de madeira.....	77

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
CAPÍTULO I - Desempenho da secagem industrial e qualidade dos grãos de soja.....	24
Figura 1A. Secador com alimentação automatizada de cavaco de lenha de eucalipto utilizado para a secagem dos grãos. 1. Secador modelo KW ADS com torre de colunas; 2. Caixote para depósito de cavacos; 3. Esteira de transporte dos cavacos; 4. Plataforma de alimentação da fornalha e painel de controle; 5. Cavacos de lenha de eucalipto; 6. Fornalha. 1B. Esquema de funcionamento do secador e movimentação do ar de secagem oriundo da fornalha.....	27
Figura 2. Valores da temperatura interna da fornalha obtidos durante o tempo de secagem dos grãos de soja.....	31
Figura 3. Eficiência e temperaturas do ar de secagem, ar de exaustão e ar ambiente durante o tempo de secagem dos grãos de soja.....	32
Figura 4. Avaliações para caracterização da qualidade dos grãos de soja antes e após a secagem. ( $n = 3$ ). A. Teor de água; B. Germinação; C. Condutividade elétrica; D. Índice de acidez; E. Massa específica aparente; F. Cromo; G. Ângulo hue.....	35
CAPÍTULO II - Secagem de grãos de milho utilizando fornalha de fogo direto com cavacos: Desempenho, qualidade e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	43
Figura 1. Temperatura interna da fornalha (média $\pm$ DP) durante a operação de secagem dos grãos de milho.....	50
Figura 2. Eficiência e temperaturas do ar de secagem, ar de exaustão e ar ambiente durante o período de secagem dos grãos de milho.....	51

Figura 3. Caracterização da qualidade dos grãos de milho antes e após a secagem. ( $n = 3$ ). A. Teor de água; B. Massa específica aparente; C. Germinação; D. Condutividade elétrica; E. Croma; F. Ângulo hue.....	53
CAPÍTULO III - Secagem de grãos de soja com fomalha de fogo direto utilizando cavacos: Desempenho, qualidade e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	63
Figura 1. Valores da temperatura interna da fomalha obtidos durante a operação de secagem dos grãos de soja.....	70
Figura 2. Eficiência, temperaturas do ar de secagem, ar de exaustão e ar ambiente durante o período de secagem dos grãos de soja.....	72
Figura 3. Avaliações para caracterização da qualidade dos grãos de soja antes e após a secagem. ( $n = 3$ ). A. Teor de água; B. Índice de acidez; C. Germinação; D. Condutividade elétrica; E. Massa específica aparente; F. Massa de mil grãos; G. Croma; H. Ângulo hue.....	74

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

%	Porcentagem
5MChr	5-Metilcriseno
$a^*$	Cromaticidade do verde ao vermelho
ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência nacional de vigilância sanitária
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
B(a)A	Benzo(a)antraceno
B(a)P	Benzo(a)pireno
B(b)F	Benzo(b)fluoranteno
B(j)F	Benzo(j)fluoranteno
B(k)F	Benzo(k)fluoranteno
$b^*$	Cromaticidade do azul ao amarelo
B.O.D	Biochemical Oxygen Demand
b.u	Base úmida
$C^*$	Chroma, saturação da cor
CCt	Consumo de combustível
CE	Consumo de energia elétrica
CEE	Consumo específico de energia
Chr	Criseno
cm	Centímetro
CV	Coefficiente de variação
Dib(ae)P	Dibenzo(a,e)pireno
Dib(ah)A	Dibenzo(a,h)antraceno
Dib(ah)P	Dibenzo(a,h)pireno
Dib(ai)P	Dibenzo(a,i)pireno
Dib(al)P	Dibenzo(a,l)pireno
Eq	Equação
g	Gramma
h	Hora
$h^\circ$	Hue, tonalidade ou matiz cromática ( $^\circ$ )
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC-FDL	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção por Fluorescência
IARC	International Agency of Research on Cancer
IcdP	Indeno(1,2,3-cd)pireno
JECFA	Joint Expert Committee on Food Additives
kg	Quilograma

kJ.....	Kilojoule
LOD.....	Limite de detecção
m.....	Metro
Ma <sub>i</sub> .....	Massa de água total atual (kg)
MEA.....	Massa Específica Aparente
M <sub>i</sub> .....	Massa inicial do produto úmido
mL.....	Mililitro
MM.....	Massa Molecular
ns.....	Não significativo
°C.....	Grau Celsius
Ae.....	Água evaporada
PC <sub>i</sub> .....	Poder calorífico inferior do combustível
T <sub>aa</sub> .....	Temperatura do ar ambiente
T <sub>ae</sub> .....	Temperatura do ar de exaustão
TA <sub>f</sub> .....	Teor de água final
TA <sub>i</sub> .....	Teor de água inicial
T <sub>as</sub> .....	Temperatura do ar de secagem
WHO.....	World Health Organization
μg.....	Microgramas
μS.....	Microsiemens
η.....	Eficiência

## RESUMO

QUEQUETO, WELLYTTON DARCI. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, junho de 2022. **Avaliação do processo de secagem com alimentação por cavacos de lenha e qualidade dos grãos de soja e milho.** Osvaldo Resende “Orientador”.

No Brasil a soja e o milho são as culturas com maiores extensões de área cultivada e expressão econômica, gerando renda e desenvolvimento nas regiões de cultivo. Devido a susceptibilidade as condições climáticas e ao elevado teor de água durante a colheita, os grãos necessitam passar pelo processo de secagem artificial, que além de ser a fase em que ocorre o maior o consumo de energia, é determinante para a manutenção da qualidade destes produtos. Com isso, diante do potencial econômico, da segurança alimentar, da utilização de fontes de energia renováveis na secagem dos grãos e da escassez de informações a respeito do processo utilizando alimentação automática de cavacos de eucalipto, objetivou-se com este trabalho avaliar o desempenho da secagem industrial com fornalha de fogo direto alimentada automaticamente com cavacos de eucalipto, a qualidade dos grãos de soja e milho, bem como a contaminação por HPAs. Foram realizadas três secagens, sendo duas com grãos de soja (fevereiro/2019) e uma com milho (junho/2019). Os grãos foram colhidos mecanicamente e transportados para unidade armazenadora localizada no município de Montividiu – GO. As coletas das amostras foram realizadas antes e após a secagem. Durante as secagens foram efetuadas as avaliações de desempenho e consumo específico de energia. Os grãos de soja e milho foram avaliados quanto ao teor de água, germinação, condutividade elétrica, massa específica aparente, cor, índice de acidez (apenas para soja) e HPAs. As secagens dos

grãos foram conduzidas em secador de fluxo misto (Kepler Weber, ADS). As secagens apresentaram eficiência média acima de 75%, considerada satisfatória para sistemas que utilizam fornalha de fogo direto. O consumo específico de energia das secagens dos grãos de soja foi de 8.099,50 e 11.871,80 kJ kg<sup>-1</sup> de água evaporada, sendo a diferença dos resultados equivalente as condições específicas de cada secagem. Para secagem do milho, o consumo específico de energia foi de 7.389,35 kJ kg<sup>-1</sup>. Os grãos apresentaram diferença após a secagem para as características avaliadas, contudo, de modo geral, para a finalidade industrial dos grãos a qualidade não foi comprometida. Antes da secagem foi detectada a contaminação dos grãos por HPAs. A secagem com fornalha de fogo direto utilizando cavacos de lenha promoveu a contaminação por HPAs nos grãos de soja e milho. As concentrações médias de HPAs nos grãos de soja e milho foram superiores aos valores máximos permitidos pela Legislação da União Europeia.

**Palavras-chave:** Secador de grãos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, pós-colheita, biomassa, fornalha de fogo direto.

## ABSTRACT

QUEQUETO, WELLYTTON DARCI. Goiano Federal Institute – Campus Rio Verde – GO, June 2022. **Evaluation of the drying process using wood chips and the quality of soybean and corn grains.** Osvaldo Resende “Advisor”.

In Brazil soybean and corn are the crops with the largest extensions of cultivated area and economic expression, generating income and development in the growing regions. Due to susceptibility to climatic conditions and the high moisture content during harvest, the grains need to go through the artificial drying process, which is crucial to maintain the grain quality, in addition to being the phase in which the highest energy consumption occurs. Thus, given the economic potential, food safety, the use of renewable energy sources in grains drying and the scarcity of information about the process using automatic feeding of eucalyptus chips, the objective of this work was to evaluate the performance of industrial drying with direct-fire furnace automatically fed with eucalyptus chips, the soybeans and corn grain quality, as well as contamination by PAHs. Three dryings were carried out, two with soybeans (february/2019) and one with corn (june/2019). The grains were harvested mechanically and transported to a storage unit located in the municipality of Montividiu - GO. Grain samples were collected before and after drying. During the drying, performance evaluations and specific energy consumption were performed. Soybean and corn grains were evaluated for moisture content, germination, electrical conductivity, apparent specific mass, color, acidity index (only soybeans) and PAHs. Grain drying was carried out in a mixed flow dryer (Kepler Weber, ADS). The dryings showed average efficiency above 75%, considered satisfactory for systems that use direct-

fire furnace. The specific energy consumption of the soybeans drying was 8,099.50 kJ and 11,871.80 kJ to remove 1 kg of water, the difference in the results being equivalent to the specific conditions of each drying. For corn drying, the specific energy consumption to remove 1 kg of water was 7,389.35 kJ. The grains showed differences after drying for the characteristics evaluated, however, in general, for the industrial purpose of the grains, the quality was not compromised. Before drying, contamination of the grains by PAHs was detected. Drying with direct-fire furnace using wood chips promoted PAH contamination in soybean and corn grains. The average concentrations of PAHs in soybeans and corn were higher than the maximum values allowed by the European Union Legislation.

**Keywords:** Grain dryer, polycyclic aromatic hydrocarbons, postharvest, biomass, direct-fire furnace.

## 1.0 INTRODUÇÃO

### 1.1 Soja

A soja (*Glycine max* L.) pertence à família Fabaceae, originária da Ásia e atualmente é considerada a cultura com maior expressão econômica mundial (Zhao et al., 2022). Caracterizada com ciclo de dias curtos e sensível ao fotoperíodo (Miranda et al., 2020), sua produtividade é determinada principalmente pela arquitetura da planta, massa e tamanho da semente e número de sementes por vagem. Nas últimas décadas, com o avanço da biotecnologia, vários genes-chave que controlam o rendimento e características relacionadas foram clonados (Zhang, 2022), sendo a produtividade uma das prioridades de melhoramento da soja.

A soja foi introduzida comercialmente no Brasil na década de 1960, no Rio Grande do Sul, e nos últimos 50 anos expandiu-se para todas as regiões do país. Destaca-se seu crescimento nos cerrados do Centro-Oeste e, mais recentemente, nos estados do Maranhão, Tocantins, Piauí e Bahia (MATOPIBA). Além do crescimento da demanda chinesa e avanços tecnológicos, a isenção tributária promovida pela Lei Kandir, em 1996, exonerou a cobrança do Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços (ICMS) sobre produtos primários, incentivando a exportação da soja em grãos (Ramos et al., 2020).

Atualmente, no Brasil é a cultura com maior área cultivada, semeada em praticamente todo o território nacional. De acordo com o Sétimo Levantamento de Safras da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) divulgado em abril de 2022, a estimativa de produção é de 122,43 milhões de toneladas e produtividade média de 3.000 kg ha<sup>-1</sup>, queda de 11,4% e 14,9%, respectivamente (Conab, 2022). Este decréscimo na

produção foi por intensos períodos de estiagens ocorridos nas regiões Centro-Oeste e Sul. No entanto, o Brasil ainda continua sendo o maior produtor e exportador da commodity.

Em 1917 foi verificado que o farelo dos grãos de soja tornava possível a utilização como ração animal, o que possibilitou ao crescimento da indústria de processamento e da produção de proteína e óleo. Antes do desenvolvimento da indústria nutracêutica no Ocidente, a soja era considerada como importante valor medicinal (Raghuvansh & Bisht, 2010).

A importância da soja também é enfatizada como alternativa na prevenção de doenças e na alimentação humana, por meio do processamento podendo ser transformada em diversos alimentos proteicos, tais como, farinha, leite, proteína texturizada e creme, bem como para uso industrial na fabricação de derivados não tradicionais, como biodiesel, tintas, vernizes, entre outros (Ávila & Albrecht, 2010).

A composição proximal dos grãos de soja pode variar conforme a cultivar, clima, localização, tratos culturais, entre outros. No entanto de maneira geral, a composição proximal apresenta valores aproximados de 40 a 45% de proteínas, 30 a 34% carboidrato, 18 a 20% de lipídeos e 5% de fibras (Silva et al., 2006).

Atualmente, a China possui papel importante no mercado internacional, pois sua produção é menor que a quantidade consumida, dessa forma, favorecendo a compra de elevadas quantias dessa commodity de países como o Brasil. Contudo, é possível notar que o país asiático prefere investir na sua capacidade de processar o produto (Hirakuri et al., 2018), agregando maior valor comercial. Portanto, é necessário atender aos padrões de qualidade dos grãos estabelecidos pelos consumidores, principalmente da comercialização internacional, dessa forma, cabe às etapas de pós-colheita manter a qualidade do produto proveniente da lavoura até o momento de seu processamento (Coradi et al., 2020).

Dada a importância do consumo da soja como base para vários alimentos, o conhecimento da dinâmica do processo de secagem para processamento é essencial para o uso em escala industrial, pois o maior entendimento pode otimizar o tempo e os custos do processo, bem como manter a qualidade e auxiliar no manejo dos grãos durante o armazenamento.

## 1.2 Milho

O milho (*Zea mays* L.) pertence à família Poaceae, originário do México e atualmente é o grão mais produzido e consumido no mundo, com seu mercado dominado por quatro países: EUA, Brasil, Ucrânia e Argentina, representam a maioria das exportações mundiais (USDA, 2022). De acordo com o Sétimo Levantamento de Safras da Conab, divulgado em abril de 2022, a estimativa de produção é de 115,6 milhões de toneladas e produtividade média de 5.443 kg ha<sup>-1</sup>, aumento de 32,7% e 24,6%, respectivamente, em comparação a safra 2020/21 (Conab, 2022), que foi prejudicada por intensas geadas ocorridas nas regiões do Centro-Oeste e Sul do país.

O milho desempenha importante contribuição na produção de alimentos, sendo considerado como matéria-prima para ampla gama de produtos alimentares, como diferentes produtos de panificação, salgadinhos, bolos e biscoitos, cereais matinais, mingaus, bebidas, entre outros (Žilić et al., 2022).

Juntamente com o farelo de soja, o milho é o principal insumo utilizado para a alimentação animal, como a suinocultura e a avicultura. Para produzir um quilo de carne de aves, são necessários dois quilos de ração, com composição média de 70% de milho mais 20% de farelo de soja (Embrapa, 2014). Além disso, o milho tem sido muito utilizado para produção de etanol como combustível, sendo também gerado o DDG (Dried Distillers Grains) como subproduto utilizado na composição da alimentação animal, com alto teor de proteína e baixo custo, amplamente utilizado nos EUA, Argentina e Paraguai (Prado et al., 2022).

A composição proximal dos grãos de milho apresenta valores aproximados de 84,5% de carboidrato na maioria em amido, 9,1% proteína, 4,8% de lipídeo 1,5 de cinza e 1,0% de fibra (Mabasso et al., 2019). Contudo, de maneira geral, a composição proximal dos grãos de milho pode variar conforme a cultivar, clima, localização, tratos culturais, entre outros.

A produção de milho no Brasil é caracterizada pelo cultivo em duas épocas: primeira safra (safra de verão) e segunda safra (safrinha ou inverno). Os cultivos de verão são realizados em todos os estados, na época tradicional, durante o período chuvoso, que ocorre no final de agosto, na região Sul, até os meses de outubro/novembro, no Sudeste e Centro-Oeste. Na região Nordeste, esse período ocorre no início do ano.

O cultivo do milho segunda safra começou a ser adotado próximo de 1980 no Paraná, atribuído principalmente à necessidade de milho para uso na propriedade,

especialmente por suinocultores e avicultores. Tem-se verificado nos últimos anos, decréscimo nas áreas semeadas da primeira safra, mas, compensado pelo aumento do plantio no período de segunda safra e no aumento do rendimento de grãos das lavouras de milho, tanto na primeira safra quanto na segunda safra. Apesar das condições desfavoráveis de clima, os sistemas de produção da segunda safra têm sido aprimorados e adaptados a essas condições, e tem contribuído para elevar os rendimentos das lavouras nessa época. Na primeira safra cultivada em 2020/21 foi produzido cerca de 24.744,2 mil toneladas de grãos, enquanto na segunda safra foi de aproximadamente 59.471,5 mil toneladas (Conab, 2021).

Os avanços que vêm ocorrendo nos sistemas de produção de milho no Brasil comprovam a profissionalização dos produtores, associados ao papel cada vez mais importante de técnicos, consultores, melhoristas genéticos e extensionistas das redes públicas e privadas, além do maior fluxo de informações via mídias especializadas. Além disso, várias tecnologias ligadas ao manejo, máquinas e implementos, bem como à cultura, estão sendo implementadas no setor agrícola. Dessa forma, junto da cadeia produtiva, a pós-colheita possui fundamental responsabilidade em manter a qualidade do produto, por meio de processos sustentáveis e o fornecimento de alimentos seguros aos consumidores.

### **1.3 Combustível para secagem - lenha e cavaco**

Os aspectos energéticos estão fortemente relacionados com o desenvolvimento sustentável. A geração de energia também está intensamente relacionada com os problemas ambientais globais, particularmente as mudanças climáticas. Nesse sentido, o aumento do uso de fontes de energias renováveis é um esforço para reduzir os impactos ambientais e aumentar a disposição dos secadores (Berghel, 2008). Assim, inovações com ações relacionadas a sistemas de secagem energeticamente eficientes, controle da poluição do ar e preservação da qualidade do produto após a secagem desempenham papel fundamental (Naghavi et al., 2010).

Com a proibição pelo Conselho Nacional do Petróleo (CNP) em 1980, da utilização de derivados do petróleo na secagem de produtos agrícolas, os queimadores a gás ou óleo diesel dos secadores tiveram que ser substituídos por fornalhas alimentadas a lenha ou resíduos agrícolas (Lopes et al., 2000).

No Brasil, a produção de energia a partir de biomassa vem aumentando nos últimos anos. Em 2020, aproximadamente 48,4% da matriz energética do país era proveniente de fontes renováveis, destacando entre as mais altas, enquanto a mundial foi de 14% em 2018. Lenha e carvão vegetal representam 8,9% da energia renovável consumida (Brasil, 2021).

A biomassa consiste em qualquer matéria orgânica derivada de plantas e compreende resíduos florestais e agrícolas, resíduos orgânicos, culturas energéticas e plantas lenhosas, constituindo promissora fonte de energia renovável que pode ser utilizada na produção de combustíveis e energia elétrica (Ramos et al., 2018).

Combustíveis são substâncias ricas em carbono e hidrogênio, que possuem estados físicos em sólido, líquido ou gasoso capazes de reagir com o oxigênio do ar, mediante a ignição adequada, gerando calor e luz (Weber, 2005). Os combustíveis utilizados nas fornalhas são classificados conforme seu estado físico, sendo:

- Líquidos - são os óleos pesados de baixo ponto de fluidez (BPF), ou leves (diesel), e as fornalhas são projetadas e construídas para essa finalidade;
- Sólidos - lenha, casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, casca de café, carvão, entre outros;
- Gasosos - oferecem simplicidade no sistema, fácil operação e excelente controle da temperatura, favorecendo muito a automação da secagem. Pode-se utilizar o gás liquefeito de petróleo (GLP) ou mesmo gás natural (GN).

Quanto a sua origem, podem ser classificados em naturais e derivados. Os combustíveis naturais são utilizados na forma em que foram obtidos, tais como o gás natural e a lenha. Os derivados ou secundários são os combustíveis resultantes de processo de preparação, tais como o carvão vegetal, o GLP e outros derivados de petróleo.

O sistema tradicional para secagem de grãos em fornalhas e secadores utiliza a lenha em “metro” (1,10 m de comprimento) para queima. O processo consiste no corte manual ou mecânico da madeira em florestas ou fazendas, carregamento, transporte e desdobramento da lenha empilhada nos armazéns até as fornalhas. Esta cadeia produtiva apresenta desvantagens, como elevado custo de mão de obra na movimentação e abastecimento; variações indesejáveis de temperatura no processo de secagem e, conseqüentemente, menor eficiência; exposição a riscos ergonômicos; custos elevados com limpeza e manutenção da fornalha; riscos de desabastecimento, por causa da colheita

manual; alto índice de incêndios; além de tornar o pátio um refúgio para cobras, ratos, insetos-praga e um depósito de resíduos da própria lenha.

A utilização da lenha na forma de tora ou em “metro” com grande diâmetro em fomalha, há necessidade de maior quantidade de ar (Lopes et al., 2000). Para otimizar a combustão, a lenha pode ter sua granulometria reduzida gerando o cavaco, assim, proporcionando aumento da área superficial e obtendo maior contato entre combustível/oxigênio, além de outras vantagens como a automação do abastecimento da fomalha, a redução na formação de cinzas, o controle mais preciso e regularidade na temperatura do ar de secagem, a redução da mão de obra e dos riscos de acidentes, bem como a diminuição dos custos.

A madeira é o combustível mais utilizado na secagem de grãos no Brasil, principalmente por seu baixo custo e alta disponibilidade (Weber, 2005). Para a escolha de uma fonte energética, além do seu custo de aquisição e possibilidades de uso no secador, é importante considerar o seu poder calorífico, bem como sua eficiência de uso e simplicidade de operação e manuseio. Além dos custos diretos, outros parâmetros indiretos devem ser considerados, os quais exercem elevado diferencial na relação custo-benefício do processo de secagem, como o impacto ambiental e a qualidade final do produto.

Dessa forma, a utilização do cavaco começou a receber mais atenção das indústrias e unidades de beneficiamento de grãos, que optaram pela troca da tradicional lenha de eucalipto comercializada em metro, por cavaco processados da própria matéria-prima, bem como dos resíduos agrícolas antes não utilizados. Além disso, assim como a lenha, o cavaco é considerado carbono neutro, ou seja, a emissão do gás carbônico gerado pela queima é equivalente à quantidade de gás carbônico que o produto, enquanto planta, já retirou da atmosfera.

#### **1.4 Secagem**

Para a realização do processo de secagem artificial é necessário aumentar o potencial de secagem do ar. Nesse caso, faz-se necessário fornecer energia na forma de calor ao ar, o que promoverá o aumento da temperatura e redução da umidade relativa do ar de secagem, sendo as fomalhas os principais equipamentos utilizados para esta finalidade. Nas fomalhas com sistema de aquecimento direto, a energia térmica

proveniente dos gases resultantes da combustão é utilizada diretamente, como por exemplo, para secagem de produtos agrícolas.

A secagem quando realizada de maneira incorreta, pode expor os produtos agrícolas a temperaturas altas e por períodos variados, dessa forma, ocorrem sérios danos como alteração de sabor, cor, composição e concentração de nutrientes (Vadivambal & Jayas, 2007). Este processo, pode resultar em qualidades e produtos totalmente diferentes (Krokida & Maroulis, 2001), comprometendo sua comercialização.

Além disso, na indústria e nas unidades de beneficiamento de grãos/sementes em geral, a secagem representa uma fração significativa do uso de energia, podendo variar de 27 a 70% dependendo do tipo de produto processado, tornando essencial a sua utilização racional (Kudra, 2004). Aumentar a temperatura de secagem pode influenciar na taxa e no tempo de secagem e, conseqüentemente, no consumo energético e custo operacional. Contudo, o fornecimento contínuo e elevada temperatura do ar aquecido podem provocar alterações estruturais, fisiológicas e físico-químicas no produto (Gasparin et al., 2017).

Estes fatos são indicativos de que, se por um lado, o aumento da temperatura de secagem pode aumentar a eficiência do processo, por outro, o aumento da eficácia depende do conhecimento da tolerância do produto ao dano térmico durante a secagem (Berti et al., 2005).

O desempenho do secador ou sistema de secagem é caracterizado por vários índices, incluindo eficiência energética, eficiência térmica, consumo específico de energia (CEE), taxa de evaporação volumétrica, perdas de calor de superfície, entre outros, que foram definidos para representar as particularidades de várias tecnologias de secagem, como secagem intermitente, secagem por micro-ondas ou secagem por bomba de calor. Dentre todos esses índices, a eficiência energética e o consumo específico de energia são os mais frequentemente explorados para avaliar o desempenho do secador do ponto de vista energético (Kudra et al., 2012).

De acordo com Bakker-Arkema et al. (1978), a avaliação experimental de secadores requer medidas precisas dos grãos, de parâmetros de secagem e das fontes de energia, incluindo a energia utilizada nos ventiladores e sistemas de movimentação de grãos. Nesse sentido, para se calcular o consumo específico de energia na secagem é necessário conhecer a quantidade de água removida e o gasto de energia para aquecimento do ar, representado pelo consumo de combustível, e para a movimentação do ar e dos grãos, representado pelo consumo de energia elétrica. Assim, a quantidade de água

evaporada da massa de grãos ou perda de água durante a secagem pode ser determinada pela diferença entre a massa inicial e a massa final.

Em escala industrial, o fluxo de grãos é elevado e após a secagem geralmente são encaminhados diretamente para o armazenamento, tornando complicado determinar a massa final de grãos. Dessa forma, a massa de água evaporada pode ser calculada conhecendo a massa inicial e os teores de água inicial e final dos grãos.

O consumo específico de energia pode ser definido como a quantidade de energia necessária para evaporar uma unidade de massa de água presente no produto durante a secagem (Lima et al., 2016; Mabasso et al., 2021).

A energia entregue ao ar de secagem não é aproveitada por completo na remoção da água dos grãos, pois parte é perdida na forma de calor sensível no ar de exaustão, no aquecimento dos grãos, irradiação e convecção na estrutura do secador para o ambiente (Lopes et al., 2000). Assim, além da quantificação do consumo específico de energia é importante determinar a eficiência do secador, para melhor avaliação do manejo e desempenho da secagem. Logo, a eficiência da secagem pode ser estimada pelas temperaturas do ar de secagem, exaustão e ambiente.

