

Marla Simone Jovenasso Manzoni

Influência da Temperatura,
Níveis de Dióxido de Enxofre
e Ácido Lático Durante a
Maceração Dinâmica e Moagem
Intermitente para Obtenção
de Subprodutos do Milho



1910000961



MARLA SIMONE JOVENASSO MANZONI

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA, NÍVEIS DE
DIÓXIDO DE ENXOFRE E ÁCIDO LÁTICO
DURANTE A MACERAÇÃO DINÂMICA E MOAGEM
INTERMITENTE PARA OBTENÇÃO DE
SUBPRODUTOS DO MILHO**



MARLA SIMONE JOVENASSO MANZONI

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA, NÍVEIS DE
DIÓXIDO DE ENXOFRE E ÁCIDO LÁTICO
DURANTE A MACERAÇÃO DINÂMICA E MOAGEM
INTERMITENTE PARA OBTENÇÃO DE
SUBPRODUTOS DO MILHO.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José do Rio Preto, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos (Área de Concentração: Engenharia e Ciência de Alimentos).

Orientador: Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho



T 961/01

São José do Rio Preto
2000

664.7
M296i

Tecnologia de cereais

Assunto CAPES: 5.07.02.00-9 - Tecnologia de alimentos

Manzoni, Marla Simone Jovenasso.

Influência da temperatura, níveis de dióxido de enxofre e ácido láctico durante a maceração dinâmica e moagem intermitente / Marla Simone Jovenasso Manzoni. – São José do Rio Preto : [s.n.], 2000.
108 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: José Francisco Lopes Filho.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas.

1. Milho. 2. Moagem-úmida. 3. Maceração dinâmica. 4. Amido. I. Lopes Filho, José Francisco. II. Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU - 664.6/.7

MARLA SIMONE JOVENASSO MANZONI

DADOS CURRICULARES
MARLA SIMONE JOVENASSO MANZONI

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA, NÍVEIS DE DIÓXIDO DE
ENXOFRE E ÁCIDO LÁTICO DURANTE A MACERAÇÃO
DINÂMICA E MOAGEM INTERMITENTE PARA OBTENÇÃO DE
SUBPRODUTOS DO MILHO

NASCIMENTO 24.12.1974 - Catanduva/SP
FILIAÇÃO Antônio Jovenasso
Clara Jovenasso Baldini Jovenasso

COMISSÃO JULGADORA

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Presidente e Orientador: José Francisco Lopes Filho

2º Examinador
J. Brontic

3º Examinador
Paulo O. Dias

São José do Rio Preto, 13 de Dezembro de 2000

DADOS CURRICULARES
MARLA SIMONE JOVENASSO MANZONI

NASCIMENTO 24.12.1974 - Catanduva/SP
FILIAÇÃO Antônio Jovenasso
Cilene Aparecida Baldini Jovenasso

1993/1998 Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos
Faculdade de Engenharia de Alimentos da Fundação
Eduacional de Barretos

1998 Início do curso de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciência de Alimentos, nível de mestrado, na Faculdade
de Engenharia de Alimentos - UNESP - São José do
Rio Preto

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar sempre presente, e me dar a força necessária para alcançar meus objetivos;

Ao Professor Dr. José Francisco Lopes Filho, pela dedicação, amizade e paciência com que me orientou;

Ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, pela sua contribuição na realização deste projeto;

Aos Professores integrantes da banca examinadora, Dr. João Claudio Thoméo, Dr. Sérgio do Nascimento Kronka e Dra. Neuza Jorge, pelas correções e sugestões que enriqueceram o trabalho ora realizado;

Ao Professor Sérgio do Nascimento Kronka pelo auxílio nas análises estatísticas;

À acadêmica Erika Alessandra Brandemarte e aos técnicos João Jesuíno Demílio, Ginaldo Vieira dos Santos e João Carlos Camargo de Oliveira, pelo auxílio na parte experimental do projeto;

Aos Professores Dr.(s) Pedro Fernando Romanelli e Silvio José F. de Souza por disponibilizar o laboratório e equipamentos para a conclusão dos experimentos;

À FAPESP, processo nº 98/13760 – 1, pela concessão de bolsa;



À fazenda agropecuária CFM Ltda, pelo fornecimento da matéria-prima;

À todos os amigos do curso de Pós-graduação, pela amizade e incentivo;

À minha irmã Mariele, pelo carinho e amizade;

Aos meus pais, Antonio Jovenasso e Cilene Aparecida Baldini Jovenasso, pelo amor incondicional e pelo empenho com que lutaram pela minha formação;

Ao Cleber, meu esposo, pelo amor, compreensão e principalmente pelo seu companheirismo nos momentos mais difíceis;

À minha sogra Elza e meu sogro Tite, pelo carinho e incentivo;

A todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

A mente que se abre a uma nova idéia
jamais volta ao seu tamanho original.

Albert Einstein
(1879 – 1955)



SUMÁRIO

<i>LISTA DE FIGURAS</i>	IV
<i>LISTA DE TABELAS</i>	V
<i>RESUMO</i>	VII
<i>ABSTRACT</i>	IX
INTRODUÇÃO	1
REVISÃO DA LITERATURA	4
Milho	4
Moagem Úmida	12
Maceração: Aspectos Fundamentais	26
MATERIAIS E MÉTODOS	35
Caracterização e Preparação das Amostras	35
Equipamentos	36
<i>Maceração Dinâmica e Moagem Intermitente</i>	36
Hidratação dos grãos de milho	36
Moinho de rolos	38
Tanques de maceração	38
Blender	38
Moinho de discos	38
Peneira vibratória separadora	43
Mesa de amido	43
Sistema de filtração à vácuo	43
<i>Maceração Convencional</i>	47
Procedimento Experimental	47
<i>Moagem Úmida com Maceração Dinâmica e Moagem Intermitente</i>	47
Hidratação dos grãos	49
Ruptura do pericarpo	49
Maceração dinâmica e moagem intermitente	50
Separação do Germe	51
Terceira moagem	51
Separação da fibra	52
Separação amido-glúten	52