A eficiência da secagem pode variar de 0 (quando a temperatura do ar de exaustão for igual a temperatura do ar de secagem) a 100% (quando a temperatura do ar de exaustão for igual a temperatura do ar ambiente), ou seja, quanto menor a perda de calor no sistema e melhor aproveitamento do ar de secagem, maior será a eficiência. No entanto, ressalta-se que a tolerância dos produtos à degradação térmica (nível de temperatura e tempo de exposição) limita a temperatura do ar de secagem. Além das temperaturas do ar de secagem, exaustão e ambiente, a eficiência também é relativa em função de outros parâmetros operacionais e modelo/tipo de secador.

Geralmente, a eficiência é considerada como parâmetro cumulativo, estimada a partir dos dados inicial-final ou entrada-saída. Para a secagem em lote, a eficiência é apresentada como valor médio ao longo do tempo de secagem. Contudo, a eficiência depende do teor de água do produto em qualquer instante, pois a energia térmica não é utilizada apenas para a evaporação da água livre, mas também para a remoção da água ligada e, eventualmente, o rompimento das ligações entre matéria seca/água (Kudra, 2004).

A secagem é o processo mais intensivo em energia na indústria alimentícia e unidades de beneficiamento de grãos. Portanto, otimizar os processos de secagem,

reduzindo o consumo de energia e proporcionando alta qualidade, tornou-se o objetivo da secagem moderna (Darvishi, 2017).

Atualmente, os secadores de grãos/sementes disponíveis no mercado apresentam elevado nível de tecnologia, com sistemas de carregamento automático de combustível, controle automático do sistema de mistura de ar, determinadores de teor de água do produto em fluxo no secador, sensores digitais, softwares de gerenciamento, acesso remoto e sofisticados painéis de controle. Dessa forma, produtores, cooperativas e empresas do setor agrícola vêm investindo na aquisição de equipamentos para secagem. Contudo, são estruturas que demandam alto recurso financeiro, que torna imprescindível o conhecimento de parâmetros, como o desempenho do secador e qualidade do produto após a secagem.

### **1.5 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)**

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são grupo de mais de 200 compostos orgânicos diferentes com dois ou mais anéis aromáticos fundidos (Domingo & Nadal, 2015), reconhecidos pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Os HPAs podem originar de fontes naturais, como incêndios florestais e emissões vulcânicas, bem como de fontes antropogênicas (associadas à atividade humana), como queima de carvão, emissões de gases de escape de veículos, óleos lubrificantes de motores e fumaça de cigarro, processamentos de alimentos, entre outros (Amirdivani et al., 2019).

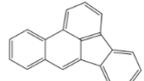
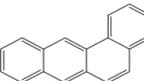
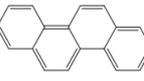
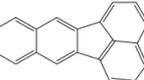
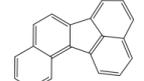
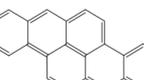
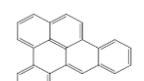
Os mecanismos de formação e emissão de HPAs em qualquer combustão incompleta de combustível podem ser classificados em dois processos: pirólise e pirossíntese. No aquecimento os compostos orgânicos são parcialmente fragmentados em partículas menores e instáveis (pirólise). Esses fragmentos, principalmente radicais livres altamente reativos com tempo de meia-vida curto, acarretam à formação de HPAs mais estáveis por meio de reações de recombinação (pirossíntese) (Mastral & Callen, 2000). Portanto, o processo pirolítico envolve três fatores fundamentais, sendo altas temperaturas, níveis reduzidos de oxigênio e matéria orgânica (McGrath et al., 2003).

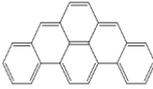
De acordo com o número de anéis aromáticos, os HPAs podem ser classificados como compostos leves (2 a 3 anéis) ou pesados (4 a 6 anéis) (Purcaro et al., 2013) e conforme o aumento da massa molecular (MM) ocorre a intensificação dos HPAs, que acima de  $202 \text{ g mol}^{-1}$  são considerados de alta MM. Os HPAs de alta MM persistem no

meio ambiente devido à baixa solubilidade em água, baixa volatilidade, resistência à lixiviação e sua natureza recalcitrante (Jones et al., 1996).

As propriedades físico-químicas dos HPAs variam consideravelmente com a sua massa molecular e a sua estrutura (Tabela 1). A anelação pode ser linear (anéis estão em linha reta) ou angular (anéis estão em ângulo de 120° entre eles). Conforme o aumento da massa molecular ocorre a diminuição da pressão de vapor e da solubilidade em água. A resistência às reações de oxidação e redução também aumentam com a massa molecular.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas de alguns HPAs, fórmula molecular, massa molecular ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), ponto de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ ), solubilidade em água e 25  $^{\circ}\text{C}$  ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e estrutura

HPAs	Fórmula Molecular	Massa Molecular	Ponto de fusão	Solubilidade em água a 25 $^{\circ}\text{C}$	Estrutura
Benzo(a)pireno	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252	179	3,80	
Benzo(b)fluoranteno	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252	168	2,40	
Benzo(a)antraceno	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	228	158	11,00	
Criseno	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	228	254	1,90	
Benzo(k)fluoranteno	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252	216	0,80	
Benzo(j)fluoranteno	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252	165	2,40	
Dibenzo(a,h)antraceno	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	278	262	0,40	
5-Metilcriseno	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}$	242	118	65,0	
Indeno(1,2,3-cd)pireno	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	276	164	0,19	
Dibenzo(a,e)pireno	$\text{C}_{24}\text{H}_{14}$	302	233	0,24	

Dibenzo(a,i)pireno	$C_{24}H_{14}$	302	281	0,50	
Dibenzo(a,l)pireno	$C_{24}H_{14}$	302	162	0,24	
Dibenzo(a,h)pireno	$C_{24}H_{14}$	302	317	0,00	

Fonte: NCBI (2022).

A maioria dos HPAs leves em fase gasosa presentes na atmosfera podem ser adsorvidos em material particulado e, em conjunto com os HPAs pesados acumulados no solo e na água, podem entrar na cadeia alimentar por meio de sua absorção pelos materiais vegetais. No caso de alimentos não processados para animais, os HPAs são acumulados principalmente pelo consumo de alimentos contaminados. Assim, em áreas distantes dos locais industriais, o nível de contaminação em alimentos não processados depende de seu transporte pelo ar (Yebra-Pimentel et al., 2015).

A exposição humana aos HPAs é comum e as absorções podem ocorrer pelas formas de inalação, ingestão e via cutânea. Entre eles, a maior exposição está relacionada ao consumo de alimentos contaminados, que é causado pela presença de HPAs no meio ambiente e formação em um produto como resultado de processos tecnológicos (Hamidi et al., 2016).

Entre os processos tecnológicos empregados em alimentos (grelhar, secar, defumar, entre outros), o aquecimento envolvendo contato direto com gases da combustão é importante fonte de contaminação, pois está relacionado diretamente ao consumo alimentar. Devido as características lipofílicas dos HPAs, os principais contribuintes para a ingestão dietética são os óleos e gorduras vegetais, tanto como tempero quanto indiretamente como ingrediente na formulação de alimentos.

A contribuição para os níveis de contaminação depende: tempo e temperatura de processamento (maior temperatura e maior tempo aumentam a quantidade de HPAs); distância da fonte de calor (quanto maior a distância, menor o nível de contaminação dos alimentos); tipo de processo (grelhar, assar, defumar, secar), em particular, se os alimentos estiverem em contato direto com os produtos da combustão; tipo de combustível; teor de água; concentração de oxigênio; e a quantidade de lipídeo nos alimentos processados (Purcaro et al., 2013).

Entidades como International Agency of Research on Cancer (IARC), World Health Organization (WHO), European SCF, United States Environmental Protection Agency (US-EPA), Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) e União Europeia reconhecem os elevados riscos à saúde humana associados à exposição aos HPAs. Essas agências têm enfatizado a importância de monitorar os níveis de HPAs de acordo com sua ocorrência e toxicidade para humanos (Singh et al., 2016; Sampaio et al., 2021).

Desde 1983 a IARC avalia os riscos de carcinogenicidade associados à exposição a misturas complexas, fatores de estilo de vida, agentes biológicos e físicos e profissões específicas. Em 2005 o Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) classificou 13 HPAs como potencialmente genotóxicos, mutagênicos e/ou carcinogênicos, sendo: benzo(a)antraceno (B(a)A), criseno (Chr), benzo(b)fluoranteno (B(b)F), benzo(a)pireno (B(a)P), 5-metilcriseno (5MChr), benzo(j)fluoranteno (B(j)F), benzo(k)fluoranteno (B(k)F), dibenzo(a,h)antraceno (Dib(ah)A), Indeno(1,2,3-cd)pireno (IcdP), Dibenzo(a,e)pireno (Dib(ae)P), Dibenzo(a,i)pireno (Dib(ai)P), Dibenzo(a,l)pireno (Dib(al)P) e dibenzo(a,h)pireno (Dib(ah)P) (WHO, 2005).

A European Food Safety Authority (EFSA), adotou em 2008 um posicionamento que o benzo(a)pireno não era considerado isoladamente como marcador adequado para a ocorrência de HPAs nos alimentos, sendo assim, adotado o sistema de 4 (B(a)A, Chr, B(a)P e B(b)F) ou 8 HPAs (B(a)A, Chr, B(b)F, B(k)F, B(a)P, Dib(ah)A, BghiP, IcdP) (EFSA, 2008). A alteração entrou em vigor a partir de 1 de setembro de 2012, por meio do Regulamento da União Europeia nº 835/2011 (CEC, 2011). Essa alteração se deve ao fato que a soma desses HPAs reflete melhor a ocorrência de HPAs carcinogênicos e genotóxicos e diferentes categorias de alimentos. Na Tabela 2 estão apresentados alguns gêneros alimentícios e limites máximos estabelecidos pelo Regulamento da União Europeia nº 835/2011.

Tabela 2. Níveis máximos permitidos de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) em diversos alimentos, conforme o Regulamento da União Europeia nº 835/2011

Gêneros alimentícios	B(a)P	B(a)P + B(a)A + B(b)F + Chr
Óleos e gorduras destinados diretamente ao consumo humano ou como ingrediente alimentar	2,0	10,0
Grãos de cacau e produtos derivados	5,0	30,0
Óleo de coco	2,0	20,0
Moluscos bivalves (defumados)	6,0	35,0
Produtos processados à base de cereais e alimentos para bebês e crianças	1,0	1,0

Adaptado de: Jornal Oficial da União Europeia (CEC, 2011).

De acordo com a IARC os HPAs são classificados em cinco grupos:

- Grupo 1 – carcinogênico para humanos;
- Grupo 2A – provavelmente carcinogênico para humanos;
- Grupo 2B – possivelmente carcinogênico para humanos;
- Grupo 3 – não classificável quanto à carcinogenicidade para humanos; e
- Grupo 4 – provavelmente não carcinogênico para humanos.

O B(a)P é considerado o composto mais carcinogênico, sendo alterado nos últimos anos do grupo 2A para o Grupo 1. Outros compostos como o criseno foi alterado do grupo 3 para o grupo 2B e o benzo(a)antraceno foi reagrupado de 2A para 2B. No grupo 2A também, encontram-se o dibenzo(a,h)antraceno e benzo(j)fluoranteno e no grupo 2B estão benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e indeno(1,2,3-cd)pireno) (IARC, 2010).

Considerando a toxicidade dos HPAs, vários países elaboraram legislações para estabelecer limites toleráveis para HPAs em alimentos, produtos alimentícios e bebidas, bem como aplicar estratégias de monitoramento para os compostos mais relevantes (Sampaio et al., 2021).

Recentemente, o Regulamento nº 1255/2020 da Comissão Europeia reviu os teores máximos em carnes e produtos derivados defumados tradicionalmente, bem como em peixes e produtos derivados defumados tradicionalmente (CEC, 2020). Após o

Regulamento da Comissão nº 1327/2014 (CEC, 2014), os Estados-Membros da União Europeia têm monitorizado os níveis de HPAs nos produtos defumados tradicionalmente e implementado estratégias para melhorar as práticas de defumação.

A Comissão Europeia realizou nova avaliação em 2018 e concluiu que a melhoria das práticas de defumação era insuficiente para reduzir as concentrações de HPAs a níveis permitidos. Assim, concederam extensão indeterminada para a produção e consumo local de produtos defumados desses Estados-Membros, permitindo níveis de B(a)P e 4 HPAs acima de 5,0 e 30,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, a nova regulamentação estabeleceu para pós à base de plantas utilizadas para preparações de bebidas, nível máximo de 10,0 e 50,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para B(a)P e 4 HPAs, respectivamente.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), estabelece limites máximos apenas para o B(a)P nas seguintes categorias de alimentos: óleo de bagaço ou caroço de oliva (2,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) (Brasil, 2003), aromatizantes/aromas de fumaça (0,03  $\mu\text{g kg}^{-1}$  no alimento final) e águas potáveis (0,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (Brasil, 2004; Brasil, 2007).

Em outros países, a legislação sobre os níveis aceitáveis de HPAs nos alimentos também continuam insuficiente. Nos Estados Unidos, a Environmental Protection Agency (EPA) estabeleceu limite legal de 0,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  de B(a)P na água potável sob os Regulamentos Nacionais de Água Potável Primária (US, 2010). No entanto, os EUA não têm regulamentações sobre os níveis de HPAs nos alimentos. No Canadá, a Health Canada estabeleceu uma lista que inclui limites regulatórios para certos contaminantes e outras substâncias adulterantes encontradas em alimentos específicos. Estes incluem limites de 3,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e 0,04  $\mu\text{g L}^{-1}$  de B(a)P em óleos de bagaço de azeitona e água potável, respectivamente (HC, 2020).

Existem muitos estudos sobre a ocorrência de HPAs em diversos tipos de alimentos, incluindo leite e produtos lácteos (Amirdivani et al., 2019); azeite de oliva (Ekner et al., 2022); diferentes tipos de chás (Celik-Saglam et al., 2022; Tfouni et al., 2018); diferentes produtos à base de cereais (Khalili et al., 2022); grãos de milho (Resende et al., 2021; Silva et al., 2018); grãos de arroz (Bertinetti et al., 2018); grãos de soja (Quequeto et al., 2021; Silva et al., 2020); grãos de cacau e produtos derivados (Aballe et al., 2021); óleos vegetais (Molle et al., 2017); frutos do mar (Ju et al., 2022); carne defumada (Onopiuk et al., 2022).

É importante ressaltar que os HPAs podem afetar a saúde humana por meio de vários efeitos nocivos, que estão principalmente relacionados à carcinogênese e mutagênese, além de efeitos imunossupressores. Embora nem todos os HPAs estudados

sejam considerados carcinogênicos, ainda podem afetar sinergicamente a saúde humana devido ao seu papel como radicais livres e bioacumulação levando a danos celulares. Portanto, a presença desses compostos é preocupante e requer monitoramento contínuo.

## 1.6 Referências Bibliográficas

Abballe, C., Gomes, F. M. L., Lopes, B. D., de Oliveira, A. P. F., Berto, M. I., Efraim, P., & Tfouni, S. A. V. (2021). Cocoa beans and derived products: Effect of processing on polycyclic aromatic hydrocarbons levels. *LWT*, *135*(1), 110019.

Amirdivani, S., Khorshidian, N., Ghobadi Dana, M., Mohammadi, R., Mortazavian, A. M., Quiterio de Souza, S. L., ... Rocha, H. B., Raices, R. (2019). Polycyclic aromatic hydrocarbons in milk and dairy products. *International Journal of Dairy Technology*, *72*(1), 120-131.

Ávila, M. R., Albrecht, L. P. (2010). Isoflavonas e a qualidade das sementes de soja. *Informativo Abrates*, *20*(1), 15-29.

Lima, A. G. B., Delgado, J. M. P. Q., Neto, S. F., & Franco, C. M. R. (2016). Intermittent drying: fundamentals, modeling and applications. In *Drying and energy technologies* (pp. 19-41). Springer, Cham.

Berghel, J. (2008). Increased capacity in an existing spouted dryer using a heating tube. In *16th International Drying Symposium IDS 2008, Hyderabad, India. 9-12 November*.

Berti, M., Ahrens, D. C., Beusso, D. R. (2005). Secagem estacionária de sementes de trigo com utilização de gás liquefeito de petróleo. *Revista Brasileira de Sementes*, *27*(2), 81-86.

Bertinetti, I. A., Ferreira, C. D., Monks, J. L. F., Sanches-Filho, P. J., & Elias, M. C. (2018). Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rice subjected to drying with different fuels plus temperature, industrial processes and cooking. *Journal of Food Composition and Analysis*, *66*, 109-115.

Brasil. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. (2007). *Resolução RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007*. Diário Oficial da União, Brasília, DF, Brasil, de 17 de janeiro 2007.

Brasil. Ministério de Minas e Energia. (2021). *Balanço energético nacional 2021: relatório síntese, 2021*. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-588/BEN\\_S%C3%A Dntese\\_2021\\_PT.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-588/BEN_S%C3%A Dntese_2021_PT.pdf)>. Acessado em: 05 de abril de 2022.

Brasil. Portaria MS nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. (2011). *Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade*. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 12 dez. 2011. Seção 1, p.266-270.

Brasil. Resolução RDC nº 281, de 6 de outubro de 2003. (2003). *Exige como procedimento de importação para “aceite de orujo de oliva” ou óleo de bagaço e ou caroço de oliva, sem prejuízo da documentação exigida para este fim, a apresentação do laudo de análise do produto quanto à presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, especificamente o alfa-benzopireno, com identificação do lote e ou data de produção ou fabricação*. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 8 out. 2003.

CEC - The Commission of the European Communities. (2011). Commission Regulation (EC) nº 835/2011 of 19 August 2011. *Official Journal of European Union*.

CEC - The Commission of the European Communities. (2014). *Commission Regulation (EU) nº 1327/2014 of 12 december 2014 amending regulation (EC) nº 1881/2006 as regards maximum levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in traditionally smoked meat and meat products and traditionally smoked fish and fishery products*. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014R1327&qid=1619338758681&from=EN>>. Acessado em 11 de abril 2022.

CEC - The Commission of the European Communities. (2020). *Commission Regulation (EU) 2020/1255 of 7 september 2020 amending regulation (EC) nº 1881/2006 as regards maximum levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in traditionally smoked meat and smoked meat products and traditionally smoked fish and smoked fishery products and establishing a maximum level of PAHs in powders of food of plant origin used for the preparation of beverages*. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32020R1255>>. Acessado em 11 de abril 2022.

Celik-Saglam, I., Balcik, C., & Cetin, B. (2022). Concentrations, sources, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in black, green and fruit flavored tea in Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis*, 109, 104504.

Conab - Companhia Nacional de Abastecimento. (2022). Acompanhamento da safra brasileira de grãos: Sétimo levantamento, abril 2022 – safra 2021/2022. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/graos/boletim-da-safra-de-graos>>. Acesso em: 01 de maio de 2022.

Conab - Companhia nacional de abastecimento. (2021). Acompanhamento da safra brasileira de grãos: Décimo segundo levantamento, setembro 2021 – safra 2020/2021. *Brasília*: Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>>. Acesso em: 01 de maio de 2022.

Coradi, P. C., Müller, A., Souza, G. A., Steinhaus, J. I., & Wagner, R. (2020). Quality of soybean cultivars in the drying and storage processes in real scale and experimental. *Journal of Food Process Engineering*, 43(7), e13418.

Darvishi, H. (2017). Quality, performance analysis, mass transfer parameters and modeling of drying kinetics of soybean. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 34, 143-158.

Domingo, J. L., & Nadal, M. (2015). Human dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the scientific literature. *Food and Chemical Toxicology*, 86, 144-153.

EFSA - European Food Safety Authority. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons in food-scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain. *EFSA Journal*, 6(8), 724.

Ekner, H., Dreij, K., & Sadiktsis, I. (2022). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in commercial olive oils by HPLC/GC/MS—Occurrence, composition and sources. *Food Control*, 132, 108528.

EMBRAPA - Embrapa Milho e Sorgo. (2014). Diagnóstico dos problemas e potencialidades da cadeia produtiva do milho no Brasil. *Documentos 168*. Sete Lagoas – MG.

Gasparin, P. P., Christ, D., & Coelho, S. R. M. (2017). Secagem de folhas *Mentha piperita* em leito fixo utilizando diferentes temperaturas e velocidades de ar. *Revista Ciência Agronômica*, 48, 242-250.

Hamidi, E. N., Hajeb, P., Selamat, J., & Razis, A. F. A. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their bioaccessibility in meat: A tool for assessing human cancer risk. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 17(1), 15-23.

HC - Health Canada. (2020). Health Canada's maximum levels for chemical contaminants in foods. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/food-nutrition/food-safety/chemical-contaminants/maximum-levels-chemical-contaminants-foods.html>>. Acessado em 10 de abril de 2022.

- Hirakuri, M. H., Conte, O., Prando, A. M., Castro, C. D., Balbinot Junior, A. A., & Campos, L. J. M. (2018). A cultura da soja no Brasil e metodologia utilizada para o diagnóstico. *Londrina: Embrapa Soja*.
- IARC - International Agency for Research on Cancer. (2010). IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, 92, 1–868.
- Jones, K. C., Alcock, R. E., Johnson, D. L., Semple, K. T., & Woolgar, P. J. (1996). Organic chemicals in contaminated land: Analysis, significance and research priorities. *Land Contamination and Reclamation*, 4(3), 189-198.
- Ju, Y. R., Chen, C. F., Wang, M. H., Chen, C. W., & Dong, C. D. (2022). Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in seafood collected from coastal aquaculture ponds in Taiwan and human health risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 421, 126708.
- Khalili, F., Shariatifar, N., Dehghani, M. H., Yaghmaeian, K., Nodehi, R. N., Yaseri, M., & Arabameri, M. (2022). The analysis and probabilistic health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in cereal products. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 1-11.
- Krokida, M., & Maroulis, Z. (2001). Quality changes during drying of food materials. In: Mujumdar, A. S. (Ed.). *Drying technology in agriculture and food sciences*. Oxford IBH, Cap.7, 1-44.
- Kudra, T. (2004). Energy aspects in drying. *Drying Technology*, 22(5), 917-932.
- Kudra, T. (2012). Energy performance of convective dryers. *Drying Technology*, 30, 11-12, 1190-1198.
- Lopes, R. P., Afonso, A. D. L., Silva, J. S. (2000). Energia no pré-processamento de produtos agrícolas. In: Silva, J. S. *Secagem e armazenagem de produtos agrícolas*. Viçosa: Editora Aprenda Fácil, p.191-221.
- Mabasso, G. A., Siqueira, V. C., Quequeto, W. D., Jordan, R. A., Martins, E. A., & Schoeninger, V. (2021). Energy efficiency and physical integrity of maize grains subjected to continuous and intermittent drying. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 25, 710-716.
- Mabasso, G. A., Siqueira, V. C., Quequeto, W. D., Schoeninger, V., Simeone, M. L. F., & Froes, A. L. (2019). Proximal composition and colour of maize grains after intermittent and continuous drying. *International Journal of Research in Agricultural Sciences*, 6(6) 193-203.

- Mastral, A. M., & Callen, M. S. (2000). A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. *Environmental Science & Technology*, *34*(15), 3051-3057.
- McGrath, T. E., Chan, W. G., & Hajaligol, M. R. (2003). Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *66*(1-2), 51-70.
- Miranda, C., Scaboo, A., Cober, E., Denwar, N., & Bilyeu, K. (2020). The effects and interaction of soybean maturity gene alleles controlling flowering time, maturity, and adaptation in tropical environments. *BMC Plant Biology*, *20*(1), 1-13.
- Molle, D. R., Abballe, C., Gomes, F. M., Furlani, R. P., & Tfouni, S. A. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons in canola, sunflower and corn oils and estimated daily intake. *Food Control*, *81*, 96-100.
- Naghavi, Z., Moheb, A., & Ziaei-Rad, S. (2010). Numerical simulation of rough rice drying in a deep-bed dryer using non-equilibrium model. *Energy Conversion and Management*, *51*(2), 258-264.
- NCBI - National Center for Biotechnology Information. (2022). PubChem Compound Summary. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>>. Acessado em 4 de abril de 2022.
- Onopiuk, A., Kołodziejczak, K., Marcinkowska-Lesiak, M., & Poltorak, A. (2022). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons using different extraction methods and HPLC-FLD detection in smoked and grilled meat products. *Food Chemistry*, *373*, 131506.
- Prado, A. C. P., da Silva, R. C., & de Oliveira, T. A. (2022). O impacto do crescimento do ddg no brasil nas exportações. *Revista Observatório Português*, *1*(1), 95-108.
- Purcaro, G., Moret, S., & Conte, L. S. (2013). Overview on polycyclic aromatic hydrocarbons: occurrence, legislation and innovative determination in foods. *Talanta*, *105*, 292-305.
- Quequeto, W. D., Resende, O., Tfouni, S. A. V., Gomes, F. M. L., Borges, A. X., Santos, M. R. B., Costa, E. R., Ferreira Junior, W. N., Glasenapp, M., Quirino, J. R., & Rosa, E. S. (2021). Drying of soybean grains with direct-fired furnace using wood chips: Performance, quality and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Drying Technology*, 1-11.
- Raghuvanshi, R. S., & Bisht, K. (2010). 18 Uses of Soybean: Products and Preparation. *The soybean*, 404.