Filtração do glúten	53
Rendimento das frações	54
<i>Moagem Úmida com Maceração Convencional</i>	54
Maceração	54
Primeira moagem	55
Delineamento Experimental	55
Análise Estatística	56
Qualidade do Amido e Germe	57
<i>Medida da Danificação dos Germes</i>	57
RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
Efeito do Ácido Lático	60
Efeito do Dióxido de Enxofre	63
Efeito da Temperatura	65
Interação entre os Fatores de Maceração (SO ₂ , Ácido Lático e Temperatura).....	68
<i>Amido</i>	68
<i>Glúten</i>	69
Combinação dos Fatores na Composição do Melhor Tratamento para o Processo de Maceração Dinâmica	71
Maceração Dinâmica vs Maceração Convencional	73
Qualidade das Frações Germe e Amido	74
<i>Amido</i>	76
Proteína no amido	76
<i>Germe</i>	78
Medida da danificação dos germes	78
Teor de óleo nos germes	79
Características da Moagem do Milho Macerado em Diferentes Concentrações de SO ₂ , Ácido Lático e Temperatura	82
<i>Filtração do glúten</i>	82
<i>Recuperação das Frações do Grão</i>	85



CONCLUSÕES	87
SUGESTÕES	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
ANEXOS	100



LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Seção longitudinal de um grão de milho	6
Figura 2 – Fluxograma do processo de moagem de milho industrial por via úmida	13
Figura 3 – Hidratação dos grãos de milho	37
Figura 4 – Moinho de rolos	39
Figura 5 – Tanques de maceração com sistema de agitação	40
Figura 6 – Tanque de maceração e hélice	40
Figura 7 – Blender comercial	41
Figura 8 – Moinho de discos	42
Figura 9 – Peneira vibratória separadora	44
Figura 10 – Mesas de amido	45
Figura 11 – Sistema de filtração à vácuo	46
Figura 12 – Fluxograma da moagem úmida com maceração dinâmica .	48



LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise aproximada do grão de milho	9
Tabela 2 - Composição química das frações da semente	10
Tabela 3 - Comparação entre dados de rendimento da indústria com os de laboratório e escala piloto	22
Tabela 4 - Tratamentos experimentais	56
Tabela 5 - Médias dos rendimentos (%) das frações do milho em função dos níveis de ácido láctico e SO ₂ e da temperatura no processo MDMI e na maceração convencional	59
Tabela 6 - Médias dos rendimentos (%) das frações do milho em relação aos níveis de ácido láctico	60
Tabela 7 - Médias dos rendimentos (%) das frações do milho em relação aos níveis de SO ₂	63
Tabela 8 - Médias dos rendimentos (%) das frações do milho em relação às temperaturas de maceração	65
Tabela 9 - Comparação das médias dos rendimentos (%) das frações do grão obtidas pelos processos MDMI e convencional	73
Tabela 10 - Médias de proteína residual (%) no amido	76
Tabela 11 - Médias de danificação (%) dos germes	78
Tabela 12 - Médias do teor (%) de óleo do germe	80
Tabela 13 - Médias dos tempos de filtração do glúten em função dos níveis de ácido láctico, SO ₂ e da temperatura de maceração	82
Tabela 14 - Médias dos níveis dos fatores no tempo para a filtração do glúten	83
Tabela A1 - Médias dos níveis dos fatores, diferença mínima significativa pelo teste de Tukey (d.m.s.), e valores do teste F, para o fatorial 2x2x3	101
Tabela A2 - Médias de rendimento de amido para as combinações dos níveis dos fatores SO ₂ (D), Ácido láctico (A) e Temperatura (T)	102



Tabela A3 - Médias de rendimento de glúten para as combinações dos níveis dos fatores SO ₂ (D), Ácido láctico (A) e Temperatura (T)	103
Tabela A4 - Desdobramento da Interação DxAxT, para estudo dos efeitos do SO ₂ (D), em cada combinação de Ácido láctico (A) e Temperatura (T), sobre o rendimento de amido e de glúten	104
Tabela A5 - Desdobramento da Interação DxAxT, para estudo dos efeitos do Ácido láctico (A), em cada combinação de SO ₂ (D) e Temperatura (T), sobre o rendimento de amido e de glúten	105
Tabela A6 - Desdobramento da Interação DxAxT, para estudo dos efeitos da Temperatura (T), em cada combinação de Ácido Láctico (A) e SO ₂ (D), sobre o rendimento de amido e de glúten	106
Tabela A7 - Comparação pelo teste de Tukey das médias das frações do milho obtidas pelo processo MDMI e pelo convencional	107
Tabela A8 - Comparação pelo teste de Tukey das médias obtidas para os fatores de qualidade do amido e do germe	108
Tabela A9 - Médias dos níveis dos fatores, diferença mínima significativa pelo teste de Tukey (d.m.s.), e valores do teste F, para o fatorial 2x2x3	109



RESUMO

Um experimento de moagem úmida em laboratório utilizando um método alternativo à maceração convencional, denominado maceração dinâmica e moagem intermitente (MDMI), foi utilizado com o propósito de verificar os efeitos de níveis de SO_2 , ácido láctico e temperatura durante o processo MDMI do milho híbrido XL 606 a fim de determinar as relações ideais entre estes parâmetros de maceração para a otimização da moagem úmida na produção de amido e subprodutos. Para a condução do experimento foi utilizado um esquema fatorial $2 \times 2 \times 3$, com níveis de SO_2 de 0,05 e 0,1% (p/v), níveis de ácido láctico de 0,0 e 0,5% (v/v) e três temperaturas: 52, 60 e 68°C. Os rendimentos das frações foram calculados com base na matéria seca e submetidos a análise de variância. As médias dos rendimentos das frações para os níveis de cada fator foram comparadas pelo teste de Tukey a um nível de 5% de probabilidade. O rendimento do amido foi utilizado como parâmetro de decisão para a escolha do melhor tratamento. A presença do ácido láctico (0,5%) no processo MDMI aumentou o rendimento do amido em 5,6%. A concentração de 0,1% de SO_2 promoveu maior liberação do amido das redes de proteína quando comparada à concentração de 0,05%. A separação amido-glúten foi dificultada à temperatura de 68°C. Propõem-se para o tipo de grão utilizado, a combinação de 0,5% de ácido láctico e 0,1% de SO_2 na solução de maceração a 52°C como melhor



tratamento para a obtenção de amido e subprodutos do milho utilizando o processo MDMI. Os dados obtidos para este tratamento foram comparados com os obtidos pelo método convencional de maceração. Testes de qualidade para o amido e o germe, compreendendo conteúdo de proteína no amido e danificação e teor de óleo para o germe, foram realizados. Para o processo de maceração dinâmica, 1,4% a mais de amido foi recuperado e a proteína residual nesta fração não diferiu estatisticamente da obtida para o processo convencional (0,40 e 0,36%, respectivamente), com a vantagem de que o tempo de maceração pode ser reduzido de 36 para 8 horas no processo MDMI. O rendimento do germe foi 0,8% maior quando grãos foram macerados convencionalmente e a porcentagem de danificação foi 4,9% menor. Da mesma maneira 6,7% a mais de óleo no germe foram obtidos quando os grão foram macerados convencionalmente.

Palavras-chave: milho, moagem-úmida, maceração dinâmica, amido



ABSTRACT

A corn wet milling experiment utilizing one alternative steeping procedure, called intermittent milling and dynamic steeping (IMDS) was studied to verify the effect of lactic acid, SO_2 and temperature on the dynamic steeping of a brazilian dent corn (hybrid XL 606). The ideal relationship among those variables to optimize the wet-milling process for starch and corn by-products production was investigated. A $2 \times 2 \times 3$ factorial experimental design was used with SO_2 levels of 0,5 and 0,1% (w/v), lactic acid levels of 0 and 0,5% (v/v) and temperatures of 52, 60, and 68°C. Yields of starch, germ, fiber, gluten, and solids from the soak water and filtrate were measured and reported on a dry solids basis and submitted to analysis of variance. The yields means of each corn fraction were compared by Tukey's test at a 5% level. Starch yield was the main factor to determine acid lactic use, SO_2 level, and the best temperature during steeping in the IMDS. Lactic acid during dynamic steeping increased starch yield by 5.6%. Increasing SO_2 levels from 0.05 to 0.1% in the steep solution increased starch yield. Starch-gluten separation was diffculted at 68°C. The treatment with addition of the 0,5% lactic acid, 0,1% SO_2 at 52°C is proposed as the best for IMDS process for this brazilian dent corn (hybrid XL 606). Comparison of the IMDS with conventional wet-milling process showed that starch yield increased 1.4%



when IMDS was used. There was no statistical difference of protein in starch obtained by the IMDS process (0.40%) and that obtained from conventional process (0.36%). Germ yield obtained with IMDS process was 0.8% lower than that with conventional process. The percentage of damage germ recovered with the IMDS process was higher (4.9%) than that obtained from conventional and germ oil content was ≈ 6.7 percentage points lower.

Key-words: corn, wet-milling, dynamic steeping, starch.



INTRODUÇÃO

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de milho, com produção inferior somente à dos Estados Unidos e à da China (ABIMILHO, 2000f). A última safra (1998/1999) foi de 32,2 milhões de toneladas segundo estimativa da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 1999). Para o ano de 2000 estima-se que o consumo de milho no Brasil seja de aproximadamente 36,0 milhões de toneladas, das quais 4,1 milhões serão destinadas ao setor industrial. O milho é estratégico na agropecuária brasileira. Cerca de 81% do total produzido internamente é consumido sob a forma de ração, sendo que a maior parte do milho destinado ao aproveitamento animal vai para a avicultura (37%), seguida pela suínocultura (36%) e pecuária (8%).

O processo industrial de moagem úmida é o segundo maior setor de consumo do grão após a alimentação animal, utilizando 12% do total produzido (ABIMILHO, 2000b). Este processo envolve transformações químicas, bioquímicas e operações mecânicas com o objetivo de separar o grão do milho em suas frações relativamente puras: germe, fibra, amido e glúten (Singh et al., 1997a). É o principal método de extração do amido de milho para uso industrial e alimentício, e o alto rendimento na extração é o objetivo mais importante (Watson et al., 1951; Lopes Filho, 1997). A moagem úmida data de 1860 e desenvolveu-se vagarosamente até 1960 quando o xarope de milho com alta frutose



(HFCS) e o etanol impulsionaram uma grande expansão da indústria (Singh, 1993).

O amido é utilizado em muitas aplicações industriais, incluindo a indústria têxtil, mineração, processamento de couros, papelaria, produtos de limpeza, filmes fotográficos, plásticos, pneus, tintas, fogos de artifício, adesivos entre outras aplicações. Na indústria de alimentos, é normalmente quimicamente modificado para melhorar as propriedades alimentícias, tais como textura, emulsificação, solubilidade e gelatinização entre outras. Entra na composição de diversos alimentos infantis, doces, balas, sucos, sopas, vegetais enlatados, bebidas achocolatadas, etc. O xarope de milho e o xarope de milho com alta frutose (HFCS) são produzidos pela conversão do amido em glicose e da glicose em frutose, respectivamente, e são usados em confecções, confeitaria, bebidas, sorvetes, geléias, molhos e sobremesas diversas (Watson, 1986; ABIMILHO, 2000a,d).

A moagem úmida realizada na indústria é dividida em seis etapas principais das quais a maceração é a primeira e mais importante devido às transformações químicas, bioquímicas e físicas que ocorrem ao longo dessa etapa (Eckhoff, 1989). A operação requer grandes investimentos, altos custos de manutenção, grandes espaços, longos períodos, assim como alto consumo de energia (Gillenwater et al., 1971; Huster et al., 1983).