- Ramos, A., Monteiro, E., Silva, V., & Rouboa, A. (2018). Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *81*, 380-398.
- Ramos, C. M., Pizaia, M. G., Caldarelli, C. E., & da Camara, M. R. G. (2020). Competitividade e inserção da soja brasileira no mercado internacional. *Revista de Ciências Agrárias*, *43*(spe1), 74-85.
- Resende, O., Costa, E. R., Quequeto, W. D., Costa, L. M., Oliveira, D. E. C. D., Tfouni, S. A. V., Gomes, F. M. L., Quirino, J. R., & Lima, R. R. D. (2021). Quality of corn grains subjected to drying using direct-fired furnace fed with eucalyptus chips and firewood. *Food Science and Technology*, *42*(1), e55820.
- Sampaio, G. R., Guizzellini, G. M., da Silva, S. A., de Almeida, A. P., Pinaffi-Langley, A. C. C., Rogero, M. M., Camargo, A. C., & Torres, E. A. (2021). Polycyclic aromatic hydrocarbons in foods: biological effects, legislation, occurrence, analytical methods, and strategies to reduce their formation. *International Journal of Molecular Sciences*, *22*(11), 6010.
- Silva, L. D. S., Resende, O., Bessa, J. F. V., Bezerra, I. M. C., & Tfouni, S. A. V. (2018). Ozone in polycyclic aromatic hydrocarbon degradation. *Food Science and Technology*, *38*, 184-189.
- Silva, M. S., Naves, M. M. V., Oliveira, R. B. D., & Leite, O. D. S. (2006). Composição química e valor protéico do resíduo de soja em relação ao grão de soja. *Food Science and Technology*, *26*(3), 571-576.
- Silva, R. M. P., Resende, O., Bessa, J. F. V., Gomes, F. M. L., Tfouni, S. A. V., & de Almeida, A. B. (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons in soybean grains. *Heliyon*, *6*(12), e05533.
- Singh, L., Varshney, J. G., & Agarwal, T. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons' formation and occurrence in processed food. *Food Chemistry*, *199*, 768-781.
- Tfouni, S. A., Reis, R. M., Kamikata, K., Gomes, F. M., Morgano, M. A., & Furlani, R. P. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons in teas using QuEChERS and HPLC-FLD. *Food Additives & Contaminants: Part B*, *11*(2), 146-152.
- US - Environmental Protection Agency. (2010). Consumer factsheet on benzo(a)pyrene: Ground water and drinking water. *Technical Report*. Disponível em: <<https://archive.epa.gov/water/archive/web/pdf/archived-consumer-factsheet-on-benzo.pdf>>. Acessado em 10 de abril de 2022.

- USDA - United States Department of Agriculture. (2022). *Foreign Agricultural Service*. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/production.pdf>>. Acessado em 10 de maio de 2022.
- Vadivambal, R., & Jayas, D. S. (2007). Changes in quality of microwave-treated agricultural products - a review. *Biosystems Engineering*, 98(1), 1-16.
- Weber, É. A. (2005). Excelência em beneficiamento e armazenamento de grãos. Canoas, RS: *Editora Salles*, p.586.
- WHO - World Health Organization. (2005). Summary and conclusions sixty-fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). *WHO Technical Report Series*, p.1-17.
- Yebra-Pimentel, I., Fernández-González, R., Martínez-Carballo, E., & Simal-Gándara, J. (2015). A critical review about the health risk assessment of PAHs and their metabolites in foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55(10), 1383-1405.
- Zhang, M., Liu, S., Wang, Z., Yuan, Y., Zhang, Z., Liang, Q., Yang, X., Duan, Z., Liu, Y., Kong, F., Liu, B., Ren, B., & Tian, Z. (2022). Progress in soybean functional genomics over the past decade. *Plant Biotechnology Journal*, 20(2), 256-282.
- Zhao, Q., Xu, Y., & Liu, Y. (2022). Soybean oil bodies: A review on composition, properties, food applications, and future research aspects. *Food Hydrocolloids*, 124, 107296.
- Žilić, S., Nikolić, V., Mogol, B. A., Hamzalioglu, A., Taş, N. G., Kocadağlı, T., Simić, M., & Gökmen, V. (2022). Acrylamide in Corn-Based Thermally Processed Foods: A Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 70(14), 4165-4181.

## 2.0 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Avaliar o desempenho da secagem, a qualidade dos grãos de soja e milho, bem como a contaminação por HPAs em secador industrial com fornalha de fogo direto alimentada automaticamente com cavacos de eucalipto.

### 2.2 Específicos

Determinar o consumo específico de energia durante a secagem dos grãos de soja e milho utilizando o cavaco de eucalipto como combustível;

Estimar a eficiência do secador por meio das temperaturas do ar de secagem, do ar de exaustão e do ar ambiente;

Determinar a quantidade de água evaporada por unidade de massa de combustível consumido;

Avaliar a qualidade dos grãos de soja antes e após a secagem quanto ao teor de água, massa específica aparente, germinação, condutividade elétrica, índice de acidez, cor (chroma e hue) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos;

Avaliar a qualidade dos grãos de milho antes e após a secagem quanto ao teor de água, massa específica aparente, germinação, condutividade elétrica, cor (chroma e hue) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

### 3.0 CAPÍTULO I

(Normas de acordo com a revista Food Science and Technology)

#### **Desempenho da secagem industrial e qualidade dos grãos de soja**

**Resumo:** Objetivou-se com o presente trabalho avaliar o desempenho da secagem industrial e a qualidade dos grãos de soja utilizando fornalha de fogo direto alimentada automaticamente por cavacos de lenha. Para representar os grãos antes da secagem, quatro amostras foram coletadas juntamente com a amostragem das cargas nos caminhões realizadas para classificação do produto na unidade armazenadora. Durante as secagens foram efetuadas as avaliações de desempenho e consumo específico de energia. Os grãos foram avaliados quanto ao teor de água, germinação, condutividade elétrica, massa específica aparente, cor, índice de acidez e HPAs. A secagem apresentou eficiência média de 75,50%. O consumo médio de cavaco foi de 0,4403 kg de cavaco  $\text{kg}^{-1}$  de água evaporada. O consumo específico de energia foi de 8.099,50  $\text{kJ kg}^{-1}$  de água evaporada. Os grãos apresentaram diferença após a secagem para as características de germinação, condutividade elétrica e chroma. Foram detectados seis HPAs nas amostras antes da secagem (B(a)A, Criseno, 5MC, B(j)F, Dib(ai)P e IcdP). Depois da secagem, além dos HPAs obtidos antes da secagem foram detectados mais cinco (B(b)F, B(k)F, B(a)P, Dib(al)P e Dib(ah)A). As concentrações médias de HPAs foram superiores aos valores máximos permitidos pela Legislação da União Europeia.

**Palavras-chave:** *Glycine max* (L.) Merril; Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos; Pós-colheita.

## Industrial drying performance and quality of soybeans

**Abstract:** The objective of the present work was to evaluate the performance of industrial drying and the quality of soybean grains using a direct-fire furnace fed automatically by wood chips. To represent the grains before drying, four samples were collected with the loads sampling in the trucks to classify the product in the storage unit. During the drying, performance evaluations and specific energy consumption were carried out. The grains were evaluated for moisture content, germination, electrical conductivity, apparent specific mass, color, acidity index and PAHs. Drying showed an average efficiency of 75.50%. The average chip consumption was 0.4403 kg of chip  $\text{kg}^{-1}$  of evaporated water. The specific energy consumption to remove one kg of water was 8,099.50 kJ. The grains showed differences after drying for the characteristics of germination, electrical conductivity and chroma. Six PAHs were detected in the samples before drying (B(a)A, Chrysene, 5MC, B(j)F, Dib(ai)P and IcdP). After drying, in addition to the PAHs obtained before drying, five more were detected (B(b)F, B(k)F, B(a)P, Dib(al)P and Dib(ah)A). Mean PAHs concentrations were higher than the maximum values allowed by European Union legislation.

**Keywords:** *Glycine max* (L.) Merrill; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Postharvest

### 3.1 Introdução

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de grãos de soja, atingindo na safra 2020/2021 cerca de 136 milhões de toneladas produzidas e 86 milhões de toneladas exportadas (Conab, 2021). Durante a época de colheita os grãos ficam susceptíveis as condições climáticas, ocorrendo a rápida retirada do campo e contendo alto teor de água, tornando necessário realizar a secagem. O processo de secagem visa assegurar a qualidade do produto armazenado, com a redução do metabolismo dos grãos e diminuição do potencial de desenvolvimento de microrganismos (Kumar e Kalita, 2017).

Geralmente, existem algumas discrepâncias nas práticas de secagem em relação aos parâmetros operacionais e nos desempenhos de secagem com base no consumo de energia, bem como na qualidade do produto final entre a indústria e o laboratório. As condições de temperatura e umidade relativa do ar que geram altas taxas de secagem tendem a afetar negativamente a qualidade e estabilidade do produto (Ju et al., 2016). Dessa forma, é necessário avaliar o desempenho da secagem ou sistema de secagem para

verificar seu estado operacional (Sarker et al., 2013), pois aumentar a temperatura do ar pode influenciar na taxa e no tempo de secagem e, conseqüentemente, no consumo energético e custo operacional.

Para realizar a secagem é preciso aquecer o ar que será direcionado a passar pelos grãos, neste processo ocorre a transferência síncrona de calor e massa de água entre o ar e os grãos. As fornalhas de fogo direto são comumente utilizadas para fornecer calor ao ar de secagem, logo, como alternativa a madeira é a fonte de energia mais utilizada no Brasil (Weber, 2005). Com a transformação da lenha de madeira em cavacos obtém-se melhores condições operacionais, como automação do abastecimento da fornalha, aumento da combustão devido a maior área de contato, redução na formação de cinzas, controle mais preciso e regularidade na temperatura do ar de secagem, redução da mão de obra e dos riscos de acidentes, bem como a diminuição dos custos.

Durante o processo de combustão incompleta da biomassa dentro da fornalha de fogo direto ocorre a formação de fumaça, que pode conter contaminantes como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que entram em contato direto com os grãos. Os HPAs são classe de compostos considerados contaminantes e alguns deles apresentam potencial genotóxico e carcinogênico. O Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) avaliou 33 HPAs e concluiu que 13 eram claramente carcinogênicos e genotóxicos (WHO, 2005).

Os efeitos dos HPAs na saúde humana dependem, principalmente da duração e via de exposição, quantidade que está exposto e toxicidade (Valavanidis et al., 2010). Vários outros fatores também podem ter impacto na saúde, incluindo fatores subjetivos, como estado de saúde e idade. A capacidade dos HPAs causarem efeitos de curto prazo na saúde humana ainda não é clara, porém, já é comprovado o seu potencial carcinogênico e mutagênico. Desse modo, considerando a importância da segurança alimentar e o ritmo acelerado do setor industrial, são necessários mais incentivos em estudos concentrados em minimizar a formação de HPAs durante o processamento de alimentos.

Nesse sentido, objetivou-se com o presente trabalho avaliar o desempenho da secagem industrial e a qualidade dos grãos de soja utilizando fornalha de fogo direto alimentada automaticamente por cavacos de lenha.

## 3.2 Material e Métodos

### 3.2.1 Amostras de soja

Os grãos de soja convencional (safra 2018/2019) foram colhidos mecanicamente e transportados por caminhões até a unidade armazenadora localizada no município de Montividiu – GO (17°26'38" S, 51°10'30" W). A quantidade de produto utilizada no experimento foi de 146,5 toneladas de grãos. Para representar os grãos antes da secagem (grãos úmidos), 4 amostras foram coletadas juntamente com a amostragem das cargas dos caminhões realizadas para classificação na unidade armazenadora. Já para as coletas das amostras após a secagem (grãos secos), foram retiradas no transportador de descarga do secador (redler) em intervalos de 5 minutos, totalizando 20 amostras com aproximadamente 1 kg cada uma.

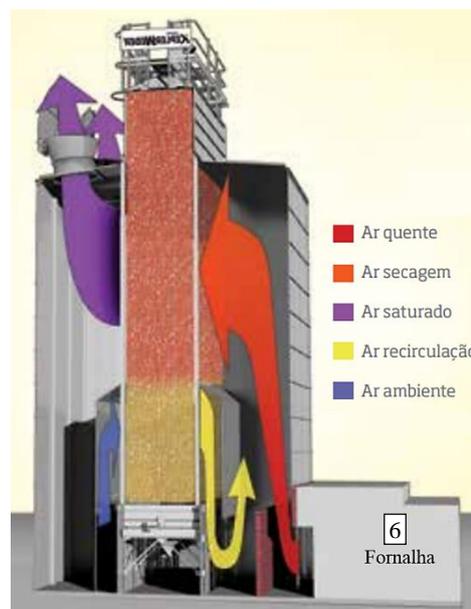
### 3.2.2 Secador

A secagem dos grãos foi conduzida em um secador de fluxo misto (Kepler Weber, ADS) com capacidade nominal de 100 t h<sup>-1</sup> (Figura 1). A temperatura e a umidade relativa do ar ambiente e de exaustão do secador foram monitoradas por meio de data logger. A temperatura do ar de secagem foi medida por meio de sensor termopar (posição intermediária da câmara de secagem) e a temperatura do ar dentro da fornalha foi verificada utilizando termômetro infravermelho.

A.



B.



Fonte: Figura A: autores; Figura B adaptada: kepler.com.br

Figura 1A. Secador com alimentação automatizada de cavaco de lenha de eucalipto utilizado para a secagem dos grãos. 1. Secador modelo KW ADS com torre de colunas; 2. Caixote para depósito de cavacos; 3. Esteira de transporte dos cavacos; 4. Plataforma de alimentação da fornalha e painel de controle; 5. Cavacos de lenha de eucalipto 1B. Esquema de funcionamento do secador e movimentação do ar de secagem oriundo da fornalha; 6. Fornalha.

### 3.2.3 Avaliações do secador

A avaliação do desempenho do sistema foi baseada na metodologia proposta por Bakker-Arkema et al. (1978), sendo o consumo específico de energia (CEE) determinado de acordo com a equação 1:

$$CEE = \frac{(CCt \times PCi) + CE}{Ae} \quad (1)$$

em que,

CEE - Consumo específico de energia,  $\text{kJ kg}^{-1}$ ; CCt - Consumo de combustível total, kg; PCi - Poder calorífico inferior do combustível,  $\text{kJ kg}^{-1}$ ; CE - Consumo de energia elétrica, kJ e Ae – Água evaporada, kg.

A água evaporada foi calculada por meio da porcentagem de quebra do teor de água dos grãos úmidos e secos.

A eficiência do secador foi obtida por meio das temperaturas do ar de secagem, do ar de exaustão e do ar ambiente, de acordo com a equação 2:

$$\eta = \frac{T_{as} - T_{ae}}{T_{as} - T_{aa}} \times 100 \quad (2)$$

em que,

$\eta$  - eficiência de secagem, (%);  $T_{as}$  - temperatura do ar de secagem ( $^{\circ}\text{C}$ );  $T_{ae}$  - temperatura do ar de exaustão ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $T_{aa}$  - temperatura do ar ambiente ( $^{\circ}\text{C}$ ).

O poder calorífico do combustível ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ) foi determinado diretamente em bomba calorimétrica.

O consumo de combustível ( $\text{kg de cavaco ton de produto seco}^{-1}$ ) foi determinado pela quantidade de cavacos de eucalipto usada na secagem, em relação à quantidade total de produto seco.

### 3.2.4 Avaliações dos grãos de soja

Teor de água dos grãos (% b.u.) - foi determinado, antes e depois da secagem, por meio do método de estufa (Marconi, MA035) com circulação forçada de ar, a temperatura de  $103 \pm 1$  °C, durante 72 h, em três repetições, conforme recomendações da ASAE (2000), método S352.2.

Germinação (%) – foi determinada de acordo com as Regras para Análises de Sementes (BRASIL, 2009), utilizando quatro repetições de 50 grãos, em três folhas de papel Germitest<sup>®</sup>, umedecidas com água destilada o volume de duas vezes e meia a massa do papel seco. Em seguida, foram acondicionadas em câmara tipo B.O.D. regulada a  $25 \pm 1$  °C. As avaliações ocorreram no 8º dia após a montagem do teste, e foi considerado a protrusão radicular de 1 mm.

Massa específica aparente ( $\text{kg m}^{-3}$ ) - utilizou-se um recipiente de volume conhecido preenchido com os grãos em altura de queda fixa. Após o preenchimento e pesagem determinou-se a massa específica aparente por meio da relação da massa (g) e volume ( $\text{m}^3$ ) em balança de peso hectolitro, em três repetições.

Condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$ ) – adotou-se a metodologia descrita por Krzyzanowski (2020). Foram utilizadas 4 subamostras de 50 grãos, de cada repetição durante o tempo, pesados em balança com resolução de 0,001 g. As amostras foram colocadas para embeber em copos plásticos com 75 mL de água deionizada e mantidas em câmara incubadora tipo B.O.D., com temperatura controlada de 25 °C, durante 24 h. As soluções contendo os grãos foram levemente agitadas e imediatamente procedeu-se à leitura em condutivímetro digital (Instrutherm, CD-850).

Cor - foi determinada em espectrofotômetro (Color Flex EZ, Canadá), em duplicata. Os resultados foram expressos em  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , sendo os valores de  $L^*$  (luminosidade ou brilho) podem variar do preto (0) ao branco (100), os de croma  $a^*$  do verde (-60) ao vermelho (+60) e os de croma  $b^*$  do azul (-60) ao amarelo (+60) (Paucar-Menacho et al., 2008). Utilizando-se os valores das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$ , foram calculados o Croma (Eq. 3) e o ângulo hue (Eq. 4).

$$\text{Croma} = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (3)$$

$$\text{Hue} = \tan^{-1} \cdot \left( \frac{b^*}{a^*} \right) \quad (4)$$

Índice de acidez ( $\text{mg KOH}^{-1}$ ) - foi obtido de acordo com as normas AOAC (1995). Foram selecionadas 10 amostras retiradas em intervalos regulares para representar essa característica (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17 e 19), com base em testes iniciais que

demonstraram baixa variação dos valores e homogeneidade na qualidade do óleo. Os grãos foram previamente moídos e o óleo foi extraído em aparelho de soxhlet durante 8 h utilizando-se hexano (Neon, Suzano) como solvente, e logo após, realizado a separação do óleo/solvente por meio de rotoevaporação. A acidez titulável foi determinada por titulação em solução de hidróxido de potássio (KOH) e solução de fenolftaleína a 1%.

Hydrocarboneto Policíclicos Aromáticos ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) - as amostras foram analisadas no Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL, e determinados os níveis de 13 HPAs: benzo(a)antraceno (B(a)A), benzo(b)fluoranteno (B(b)F), benzo(j)fluoranteno (B(j)F), benzo(k)fluoranteno (B(k)F), benzo(a)pireno (B(a)P), criseno (Chr), dibenzo(ah)antraceno (DahA), dibenzo(ae)pireno (DaeP), dibenzo(ah)pireno (DahP), dibenzo(ai)pireno (DaiP), dibenzo(al)pireno (DalP), indeno(1,2,3-cd)pireno (IcdP) e 5-metilcriseno (5MChr).

Os padrões de HPAs foram adquiridos das marcas Supelco (B(a)A, DahP, DahA, DalP, DaeP, B(j)F) (Bellefonte, PA) e Sigma-Aldrich (DaiP, B(k)F, Chr, B(b)F, B(a)P, IcdP (Saint Louis MO) e IRMM BCR-08IR (5MChr)) (Geel, Belgium). Os solventes grau HPLC e reagentes utilizados foram: hexano, N-dimetilformamida (Scharlab S.L., Sentmenat), metanol, acetonitrila (JT Baker), sulfato de sódio anidro (Synth, Labsynth) e sílica gel (70–230 mesh, ASTM, Merck). Foram também utilizados filtros de 0,45  $\mu\text{m}$  (HV PVDF 0.45  $\mu\text{m}$ , Millipore, Cork, Irlanda) para filtração dos extratos antes da injeção no cromatógrafo. A água utilizada foi obtida por meio de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford).

A metodologia utilizada foi baseada em Speer et al. (1990), sendo pesados 5 g de amostra, adicionados 50 mL de hexano e a mistura foi colocada em banho de ultrassom (Unique Ultracleaner 1400) por 15 minutos e transferidas para um funil de separação. A extração foi feita com 3 porções de dimetilformamida-água (9:1, v/v) (50, 25 e 25 mL) e posteriormente foram adicionados 100 mL de sulfato de sódio 1% à fase aquosa, em seguida foi feita nova extração com 3 porções de hexano (50, 35 e 35 mL). A fase orgânica foi então lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro e evaporada em evaporador rotativo a 45 °C (IKA, HB10 RV 10). Para a limpeza do extrato foi utilizada coluna de vidro empacotada com sílica gel (desativada com 15% água). O extrato foi eluído com hexano, recolhido em um balão de fundo redondo, concentrado em evaporador rotativo e suspenso em 2 mL de acetonitrila para posterior injeção no cromatógrafo.

A técnica empregada foi a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por fluorescência (HPLC-FDL), sendo utilizado sistema cromatográfico Shimadzu

(Quioto, Japão) composto por bomba quaternária LC-20AT, desgaseificador on-line DGU-20A5, injetor automático SIL-20A (volume de injeção de 30 µL), forno de coluna CTO-20A e detector de fluorescência RF-10AXL. Para a separação dos compostos foi empregada coluna C18 polimérica Vydac 201 TP54 (25 cm x 4,6 mm d.i., 5 µm, estabilizada a 30 °C, Vydac, Hesperia, CA, USA) e um gradiente de fase móvel composto por acetonitrila (A) e água (B) em um fluxo de 1 mL/min, conforme segue, 0-20 min: 70 a 75% de A, 20-35 min: 75 a 100% de A, 35-55 min: 100% de A, 55-60 min: 75 a 70% de A, 60-75 min: 70% de A. Os HPAs foram detectados utilizando os seguintes comprimentos de onda de excitação e emissão (nm): B(a)A, Chr e 5MChr (274/414), B(j)F (312/507), B(b)F, B(k)F, B(a)P, DalP e DahA (290/430), IcdP (300/500), DaeP (397/403) e DaiP e DahP (304/457).

Os compostos foram quantificados pelo método de padronização externa. As curvas analíticas foram construídas a partir da injeção de soluções padrão, contendo os 13 HPAs, em sete níveis de concentração em acetonitrila (0,30 a 20 µg L<sup>-1</sup>).

### 3.2.5 Análise estatística

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente ao acaso (DIC), sendo as amostras coletadas antes e depois da secagem. Os resultados foram submetidos a análise de variância e as médias comparadas por análise de contraste (Scheffé, 1953) utilizando o software Sisvar, ao nível de 5% de significância. Para a avaliação do secador e foi utilizada a estatística descritiva.

## 3.3 Resultados e Discussão

Durante a secagem dos grãos de soja ocorreram moderadas variações na temperatura interna da fornalha, com valor médio de  $741,12 \pm 33$  °C (Figura 2). O acionamento do equipamento responsável pela alimentação da fornalha foi efetuado automaticamente, conforme a temperatura programada pelo operador durante a secagem. Dessa forma, quando se aproxima da temperatura programada a velocidade de alimentação diminui. Ao atingir a temperatura estipulada, o sistema de alimentação mantém o fornecimento de cavacos visando a uniformidade no processo de secagem.

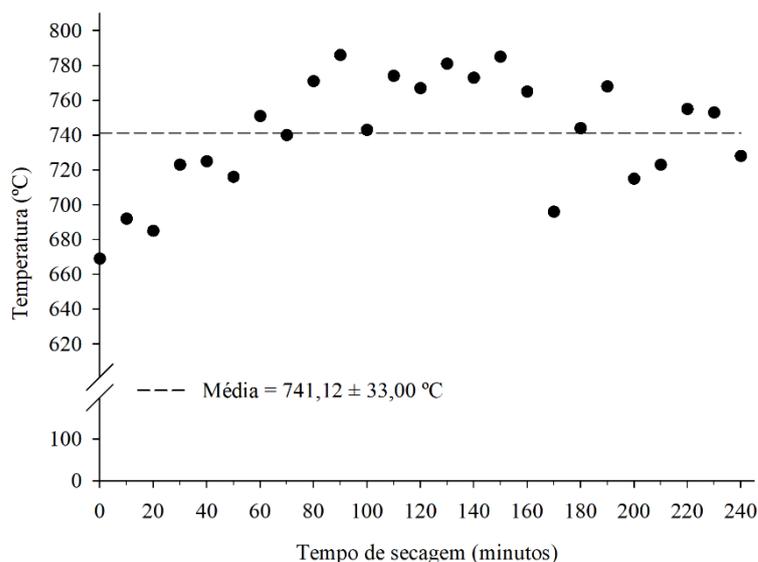


Figura 2. Valores da temperatura interna da fornalha obtidos durante o tempo de secagem dos grãos de soja

O sistema de secagem apresentou eficiência média de 75,50%, sendo considerada satisfatória para sistemas que utilizam fornalha de fogo direto (Kudra, 2012) (Figura 3). O mesmo autor relata que, embora quase 100% da energia térmica contida no combustível seja transferida para o ar de secagem em secadores com fornalha de fogo direto, as perdas adicionais de calor para o ambiente por meio da radiação, condução e com os gases de exaustão reduzem o desempenho geral para 60% ou menos. Quequeto et al. (2021) também obtiveram resultados satisfatórios com 75,61% no desempenho médio da secagem de grãos de soja utilizando fornalha de fogo direto.

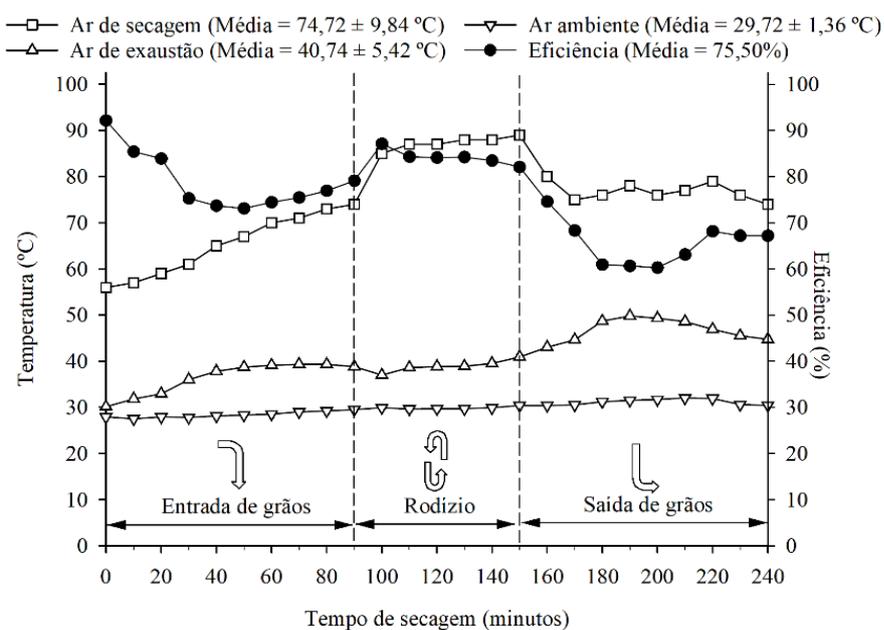


Figura 3. Eficiência e temperaturas do ar de secagem, ar de exaustão e ar ambiente durante o tempo de secagem dos grãos de soja

Durante a entrada de grãos no secador ocorreu aumento da temperatura do ar de secagem e conseqüentemente do ar de exaustão, assim reduziu a eficiência. O rodízio foi realizado, pois os grãos ainda possuíam elevado teor de água para o armazenamento, sendo necessário retornar os grãos novamente pela câmara de secagem. Na saída de grãos do secador houve a diminuição da eficiência de secagem pela perda de calor pelo ar de exaustão e a menor capacidade de transferência de calor entre o ar e os grãos.

A secagem com ar aquecido à alta temperatura requer elevado consumo de energia, pela dificuldade de transferência de calor do ar para o produto e certa quantidade significativa de energia perdida com o ar de exaustão, mesmo que sua temperatura se aproxime da temperatura de bulbo úmido, ainda mais para os secadores convectivos que representam cerca de 85% dos secadores industriais (Kudra, 2012).

No decorrer da secagem para cada 1 kg de água evaporada dos grãos foram necessários em média 8.099,50 kJ de energia específica (Tabela 1). O consumo médio de cavaco de lenha foi de 0,4403 kg de cavaco  $\text{kg}^{-1}$  de água evaporada e o teor de água médio foi de 46,58% (b.u.). O cavaco utilizado durante o trabalho apresentou elevado teor de água, sendo o recomendado abaixo de 30% (b.u.) (Garstang et al., 2002). Entretanto, o poder calorífico inferior pode ser considerado como satisfatório para biomassa em geração de energia (Brand et al., 2014).

Tabela 1. Características do combustível e do secador durante a secagem dos grãos de soja

CCt	CC	PCi	CE	Ae	CEE
4.212,78	0,4403	18.292,82	973.066,50	9.634,75	8.099,50

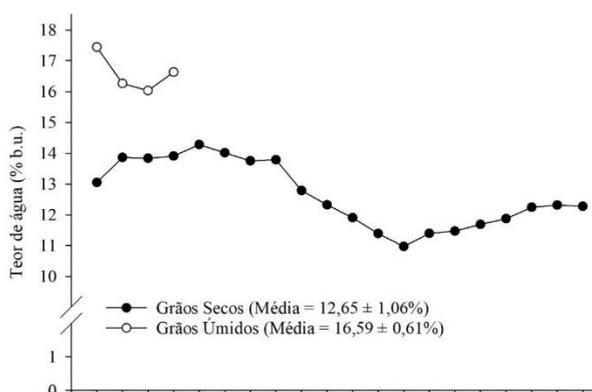
Consumo de Combustível total (CCt, kg), Consumo de Combustível (CC, kg de cavaco  $\text{kg}^{-1}$  de produto seco<sup>-1</sup>), Poder Calorífico Inferior (PCi,  $\text{kJ kg}^{-1}$ ), Consumo de Energia elétrica (CE, kJ), Água evaporada (Ae, kg) e Consumo de Energia Específico (CEE,  $\text{kJ kg}^{-1}$ ).

As características ou fatores que influenciam as alterações energéticas incluem: tamanho do material e os diferentes métodos de preparação, localização geográfica, tempo de armazenamento, teor de água durante o empilhamento e utilização, época de armazenamento e composição da espécie arbórea (Brand et al., 2011). Logo, a utilização

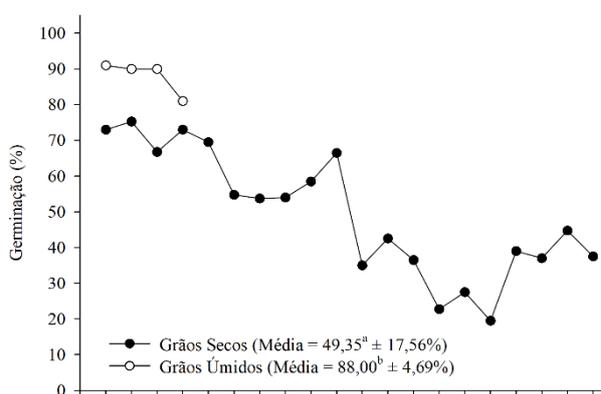
da madeira para produção de energia requer certos cuidados para evitar o uso de materiais com baixas propriedades caloríficas.

O teor de água médio para os grãos úmidos apresentou cerca de 16,59% (b.u.) e os grãos secos 12,65% (b.u.), estando abaixo do mais utilizado comercialmente de 14% (Figura 4.A). Entretanto, em regiões de clima tropical, sendo de altas temperaturas e umidade relativa do ar, o teor de água recomendado para o armazenamento seguro dos grãos de soja é de 12,00% (Smaniotto et al., 2014). Deste modo, torna-se fundamental o processo de secagem, que tem por objetivo remover a água em excesso dos grãos, minimizando as reações metabólicas e evitando a degradação por insetos e microrganismos, assim, auxiliando no manejo da qualidade do produto durante o armazenamento.

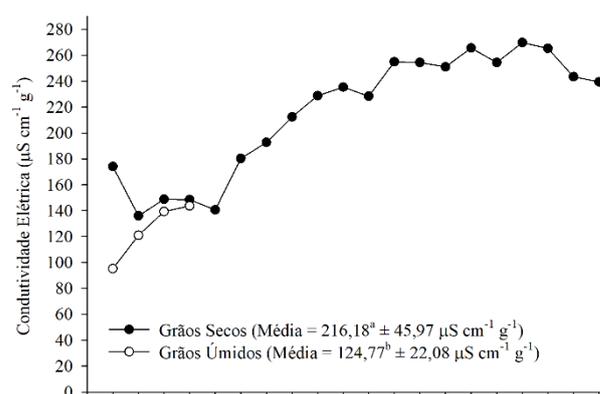
A.

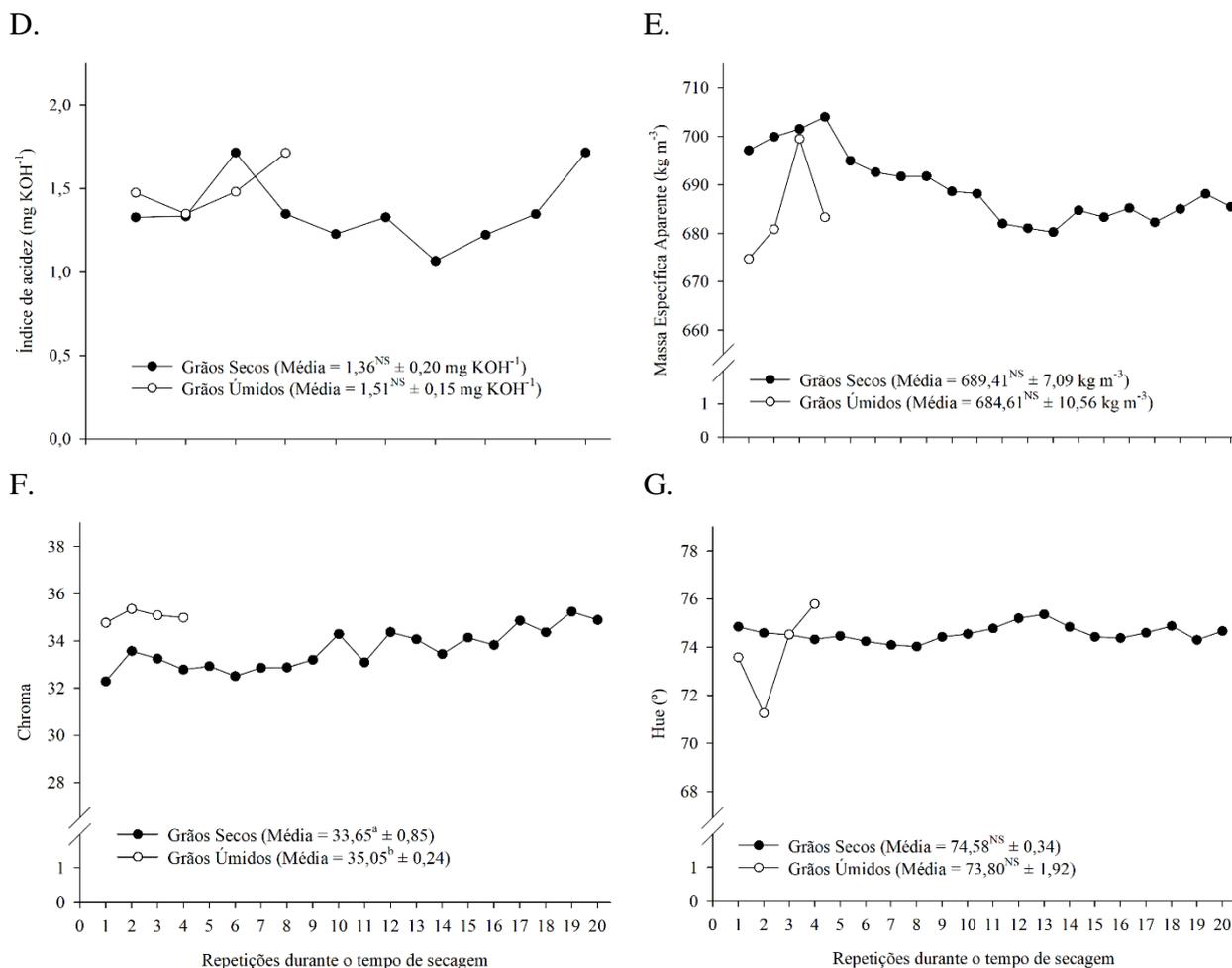


B.



C.





Médias seguidas por letras iguais não diferem pelo teste de Scheffé ao nível de probabilidade de 0,05. <sup>NS</sup>Não significativo.

Figura 4. Avaliações para caracterização da qualidade dos grãos de soja antes e após a secagem. ( $n = 3$ ). A. Teor de água; B. Germinação; C. Condutividade elétrica; D. Índice de acidez; E. Massa específica aparente; F. Cromo; G. Ângulo hue.

A germinação dos grãos de soja apresentou diferença entre antes e após a secagem (Figura 4.B). Os grãos úmidos apresentaram valores médios de 88,00% e ocorreu elevado decréscimo após a secagem para 49,35%. Dependendo das condições de secagem pode haver redução da qualidade fisiológica, pela intensificação do fenômeno da deterioração (Marcos Filho, 2015).

Altas temperaturas causam elevadas taxas de secagem, exercendo tensões nas camadas mais superficiais do produto, forçando a rápida remoção de água. Desse modo, devido a temperatura máxima do ar de secagem de 89 °C (Figura 2), houve o comprometimento da germinação. No entanto, para a finalidade de alimentação esta

avaliação não influencia unicamente na qualidade do produto, porém, pode desfavorecer a conservação dos grãos durante o armazenamento.

Corroborando com o teste de germinação, a condutividade elétrica apresentou diferença após a secagem e valores superiores (Figura 4.C), sendo que, quanto mais elevado o resultado demonstra menor integridade da membrana celular dos grãos. Destaca-se que a solução contendo os grãos antes da secagem já apresentava elevado valor de condutividade elétrica ( $124,77 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ), podendo ser causado por danos mecânicos precursor ao beneficiamento, como impactos durante a colheita, descarregamento e transporte dos grãos. De mesmo modo, nota-se a intensificação dos danos após a secagem ( $216,18 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ).

Os valores médios do índice de acidez do óleo bruto extraído dos grãos não apresentaram diferença antes ( $1,51 \text{ mg KOH}^{-1}$ ) e após a secagem ( $1,36 \text{ mg KOH}^{-1}$ ) (Figura 4.D). De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), o limite máximo permitido para comercialização é de  $4,0 \text{ mg KOH g}^{-1}$  (Brasil, 2021), logo, os valores obtidos no presente trabalho estão abaixo do estabelecido pela norma.

Os resultados médios da massa específica aparente dos grãos não apresentaram diferença entre antes e após a secagem (Figura 4.E). O aumento dos valores após a secagem ( $689,41 \text{ kg m}^{-3}$ ) está associado diretamente a perda de água e a contração dos grãos, dessa forma, com o melhor arranjo, aumenta a quantidade de grãos no mesmo volume. A massa específica aparente é uma característica física frequentemente utilizada para avaliar a qualidade da massa/lote de grãos, de modo que, normalmente, quanto maior a sua magnitude, melhor a qualidade do produto (Botelho et al., 2015).

O parâmetro Chroma apresentou diferença entre os tratamentos antes (35,05) e após a secagem (33,65), demonstrando baixa diminuição de saturação da cor dos grãos (Figura 4.F). Já para o parâmetro Hue, os valores médios não apresentaram diferença entre antes e após a secagem, não ocorrendo interferência na tonalidade dos grãos (Figura 4.G). A temperatura do ar de secagem pode promover alterações em compostos sensíveis ao calor, neste caso, devido à alta temperatura de secagem, houve maior influência na saturação dos grãos.

Foram detectados seis HPAs nas amostras antes da secagem (B(a)A, Criseno, 5MChr, B(j)F, Dib(ai)P e IcdP) e além dos mesmos, após a secagem foram detectados mais cinco (B(b)F, B(k)F, B(a)P, Dib(al)P e Dib(ah)A), totalizando 11 HPAs (Tabela 2). Dentre os 13 HPAs analisados, dois não foram detectados, sendo o Dib(ae)P e o Dib(ah)P.

Tabela 2. Valores médios de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) determinados em grãos de soja antes e após a secagem utilizando secador com fornalha alimentada por cavaco de eucalipto

HPAs	Níveis de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )		CV (%) <sup>3</sup>
	Úmido <sup>1</sup>	Seco <sup>2</sup>	
B(a)A	0,1163 a (< LOD - 0,2294)	0,2139 a (< LOD - 0,3916)	4,68
Criseno	0,2819 a (0,1335 - 0,5231)	0,4795 a (< LOD - 0,9614)	9,00
5MChr	0,0535 a (< LOD - 0,1585)	0,0160 a (< LOD - 0,1916)	3,00
B(j)F	1,0434 a (1,0574 - 1,2606)	0,4350 b (< LOD - 1,8010)	16,08
Dib(ai)P	0,1696 a (0,1544 - 0,1819)	0,0574 b (< LOD - 0,1855)	3,05
IcdP	0,3215 a (0,2105 - 0,4756)	0,2786 a (< LOD - 2,5742)	17,69
B(b)F	< LOD	0,0139 (< LOD - 0,1394)	-
B(k)F	< LOD	0,1689 (< LOD - 1,6890)	-
B(a)P	< LOD	0,3928 (< LOD - 1,9877)	-
Dib(al)P	< LOD	0,6532 (< LOD - 4,5572)	-
Dib(ah)A	< LOD	0,7251 (< LOD - 4,7181)	-
Total	1,9861 a	3,4342 a	34,62

Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scheffé ( $p < 0,05$ ); <sup>1</sup> $n = 4$  amostras com 2 determinações cada; <sup>2</sup> $n = 10$  amostras com 2 determinações cada; <sup>3</sup>CV - Coeficiente de Variação, dados transformados  $(x+1)^{0,5}$ ; LOD = 0,04  $\mu\text{g kg}^{-1}$  HPAs; LOD = 0,4  $\mu\text{g kg}^{-1}$  Indeno e Benzo(j)Fluoranteno; (Valor amostral mínimo - Valor amostral máximo).

Apenas os valores médios de B(j)F e Dib(ai)P apresentaram diferença entre antes e após a secagem. Alguns HPAs apresentaram média maior nos grãos antes da secagem (5MChr, B(j)F, Dib(ai)P e IcdP), contudo, vale ressaltar que todos os valores amostrais máximos dos grãos foram superiores após a secagem. A contaminação por HPAs também pode ocorrer por meio da poluição ambiental, partículas do ar atmosférico, solo e água por transferência e/ou deposição (WHO, 2005).

Os HPAs podem ser classificados pelo número de anéis de carbono em “HPAs pesados” com 4-6 anéis aromáticos ou “HPAs leves” com 2-3 anéis (Purcaro et al., 2013). Em geral, os HPAs pesados tendem a ser mais estáveis e tóxicos do que os mais leves (Yebra-Pimentel et al., 2015). Conforme o aumento da massa molecular (MM) ocorre a intensificação dos HPAs e acima de 202  $\text{g mol}^{-1}$  são considerados de alta massa molecular. Todos os HPAs detectados no presente trabalho são considerados pesados e

de alta massa molecular, sendo os maiores com seis anéis aromáticos e  $302 \text{ g mol}^{-1}$  (Dib(ai)P e Dib(al)P).

Durante a combustão incompleta (a cerca de 400 a 800 °C) os compostos orgânicos são parcialmente fracionados em moléculas menores e instáveis, contendo dois a três anéis aromáticos (pirólise). Esses fragmentos, principalmente radicais livres altamente reativos com tempo médio de vida curto, por meio de reações de recombinação podem, não obrigatoriamente, originar compostos maiores e mais estáveis, contendo quatro a seis anéis (pirossíntese). Contudo, tanto a quantidade como a composição variam em função do material a ser pirolisado, da temperatura de combustão, do tempo de permanência das moléculas no estado gasoso e da concentração de oxigênio (McGrath et al., 2003).

Nesse contexto, corroborando com os resultados obtidos no presente trabalho, a formação de HPAs com alta MM está associada diretamente com a temperatura média no interior da fornalha de 741,12 °C e devido ao aumento do tempo de exposição dos grãos com o rodízio na câmara de secagem. Quequeto et al. (2021) obtiveram resultados semelhantes com a temperatura média no interior da fornalha de 457 °C, identificando HPAs de alta MM (B(a)A, Criseno, B(a)P, B(k)F e B(b)F) nos grãos, porém em menores quantidades e concentrações ( $<1 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) em relação ao presente trabalho, não sendo necessário o rodízio dos grãos.

A partir de 2011 a European Food Safety Authority (EFSA) alterou a recomendação anterior por meio do Regulamento da União Europeia nº 835/2011, em que somente o B(a)P não é adequado como único composto marcador da presença de HPAs em alimentos, sendo assim, adotado o sistema de 4 [B(a)A, Criseno, B(a)P e B(b)F] ou 8 HPAs como indicador da presença de HPAs em alimentos (CEC, 2011). Essa alteração se deve a soma desses HPAs que reflete melhor a ocorrência de HPAs carcinogênicos e genotóxicos e diferentes categorias de alimentos.

O Regulamento da Comunidade Europeia (CEC) nº 835/2011, definiu o nível máximo permitido de  $1,0 \mu\text{g kg}^{-1}$  para o B(a)P, e este mesmo limite para o somatório dos 4 HPAs, detectado em alimentos processados à base de cereais. A concentração média do somatório dos 4 HPAs detectados nos grãos de soja após a secagem, foi superior aos valores máximos permitidos para esta categoria de produtos processados à base de cereais e alimentos para bebês e crianças (Tabela 3).

Tabela 3. Valores médios dos 4 HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) utilizados como marcadores determinados em grãos de soja após a secagem utilizando secador com fôrnalha alimentada por cavaco de eucalipto

Compostos	Níveis de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Benzo(a)Antraceno	0,2139
Criseno	0,4795
Benzo(b)Fluoranteno	0,0139
Benzo(a)Pireno	0,3928
Total	1,1001

Produtos derivados de grãos de soja submetidos a secagem utilizando fôrnalha de fogo direto, podem levar a contaminação de HPAs. Dessa forma, consumidores podem estar mais expostos a contaminação por HPAs pela ingestão desses produtos processados, principalmente oleaginosas, devido a característica altamente lipofílica. Em estudo realizado por Camargo et al. (2011) foram identificados níveis relativamente altos e variáveis de HPAs (10,4 a 112,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) em 42 amostras de óleos de soja disponíveis comercialmente no mercado brasileiro.

### 3.4 Conclusão

O sistema de secagem apresentou eficiência média de 75,50% para a secagem dos grãos de soja, considerada satisfatória para sistemas que utilizam fôrnalha de fogo direto. O consumo médio de cavaco de lenha foi de 0,4403 kg de cavaco  $\text{kg}^{-1}$  de água evaporada. O consumo específico de energia para remover 1,0 kg de água foi de 8.099,50 kJ.

Os grãos apresentaram diferença após a secagem para as características de germinação, condutividade elétrica e chroma.

A secagem com fôrnalha de fogo direto utilizando cavacos de lenha promoveu a contaminação por HPAs nos grãos de soja. Foram detectados seis HPAs nos grãos antes da secagem e além dos mesmos, após a secagem foram detectados mais cinco.

As concentrações médias de HPAs nos grãos de soja foram superiores aos valores máximos permitidos pela Legislação da União Europeia.

## Agradecimentos

Ao IF Goiano, CAPES, FAPEG, FINEP e CNPq, pelo apoio financeiro indispensável para execução deste trabalho. As empresas Caramuru Alimentos S/A e ComBer Indústria Ltda.

## 3.5 Referências bibliográficas

- AOAC - Association of Official Analytical Chemists. (1995). *Official methods of analysis*. Arlington, 1141p.
- ASAE - American Society of Agricultural Engineers. (2000). Moisture measurement - Unground grain and seeds. *St. Joseph: ASAE*.
- Bakker-Arkema, F. W., Lerew, L. E., Brook, R. C., & Brooker, D. B. (1978). Energy and capacity performance evaluation of grain dryers. *St. Joseph: ASAE*.
- Botelho, F. M., Granella, S. J., Botelho, S. C. C., & Garcia, T. R. B. (2015). Influência da temperatura de secagem sobre as propriedades físicas dos grãos de soja. *Revista Engenharia na Agricultura*, 23(3), 212–219.
- Brand, M. A., Muñiz, G. I. B. de, Quirino, W. F., & Brito, J. O. (2011). Storage as a tool to improve wood fuel quality. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), 2581-2588.
- Brand, M. A., Stähelin, T. S. F., Ferreira, J. C., & Neves, M. D. (2014). Produção de biomassa para geração de energia em povoamentos de *Pinus taeda* L. com diferentes idades. *Revista Arvore*, 38(2), 353–360.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa IN. Camargo, M. C. R., Antonioli, P. R., Vicente, E., & Tfouni, S. A. V. (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian commercial soybean oils and dietary exposure. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 4(2), 152-159.
- CEC - Commission of the European Communities. Commission Regulation (EC) n° 835/2011, 19 August 2011. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of European Union*, 2011. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L2011:215:0004:0008:PT:PDF>>
- Acessado em: 05 de março de 2022.
- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. *Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos*, Brasília, DF, v. 8, safra 2020/21, n. 12, décimo segundo levantamento, setembro. 2021. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/gaos/boletim-da-safra-de-gaos>>. Acesso em: 07 de abril de 2022.

- Garstang, J., Weekes, A., Poulter, R., & Bartlett, D. (2002). Identification and characterisation of factors affecting losses in the large-scale, nonventilated bulk storage of wood chips and development of best storage practices. *Department of Trade and Industry*, 116p.
- Ju, H. Y., Zhang, Q., Mujumdar, A. S., Fang, X. M., Xiao, H. W., & Gao, Z. J. (2016). Hot-air drying kinetics of yam slices under step change in relative humidity. *International Journal of Food Engineering*, 12(8), 783-792.
- Krzyzanowski, F. C., Vieira, R. D., Marcos Filho, J., & França-Neto, J. B. (2020). Teste de Condutividade Elétrica. In: *Vigor de sementes: conceitos e testes*. Londrina: ABRATES, 2ed., 601p.
- Kudra, T. (2012). Energy performance of convective dryers. *Drying Technology*, 30(11-12), 1190-1198.
- Kumar, D., & Kalita, P. (2017). Reducing postharvest losses during storage of grain crops to strengthen food security in developing countries. *Foods*, 6(1), 8.
- Marcos Filho, J. (2015). *Fisiologia de sementes de plantas cultivadas*. Londrina: ABRATES, 2.ed., 659p.
- McGrath, T. E., Chan, W. G., & Hajaligol, M. R. (2003). Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66(1-2), 51-70.
- nº 87, de 15 de março de 2021. Estabelece a lista de espécies vegetais autorizadas, as designações, a composição de ácidos graxos e os valores máximos de acidez e de índice de peróxidos para óleos e gorduras vegetais. *Brasília: ANVISA*; 2021. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>> Acesso em 01 de abril de 2022.
- Paucar-Menacho, L. M., Silva, L. H. D., Barretto, P. A. D. A., Mazal, G., Fakhouri, F. M., Steel, C. J., & Collares-Queiroz, F. P. (2008). Desenvolvimento de massa alimentícia fresca funcional com a adição de isolado protéico de soja e polidextrose utilizando páprica como corante. *Food Science and Technology*, 28(4), 767-778.
- Purcaro, G., Moret, S., & Conte, L. S. (2013). Overview on polycyclic aromatic hydrocarbons: occurrence, legislation and innovative determination in foods. *Talanta*, 105, 292-305.
- Quequeto, W. D., Resende, O., Tfouni, S. A. V., Leme Gomes, F. M., Borges, A. X., Santos, M. R. B., Costa, E. R., Ferreira Junior, W. N., Glasenapp, M., Quirino, J. R., & Rosa, E. S. (2021). Drying of soybean grains with direct-fired furnace using wood chips:

- Performance, quality and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Drying Technology*, p.1-11, 2021.
- Sarker, M. S. H., Ibrahim, M. N., Aziz, N. A., & Punan, M. S. (2013). Drying kinetics, energy consumption, and quality of paddy (MAR-219) during drying by the industrial inclined bed dryer with or without the fluidized bed dryer. *Drying Technology*, 31(3), 286–294.
- Scheffé, H. A. (1953). Method for judging ali contrast in analysis of variance. *Biometrika*, 40(1), 87-104.
- Smaniotto, T. A. D. S., Resende, O., Marçal, K. A., de Oliveira, D. E., & Simon, G. A. (2014). Qualidade fisiológica das sementes de soja armazenadas em diferentes condições. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 18(4), 446-453.
- Speer, K., Steeg, E., Horstmann, P., Kühn, T., & Montag, A. (1990). Determination and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in native vegetable oils, smoked fish products, mussels and oysters, and bream from the river Elbe. *Journal of High Resolution Chromatography*, 13(2), 104–111.
- Valavanidis, A., Fiotakis, K., & Vlachogianni, T. (2010). The role of stable free radicals, metals and PAHs of airborne particulate matter in mechanisms of oxidative stress and carcinogenicity. In: *Urban airborne particulate matter*. Berlin: Springer, p.411-426.
- Weber, É. A. (2005). *Excelência em beneficiamento e armazenagem de grãos*. Canoas: Salles, 586p.
- WHO – World Health Organization. (2005). Summary report of the sixty-fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additive (JECFA). *World Health Organization*.
- Yebra-Pimentel, I., Fernández-González, R., Martínez-Carballo, E., & Simal-Gándara, J. (2015). A critical review about the health risk assessment of PAHs and their metabolites in foods. *Critical reviews in food science and nutrition*, 55(10), 1383-1405.