Com o objetivo de reduzir custos e diminuir o tempo de maceração, Lopes Filho et al. (1997) desenvolveram o processo de maceração dinâmica e moagem intermitente do milho (MDMI). Este processo consiste na maceração dos grãos de forma dinâmica, onde, após um período curto de imersão em água (2h), os grãos são quebrados e macerados sob agitação. Esta metodologia, utilizada em procedimento de laboratório, reduziu o tempo médio de maceração de variedades de milho dentadas de endosperma meio-duro para até 5 horas, obtendo-se amido e subprodutos de qualidade e quantidades similares ao processo convencional. No entanto, para a utilização do método MDMI para variedades de milho de interesse de indústrias nacionais, torna-se necessário o ajuste das variáveis envolvidas. O presente trabalho de pesquisa teve o propósito de determinar as relações ideais entre temperatura de maceração, níveis de dióxido de enxofre e ácido láctico nas etapas da maceração dinâmica e moagem intermitente do milho (híbrido XL 606) para a otimização da moagem úmida na produção de amido e subprodutos do milho; comparar os rendimentos obtidos por este método com os obtidos pelo método de maceração convencional (método padrão) e determinar a qualidade dos produtos obtidos.



REVISÃO DA LITERATURA

Milho

Originária das Américas, a cultura do milho se expandiu para outras partes do mundo com a descoberta da América e as grandes navegações do século XVI. Em 1492, Cristóvão Colombo observou a existência de milho em Cuba, levando grãos de milho ao regressar à Espanha. Maias, Astecas e Incas e os Índios, no Brasil, tinham o cereal como o principal ingrediente de sua dieta (Lima, 1976b; ABIMILHO, 2000c).

A planta do milho é uma gramínea, alta, anual, monóica, possuindo uma haste (colmo) cilíndrica em nós compactos. Cada nó abaixo do solo produz raízes e os nós ao nível do solo ou imediatamente acima, possuem uma única folha larga e comprida em cada nódulo, e folhas em duas posições opostas. Os colmos não são ocos, mas compactos e terminam com o pendão (inflorescência masculina), onde *se encontram milhares de grãos de pólen, que são os órgãos masculinos*. Nas flores femininas (bonecas) encontram-se os estilo-estigmas também denominados cabelo ou barba, que recebendo o pólen ficam fertilizados para a formação dos frutos (grãos de milho). O desenvolvimento do grão se completa com cerca de 50 dias após a fertilização e envolve um aumento de volume, do ovário para o grão, de 1400 vezes (Lima, 1976a;



Goodman & Smith, 1986). As espigas desenvolvem-se contendo de 300 – 1000 sementes, arrançadas em fileiras ao longo do sabugo (Benson & Pearce, 1994), e são recobertas de palha que servem para a proteção dos grãos contra infestação de pragas, doenças e penetração de umidade (Lima, 1976a).

A semente completamente desenvolvida (Figura 1) é composta por quatro partes principais: pedúnculo, 0,8%; pericarpo, 5%; germe, 11% e endosperma, 82% (Watson, 1984). O pedúnculo ou ponta do grão é a parte remanescente do tecido que conecta o grão ao sabugo e permite uma rápida absorção de umidade (Goodman & Smith, 1986), é composto de elementos fibrosos insolúveis arrançados em uma estrutura esponjosa (Watson, 1984). O hilo (ponto que une o fruto ao pedúnculo) atua como uma barreira difusional na semente seca e madura, mas é frágil e facilmente rompido pelo aumento da semente quando macerada em água (Wolf et al., 1952).

O pericarpo ou casca, rico em fibras (Andrade & Lima, 1984), é a cobertura lisa e densa da semente (Watson, 1984). É derivado da parede do ovário e pode ser incolor, vermelho, marrom, laranja ou variado (Goodman & Smith, 1986). Ele possui três importantes camadas celulares: as células da epiderme, a camada celular transversal e a cobertura da semente. A epiderme é formada por células altamente cerosas, as quais protegem a semente de movimentos de líquidos e