## 4.0 CAPÍTULO II

(Normas de acordo com a revista Food Science and Technology)

### **Secagem de grãos de milho utilizando fornalha de fogo direto com cavacos: Desempenho, qualidade e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**

**Resumo:** Objetivou-se avaliar o desempenho da secagem, a qualidade dos grãos de milho e a contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) utilizando uma fornalha de fogo direto alimentada automaticamente por cavacos de lenha. Foram coletadas em intervalos de 5 minutos, 12 amostras antes da secagem e outras 12 após a secagem. As seguintes avaliações experimentais foram efetuadas: secador – desempenho e consumo específico de energia; grãos – teor de água, germinação, condutividade elétrica, massa específica aparente, cor e HPAs. O secador apresentou eficiência média de 83,61%. O consumo médio de cavaco de lenha foi de 0,3932 kg de cavaco por kg de água evaporada. Os grãos apresentaram diferença após a secagem para as características de massa específica aparente, germinação e condutividade elétrica. As concentrações médias de HPAs nos grãos de milho foram superiores aos valores máximos permitidos pela Legislação da União Europeia.

**Palavras-chave:** *Zea mays* L.; Energia renovável; Segurança alimentar; HPAs.

## **Drying of corn grains using direct-fire furnace with wood chips: Performance, quality and polycyclic aromatic hydrocarbons**

**Abstract:** The objective was to evaluate the drying performance, the corn grains quality and the contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using a direct-fire furnace fed automatically by wood chips. Twelve samples were collected at 5-minute intervals before drying and another 12 after drying. The following experimental evaluations were carried out: dryer – performance and specific energy consumption; grains – moisture content, germination, electrical conductivity, apparent specific mass, color and PAHs. The dryer had an average efficiency of 83.61%. The average consumption of wood chips was 0.3932 kg of wood chips per kg of evaporated water. The grains showed differences after drying for the characteristics of apparent specific mass, germination and electrical conductivity. The average concentrations of PAHs in the corn grains were higher than the maximum values allowed by the European Union Legislation.

**Keywords:** *Zea mays* L.; Renewable energy; Food safety; PAHs.

### **4.1 Introdução**

O milho é uma das commodities de maior importância a nível mundial, sendo os Estados Unidos, China e Brasil os maiores produtores, respectivamente (USDA, 2021). Devido a susceptibilidade as condições climáticas e ao elevado teor de água durante a colheita, os grãos de milho necessitam passar pelo processo de secagem artificial, com vista a reduzir seu teor de água, manter sua qualidade e garantir a segurança durante o armazenamento.

A secagem representa na indústria uma fração onerosa quanto ao consumo de energia, podendo variar de 27 a 70% dependendo do tipo de produto processado, tornando-se essencial o uso eficiente do combustível utilizado (Kudra, 2004). Essa alta demanda energética está associada ao calor necessário para a remoção da água, a ineficiência do processo de transferência de calor entre o ar de secagem e o produto, assim como as perdas relacionados a maioria dos secadores industriais (Brito et al., 2018).

O uso de biomassa para geração de energia é considerado neutro em carbono, pois é obtida de forma sustentável (Acda & Devera, 2014). No Brasil, a madeira é a principal fonte de combustível em fornalhas de fogo direto para secagem de grãos

(Weber, 2005). Com o processamento da madeira em menores tamanhos obtém-se o cavaco, que proporciona como vantagens a possibilidade de automação do abastecimento da fornalha, o aumento da combustão devido a maior área de contato, o controle mais preciso e regularidade na temperatura do ar de secagem, a redução da mão de obra e dos riscos de acidentes, bem como a diminuição dos custos.

Durante o processo de combustão da biomassa, ocorre a geração de significativas quantidades de cinzas, monóxido de carbono (CO) e outros compostos (Girón et al., 2013). Quando a queima da biomassa é incompleta, pode ocasionar a formação de compostos químicos, denominados hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs); sendo alguns deles considerados carcinogênicos e genotóxicos (WHO, 2005). Os HPAs podem contaminar os grãos durante o processo de secagem, pois utilizam o ar aquecido proveniente da fornalha de sistema de fogo direto, usando a queima da biomassa e altas temperaturas de combustão (Silva et al., 2018).

A contaminação humana com os HPAs está associada de 2–12% por inalação e a dieta alimentar contribui para 88–98% (Alomirah et al., 2011). Embora tenham sido isolados e estudados mais de 30 HPAs, em alimentos destacam-se 13 por serem os mais tóxicos: benzo(a)antraceno (B(a)A), criseno (ChR), benzo(b)fluoranteno (B(b)F), benzo(j)fluoranteno (B(j)F), benzo(k)fluoranteno (B(k)F), benzo(a)pireno (B(a)P), dibenzo(a,h)antraceno (Dib(ah)A), dibenzo(a,e)pireno (Dib(ae)P), dibenzo(a,h)pireno (DhP), dibenzo(a,i)pireno (Dib(ai)P), dibenzo(a,l)pireno (Dib(al)P), indeno(1,2,3-c,d)pireno (IcdP) e 5-metilcriseno (5MChr) (FAO, 2008).

Dessa forma, pesquisadores e empresas buscam a melhoria dos processos de combustão e o desenvolvimento de equipamentos mais eficientes, assim como alternativas energéticas em substituição aos combustíveis fósseis. Nesse sentido, objetivou-se com o presente trabalho avaliar o desempenho da secagem, a qualidade dos grãos de milho, bem como a contaminação por HPAs utilizando uma fornalha de fogo direto alimentada automaticamente por cavacos de lenha.

## **4.2 Material e Métodos**

### **4.2.1 Amostras de grãos de milho**

Os grãos de milho (segunda safra 2019) foram colhidos mecanicamente e logo após, transportados por caminhões até uma unidade armazenadora no município de Montividiu – GO, para serem submetidos a secagem em secador acoplado a uma fornalha automática alimentada por cavacos de lenha de eucalipto. Foram coletadas em intervalos

de 5 minutos, 12 amostras antes da secagem (grãos úmidos), que foram retiradas no duto que alimenta o elevador de caçambas do secador. Após a secagem (grãos secos) foram retiradas outras 12 amostras no transportador de descarga do secador (redler), totalizando 24 amostras contendo a cerca de 1,0 kg cada uma. O tempo total de secagem foi de 210 minutos.

#### 4.2.2 Secador e fornalha

A secagem dos grãos foi conduzida em secador de fluxo misto com capacidade nominal de 75 toneladas por hora para grãos de milho. A temperatura e a umidade relativa do ar ambiente e de exaustão no interior do secador foram monitoradas por meio de um data logger. A temperatura do ar de secagem foi aferida por meio de sensor termopar (posição intermediária da câmara de secagem) e a temperatura do ar no interior da fornalha foi registrada por meio de um termômetro infravermelho.

#### 4.2.3. Avaliações do secador

A avaliação do desempenho do sistema foi baseada na metodologia proposta por Bakker-Arkema et al. (1978), sendo o consumo específico de energia (CEE) determinado de acordo com a equação 1:

$$CEE = \frac{(CCt \times PCi) + CE}{Ae} \quad (1)$$

em que,

CEE - Consumo específico de energia,  $\text{kJ kg}^{-1}$ ; CCt - Consumo de combustível total, kg; PCi - Poder calorífico inferior do combustível,  $\text{kJ kg}^{-1}$ ; CE - Consumo de energia elétrica, kJ e Ae – Água evaporada, kg.

A água evaporada foi calculada por meio da quebra técnica do teor de água dos grãos úmidos e secos.

A eficiência do secador foi obtida por meio das temperaturas do ar de secagem, do ar de exaustão e do ar ambiente, de acordo com a equação 2:

$$\eta = \frac{T_{as} - T_{ae}}{T_{as} - T_{aa}} \times 100 \quad (2)$$

em que,

$\eta$  - eficiência de secagem, (%);  $T_{as}$  - temperatura do ar de secagem ( $^{\circ}\text{C}$ );  $T_{ae}$  - temperatura do ar de exaustão ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $T_{aa}$  - temperatura do ar ambiente ( $^{\circ}\text{C}$ ).

O poder calorífico do combustível ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ) foi determinado diretamente em bomba calorimétrica.

O consumo de combustível ( $\text{kg}$  de cavaco  $\text{kg}$  de água evaporada $^{-1}$ ) foi determinado pela quantidade de cavacos de eucalipto usada na secagem, em relação à quantidade total de produto seco.

#### 4.2.4. Avaliações dos grãos de milho

Teor de água (% , base úmida) - foi determinado antes e depois da secagem, por meio do método de estufa com circulação forçada de ar, a temperatura de  $103 \pm 1$  °C, durante 72 h, em três repetições, conforme recomendações da ASAE (2000), método S352.2.

Germinação (%) - foi determinada de acordo com as Regras para Análises de Sementes (Brasil, 2009), utilizando quatro repetições de 50 grãos, em duplicata. Após a montagem dos rolos de papel, foram acondicionados em uma câmara tipo B.O.D. regulada a  $25 \pm 1$  °C. As avaliações ocorreram no 7º dia após a montagem do teste e foi considerado a protrusão radicular de 1 mm.

Massa específica aparente ( $\text{kg m}^{-3}$ ) - utilizou um recipiente de volume conhecido preenchido com os grãos em altura de queda fixa. Após o preenchimento e pesagem determinou-se a massa específica aparente por meio da relação da massa (g) e volume ( $\text{m}^3$ ) em balança de peso hectolitro, em três repetições.

Condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ) – adotou-se a metodologia descrita por Krzyzanowski (2020). Foram utilizadas 4 subamostras de 50 grãos, de cada tratamento, pesados em balança com resolução de 0,001 g. As amostras foram colocadas para embeber em copos plásticos com 75 mL de água deionizada e mantidas em câmara incubadora tipo B.O.D., com temperatura controlada de 25 °C, durante 24 h. As soluções contendo os grãos foram levemente agitadas para uniformização dos lixiviados, e imediatamente procedeu-se à leitura em condutivímetro digital, sendo os resultados divididos pela massa dos 50 grãos.

Cor - foi determinada em espectrofotômetro (Color Flex EZ, Hunter LabReston, Canadá), em duplicata. Os resultados foram expressos em  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , sendo os valores de  $L^*$  (luminosidade ou brilho) podem variar do preto (0) ao branco (100), os de croma  $a^*$  do verde (-60) ao vermelho (+60) e os de croma  $b^*$  do azul (-60) ao amarelo (+60), conforme relatado por Paucar-Menacho et al. (2008). Utilizando os valores das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$ , foram calculados o Croma (Equação 3) e o ângulo hue (Equação 4).

$$\text{Croma} = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (3)$$

$$\text{Hue} = \tan^{-1} \cdot \left( \frac{b^*}{a^*} \right) \quad (4)$$

Hidrocarboneto Policíclicos Aromáticos ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) - as amostras foram analisadas no Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL, e determinados os níveis de 13 HPAs: benzo(a)antraceno (B(a)A), benzo(b)fluoranteno (B(b)F), benzo(j)fluoranteno (B(j)F), benzo(k)fluoranteno (B(k)F), benzo(a)pireno (B(a)P), criseno (Chr), dibenzo(ah)antraceno (DahA), dibenzo(ae)pireno (DaeP), dibenzo(ah)pireno (DahP), dibenzo(ai)pireno (DaiP), dibenzo(al)pireno (DalP), indeno(1,2,3-cd)pireno (IcdP) e 5-metilcriseno (5MChr).

Os padrões de HPAs foram adquiridos das marcas Supelco (B(a)A, DahP, DahA, DalP, DaeP, B(j)F), Sigma-Aldrich (DaiP, B(k)F, Chr, B(b)F, B(a)P, IcdP) e IRMM BCR-08IR (5MChr). Os solventes e reagentes utilizados, grau HPLC, foram: hexano, *N*-dimetilformamida, metanol e acetonitrila (JT Baker). Foram também utilizados filtros de 0,45  $\mu\text{m}$  (Agilent) para filtração dos extratos antes da injeção no cromatógrafo. A água utilizada foi obtida por meio de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore Co.).

A metodologia utilizada foi baseada em Speer et al. (1990), sendo pesados 5 g de amostra, adicionados 50 mL de hexano e a mistura foi colocada em banho de ultrassom por 15 minutos e transferidas para um funil de separação. A extração foi feita com 3 porções de *N*-dimetilformamida-água (9:1, v/v) (50, 25 e 25 mL) e posteriormente foram adicionados 100 mL de sulfato de sódio 1% à fase aquosa, em seguida foi feita nova extração com 3 porções de hexano (50, 35 e 35 mL). A fase orgânica foi então lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro e evaporada em evaporador rotativo a 45 °C. Para a limpeza do extrato foi utilizada uma coluna de vidro empacotada com sílica gel (desativada com 15% água). O extrato foi eluído com hexano, recolhido em balão de fundo redondo, concentrado em evaporador rotativo e suspenso em 2 mL de acetonitrila para posterior injeção no cromatógrafo.

A técnica empregada foi a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por fluorescência (HPLC-FDL), sendo utilizado o sistema cromatográfico Shimadzu composto por uma bomba quaternária LC-20AT, desgaseificador on-line DGU-20A5, injetor automático SIL-20A (volume de injeção de 30  $\mu\text{L}$ ), forno de coluna CTO-20A e detector de fluorescência RF-10AXL. Para a separação dos compostos foi empregada uma coluna C18 polimérica Vydac 201 TP54 (25 cm x 4,6 mm d.i., 5  $\mu\text{m}$ , estabilizada a 30 °C)

e um gradiente de fase móvel composto por acetonitrila (A) e água (B) em fluxo de 1 mL/min, conforme segue, 0-20 min: 70 a 75% de A, 20-35 min: 75 a 100% de A, 35-55 min: 100% de A, 55-60 min: 75 a 70% de A, 60-75 min: 70% de A. Os HPAs foram detectados utilizando os seguintes comprimentos de onda de excitação e emissão (nm): B(a)A, Chr e 5MChr (274/414), B(j)F (312/507), B(b)F, B(k)F, B(a)P, DalP e DahA (290/430), IcdP (300/500), DaeP (397/403) e DaiP e DahP (304/457).

Os compostos foram quantificados pelo método de padronização externa. As curvas analíticas foram construídas a partir da injeção de soluções padrão, contendo os 13 HPAs, em sete níveis de concentração em acetonitrila (0,30 a 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

#### 4.2.5. Análise estatística

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente ao acaso (DIC), sendo as amostras coletadas antes e depois da secagem. Os resultados foram submetidos à análise de variância pelo teste F com as médias comparadas pelo teste t ao nível de 0,05 de probabilidade, utilizando o software Sisvar. Para avaliação do secador foi utilizada a estatística descritiva.

### 4.3 Resultados e Discussão

#### 4.3.1 Secador e fornalha

Na secagem dos grãos de milho foram identificadas variações na temperatura interna da fornalha, que pode ser explicado devido a intermitência do abastecimento do cavaco, que é controlado conforme a temperatura empregada para a secagem (Figura 1). Desse modo, essas oscilações acontecem até atingir a temperatura desejada do ar de secagem, que depende das condições iniciais do produto, do secador e do combustível utilizado. A temperatura média no interior da fornalha foi de  $702 \pm 23$  °C. Devido à elevada quantidade de grãos, é demandado alto volume de ar durante a secagem, tornando necessário a utilização de altas temperaturas na fornalha para aumentar o potencial de secagem do ar.

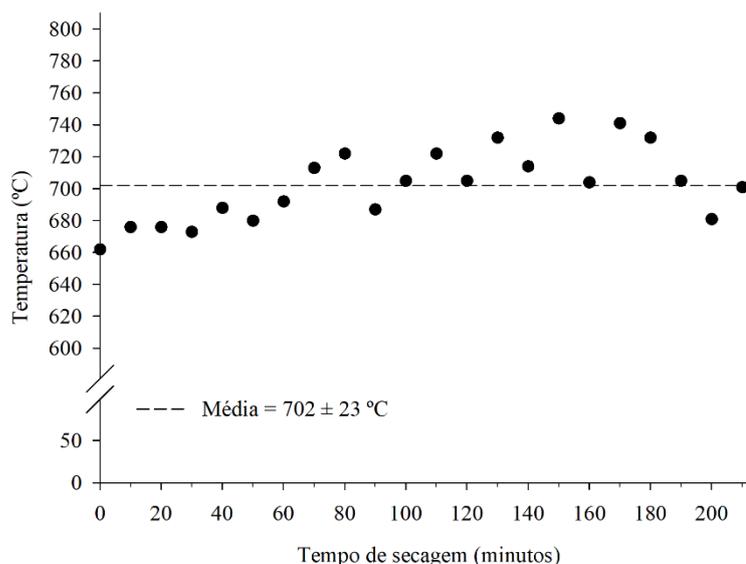


Figura 1. Temperatura interna da fornalha (média  $\pm$  DP) durante a operação de secagem dos grãos de milho

O sistema de secagem apresentou eficiência média de 83,61%, considerado satisfatório para sistemas que utilizam fornalha de fogo direto (Kudra, 2012) (Figura 2). O valor da eficiência é influenciado pela temperatura do ar ambiente, que é misturado no ciclone com o ar quente da combustão oriundo da fornalha, e conforme a distribuição no interior do secador e a passagem através dos grãos promove a transferência de calor e massa. Com isso, em termos energéticos, quanto mais próxima à temperatura de exaustão for da temperatura ambiente, maior será a eficiência da secagem.

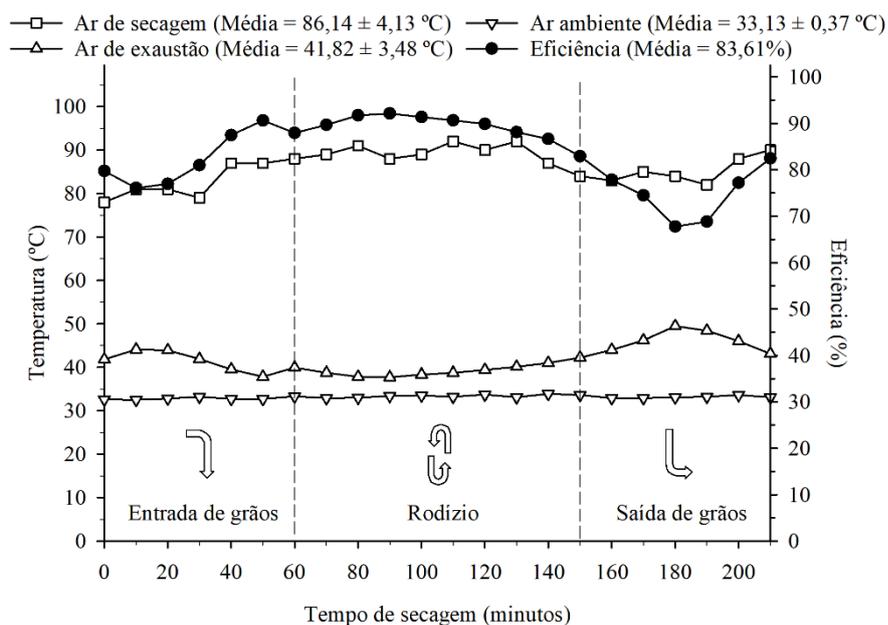


Figura 2. Eficiência e temperaturas do ar de secagem, ar de exaustão e ar ambiente durante o período de secagem dos grãos de milho.

Devido ao elevado teor de água e características físico-químicas dos grãos de milho foi necessário realizar o rodízio, em que os grãos passam pela câmara de secagem outra vez, momento que a eficiência energética atingiu os maiores níveis (92,12%). Além disso, faz-se necessária a temperatura do ar de secagem mais elevada (86,14 °C), devido à necessidade para terminar a secagem com o rodízio. Dependendo da finalidade do produto deve-se ter cuidado com a temperatura do ar de secagem, sendo recomendado para grãos de milho valores máximos de 100 a 110 °C (Weber, 2005). Logo, a temperatura empregada para secagem dos grãos de milho no presente trabalho ficou abaixo deste limite estipulado.

Para remoção de 1,0 kg de água foram gastos 7.389,35 kJ de energia específica (Tabela 1). O consumo médio de cavaco de lenha foi de 0,3932 kg de cavaco por kg de água evaporada e o teor de água foi de 47,23% (b.u.). Recomenda-se que a biomassa para a geração de energia deve apresentar teor de água igual ou inferior a 30% (b.u.) (Garstang et al., 2002) e o poder calorífico inferior mínimo desejado é de 7.949,60 kJ kg<sup>-1</sup> (Brand et al., 2014). O cavaco utilizado para secagem apresentou teor de água acima do recomendado, como desvantagem parte da energia gerada durante a combustão é utilizada para evaporar a água contida no combustível, denominado calor latente. No entanto, o PCi do cavaco apresentou valores satisfatórios para geração de energia.

Tabela 1. Características do combustível e do secador durante a secagem dos grãos de milho

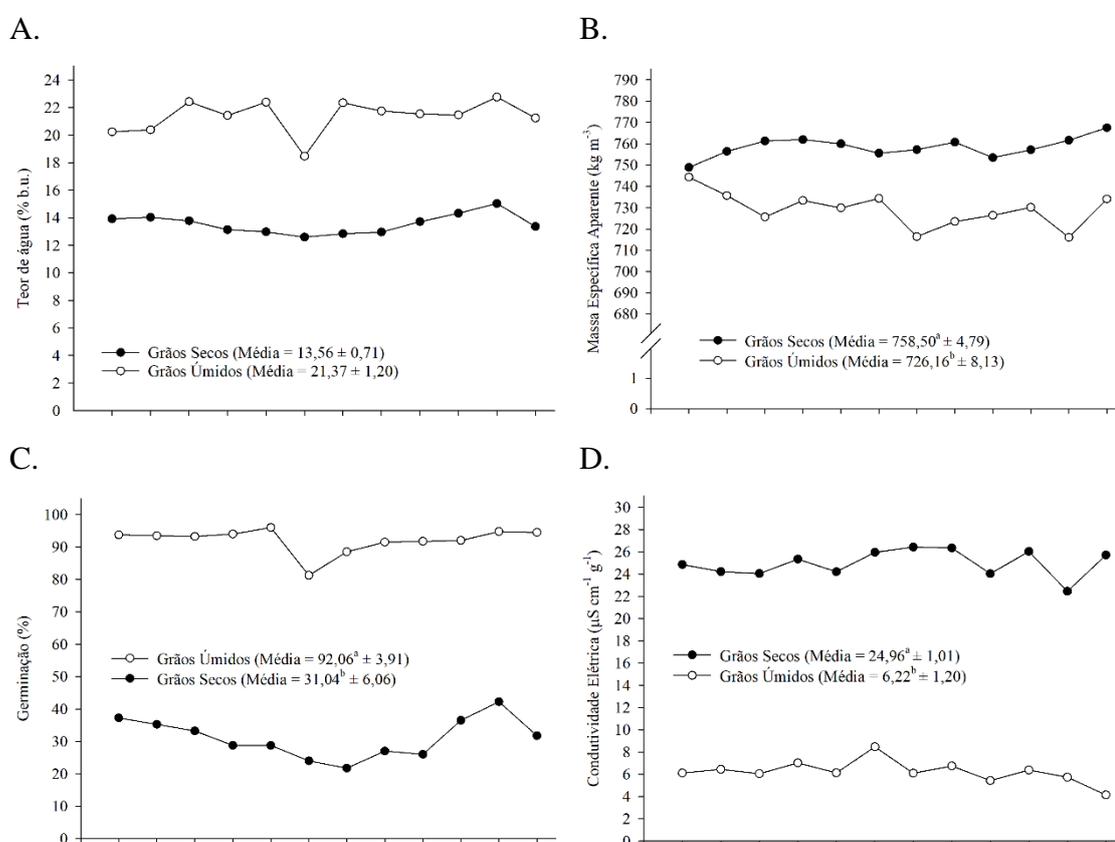
CCt	CC	PCi	CE	Ae	CEE
3.374,14	0,3932	18.542,13	834.057,00	8.579,62	7.389,35

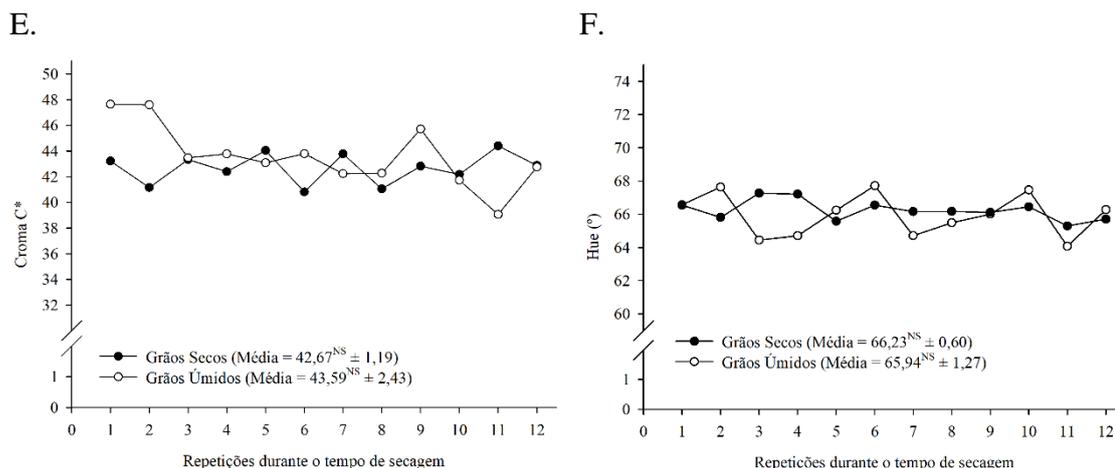
Consumo de Combustível total (CCt, kg), Consumo de Combustível (CC, kg de cavaco por kg de água evaporada), Poder Calorífico Inferior (PCi, kJ kg<sup>-1</sup>), Consumo de Energia elétrica (CE, kJ), Água evaporada (Ae, kg) e Consumo de Energia Específico (CEE, kJ kg<sup>-1</sup>).

O consumo de energia por unidade de água evaporada varia em função de diversos parâmetros, sendo os principais: o teor de água do produto durante a secagem, as condições do ar ambiente e o tipo de secador utilizado.

### 4.3.2. Grãos de milho

Na Figura 3 estão apresentadas as avaliações para caracterização dos grãos de milho antes e após a secagem. O teor de água médio dos grãos (Figura 3.A) após a secagem foi de  $13,56 \pm 0,71\%$  (b.u.), sendo satisfatório o controle da perda de água do produto ao longo da operação. Esse valor médio está de acordo com o esperado, conforme recomendado para comercialização dos grãos, sendo de 14% (b.u.) (Brasil, 2011). Mantendo baixos os valores do teor de água e da temperatura dos grãos durante o armazenamento, a proliferação de microrganismos e a respiração serão minimizados, portanto, a secagem torna-se fundamental para a manutenção da qualidade dos grãos.





Médias seguidas por letras iguais não diferem pelo teste t ao nível de probabilidade de 0,05. <sup>NS</sup>Não significativo.

Figura 3. Caracterização da qualidade dos grãos de milho antes e após a secagem. ( $n = 3$ ). A. Teor de água; B. Massa específica aparente; C. Germinação; D. Condutividade elétrica; E. Cromo; F. Ângulo hue.

A massa específica aparente apresentou diferença para as médias dos grãos antes (úmidos) e após a secagem (secos) (Figura 3.B). Houve pequena variação para os grãos durante o tempo de secagem, correspondendo de maneira uniforme a perda de água. Com o decréscimo do teor de água e, conseqüentemente, do volume, os grãos se arranjam mais facilmente dentro da câmara de secagem, aumentando os valores da massa específica aparente. Valores elevados de massa específica garantem melhor qualidade ao produto agrícola para fins de comercialização (Botelho et al., 2015). De acordo com ASAE (2008), a massa específica aparente para grãos de milho como padrão é de  $721 \text{ kg m}^{-3}$ , dessa forma, os grãos de milho deste trabalho apresentam boa qualidade ( $758,50 \text{ kg m}^{-3}$ ).

A germinação dos grãos de milho apresentou diferença para as médias antes e após a secagem (Figura 3.C). A germinação dos grãos de milho reduziu de 92,06% para 32,91%, com o processo de secagem, comportamento esperado, pelo emprego de alta temperatura do ar de secagem (média =  $86,14 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) que acarreta danos no embrião. Entretanto, embora o teste de germinação seja utilizado também como parâmetro de reserva nutricional, esses grãos ainda serão processados e comercializados para consumo humano e/ou animal. Desse modo, esse teste pode não indicar diretamente comprometimento na qualidade final do produto para o consumo como alimento, porém, pode prejudicar a manutenção da qualidade dos grãos durante o armazenamento.

O comportamento da condutividade elétrica foi correspondente ao da germinação, apresentando elevados valores após a secagem dos grãos, comparativamente

as amostras antes da secagem as médias diferiram estatisticamente, sendo que, quanto maior esse valor, menor é a integridade das membranas celulares dos grãos (Figura 3.D). Devido à alta temperatura do ar de secagem, a água contida no interior dos grãos é removida rapidamente, ocorrendo maior tensão interna e gerando fissuras a nível celular. No teste de condutividade elétrica avaliam-se os danos mecânicos ocorridos nos grãos, os quais estão relacionados com a integridade física das membranas celulares (Borém et al., 2014). Corroborando com os resultados após a secagem ( $24,96 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ), Silva et al. (2018) avaliaram a qualidade dos grãos de milho secos a  $113 \text{ }^\circ\text{C}$  e obtiveram valores médios de condutividade elétrica de  $21,84 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .

O parâmetro croma e o hue, referente a característica de cor dos grãos, apresentaram valores próximos e não obtiveram diferença entre as amostras antes e após a secagem (Figura 3.E e F), demonstrando que não houve influência expressiva nessa propriedade. O processo de secagem pode ocasionar degradação de cor em função de alterações em compostos sensíveis ao calor (Savlak et al., 2016), contudo, com base nesses critérios é possível inferir que não tenha ocorrido comprometimento nesses compostos, mesmo com a elevada temperatura do ar de secagem ( $86,14 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Dentre os 13 HPAs analisados para as amostras dos grãos de milho foram detectados sete compostos antes e seis após o processo de secagem (Tabela 2). Não foram detectados os HPAs: dibenzo(ah)antraceno (DahA), dibenzo(ah)pireno (DahP), dibenzo(al)pireno (DalP), dibenzo(ai)pireno (DaiP), dibenzo(ae)pireno (DaeP) e Indeno(1,2,3-cd)pireno.

Tabela 2. Níveis médios de HPAs determinados nas amostras de grãos de milho antes (úmido) e após (seco) a secagem utilizando secador com fornalha alimentada por cavaco de eucalipto

HPAs	Níveis de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )*		CV (%)**
	Úmido	Seco	
Benzo(a)Antraceno	0,3825 <sup>b</sup>	1,3548 <sup>a</sup>	15,69
Criseno	0,2422 <sup>b</sup>	0,7206 <sup>a</sup>	11,56
5-Metilcriseno	0,0994 <sup>a</sup>	0,1536 <sup>a</sup>	7,61
Benzo(j)Fluoranteno	0,0238	< LOD	-
Benzo(b)Fluoranteno	0,2799 <sup>a</sup>	0,6928 <sup>a</sup>	21,98
Benzo(k)Fluoranteno	0,2394 <sup>a</sup>	0,1794 <sup>a</sup>	9,90

Benzo(a)Pireno	0,1140 <sup>a</sup>	0,5801 <sup>a</sup>	23,39
Total	1,3812 <sup>b</sup>	3,6814 <sup>a</sup>	31,40

Médias seguidas por letras iguais na linha não diferem pelo teste t ao nível de probabilidade de 0,05; LOD = 0,04 µg kg<sup>-1</sup> HPAs; LOD = 0,4 µg kg<sup>-1</sup> Indeno e Benzo(j)Fluoranteno; \*Valores médios originais ( $n = 12$ , com 3 determinações); \*\*CV: Coeficiente de Variação, dados transformados  $(x+1)^{0.5}$ .

Dentre os HPAs identificados nos grãos de milho, apenas o benzo(a)antraceno e o criseno apresentaram diferença entre as médias de antes e após a secagem. Em relação a concentração total de HPAs, também houve diferença após a secagem dos grãos, confirmando que os gases de combustão proporcionam aumento dos níveis de contaminação no produto. A formação dos HPAs é favorecida por temperaturas elevadas (400 a 800 °C) durante a combustão incompleta da matéria orgânica, e conforme essa variação, diferentes HPAs podem ser formados. Geralmente, HPAs de baixa massa molecular (MM) (128 a 202 g mol<sup>-1</sup>) formam-se na faixa de temperatura entre 400 e 500 °C. Acima desta faixa é observado que ocorre a formação de HPAs de alta MM (228 a 278 g mol<sup>-1</sup>) (McGrath et al., 2003), corroborando com os resultados obtidos no presente estudo, sendo a temperatura média no interior da fornalha de 702 °C (Figura 1).

Todos os HPAs detectados no presente trabalho possuem de quatro a seis anéis aromáticos, com MM acima de 202 g mol<sup>-1</sup>. Esses compostos mais pesados, além de mais estáveis, possuem maior caráter lipofílico, característica que facilita sua absorção pelo material (Rey-Salgueiro et al., 2009), e são considerados mais perigosos em relação as propriedades carcinogênicas e mutagênicas.

Lima et al. (2017) avaliaram a contaminação por HPAs em grãos de milho submetidos a secagem em diferentes temperaturas utilizando lenha de eucalipto, e detectaram sete compostos com elevados valores, sendo quatro (pireno, fenantreno, fluoreno e antraceno) de baixa MM (<128 a 202) e três (fluoranteno, benzo(a)antraceno e criseno) de alta MM (entre 228 e 278); esses valores foram justificados devido ao longo tempo de exposição do produto, 780 e 450 min, na utilização da temperatura de secagem, 60 e 80 °C, respectivamente. Os menores valores de HPAs encontrados no presente trabalho, podem ser atribuídos a diversos fatores, como principalmente: menor teor de água dos grãos, conseqüentemente menor tempo de exposição ao ar de secagem (210 min); combustível utilizado na secagem, sendo cavacos de madeira de eucalipto, que por sua menor granulometria possui maior área de contato durante a queima na fornalha; e o auxílio da insuflação de ar forçado por baixo da grelha por meio de ventilador, que

contribuiu também para a melhor combustão do cavaco e, conseqüentemente menor formação de gases, assim, gerando menor contaminação nos grãos.

Apesar de não existir um consenso sobre o mecanismo de formação dos HPAs, sabe-se que durante o processo de pirólise e/ou pirossíntese, tanto a quantidade quanto a composição dos HPAs produzidos variam dependendo do tipo e do tamanho do material pirolisado, temperatura de combustão, tempo de permanência das moléculas em estado gasoso e a concentração de oxigênio (Vieira, 2010).

Os grãos de milho antes da secagem (úmidos) já apresentaram contaminação por HPAs, no entanto, isso pode ocorrer por meio da poluição ambiental, partículas do ar atmosférico, solo, água, entre outros, como também acontece com frutas, carnes e legumes (Rey-Salgueiro et al., 2008). Dentre as 12 amostras analisadas antes da secagem, em apenas uma foi detectada o benzo(j)fluoranteno com valor de  $0,2850 \mu\text{g kg}^{-1}$ , demonstrando que a contaminação por este composto ocorreu em pequena parte do lote dos grãos.

Durante a 64ª reunião o Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) concluiu que 13 HPAs são comprovadamente carcinogênicos e genotóxicos (WHO, 2005). Todos os HPAs encontrados nos grãos de milho no presente trabalho se enquadram como carcinogênicos e genotóxicos. O JECFA avaliou o efeito toxicológico do B(a)P e identificou a carcinogenicidade como a característica mais expressiva. O grau de carcinogenicidade deste composto, para humanos, foi comprovado por sua classificação como carcinogênico desde 1985 pela Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (Iarc, 2012).

O B(a)P foi considerado por vários anos como marcador da presença de HPAs em alimentos, no entanto, uma nova avaliação pela European Food Safety Authority (EFSA) concluiu que somente este composto não é marcador adequado, sendo então, adotado um sistema de 4 HPAs [B(a)A, Criseno, B(a)P e B(b)F] como indicador da presença de HPAs em alimentos (CEC, 2011). O Regulamento da Comunidade Europeia (CEC) nº 835/2011, definiu o nível máximo permitido de  $1,0 \mu\text{g kg}^{-1}$  para o B(a)P, e esse mesmo limite para o somatório dos 4 HPAs, detectado em alimentos processados à base de cereais (EFSA, 2011).

A concentração média do somatório dos 4 HPAs detectados nos grãos de milho após a secagem, foi superior aos valores máximos permitidos para a categoria de produtos processados à base de cereais e alimentos para bebês e crianças, pela Legislação da União Europeia nº 835/2011 (Tabela 3).

Tabela 3. Somatório dos 4 HPAs determinados nos grãos de milho após a secagem

Compostos	Níveis de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Benzo(a)Antraceno	1,3548
Criseno	0,7206
Benzo(b)Fluoranteno	0,6928
Benzo(a)Pireno	0,5801
Somatório	3,3483

Não existe legislação específica em relação aos níveis de HPAs para grãos. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece um nível máximo apenas para o B(a)P em óleo de bagaço de oliva ( $2,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) e aromatizantes para defumação artificial ( $0,03 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), e uma Portaria do Ministério da Saúde para água potável ( $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (Brasil, 2003, 2007, 2011).

A presença dos HPAs detectada nos grãos de milho secos utilizando fôrnelha de fogo direto pode ocasionar à contaminação dos produtos derivados produzidos a partir dessa matéria-prima, como por exemplo o óleo de milho. Molle et al. (2017) avaliaram 22 amostras de óleo milho do mercado brasileiro e encontraram 13 HPAs variando de 2,61 a  $30,98 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

Para o cenário infantil, utilizando como parâmetro apenas o B(a)P para a avaliação de contaminação, os valores médios detectados no presente trabalho estariam de acordo com a Legislação da União Europeia nº 835/2011. No entanto, crianças que consomem a mesma quantidade de produtos processados à base de milho (biscoito, pão, bolo, entre outros) que o adulto por dia, estão sujeitas a risco maior de exposição aos HPAs, devido a sua menor massa corporal, assim, como os órgãos e tecidos em desenvolvimento que são mais suscetíveis aos efeitos tóxicos de certos produtos químicos (Iwegbue et al., 2010).

Dessa forma, os perigos causados por HPAs à saúde humana já são comprovados e esses compostos merecem extrema atenção no campo da segurança alimentar, pois a crescente preocupação com a presença de contaminantes faz, deste, um tema de grande interesse e relevância não apenas para os pesquisadores da área, mas também para a população de modo geral.

#### 4.4 Conclusão

O secador apresentou eficiência média de 83,61% para a secagem dos grãos de milho, considerada satisfatória para sistemas que utilizam fornalha de fogo direto. O consumo médio de cavaco de lenha foi de 0,3932 kg de cavaco por kg de água evaporada. O consumo específico de energia para remover 1,0 kg de água foi de 7.389,35 kJ.

Os grãos apresentaram diferença após a secagem para as características de massa específica aparente, germinação e condutividade elétrica.

A secagem com fornalha de fogo direto utilizando cavacos de lenha causou a contaminação por HPAs nos grãos de milho.

As concentrações médias de HPAs nos grãos de milho foram superiores aos valores máximos permitidos pela Legislação da União Europeia.

#### Agradecimentos

Ao IF Goiano, CAPES, FAPEG, FINEP e CNPq, pelo apoio financeiro indispensável para execução deste trabalho. As empresas Caramuru Alimentos S/A e ComBer Indústria Ltda.

#### 4.5 Referências bibliográficas

Acda, M. N., & Devera, E. E. (2014). Physico-chemical properties of wood pellets from forest residues. *Journal of Tropical Forest Science*, 589-595.

Alomirah, H., Al-Zenki, S., Al-Hooti, S., Zaghloul, S., Sawaya, W., Ahmed, N., & Kannan, K. (2011). Concentrations and dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from grilled and smoked foods. *Food Control*, 22(12), 2028-2035.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. (2005). Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Resolução RDC n.270, de 22 de setembro de 2005.

ASAE - American Society of Agricultural Engineers. (2000). Moisture measurement - Unground grain and seeds. *St. Joseph: ASAE*.

ASAE - American Society of Agricultural Engineers. (2008). DD 241.4. Density, specific gravity and mass-moisture relationships of grain for storage. ASAE standards 2008. *St. Joseph: ASAE*.

Bakker-Arkema, F. W., Lerew, L. E., Brook, R. C., & Brooker, D. B. (1978). Energy and capacity performance evaluation of grain dryers. *St. Joseph: ASAE*.

- Borém, F. M., Isquierdo, E. P., Oliveira, P. D., Ribeiro, F. C., Siqueira, V. C., Taveira, J. H. S. (2014). Effect of intermittent drying and storage on parchment coffee quality. *Bioscience Journal*, 30(2), 609-616.
- Botelho, F. M., Granella, S. J., Botelho, S. C. C., & Garciam, T. R. B. (2015). Influência da temperatura de secagem sobre as propriedades físicas dos grãos de soja. *Engenharia na Agricultura*, 23(3), 212-219.
- Brand, M. A., Stähelin, T. S. F., Ferreira, J. C., & Neves, M. D. (2014). Produção de biomassa para geração de energia em povoamentos de *Pinus taeda* L. com diferentes idades. *Revista Árvore*, 38(2), 353-360.
- Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. (2009). *Regras para análise de sementes*.
- Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 60, de 22 de dezembro de 2011. Regulamento Técnico do Milho. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 2011.
- Brasil. Portaria MS nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 2011.
- Brasil. Resolução RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 2007.
- Brasil. Resolução RDC nº 281, de 6 de outubro de 2003. Exige como procedimento de importação para “aceite de orujo de oliva” ou óleo de bagaço e ou caroço de oliva, sem prejuízo da documentação exigida para este fim, a apresentação do laudo de análise do produto quanto à presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, especificamente o alfa-benzopireno, com identificação do lote e ou data de produção ou fabricação. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 2003.
- Brito, R. C., Béttega, R., & Freire, J. T. (2018). Energy analysis of intermittent drying in the spouted bed. *Drying Technology*, 37(12), 1498-1510.
- Commission of the European Communities. Commission Regulation (EC) nº 835/2011, 19 August 2011. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of European Union, 2011. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L2011:215:0004:0008:PT:PDF>>
- Acessado em: 05 de junho de 2020.
- EFSA – European Food Safety Authority. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food – scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain, 2008. Disponível em:

<<http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/724>>. Acessado em: 08 de junho de 2020.

FAO - Food and Agriculture Organization. Codex Alimentarius Commission (CX/CF 08/2/9) (2008). Joint FAO/WHO food standards programme Codex Committee on contaminants in foods, second session. Disponível em: <<http://www.fao.org/tempref/codex/Meetings/CCCCF/cccf2 /cf0209ae.pdf>>. Acessado em: 04 de novembro de 2020.

Garstang, J., Weekes, A., Poulter, R., & Bartlett, D. (2002). Identification and characterisation of factors affecting losses in the large-scale, nonventilated bulk storage of wood chips and development of best storage practices. *Department of Trade and Industry*, 116p.

Girón, R. P., Ruiz, B., Fuente, E., Gil, R. R., & Suárez-Ruiz, I. (2013). Properties of fly ash from forest biomass combustion. *Fuel*, *114*, 71-77.

IARC - International Agency for Research on Cancer. (2012). A review of human carcinogens: Chemical agents and related occupations. Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans, *France: Lyon*, 615p.

Iwegbue, C. M. A., Nwozo, S. O., Overah, L. C., & Nwajei, G. E. (2010). Survey of trace element composition of commercial infant formulas in the Nigerian market. *Food Additives and Contaminants*, *3*(3), 163-171.

Krzyzanowski, F. C., Vieira, R. D., Marcos Filho, J., & França-Neto, J. B. (2020). Teste de Condutividade Elétrica. In: *Vigor de sementes: conceitos e testes*. Londrina: ABRATES, 2ed., 601p.

Kudra, T. (2004). Energy aspects in drying. *Drying Technology*, *22*(5), 917-932.

Kudra, T. (2012). Energy performance of convective dryers. *Drying Technology*, *30*(11-12), 1190-1198.

Lima, R. F. de, Dionello, R. G., Peralba, M. D. C. R., Barrionuevo, S., Radunz, L. L., Júnior, F. W. R. (2017). PAHs in corn grains submitted to drying with firewood. *Food Chemistry*, *215*(1), 165-170.

McGrath, T. E., Chan, W. G., & Hajaligol, M. R. (2003). Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *66*(1-2), 51-70.

Molle, D. R., Abballe, C., Gomes, F. M., Furlani, R. P., & Tfouni, S. A. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons in canola, sunflower and corn oils and estimated daily intake. *Food Control*, *81*, 96-100.

- Paucar-Menacho, L. M., Silva, L. H. D., Barretto, P. A. D. A., Mazal, G., Fakhouri, F. M., Steel, C. J., & Collares-Queiroz, F. P. (2008). Desenvolvimento de massa alimentícia fresca funcional com a adição de isolado protéico de soja e povidexose utilizando páprica como corante. *Food Science and Technology*, 28(4), 767-778.
- Rey-Salgueiro, L., García-Falcón, M. S., Martínez-Carballo, E., & Simal-Gàndara, J. (2008). Effects of toasting procedures on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in toasted bread. *Food Chemistry*, 108(2), 607-615.
- Rey-Salgueiro, L.; Martínez-Carballo, E.; García-Falcón, M. S.; González-Barreiro, C.; Simal-Gàndara, J. (2009). Occurrence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their hydroxylated metabolites in infant foods. *Food Chemistry*, 115(3), 814-819.
- Savlak, N., Türker, B., & Yeşilkanat, N. (2016). Effects of particle size distribution on some physical, chemical and functional properties of unripe banana flour. *Food Chemistry*, 213, 180-186.
- Silva, L. D. S., Resende, O., Bessa, J. F. V., Bezerra, I. M. C., & Tfouni, S. A. V. (2018). Ozone in polycyclic aromatic hydrocarbon degradation. *Food Science and Technology*, 38, 184-189.
- Speer, K., Steeg, E., Hortsmann, P., Kuhn, T., Montag, A. (1990). Determination and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in native vegetable oils, smoked fish products, mussels and oysters, and bream from the river Elbe. *Journal of High Resolution Chromatography*, 13(1), 104-111.
- USDA - United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service, 2021. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/production.pdf>>. Acessado em: 04 de abril de 2022.
- Vieira, M. A., Maraschin, M., Rovaris, Â. A., Amboni, R. D. D. M. C., Pagliosa, C. M., Xavier, J. J. M., & Amante, E. R. (2010). Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons throughout the processing stages of erva-mate (*Ilex paraguariensis*). *Food Additives and Contaminants*, 27(6), 776-782.
- Weber, E. A. (2005). Excelência em beneficiamento e armazenamento de grãos. Canoas, RS: Editora Salles. 586p.
- WHO - World Health Organization. (1998). Environmental Health Criteria 202. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons.
- WHO - World Health Organization. (2005). Summary report of the sixty-fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additive (JECFA).

## 5.0 CAPÍTULO III

(Artigo publicado na revista *Drying Technology*)

### **Secagem de grãos de soja com fornalha de fogo direto utilizando cavacos: Desempenho, qualidade e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**

**Resumo:** A busca de novas tecnologias e opções de atividades para melhorar os sistemas agrícolas de produção são objetivos almejados continuamente pelas empresas. Assim, objetivou-se neste trabalho avaliar o desempenho da secagem de grãos de soja, utilizando um secador com fornalha alimentada automaticamente com cavacos de eucalipto, a qualidade dos grãos antes e após a secagem, bem como a contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Foram coletadas 27 amostras antes da secagem e outras 27 amostras após a secagem, totalizando 54 amostras a cerca de 1,0 kg cada uma, em intervalos de 5 minutos. Foram efetuadas as seguintes avaliações experimentais: secador - desempenho, poder calorífico e consumo do combustível. Os grãos foram avaliados quanto ao teor de água, germinação, condutividade elétrica, massa específica aparente, massa de mil grãos, cor, índice de acidez do óleo e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. O secador apresentou eficiência média de 75,61% para a secagem dos grãos. O consumo médio de combustível foi de 21,78 kg de cavaco por tonelada de grãos seco. O consumo específico de energia para secar 1,0 kg de grãos foi de 11.871,80 kJ. De maneira geral, a secagem não comprometeu a qualidade final dos grãos de soja. Os grãos de soja apresentaram presença de dois HPAs antes da secagem e ocorreu o acréscimo de mais três HPAs após a secagem. As concentrações médias foram inferiores aos valores máximos permitidos pela Legislação da União Europeia nº 835/2011. As

condições de secagem utilizadas para os grãos de soja influenciaram na baixa formação dos HPAs.

**Palavras-chave:** *Glycine max* (L.) Merrill; energia renovável; segurança alimentar; HPAs.

### **Drying of soybean grains with direct-fired furnace using wood chips: Performance, quality and polycyclic aromatic hydrocarbons**

**Abstract:** The search for new technologies and options of activities to improve agricultural production systems are goals continuously desired by companies. Thus, the objective of this study was to evaluate the performance of soybean grain drying, using a furnace dryer automatically fed with eucalyptus chips, the grains quality before and after drying, as well as contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Twenty-seven samples were collected before drying and 27 samples were collected after drying, totaling 54 samples of around 1.0 kg each, at 5-minute intervals. The following experimental evaluations were carried out: dryer – performance, calorific value and fuel consumption; grains – moisture content, germination, electrical conductivity, apparent specific mass, thousand-grain weight, color, oil acidity index and polycyclic aromatic hydrocarbons. The dryer showed an average efficiency of 75.61% for drying the grains. The average fuel consumption was 21.78 kg of chip per ton of dried grains. The specific energy consumption to remove 1.0 kg of water was 11,871.80 kJ. In general, drying did not compromise the final quality of soybeans. Soybeans showed the presence of two PAHs before drying and three more PAHs appeared after drying. Average concentrations were lower than the maximum values allowed by European Union Law No 835/2011. The drying conditions used for soybean grains influenced the low formation of PAHs.

**Keywords:** *Glycine max* (L.) Merrill; renewable energy; food safety; PAHs.

## **5.1 Introdução**

Na indústria em geral, a secagem representa uma fração significativa do uso de energia industrial, podendo variar de 27 a 70% dependendo do tipo de produto processado, tornando essencial a sua utilização racional (Kudra, 2004). A alta demanda energética está associada ao calor necessário para a remoção da água dos grãos, a

capacidade de transferência de calor entre o ar de secagem e o produto, assim, como as perdas associadas na maioria dos secadores industriais (Brito et al., 2018).

Para a realização do processo de secagem artificial é necessário aumentar o potencial de secagem do ar. Nesse caso, faz-se necessário fornecer energia na forma de calor, que promoverá o aumento da temperatura e redução da umidade relativa do ar de secagem, sendo as fornalhas utilizadas basicamente para essa finalidade. Como fonte alternativa de energia, a madeira é o combustível mais utilizado na secagem de grãos no Brasil, principalmente devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade (Weber, 2005). Com o processamento da madeira em menores tamanhos obtém-se o cavaco, que proporciona como vantagens a automação do abastecimento da fornalha, o aumento da combustão devido a maior área de contato, a redução na formação de cinzas, o controle mais preciso e regularidade na temperatura do ar de secagem, a redução da mão de obra e dos riscos de acidentes, bem como a diminuição dos custos.

Na fornalha de fogo direto a energia térmica é utilizada diretamente na secagem e os gases resultantes da combustão são forçados a passar através dos grãos. Quando a queima da biomassa é incompleta, pode ocasionar a formação de compostos químicos, denominados hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Os HPAs podem ser considerados como um dos principais agentes carcinogênicos, por se encontrarem amplamente distribuídos no meio ambiente (WHO, 1998). Dentre os HPAs, o benzo(a)pireno é o mais conhecido e estudado e se destaca por ser altamente carcinogênico, classificado no grupo 1 pela Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC), ou seja, como carcinogênico em humanos (IARC, 2012).