Pericarpo ou casca

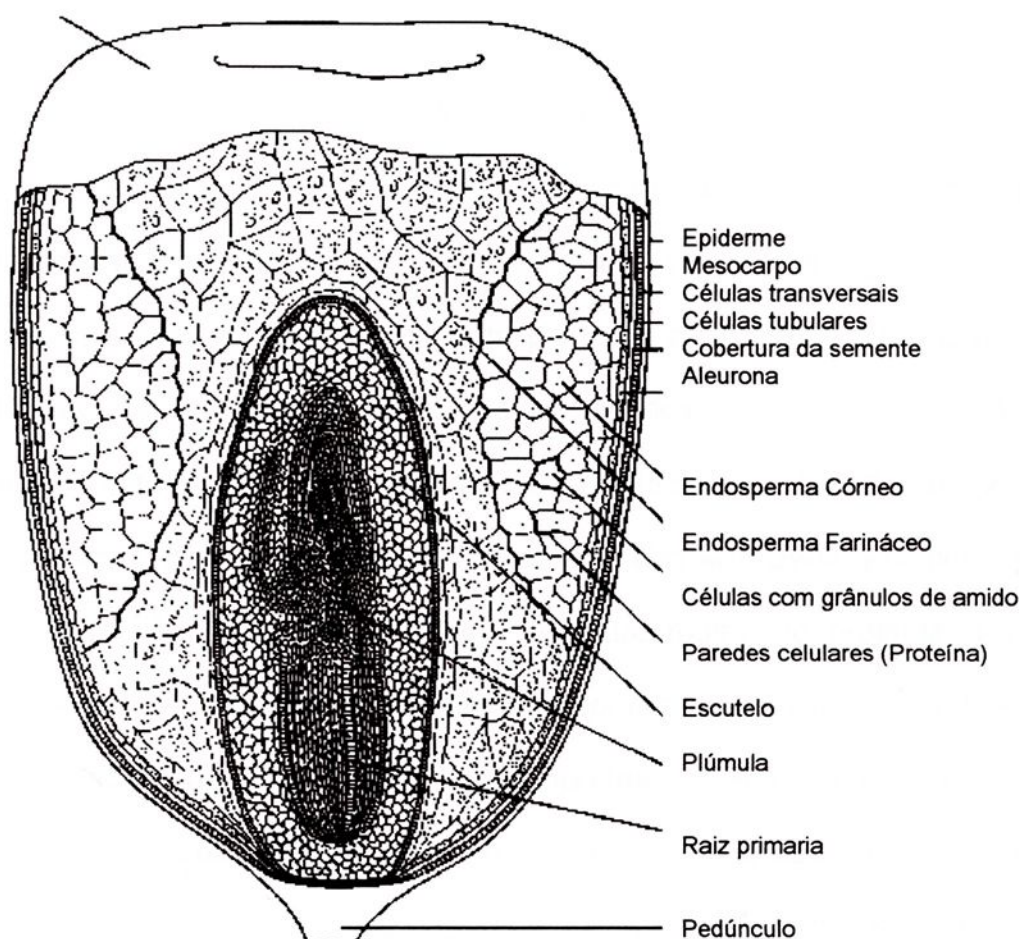


FIGURA 1 - Seção longitudinal de um grão de milho (Hoseney, 1994).

gases dentro e fora das sementes e atua como uma barreira difusional durante a maceração. A camada célula-transversal contém células amplamente abertas. Esta característica promove interconexões capilares entre o pedúnculo e a coroa da semente, promovendo o transporte de gases e líquidos no interior da semente. A cobertura da semente é por definição a membrana semipermeável, permitindo a absorção de umidade, porém resistindo à difusão de moléculas grandes. Esta cobertura não tem sido identificada como um conjunto de células

separadas, sendo provavelmente associada com a camada da aleurona, que é uma célula protéica pouco densa localizada ao seu lado (Eckhoff, 1989). Dentro do grão está o endosperma e o embrião. O primeiro tecido do endosperma é a aleurona, que tem uma única camada espessa de tecido e rijas paredes celulares (Watson, 1984). Com exceção de sua (s) camada (s) mais externa, constituída por uma ou (raramente) algumas camadas de células de aleurona, o endosperma é constituído principalmente de amido (Goodman & Smith, 1986). Ele é composto por um grande número de células, e cada uma destas armazena grânulos de amido que são envolvidos por uma contínua matriz de proteína. Um endosperma perfeitamente desenvolvido contém um núcleo central de endosperma macio ou farináceo. O endosperma farináceo é envolvido por uma região vítrea conhecida como córneo ou endosperma duro. A proporção média destas duas regiões é cerca de 1:2, farináceo:córneo, mas varia consideravelmente, dependendo do conteúdo de proteína na semente. Embora a linha divisória entre as regiões córnea e farinácea do endosperma seja morfológicamente indistinta, a região farinácea é caracterizada por células largas, grânulos de amido grandes e redondos, e uma matriz protéica relativamente fina. Estas finas linhas da matriz protéica rompem durante a secagem da semente, formando bolsas de ar, as quais dão à região farinácea uma aparência branca opaca e de textura porosa, facilitando a recuperação do amido. No endosperma córneo, a matriz protéica espessa contrai-se durante a secagem, mas não se

rompe, e a pressão resultante produz uma densa estrutura vítrea. A natureza densa do endosperma córneo requer adequada maceração para assegurar a recuperação do amido. O endosperma córneo contém somente cerca de 1,5 a 2,0% de proteína e mais pigmentos carotenóides amarelos do que a região farinácea, mas logo abaixo da aleurona há uma densa fileira de células conhecidas como subaleurona ou endosperma periférico denso contendo mais do que 28,0% de proteína. Eles contêm grânulos de amido muito pequenos e uma fina matriz protéica e podem causar dificuldade na purificação do amido (Watson, 1984).

O germe ou embrião contém cerca de 34,5% de óleo (base seca), contendo 82,0% do óleo da semente, 18,8% de proteína, 28,0% de sólidos solúveis e 19,0% de matéria insolúvel. Ele contém uma plúmula, raízes e escutelo, os quais são essenciais para o crescimento de uma nova planta (Earle et al., 1946).

A composição centesimal do grão de milho é aproximadamente 69,0% de carboidratos, 13,0% de umidade, 9,0% de proteína, 4,5% de lipídeos, 2,5% de fibras e 1,5% de cinza (Andrade & Lima, 1984). A composição química do milho comercial é mostrada na Tabela 1. Os valores médios para os principais componentes são para o milho adquirido de diversas grandes plantas de moagem úmida em 1970-74, sendo o milho comercial uma mistura completa de muitas fontes. Dois valores de fibra são dados na Tabela 1. O valor de fibra bruta refere-se ao teor de celulose da semente sem especificar os tipos de fibra existentes.



Tabela 1 - Análise aproximada do grão de milho (Watson, 1984).

	AMPLITUDE	MÉDIA ^a
Umidade (% base úmida)	7-23	16,7
Amido (% base seca)	64-78	71,3
Proteína ^b (% base seca)	8-14	9,91
Lipídeo (% base seca)	3,1-5,7	4,45
Cinza (óxido) (% base seca)	1,1-3,9	1,42
Pentoglicanas (como xilose) (% base seca)	5,8-6,6	6,2
Fibra bruta (% base seca)	1,8-3,5	2,66
Fibra (Insolúveis e paredes celulares) (% base seca)	8,3-11,9	9,5
Celulose + lignina (% base seca ^c)	3,3-4,3	3,3
Açúcares totais (como glicose) (% base seca)	1,0-3,0	2,58
Carotenóides totais (mg/Kg)	5-40	30

^a Umidade, amido, proteína, e valores de lipídeo para o milho adquirido no mercado aberto 1970-1974.