A presença de resíduos e contaminantes nos alimentos tem se destacado nos últimos anos. Entre eles, os HPAs foram detectados em vários alimentos (Janoszka, 2011; Dost & Ideli, 2012; Escarrone et al., 2014; Lima et al., 2017; Silva et al., 2018; Ciecierska, 2020; Abballe et al., 2021). No entanto, a quantificação de HPAs em grãos ainda é incipiente e limitada a alimentos já processados (Lima et al., 2017).

Motivados pelas questões econômicas e de segurança alimentar, pesquisadores buscam a melhoria dos processos de combustão e o desenvolvimento de equipamentos mais eficientes, assim como alternativas energéticas em substituição aos combustíveis fósseis. Nesse sentido, objetivou-se com o presente trabalho avaliar o desempenho da secagem, a qualidade dos grãos de soja bem como a contaminação por HPAs utilizando uma fornalha de fogo direto alimentada automaticamente por cavacos de lenha.

## 5.2 Material e Métodos

### 5.2.1 Amostras de soja

Os grãos de soja (safra 2018/19) foram colhidos mecanicamente e logo após transportados por caminhões até uma unidade armazenadora no município de Montividiu – GO, para serem submetidos a secagem em secador acoplado a uma fornalha automática alimentada a cavacos de lenha de eucalipto. Foram coletadas em intervalos de 5 minutos, 27 amostras antes da secagem (grãos úmidos), retiradas no duto que alimenta o elevador de caçambas do secador e após a secagem (grãos secos) foram retiradas outras 27 amostras no transportador de descarga do secador (redler), totalizando 54 amostras com aproximadamente 1,0 kg cada uma. O tempo total de secagem foi de 190 minutos e o tempo total de coleta das amostras foi de 272 minutos, considerando o carregamento e o descarregamento do secador.

### 5.2.2. Secador e fornalha

A secagem dos grãos foi conduzida em secador de fluxo misto com capacidade nominal de 100 toneladas por hora. A temperatura e a umidade relativa do ar ambiente e de exaustão do secador foram monitoradas por meio de data loggers. A temperatura do ar de secagem foi medida por meio de sensor termopar (posição intermediária da câmara de secagem) e a temperatura do ar dentro da fornalha foi verificada utilizando termômetro infravermelho.

### 5.2.3 Avaliações do secador

A avaliação do desempenho do sistema foi baseada na metodologia proposta por Bakker-Arkema et al. (1978), sendo o consumo específico de energia (CEE) determinado de acordo com a equação 1:

$$CEE = \frac{(CCt \times PCi) + CE}{Ae} \quad (1)$$

em que,

CEE - Consumo específico de energia, kJ kg<sup>-1</sup>; CCt - Consumo de combustível total, kg; PCi - Poder calorífico inferior do combustível, kJ kg<sup>-1</sup>; CE - Consumo de energia elétrica, kJ e Ae – Água evaporada, kg.

A água evaporada foi calculada por meio da quebra técnica do teor de água dos grãos úmidos e secos.

A eficiência do secador foi obtida por meio das temperaturas do ar de secagem, do ar de exaustão e do ar ambiente, de acordo com a equação 2:

$$\eta = \frac{T_{as} - T_{ae}}{T_{as} - T_{aa}} \times 100 \quad (2)$$

em que,

$\eta$  - eficiência de secagem, (%);  $T_{as}$  - temperatura do ar de secagem (°C);  $T_{ae}$  - temperatura do ar de exaustão (°C) e  $T_{aa}$  - temperatura do ar ambiente (°C).

O poder calorífico do combustível ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ) foi determinado diretamente em bomba calorimétrica.

O consumo de combustível ( $\text{kg de cavaco ton de produto seco}^{-1}$ ) foi determinado pela quantidade de cavacos de eucalipto usada na secagem, em relação à quantidade total de produto seco.

#### 5.2.4. Avaliações dos grãos de soja

Teor de água dos grãos (% b.u.) - foi determinado, antes e depois da secagem, por meio do método de estufa com circulação forçada de ar, a temperatura de  $103 \pm 1$  °C, durante 72 h, em três repetições, conforme recomendações da ASAE (2000), método S352.2.

Germinação (%) – foi determinada de acordo com as Regras para Análises de Sementes (Brasil, 2009), utilizando quatro repetições de 50 grãos, em três folhas de papel Germitest<sup>®</sup>, umedecidas com água destilada o volume de duas vezes e meia a massa do papel seco. Em seguida, foram acondicionadas em uma câmara tipo B.O.D. regulada a  $25 \pm 1$  °C. As avaliações ocorreram no 8º dia após a montagem do teste e foi considerado a protrusão radicular de 1 mm.

Massa específica aparente ( $\text{kg m}^{-3}$ ) - utilizou-se um recipiente de volume conhecido preenchido com os grãos em altura de queda fixa. Após o preenchimento e pesagem determinou-se a massa específica aparente por meio da relação da massa (g) e volume ( $\text{m}^3$ ) em balança de peso hectolitro, em três repetições.

Massa de mil grãos (g) - por meio da determinação da massa de 100 grãos, em oito repetições, e, posteriormente, estimado para 1.000 grãos (Brasil, 2009).

Condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$ ) – adotou-se a metodologia descrita por Vieira & Krzyzanowski (1999). Foram utilizadas 4 subamostras de 50 grãos, de cada repetição durante o tempo, pesados em balança com resolução de 0,001 g. As amostras foram colocadas para embeber em copos plásticos com 75 mL de água deionizada e

mantidas em câmara incubadora tipo B.O.D., com temperatura controlada de 25 °C, durante 24 h. As soluções contendo os grãos foram levemente agitadas e imediatamente procedeu-se à leitura em condutivímetro digital.

Cor - foi determinada em espectrofotômetro (Color Flex EZ, Hunter LabReston, Canadá), em duplicata. Os resultados foram expressos em  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , sendo os valores de  $L^*$  (luminosidade ou brilho) podem variar do preto (0) ao branco (100), os de croma  $a^*$  do verde (-60) ao vermelho (+60) e os de croma  $b^*$  do azul (-60) ao amarelo (+60) (Paucar-Menacho et al., 2008). Utilizando-se os valores das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$ , foram calculados o Croma (Eq. 3) e o ângulo hue (Eq. 4).

$$\text{Croma} = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (3)$$

$$\text{Hue} = \tan^{-1} \left( \frac{b^*}{a^*} \right) \quad (4)$$

Índice de acidez ( $\text{mg KOH}^{-1}$ ) - foi obtido de acordo com as normas AOAC (1995). Foram selecionadas 10 amostras retiradas em intervalos regulares para representar essa característica (1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 20, 22 e 25), com base em testes iniciais que demonstraram baixa variação dos valores e homogeneidade na qualidade do óleo. Os grãos foram previamente moídos e o óleo foi extraído em aparelho de soxhlet durante 8 h utilizando hexano como solvente, e logo após, realizado a separação do óleo/solvente por meio de rotoevaporação. A acidez titulável foi determinada por titulação em solução de hidróxido de potássio (KOH) e solução de fenolftaleína a 1%.

Hydrocarboneto Policíclicos Aromáticos ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) - as amostras foram analisadas no Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL, e determinados os níveis de 13 HPAs: benzo(a)antraceno (B(a)A), benzo(b)fluoranteno (B(b)F), benzo(j)fluoranteno (B(j)F), benzo(k)fluoranteno (B(k)F), benzo(a)pireno (B(a)P), criseno (Chr), dibenzo(ah)antraceno (DahA), dibenzo(ae)pireno (DaeP), dibenzo(ah)pireno (DahP), dibenzo(ai)pireno (DaiP), dibenzo(al)pireno (DalP), indeno(1,2,3-cd)pireno (IcdP) e 5-metilcriseno (5MChr).

Os padrões de HPAs foram adquiridos das marcas Supelco (B(a)A, DahP, DahA, DalP, DaeP, B(j)F), Sigma-Aldrich (DaiP, B(k)F, Chr, B(b)F, B(a)P, IcdP) e IRMM BCR-081R (5MChr). Os solventes grau HPLC e reagentes utilizados foram: hexano, N-dimetilformamida (Scharlab), metanol, acetonitrila (JT Baker), sulfato de sódio anidro (Synth) e sílica gel (70–230 mesh, ASTM, Merck). Foram também utilizados filtros de 0,45  $\mu\text{m}$  (HV PVDF 0.45  $\mu\text{m}$ , Millipore) para filtração dos extratos antes da injeção no

cromatógrafo. A água utilizada foi obtida por meio de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore Co.).

A metodologia utilizada foi baseada em Speer et al. (1990), sendo pesados 5 g de amostra, adicionados 50 mL de hexano e a mistura foi colocada em banho de ultrassom por 15 minutos e transferidas para um funil de separação. A extração foi feita com 3 porções de dimetilformamida-água (9:1, v/v) (50, 25 e 25 mL) e posteriormente foram adicionados 100 mL de sulfato de sódio 1% à fase aquosa, em seguida foi feita nova extração com 3 porções de hexano (50, 35 e 35 mL). A fase orgânica foi então lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro e evaporada em evaporador rotativo a 45 °C. Para a limpeza do extrato foi utilizada uma coluna de vidro empacotada com sílica gel (desativada com 15% água). O extrato foi eluído com hexano, recolhido em um balão de fundo redondo, concentrado em um evaporador rotativo e suspenso em 2 mL de acetonitrila para posterior injeção no cromatógrafo.

A técnica empregada foi a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por fluorescência (HPLC-FDL), sendo utilizado sistema cromatográfico Shimadzu composto por bomba quaternária LC-20AT, desgaseificador on-line DGU-20A5, injetor automático SIL-20A (volume de injeção de 30 µL), forno de coluna CTO-20A e detector de fluorescência RF-10AXL. Para a separação dos compostos foi empregada uma coluna C18 polimérica Vydac 201 TP54 (25 cm x 4,6 mm d.i., 5 µm, estabilizada a 30 °C) e um gradiente de fase móvel composto por acetonitrila (A) e água (B) em um fluxo de 1 mL/min, conforme segue, 0-20 min: 70 a 75% de A, 20-35 min: 75 a 100% de A, 35-55 min: 100% de A, 55-60 min: 75 a 70% de A, 60-75 min: 70% de A. Os HPAs foram detectados utilizando os seguintes comprimentos de onda de excitação e emissão (nm): B(a)A, Chr e 5MChr (274/414), B(j)F (312/507), B(b)F, B(k)F, B(a)P, DalP e DahA (290/430), IcdP (300/500), DaeP (397/403) e DaiP e DahP (304/457).

Os compostos foram quantificados pelo método de padronização externa. As curvas analíticas foram construídas a partir da injeção de soluções padrão, contendo os 13 HPAs, em sete níveis de concentração em acetonitrila (0,30 a 20 µg L<sup>-1</sup>).

### 5.2.5 Análise estatística

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente ao acaso (DIC), sendo as amostras coletadas antes e depois da secagem. Os resultados médios foram comparados pelo teste t ao nível de 0,05 de probabilidade, utilizando o software SigmaPlot. Para avaliação do secador foi utilizada a estatística descritiva.

## 5.3 Resultados e Discussão

### 5.3.1 Secador e fornalha

Durante a secagem ocorreram oscilações de temperatura no interior da fornalha ocasionadas pelos intervalos de abastecimento do cavaco que são controlados pelo automatizador conforme regulagem realizada pelo operador do secador (Figura 1). Essas variações de temperatura acontecem até o ar de secagem atingir a temperatura desejada no interior do secador, que irá depender das condições iniciais do produto, do equipamento e do combustível utilizado.

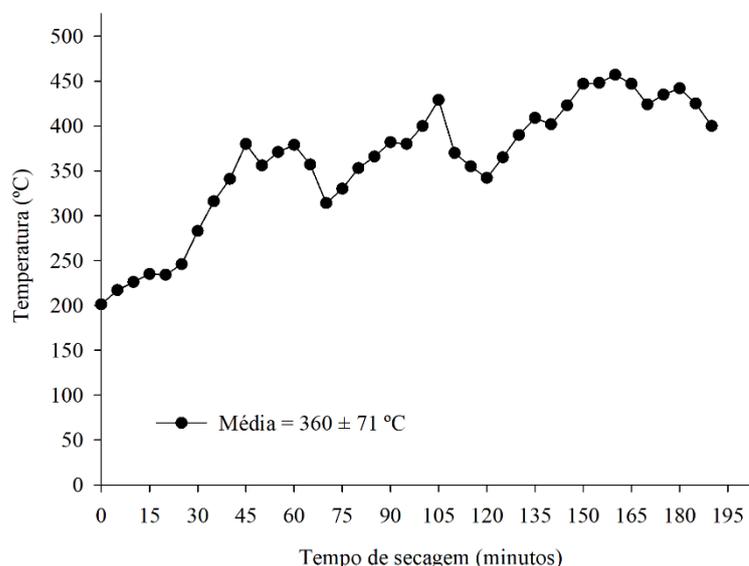


Figura 1. Valores da temperatura interna da fornalha obtidos durante a operação de secagem dos grãos de soja

Para secar 1,0 kg de grãos foram gastos 11.871,80 kJ de energia específica (Tabela 1). O consumo médio de cavaco de lenha foi de 21,78 kg de cavaco por tonelada de produto seco e o teor de água foi de 28,90% (b.u.). Segundo Garstang et al. (2002), a biomassa para a geração de energia deve apresentar teor de água igual ou inferior a 30% (b.u.). O poder calorífico inferior mínimo desejado para biomassa usada em plantas de cogeração de energia é de 7.949,60 kJ kg<sup>-1</sup> (Brand et al., 2014). Logo, o cavaco utilizado para secagem apresentou condições de desempenho energético satisfatórias.

Tabela 1. Características do combustível e do secador durante a secagem dos grãos de soja

CCt	CC	PCi	CE	Ae	CEE	VA
3.192,20	21,78	18.665,87	774.481,50	5.084,29	11.871,80	17,86

Consumo de Combustível total (CCt, kg), Consumo de Combustível (CC, kg de cavaco ton de produto seco<sup>-1</sup>), Poder Calorífico Inferior (PCi, kJ kg<sup>-1</sup>), Consumo de Energia elétrica (CE, kJ), Água evaporada (Ae, kg), Consumo de Energia Específico (CEE, kJ kg<sup>-1</sup>) e Vazão de ar (VA, m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> ton<sup>-1</sup>).

Segundo Queiroz & Valente (2018), além do efeito que a secagem em condições inadequadas tem sobre a qualidade do produto, aumentando a susceptibilidade a quebra, pode representar prejuízos financeiros quando mal dimensionada ou operada. Já Isquierdo et al. (2012), relatam que temperaturas e fluxos de ar de secagem elevados, embora propiciem a redução do consumo de energia, podem ocasionar a deterioração das membranas celulares dos grãos.

Na Figura 2 estão apresentados os valores médios das temperaturas do ar de secagem, ambiente e exaustão durante a secagem dos grãos de soja. O sistema de secagem apresentou eficiência média de 75,61%, resultado esse considerado satisfatório para secadores com fornalha que utilizam sistema de aquecimento de fogo direto (Kudra, 2012). Em termos energéticos, este valor é atribuído ao fluxo de ar e a transferência de calor que ocorre dentro do secador, entre o ar de secagem e os grãos, de modo que, quanto mais próxima estiver a temperatura de exaustão da temperatura do ar ambiente, maior será a eficiência. Melo et al. (2010), construíram e avaliaram uma fornalha de aquecimento direto abastecida com lenha e obtiveram eficiência de 86,5%, sendo consideradas satisfatórias pelos autores.

Os elevados valores iniciais de eficiência estão relacionados diretamente com a retirada da água livre dos grãos e o aproveitamento do ar de secagem, conseqüentemente, a baixa variação da temperatura do ar de exaustão. Após esse período a eficiência decresce, sendo então necessário aumentar o potencial de secagem do ar por meio da elevação da temperatura, assim, é possível remover a água que está associada internamente nos grãos.

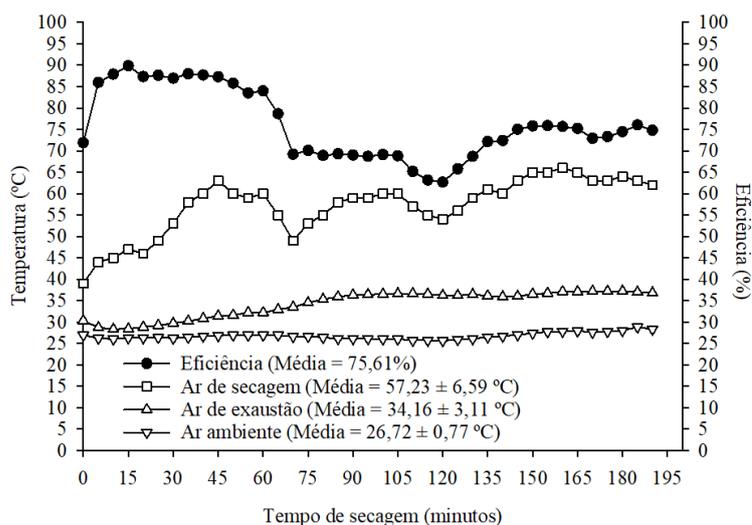


Figura 2. Eficiência, temperaturas do ar de secagem, ar de exaustão e ar ambiente durante o período de secagem dos grãos de soja

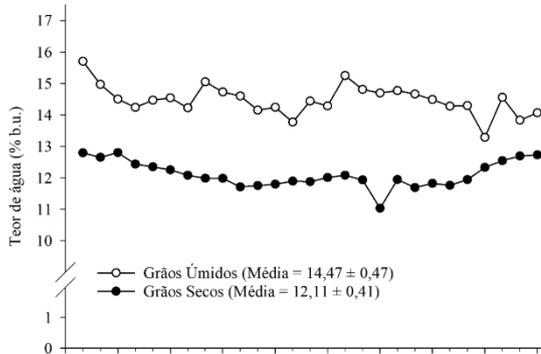
A temperatura do ar de secagem chegou a valores próximos de 70 °C, com média de 57,23 °C (Figura 2), considerada adequada para grãos de soja com finalidade industrial (Weber, 2005). Já a temperatura do ar de exaustão apresentou média de 34,16 °C. A temperatura média do ar ambiente foi de 26,72 °C, sendo esse ar responsável pela mistura no ciclone com o ar oriundo da fornalha. Aumentar a temperatura de secagem pode influenciar na taxa e no tempo de secagem, conseqüentemente, no consumo energético e custo operacional. No entanto, o fornecimento contínuo e de elevada temperatura do ar aquecido pode provocar alterações estruturais e físico-químicas no produto (Gasparin et al., 2017).

### 5.3.2. Grãos de soja

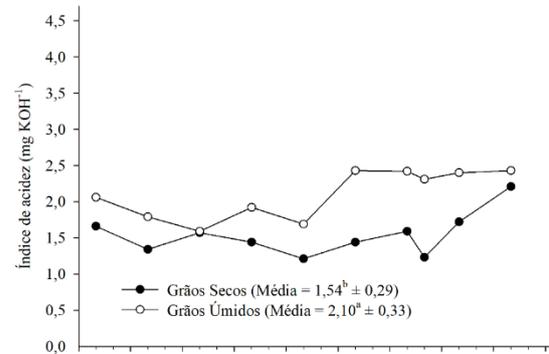
O valor médio do teor de água dos grãos antes da secagem (úmidos) foi de 14,47% (b.u.) e depois da secagem (grãos secos) foi de 12,11% (b.u.), ficando abaixo do recomendado comercialmente (14% b.u.) (Figura 3.A). No entanto, para países de clima tropical, em que são predominantes altas temperaturas e precipitações pluviométricas, esse teor de água final está próximo da condição estabelecida segura para o armazenamento de grãos, sendo de 12,0% (b.u.) (Smaniotto et al., 2014). O teor de água é o fator de maior significância na prevenção da deterioração do grão durante o armazenamento (Berbert et al., 2008). Mantendo-se baixo o teor de água e a temperatura do grão, o desenvolvimento de microrganismos e a respiração terão seus efeitos

minimizados, portanto, a secagem torna-se fundamental na manutenção da qualidade dos grãos.

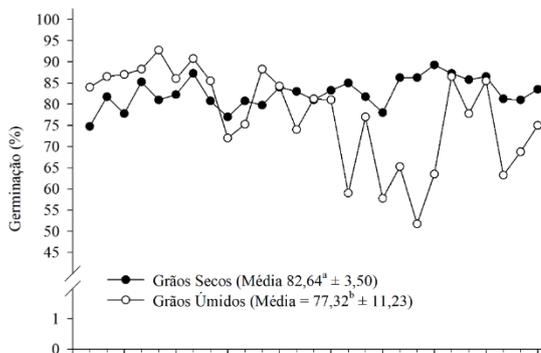
A.



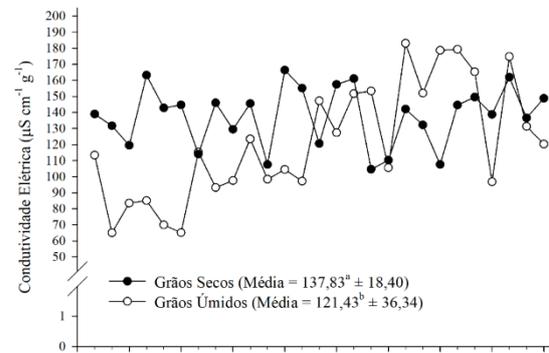
B.



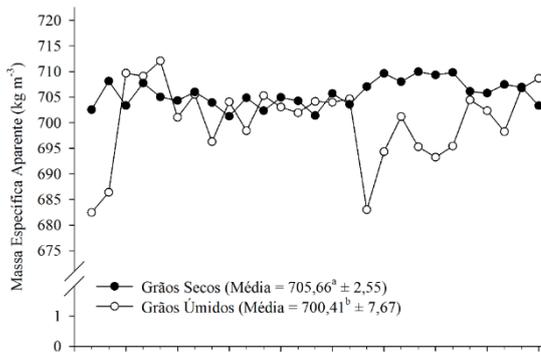
C.



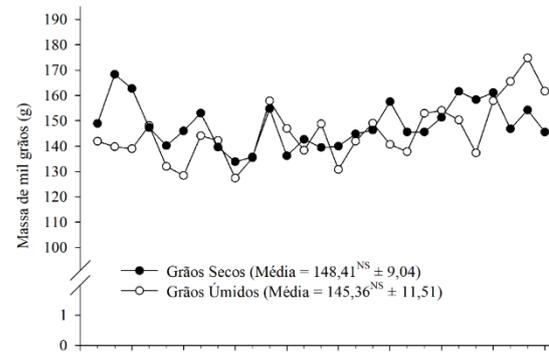
D.

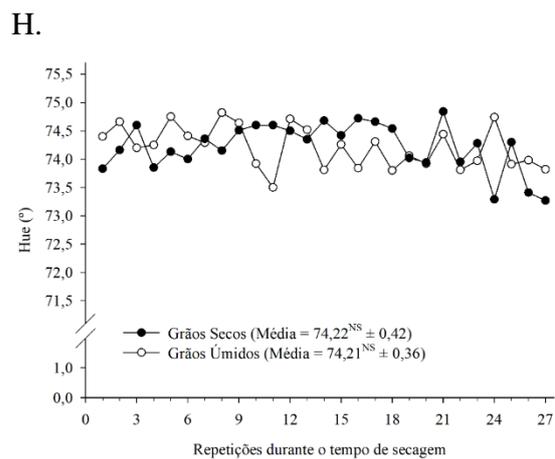
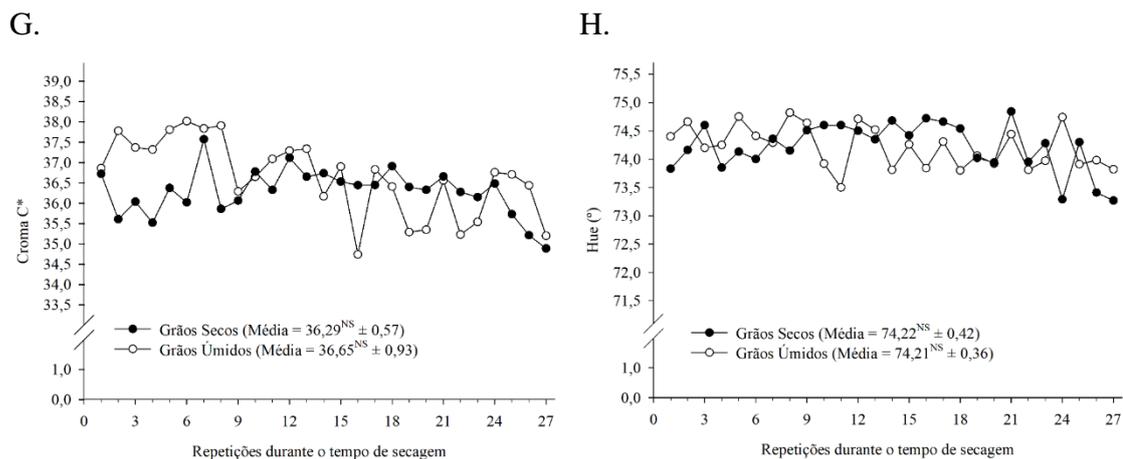


E.



F.





Médias seguidas por letras iguais não diferem pelo teste t ao nível de probabilidade de 0,05. <sup>NS</sup>Não significativo.

Figura 3. Avaliações para caracterização da qualidade dos grãos de soja antes e após a secagem. ( $n = 3$ ). A. Teor de água; B. Índice de acidez; C. Germinação; D. Condutividade elétrica; E. Massa específica aparente; F. Massa de mil grãos; G. Cromatidade; H. Ângulo hue

Os valores médios do índice de acidez do óleo bruto extraído dos grãos apresentaram diferença entre antes e após a secagem, contudo, encontram-se abaixo do limite máximo permitido para comercialização pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa, 2005), sendo de 4,0 mg KOH g<sup>-1</sup> (Figura 3.B).