^b N x 6,25

^c Conteúdo de lignina menor do que 0,1

A quantificação em separado das fibras insolúveis e paredes celulares, celulose e lignina e pentoglicana tem sido preferida.

A composição química das frações da semente é apresentada na Tabela 2. Os dados foram obtidos pela análise de nove híbridos de milho (Watson, 1984).

Os tipos de sementes de milho são agrupadas em dentadas, duras, farináceas, doces, cerosas e pipoca. Esses grãos de milho diferem entre si em seu conteúdo de açúcar e proteína e também no tipo, forma e concentração dos grânulos de amido. Os milhos pipoca constituem um tipo de milho duro de grãos pequenos. Os milhos duros ("flint") são usualmente de textura dura devido à densa concentração dos grânulos de amido com proteínas preenchendo os interespaços

Tabela 2 - Composição química das frações da semente (Watson, 1984).

Partes	% Peso seco semente inteira	Composição das partes da semente (% Base seca)				
		Amido	Lipídeos	Proteína	Cinza	Açúcar
Germe	Amplitude	10,5-13,1	5,1-10,0	31,1-38,9	17,3-20,0	9,38-11,3
	Média	11,5	8,3	34,4	18,5	10,3
Endosperma	Amplitude	80,3-83,5	83,9-88,9	0,7-1,1	6,7-11,1	0,22-0,46
	Média	82,3	86,6	0,86	8,6	0,31
Pedúnculo	Amplitude	0,8-1,1	—	3,7-3,9	9,1-10,7	1,4-2,0
	Média	0,8	5,3	3,8	9,7	1,7
Pericarpo	Amplitude	4,4-6,2	3,5-10,4	0,7-1,2	2,9-3,9	0,29-1,0
	Média	5,3	7,3	0,98	3,5	0,67
Sementes Inteiras	Amplitude	67,8-74,0	67,8-74,0	3,9-5,8	8,1-11,5	1,27-1,52
	Média	72,4	72,4	4,7	9,6	1,43

(Goodman & Smith, 1986). Eles têm um endosperma vítreo espesso e duro envolvendo um pequeno centro granular. As sementes são lisas e redondas sem a formação de dentes (Zuber & Darrah, 1994).

Os grânulos de amido dos milhos farináceos são menos densamente concentrados e conseqüentemente o grão adquire textura mole (Goodman & Smith, 1996). O endosperma é composto completamente de amido macio com raramente algum amido duro ou material vítreo. Após a secagem, as sementes tendem a encolher uniformemente, e como consequência, pouca ou nenhuma dentição ocorre (Zuber & Darrah, 1994).

Os milhos dentados são intermediários em estrutura. Os grânulos de amido são densamente concentrados nas laterais do grão formando um cilindro aberto que envolve parcialmente o embrião. Os grânulos de amido do miolo central são menos densamente concentrados e farináceos. Uma coroa dentada é produzida durante a secagem, como

resultado da concentração menos densa dentro do miolo central (Goodman & Smith, 1986).

Os grãos cerosos resultam do fato de o amido presente estar inteiramente na forma de amilopectina. A composição usual do milho comum é de 73 a 78% de amilopectina (molécula ramificada) e 22 a 27% de amilose (molécula não ramificada) (Goodman & Smith, 1986).

A conversão normal de açúcar em amido é mais reduzida nos milhos doces. Portanto, o endosperma contém tanto açúcares como polissacarídeos solúveis em água com muito menos amido, isto faz com que o grão se torne contraído e enrugado com a secagem (Goodman & Smith, 1986). O milho doce é um importante cultivo para a alimentação humana, sendo consumido diretamente na sua forma fresca ou como produtos enlatados e congelados.

A pronta disponibilidade do milho a preços constantes e relativamente baixos, seu armazenamento de estação a estação, e seu alto conteúdo de amido induziram o desenvolvimento de processos comerciais para a recuperação do amido de milho. No início do século XIX, pesquisadores americanos descobriram que o amido de milho era facilmente recuperado pela moagem de grãos hidratados. O processo evoluiu gradualmente e hoje é um processo automatizado altamente sofisticado. A melhora dos produtos e processos exige pesquisas, estudos de engenharia e avaliações em planta-piloto (Watson, 1984).



Moagem Úmida

Um fluxograma do processo de moagem úmida do milho utilizado na indústria é apresentado na Figura 2 e pode ser dividido em 6 etapas principais. Estas etapas envolvem a maceração, seguidas da primeira e segunda moagem, separação do germe, terceira moagem, separação da fibra e separação amido-glúten. A descrição do processo realizada a seguir é baseada nos trabalhos de Singh (1993); Yaptenco, (1993) e Lopes Filho (1995,1997).

A operação inicia-se com a **limpeza e análise dos grãos de milho** quanto à umidade e ausência de aflatoxina, insetos e infestação de roedores. O milho aceito é descarregado e conduzido a silos de estocagem temporários. Antes da maceração, é limpo por peneiramento e aspiração, removendo poeira, sabugos, pedras, insetos, grãos quebrados e outros materiais estranhos. O material peneirado é frequentemente misturado com a fibra e frações pesadas da água de maceração na preparação do farelo do glúten de milho.

A **maceração** é uma das etapas mais importantes do processo de moagem úmida porque é responsável pelas transformações químicas e bioquímicas no interior das sementes favorecendo a liberação dos grânulos de amido. Esta operação consiste na imersão dos grãos em água proveniente de diferentes operações de lavagem do processo, iniciando-se pela água da lavagem do amido. A água de maceração é



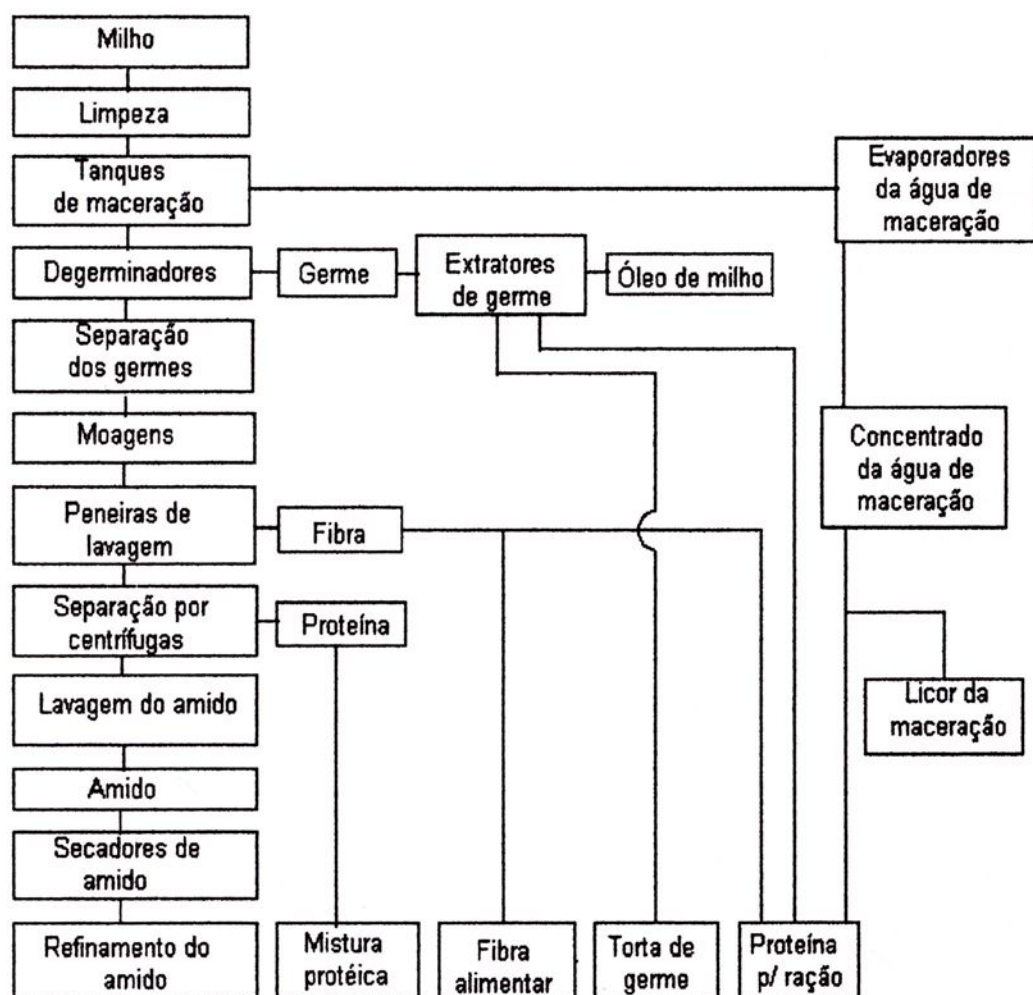


Figura 2 - Fluxograma do processo de moagem de milho industrial por via úmida (Lopes Filho, 1997).

dosada com 0,1 a 0,2% de SO_2 e bombeada para tanques onde os grãos são imersos de 24 a 36 horas, ou mais, à temperatura entre 48 e 52°C. Ácido láctico é formado por fermentação bacteriana (*Lactobacillus* sp.) na maceração comercial. Estas condições favorecem a recuperação das frações relativamente puras do grão (amido, proteína, fibra e germe).

Em escala comercial de moagem úmida, a maceração é normalmente realizada através de um processo contínuo em contracorrente, em uma série de 8 a 16 tanques de aço inoxidável chamada de bateria de maceração, com capacidade que varia de 50 a 400 toneladas de grãos para cada tanque. Os tanques são conectados entre si por um sistema de tubos e bombas que movimentam a água de um tanque para o outro, passando através de trocadores de calor para aquecimento da solução (48 a 52°C). Numa bateria em operação, os grãos com maior tempo de maceração estão em contato com a água de maceração mais recentemente introduzida no sistema. Esta água contém pequenas quantidades de sólidos solúveis e elevado teor de SO_2 . O milho mais novo do sistema recebe a solução que já passou por todos os outros tanques contendo, portanto, grandes quantidades de sólidos. As condições de temperatura e pH em que o processo de maceração ocorre, permitem o crescimento, nas primeiras 8 horas, de *Lactobacillus* sp., que convertem açúcares provenientes do grão em ácido láctico, o que mantém o pH da solução em torno de 4,0. Estas condições favorecem a difusão da água e ácido láctico para o germe, endosperma e seus componentes celulares,

amaciando a semente e favorecendo a separação dos componentes. Sólidos solúveis são difundidos para a água de maceração.

A difusão do SO_2 para o interior do grão é um fator limitante do processo, devido à lentidão. O SO_2 que penetra nos grãos é o responsável pela ruptura das matrizes de proteína no endosperma, promovendo a liberação dos grânulos de amido, e, além da ruptura da estrutura protéica, ativa enzimas proteolíticas que aumentam a eficiência da liberação do amido.

O grão macerado é enviado para a **primeira moagem** e em seguida para a **degerminação**. Os moinhos contêm um disco estacionário e um disco de metal entalhado rotativo designados para uma moagem grossa. Eles rompem a semente amaciada, liberando os germes sem esmagá-los. O material moído, contendo germes, pericarpo, amido e glúten passa em um conjunto de dois hidrociclones centrífugos, onde o germe é separado dos outros componentes. O hidrociclone separa o germe do “leite” de amido baseado na diferença de densidade entre os dois materiais. As fibras, o endosperma e as partículas mais pesadas são depositadas no fundo do equipamento, enquanto os germes com menor densidade, vão para o topo. O material restante é remoído (**segunda moagem**) para promover a liberação e recuperação dos germes que restaram. Os germes recuperados são lavados para remover o amido residual, proteína ou fibra, e secos. Os germes secos (2 a 6% em base úmida) são resfriados e estocados para a extração do óleo.