Os valores médios da germinação apresentaram diferença entre antes e após a secagem (Figura 3.C). Observa-se também que houve elevada variação, principalmente, após a secagem, fato esse, devido ao grande volume e heterogeneidade de produto (145,5 toneladas) e originários de diferentes cultivares e locais de produção. Tozzo & Peske (2008) avaliaram a germinação de grãos e constataram valores acima de 80%, porém, por meio de testes de vigor, não indicaram sua utilização como sementes para formação de lavouras comerciais. No entanto, é importante salientar que, as análises fisiológicas, utilizadas tradicionalmente para sementes, auxiliam também em avaliações de grãos, visto que, a melhor qualidade fisiológica é indicativa de características físico-química adequadas e, conseqüentemente, melhor qualidade para utilização industrial.

Os valores médios de condutividade elétrica também apresentaram diferença entre antes e após a secagem, elevada variação e oscilação entre as repetições durante o tempo para os grãos úmidos e secos (Figura 3.D). Ressalta-se que o valor médio apresentado pelos grãos úmidos foi de 121,43  $\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$ , podendo ser decorrente de danos mecânicos oriundos de processos antecessores, como colheita e movimentação dos grãos (Marcondes et al., 2010). Ademais, é evidente que os danos mecânicos foram

intensificados com o processo de secagem dos grãos, promovendo microfissuras a níveis celulares, que aumentaram os valores médios de condutividade elétrica referente a solução de embebição dos grãos secos ( $137,83 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ).

Os valores médios de massa específica aparente apresentaram diferença entre antes e após a secagem (Figura 3.E), sendo o aumento devido à redução do volume (contração) dos grãos por meio da perda de água durante a secagem. Esse fato ocorre devido ao melhor arranjo dos grãos na ocupação dos espaços intergranulares. Valores elevados de massa específica aparente garantem melhor qualidade do produto agrícola para fins de comercialização. Assim, considerando essa característica, os grãos de soja situaram-se dentro de uma faixa de boa qualidade (Weber, 2005). Botelho et al. (2015) avaliaram a influência da temperatura (40 a 80 °C) na massa específica aparente de grãos de soja e observaram que essa propriedade reduziu em função do incremento de temperatura, indicando prejuízo à qualidade do produto. A massa específica aparente fornece informações que auxiliam no planejamento e dimensionamento do volume estrutural das unidades armazenadoras e o funcionamento de equipamentos, como transportadores de grãos.

A massa de mil grãos não apresentou diferença entre antes e após a secagem (Figura 3.F). Devido ao elevado volume de grãos que é processado durante a secagem, as amostras coletadas dos grãos úmidos e secos apresentaram heterogeneidade antes e depois da secagem, comportamento semelhante a germinação, assim, dificultando o resultado expresso por esses testes. No entanto, a massa específica aparente pode ser relacionada com a qualidade dos grãos, pois considera a relação entre a massa e o volume ocupado pelos grãos, já o teste de mil grãos é relacionado apenas a massa do produto.

Em relação as características de cor dos grãos, o valor médio para os parâmetros coroma  $C^*$  e ângulo hue não apresentaram diferença entre antes e após a secagem, com pequena diminuição após a secagem, evidenciando baixa redução da intensidade de saturação da cor (Figura 3.G. e H.). O processo de secagem pode ocasionar degradação de cor em função de alterações em compostos sensíveis ao calor (DONG et al., 2017). Dessa forma, fica evidenciado que a temperatura empregada durante a secagem (média = 57,23 °C) não promoveu alteração expressiva nestas características dos grãos.

A redução do teor de água por ocasião da secagem pode alterar, de forma significativa, a qualidade e as propriedades físicas, fisiológicas e químicas dos grãos e sementes, dependendo do método e das condições de secagem em que foram submetidos, comprometendo o valor comercial do produto. Inúmeros trabalhos têm sido realizados

com o objetivo de analisar a influência da secagem de grãos e sementes de diversas oleaginosas como, por exemplo: soja (Dondee et al., 2011; Hartmann Filho et al., 2016); cártamo (Oba et al., 2019); crambe (Costa et al., 2012); girassol (Sacilik et al., 2007).

Os parâmetros como temperatura e umidade relativa do ar ambiente, a temperatura e fluxo do ar de secagem, o teor de água inicial e final dos grãos, o fluxo do produto no secador, o tipo de combustível e fornalha, entre outros, estão diretamente relacionados com o tempo de secagem e, conseqüentemente, com a qualidade final dos grãos.

Dentre os 13 HPAs analisados para as amostras dos grãos de soja foram detectados dois antes (úmido) e cinco após o processo de secagem (seco), sem apresentar diferença estatística (Tabela 2). Nas amostras de grãos não foram detectados os seguintes HPAs: benzo(j)fluoranteno (B(j)F), dibenzo(ah)antraceno (DahA), dibenzo(ae)pireno (DaeP), dibenzo(ah)pireno (DahP), dibenzo(ai)pireno (DaiP), dibenzo(al)pireno (DalP), indeno (1,2,3-cd)pireno (IcdP) e 5-metilcriseno (5MChr). As menores concentrações para o B(a)A e Criseno após a secagem, possivelmente deve-se ao elevado fluxo de grãos do secador ( $69,93 \text{ ton h}^{-1}$ ), não sendo possível analisar os mesmos grãos antes e após a secagem. Porém, cada amostra foi retirada em intervalos iguais (5 minutos) durante todo o tempo de secagem, ou seja, no início da secagem (entrada do secador) e após a passagem dos grãos pela câmara de secagem (saída do secador). No entanto, ficou demonstrado e evidente que a secagem proporciona a contaminação por HPAs nos grãos, ocorrendo o acréscimo de três compostos. Silva et al. (2018) também identificaram a contaminação por HPAs em grãos submetidos a secagem por convecção com fornalha de fogo direto.

Tabela 2. Valores médios de HPAs determinados em grãos de soja antes da secagem (úmido) e após a secagem (seco) utilizando secador com fornalha alimentada por cavaco de madeira

HPAs	Níveis de HPAs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )*		CV (%)**
	Úmido	Seco	
Benzo(a)Antraceno	0,1485 <sup>a</sup>	0,1085 <sup>a</sup>	7,21
Criseno	0,4794 <sup>a</sup>	0,3365 <sup>a</sup>	18,88
Benzo(b)Fluoranteno	< LOD	0,0247	-
Benzo(k)Fluoranteno	< LOD	0,0099	-
Benzo(a)Pireno	< LOD	0,0224	-

Total	0,6280 <sup>a</sup>	0,5021 <sup>a</sup>	22,05
-------	---------------------	---------------------	-------

Médias seguidas por letras iguais na linha não diferem pelo teste t ao nível de probabilidade de 0,05; \*Valores médios originais ( $n = 10$ , com 2 determinações); \*\*CV: Coeficiente de variação, dados transformados  $(x+1)^{0.5}$ ; LOD = 0,04  $\mu\text{g kg}^{-1}$  HPAs; LOD = 0,4  $\mu\text{g kg}^{-1}$  Indeno e Benzo(j)Fluoranteno.

O Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), durante a 64ª reunião em 2005, concluiu que entre os 33 HPAs avaliados, 13 são comprovadamente carcinogênicos e genotóxicos (FAO/WHO, 2005). Os cinco HPAs encontrados nos grãos de soja são classificados como carcinogênicos e genotóxicos. O JECFA avaliou o efeito toxicológico do B(a)P e identificou a carcinogenicidade como a característica mais expressiva. O grau de carcinogenicidade deste composto, para humanos, foi comprovado por sua classificação como carcinogênico desde 1985 pela Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (Iarc, 2012).

O B(a)P foi considerado por vários anos como marcador da presença de HPAs em alimentos, no entanto, uma nova avaliação pela European Food Safety Authority (EFSA) concluiu que somente este composto não é marcador adequado, sendo então, adotado o sistema de 4 [B(a)A, Criseno, B(a)P e B(b)F] ou 8 HPAs como indicador da presença de HPAs em alimentos (CEC, 2011). Essa alteração se deve ao fato que a soma desses HPAs reflete melhor a ocorrência de HPAs carcinogênicos e genotóxicos e diferentes categorias de alimentos.

Os HPAs detectados nos grãos do presente estudo são compostos de alta massa molar (MM), acima de  $202 \text{ g mol}^{-1}$  e possuem mais de 4 anéis benzênicos. Contudo, ressalta-se que a concentração média foi inferior aos valores máximos permitidos para a categoria de produtos processados à base de cereais e alimentos para bebês e crianças, pela Legislação da União Europeia nº 835/2011, tanto em relação ao B(a)P (nível máximo =  $1 \mu\text{g/kg}$ ), quanto aos 4 HPAs [B(a)A, Criseno, B(a)P e B(b)F] (nível máximo =  $1 \mu\text{g/kg}$ ). Logo, é possível constatar que, a formação dos HPAs também ocorre durante o processo de secagem e isso está associado a diversos fatores. No entanto, de acordo com as condições de secagem utilizadas no presente trabalho, a formação desses compostos foi relativamente baixa.

A formação dos HPAs é particularmente favorecida pela biomassa carbonizada a temperaturas entre 400 e 800 °C, porém, tanto a quantidade como a composição variam em função do material a ser pirolisado, da temperatura de combustão, do tempo de permanência das moléculas no estado gasoso e da concentração de oxigênio (Mcgrath et

al., 2003; VIEIRA et al., 2010). Diante disso, a baixa concentração de HPAs formados está associada a temperatura de combustão interna da fornalha que atingiu o valor máximo de 457 °C (Figura 1) e, também o combustível utilizado na secagem, sendo cavacos de madeira de eucalipto, que devido ao seu tamanho possui maior área de contato durante a queima dentro da fornalha. Outro fator, é o auxílio da insuflação de ar forçado por meio de ventiladores por baixo da grelha, que contribui também para a combustão mais completa do cavaco e, conseqüentemente menor formação de gases, assim, gerando menor contaminação nos grãos.

Lima et al. (2017) analisaram a contaminação por HPAs em grãos de milho submetidos a secagem com madeira de eucalipto e detectaram sete compostos com elevados valores, superiores aos permitidos pela Legislação Europeia (nº 835/2011), sendo três considerados de baixa massa molecular (<128 a 122) e quatro de alto massa molecular (entre 228 e 278); esses valores foram justificados pelo longo tempo de exposição dos grãos ao processo de secagem. Além disso, mesmo com todos os fatores distintos que interferem na contaminação dos grãos durante a secagem, bem como o tipo de grão, cabe ressaltar que no trabalho de Lima et al. (2017) em que foram identificados elevados valores foi utilizado lenha inteira de eucalipto como combustível e, diferentemente do presente trabalho em que foram utilizados cavacos da lenha de eucalipto.

No Brasil não existe legislação específica em relação aos níveis de HPAs para grãos. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece nível máximo apenas para o benzo(a)pireno em óleo de bagaço de oliva (2,0 µg kg<sup>-1</sup>) e aromatizantes para defumação artificial (0,03 µg kg<sup>-1</sup>), e uma Portaria do Ministério da Saúde para água potável (0,7 µg L<sup>-1</sup>) (BRASIL, 2003, 2007, 2011).

Os grãos antes da secagem apresentaram a presença de HPAs. No entanto, os alimentos podem ser contaminados por HPAs através do contato com partículas do ar atmosférico, solo, água, ou durante as fases de processamento, em particular aqueles que utilizam temperaturas elevadas como secagem, torrefação, defumação ou diferentes formas de cocção (Caruso & Alaburda, 2008; Rey-Salgueiro et al., 2008). Essa contaminação pode ocorrer da poluição ambiental, como em frutas, carnes, legumes e grãos, conforme descrito por Martorell et al. (2010).

Alimentos ricos em lipídeos apresentam-se como fontes promissoras de contaminação por HPAs, uma vez que estes contaminantes possuem característica altamente lipofílica, facilitando assim a sua solubilidade nestes produtos alimentícios

(Dennis et al., 1991). Além disso, os lipídeos atuam como veículo para os HPAs, aumentando a velocidade de absorção intestinal destes agentes e, desta forma, maximizando o potencial de contaminação (Stavric & Klassen, 1994).

A presença dos HPAs detectada nos grãos de soja secos utilizando fornalha a fogo direto pode levar à contaminação dos produtos derivados produzidos a partir dessa matéria-prima, como por exemplo o óleo de soja. Em estudo realizado por Camargo et al. (2011) foram identificados níveis relativamente altos e variáveis de HPAs (10,4 a 112,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) em 42 amostras de óleos de soja disponíveis comercialmente no mercado brasileiro e, ainda, enfatizam que estes compostos permanecem concentrados na superfície dos grãos e são transferidos para o óleo bruto durante o processamento de extração. Garcia et al. (2017) analisaram a contaminação de HPAs em grãos de soja vendidos em lojas de produtos vegetarianos e detectaram níveis de 0,80 a 38,78  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , sendo uma amostra com 204,46  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (somatório de 6 HPAs).

Dessa forma, os HPAs são compostos que merecem atenção no campo da segurança de alimentos, pois a crescente preocupação com a presença de contaminantes faz, deste, um tema de grande interesse não apenas para os pesquisadores da área, mas, também para a população de modo geral, uma vez que a busca por qualidade de vida vem moldando consumidores cada vez mais conscientes do direito de adquirir produtos seguros à saúde.

## 5.5 Conclusão

O secador apresentou eficiência média de 75,61% para a secagem dos grãos de soja, considerado satisfatório para sistemas que utilizam fornalha de fogo direto. O consumo médio de cavaco de lenha foi de 21,78 kg de cavaco por tonelada de grãos de soja seco. O consumo específico de energia para secar 1,0 kg de grão foi de 11.871,80 kJ.

De maneira geral, a secagem não comprometeu a qualidade final dos grãos para as propriedades de teor de água, germinação, condutividade elétrica, massa específica aparente, cor, índice de acidez e massa de mil grãos.

Os grãos de soja apresentaram contaminação por dois HPAs antes da secagem e ocorreu o acréscimo de outros três HPAs após a secagem. As concentrações médias foram inferiores aos valores máximos permitidos pela Legislação da União Europeia nº 835/2011.

As condições de secagem utilizadas para os grãos de soja influenciaram na baixa formação dos HPAs.

## Agradecimentos

Ao IF Goiano, CAPES, FAPEG, FINEP e CNPq, pelo apoio financeiro indispensável para execução deste trabalho. As empresas Caramuru Alimentos S/A e ComBer Indústria Ltda.

## 5.6 Referências bibliográficas

- Agência Nacional de Vigilância Sanitária. (2005). Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Resolução RDC n.270, de 22 de setembro de 2005.
- Abballe, C., Gomes, F. M. L., Lopes, B. D., de Oliveira, A. P. F., Berto, M. I., Efraim, P., & Tfouni, S. A. V. (2021). Cocoa beans and derived products: Effect of processing on polycyclic aromatic hydrocarbons levels. *LWT*, 135(1), 110019.
- American Society of Agricultural Engineers. (2000). Moisture measurement - Unground grain and seeds. *St. Joseph: ASAE*.
- Association of Official Analytical Chemists. (1995). Official methods of analysis. Arlington, 1141p.
- Bakker-Arkema, F. W., Lerew, L. E., Brook, R. C., & Brooker, D. B. (1978). Energy and capacity performance evaluation of grain dryers. *St. Joseph: ASAE*.
- Berbert, P. A., Silva, J. S., Rufato, S., & Afonso, A. D. L. (2008). Indicadores da qualidade dos grãos. In: Silva, J. S. (Ed) Secagem e armazenagem de produtos agrícolas. Viçosa: Aprenda Fácil, 63-107.
- Botelho, F. M., Granella, S. J., CAMPOS, S. D. C., & Garcia, T. R. B. (2015). Influência da temperatura de secagem sobre as propriedades físicas dos grãos de soja. *Engenharia na Agricultura*, 23(3), 212-219.
- Brand, M. A., Stähelin, T. S. F., Ferreira, J. C., & Neves, M. D. (2014). Produção de biomassa para geração de energia em povoamentos de *Pinus taeda* L. com diferentes idades. *Revista Árvore*, 38(2), 353-360.
- Brasil. Resolução RDC nº 281, de 6 de outubro de 2003. Exige como procedimento de importação para “aceite de orujo de oliva” ou óleo de bagaço e ou caroço de oliva, sem prejuízo da documentação exigida para este fim, a apresentação do laudo de análise do produto quanto à presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, especificamente o alfa-benzopireno, com identificação do lote e ou data de produção

- ou fabricação. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 8 out. 2003.
- Brasil. Resolução RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 17 jan. 2007.
- Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. (2009). *Regras para análise de sementes*.
- Brasil. Portaria MS nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 12 dez. 2011. Seção 1, p.266-270.
- Brito, R. C., Béttega, R., & Freire, J. T. (2018). Energy analysis of intermittent drying in the spouted bed. *Drying Technology*, 37(12), 1498-1510.
- Camargo, M. C. R., Antonioli, P. R., Vicente, E., & Tfouni, S. A. V. (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian commercial soybean oils and dietary exposure. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 4(2), 152-159.
- Caruso, M. S. F., & Alaburda, J. (2008). Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos-benzo (a) pireno: uma revisão. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 67(1), 1-27.
- Ciecierska, M. (2020). Cocoa beans of different origins and varieties and their derived products contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Food Chemistry*, 317(1), 126408.
- Commission of the European Communities. Commission Regulation (EC) nº 835/2011, 19 August 2011. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of European Union, 2011. URL: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L2011:215:0004:0008:PT:PDF>. Acessado em: 05 de junho de 2020.
- Costa, L. M., Resende, O., Gonçalves, D. N., Souza, K. A. D., Sales, J. D. F., & Donadon, J. R. (2012). The influence of drying on the physiological quality of crambe fruits. *Acta Scientiarum. Agronomy*, 34(2), 213-218.
- Dennis, M. J., Massey, R. C., Cripps, G., Venn, I., Howarth, N., & Lee, G. (1991). Factors affecting the polycyclic aromatic hydrocarbon content of cereals, fats and other food products. *Food Additives & Contaminants*, 8(4), 517-530.
- Dong, W.; Hu, R.; Chu, Z.; Zhao, J.; Tan, L. (2017). Effect of different drying techniques on bioactive components, fatty acid composition, and volatile profile of robusta coffee beans. *Food Chemistry*, 234(1), 121-130.

- Dondee, S., Meeso, N., Soponronnarit, S., & Siriamornpun, S. (2011). Reducing cracking and breakage of soybean grains under combined near-infrared radiation and fluidized-bed drying. *Journal of food engineering*, *104*(1), 6-13.
- Dost, K., & İdeli, C. (2012). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils and barbecued food by HPLC/UV–Vis detection. *Food Chemistry*, *133*(1), 193-199.
- Escarrone, A. L. V., Caldas, S. S., Furlong, E. B., Meneghetti, V. L., Fagundes, C. A. A., Arias, J. L. O., & Primel, E. G. (2014). Polycyclic aromatic hydrocarbons in rice grain dried by different processes: Evaluation of a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction method. *Food Chemistry*, *146*(1), 597–602.
- FAO/WHO. (2005). Summary report of the sixty-fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additive (JECFA). World Health Organization.
- Garcia, L. P., Gomes, F. M., Tfouni, S., Vicente, E., Savi, G. D., Santos, K., & Scussel, V. M. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons in commercial brands of dry whole soybeans for direct human consumption. *Food Additives & Contaminants: Part B*, *10*(1), 15-20.
- Garstang, J., Weekes, A., Poulter, R., & Bartlett, D. (2002). Identification and characterisation of factors affecting losses in the large-scale, nonventilated bulk storage of wood chips and development of best storage practices. Department of Trade and Industry, 116p.
- Gasparin, P. P., Christ, D., & Coelho, S. R. M. (2017). Secagem de folhas *Mentha piperita* em leito fixo utilizando diferentes temperaturas e velocidades de ar. *Revista Ciência Agronômica*, *48*(2), 242-250.
- Hartmann Filho, C. P., Goneli, A. L. D., Masetto, T. E., Martins, E. A. S., Oba, G. C., & Siqueira, V. C. (2016). Qualidade de soja produzida em segunda safra submetida a secagem e armazenamento. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, *46*(3), 267-275.
- International Agency for Research on Cancer. (2012). A review of human carcinogens: Chemical agents and related occupations. Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans, *France: Lyon*, 615p.
- Isquierdo, E. P., Borém, F. M., Oliveira, P. D. D., Siqueira, V. C., & Alves, G. E. (2012). Quality of natural coffee subjected to different rest periods during the drying process. *Ciência e Agrotecnologia*, *36*(4), 439-445.

- Janoszka, B. (2011). HPLC-fluorescence analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pork meat and its gravy fried without additives and in the presence of onion and garlic. *Food chemistry*, 126(3), 1344-1353.
- Kudra, T. (2004). Energy aspects in drying. *Drying Technology*, 22(5), 917-932.
- Kudra, T. (2012). Energy performance of convective dryers. *Drying Technology*, 30(11-12), 1190-1198.
- Lima, R. F. de, Dionello, R. G., Peralba, M. D. C. R., Barrionuevo, S., Radunz, L. L., Júnior, F. W. R. (2017). PAHs in corn grains submitted to drying with firewood. *Food chemistry*, 215(1), 165-170.
- Marcondes, M. C., Miglioranza, É., & Fonseca, I. C. D. B. (2010). Qualidade de sementes de soja em função do horário de colheita e do sistema de trilha de fluxo radial e axial. *Engenharia Agrícola*, 30(2), 316-321.
- Martorell, I., Perelló, G., Martí-Cid, R., Castell, V., Llobet, J. M., & Domingo, J. L. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in foods and estimated PAH intake by the population of Catalonia, Spain: temporal trend. *Environment international*, 36(5), 424-432.
- Mcgrath, T. E., Chan, W. G., & Hajaligol, M. R. (2003). Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66(1-2), 51-70.
- Melo, F. A. de O., Silva, J. N. da, Sousa, J., Sampaio, C. P., & Silva, D. F. (2010). Desenvolvimento e construção de fornalha para biomassa com sistema de aquecimento direto e indireto do ar. *Acta Scientiarum. Technology*, 32(2), 129-136.
- Oba, G. C., Goneli, A. L. D., Masetto, T. E., Hartmann Filho, C. P., Michels, K. L. L. S., & Ávila, J. P. C. (2019). Artificial drying of safflower seeds at different air temperatures: effect on the physiological potential of freshly harvested and stored seeds. *Journal of Seed Science*, 41(4), 397-406.
- Paucar-Menacho, L. M., Silva, L. H. D., Barretto, P. A. D. A., Mazal, G., Fakhouri, F. M., Steel, C. J., & Collares-Queiroz, F. P. (2008). Desenvolvimento de massa alimentícia fresca funcional com a adição de isolado protéico de soja e polidextrose utilizando páprica como corante. *Food Science and Technology*, 28(4), 767-778.
- Queiroz, D. M.; Valente, D. S. M. (2018). *Indicadores da qualidade de grãos*. In: Lorini, I.; Miike, L. H.; Scussel, V. M.; Faroni, L. R. A. Armazenagem de grãos. 2.ed. Instituto Bio Geneziz, Cap.3. p.231-278.

- Rey-Salgueiro, L., García-Falcón, M. S., Martínez-Carballo, E., & Simal-Gàndara, J. (2008). Effects of toasting procedures on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in toasted bread. *Food Chemistry*, *108*(2), 607-615.
- Sacilik, K., Tarimci, C., & Colak, A. (2007). Moisture content and bulk density dependence of dielectric properties of safflower seed in the radio frequency range. *Journal of Food Engineering*, *78*(4), 1111-1116.
- Stavric, B., & Klassen, R. (1994). Dietary effects on the uptake of benzo [a] pyrene. *Food and chemical toxicology*, *32*(8), 727-734.
- Silva, L. D. S., Resende, O., Bessa, J. F. V., Bezerra, I. M. C., & Tfouni, S. A. V. (2018). Ozone in polycyclic aromatic hydrocarbon degradation. *Food Science and Technology*, *38*, 184-189.
- Speer, K.; Steeg, E.; Hortsmann, P.; Kuhn, T.; Montag, A. (1990). Determination and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in native vegetable oils, smoked fish products, mussels and oysters, and bream from the river Elbe. *Journal of High Resolution Chromatography*, *13*(1), 104-111.
- Smaniotto, T. A. D. S., Resende, O., Marçal, K. A., de Oliveira, D. E., & Simon, G. A. (2014). Qualidade fisiológica das sementes de soja armazenadas em diferentes condições. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, *18*(4), 446-453.
- Tozzo, G. A., & Peske, S. T. (2008). Morphological characterization of fruits, seeds and seedlings of *Pseudima frutescens* (aubl.) radlk. (*Sapindaceae*). *Revista Brasileira de Sementes*, *30*(2), 12-18.
- Vieira, R. D., & Krzyzanowski, F. C. (1999). Teste de condutividade elétrica. *Vigor de sementes: conceitos e testes. Londrina: ABRATES*, *1*, 1-26.
- Vieira, M. A., Maraschin, M., Rovaris, Â. A., Amboni, R. D. D. M. C., Pagliosa, C. M., Xavier, J. J. M., & Amante, E. R. (2010). Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons throughout the processing stages of erva-mate (*Ilex paraguariensis*). *Food Additives and Contaminants*, *27*(6), 776-782.
- WEBER, E. A. (2005). Excelência em beneficiamento e armazenamento de grãos. Canoas, RS: Editora Salles. 586p.
- WHO. (1998). Environmental Health Criteria 202. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. World Health Organization.

## 6.0 CONCLUSÃO GERAL

As secagens apresentaram eficiência média acima de 75%, considerada satisfatória para sistemas que utilizam fornalha de fogo direto.

O consumo específico de energia das secagens dos grãos de soja foi de 8.099,50 kJ e 11.871,80 kJ para remover 1 kg de água, sendo a diferença dos resultados equivalente as condições específicas de cada secagem. Para secagem do milho, o consumo específico de energia para remover 1 kg de água foi de 7.389,35 kJ.

Os grãos apresentaram diferença após a secagem para as características avaliadas, contudo, de modo geral, para a finalidade industrial dos grãos a qualidade não foi comprometida.

Foram detectados a contaminação de HPAs nos grãos antes das secagens.

A secagem com fornalha de fogo direto utilizando cavacos de lenha promoveu a contaminação por HPAs nos grãos de soja e milho.

As concentrações médias de HPAs nos grãos de soja e milho foram superiores aos valores máximos permitidos pela Legislação da União Europeia.

Contudo, torna-se necessário o avanço com novas pesquisas para aperfeiçoar o conhecimento da influência da secagem na qualidade dos grãos, a formação e contaminação dos HPAs, bem como a geração de tecnologias eficientes e sustentáveis.