A **terceira moagem** do material (amido, glúten e fibra) é realizada com o objetivo de reduzir o tamanho dos pedaços do grão, obtendo-se liberação de todo amido e proteína que estejam agregados à parte fibrosa. O material passa então através de uma série de peneiras alimentadas por pressão e a **fibra** retida é relavada 6 vezes para recuperar o máximo de amido aderido. Após a retirada do excesso de água pelo uso de uma centrífuga, a fibra é seca para 7 a 10% (base úmida) em um secador.

O “leite” de amido-glúten restante é comumente chamado de “amido moído” e o **glúten é separado do amido** por uma centrífuga em alta rotação. Devido à diferença de gravidade específica, a fração mais pesada, o amido, é separado da fração mais leve (glúten) pela atuação da força centrífuga. Antes de 1930, mesas de amido eram usadas para esta separação. O glúten escoava para o final da mesa e o amido depositado no fundo era raspado com grandes pás. A fração glúten separada é concentrada em outra centrífuga e filtrada sob vácuo para produzir uma torta que é seca a 8 a 10% de umidade (base úmida) e vendida como um produto de ração de alto valor protéico.

No passo final, a purificação do amido é feita comumente pelo uso de hidrociclones de 10 mm de diâmetro e 16 mm de comprimento. Diferente dos hidrociclones de 152 mm de diâmetro e 914 mm de comprimento usados para a separação do germe, o sistema de hidrociclones para a lavagem do amido consiste de algumas centenas de



hidrociclones paralelos em compartimentos separados. O número de ciclones a serem usados depende do grau de pureza desejado para o amido. Aumentando o número de ciclones diminui-se a proteína no amido, porém, há um aumento no capital de investimento e nos custos de operação. O máximo de proteína aceita no amido é 0,3%. O amido é seco em secadores ou permanecem líquidos para servir como matéria-prima para amidos modificados, xaropes de glicose, ou na produção de etanol.

Os produtos primários do processo de moagem úmida são amidos alimentícios e industriais, os quais podem ser convertidos em xaropes e etanol. Os co-produtos incluem o óleo de milho e os produtos destinados à produção de rações animais, tais como, o glúten de milho (CGM; Corn Gluten Meal), farelo do glúten de milho (CGF; Corn Gluten Feed), farelo de germe de milho, fibras e licor de maceração, este são os sólidos solúveis removidos durante a maceração e concentrados por evaporação. O licor resultante da maceração (usualmente vendido na base de 50% de sólidos) é rico em vitaminas, especialmente do complexo B, e além de ser usado em rações, também é aplicado na composição de antibióticos, produtos farmacêuticos, leveduras e fermentos. Como o próprio nome indica, os produtos para a alimentação animal são usados puros ou na composição de rações. Combinados com outros ingredientes, esses itens entram na formulação de rações específicas, de acordo com a destinação dos animais: suínos em geral, aves poedeiras ou de corte, gado leiteiro ou de corte (Wright, 1994; ABIMILHO, 2000a,e).



Nos últimos 50 anos, vários métodos têm sido desenvolvidos para avaliar as características da moagem úmida usando-se pequenas amostras de milho para a determinação da quantidade e qualidade das frações recuperadas (germe, fibra, amido e glúten), assim como a dificuldade encontrada na separação destas frações. Estudos de moagem em laboratório têm sido realizados para avaliar diferenças nas características de moagem de variedades e híbridos de milho, estudar os efeitos do local de crescimento da planta, condições de colheita, condições de secagem, tempo de estocagem, uso de diferentes procedimentos de maceração e técnicas de processamento alternativas nos rendimentos dos produtos. As características de moagem de amostras de milho podem ser estimadas por procedimentos em escala de laboratório e planta-piloto.

A maceração tem sido conduzida em escala de laboratório e planta-piloto de três maneiras principais: 1) batelada estática, 2) batelada com recirculação e 3) contracorrente. Na maceração em batelada estática, a amostra de milho e a solução de maceração são colocadas em um recipiente sem agitação. A temperatura de maceração é mantida pela colocação do recipiente em um banho-termostático ou outro artifício de controle de temperatura. A maceração em batelada com recirculação de água envolve bombeamento contínuo da solução de maceração através de um aquecedor controlador de temperatura ou banho-termostático para manter a temperatura de trabalho. Os



equipamentos para maceração contracorrente em laboratório têm sido construídos para simular o sistema comercial e para proporcionar um maior controle sobre as variáveis da maceração, mas eles requerem constante monitoramento e geralmente um mínimo de três dias para o sistema contracorrente alcançar estabilidade. Nesse sistema, o milho "novo" entra em contato com baixas concentrações de SO_2 , e com o progresso da maceração a concentração aumenta. O inverso acontece com a maceração em batelada, onde a solução de maceração é inicialmente alta em concentração de SO_2 , e diminui com o tempo (Singh & Eckhoff, 1996). Contudo, Anderson (1963) encontrou rendimentos de moagem comparáveis entre o milho macerado contracorrentemente e a maceração em batelada com recirculação.

Entre os vários procedimentos de moagem úmida em laboratório reportados na literatura, os descritos por Watson et al. (1951), Anderson (1963), e suas variações, como Eckhoff et al. (1993) têm sido usados extensivamente. Os resultados de moagem obtidos por estes procedimentos são comparáveis aos resultados dos processos industriais. Outros procedimentos, tais como aqueles usados por Roushdi et al. (1981b), apresentaram alguns problemas na obtenção de resultados reproduzíveis.

Anderson (1963) determinou que para diferentes grãos, pequenas variações poderiam ser feitas nas condições de operação para melhores resultados de moagem. O pesquisador citou que temperaturas

de maceração para o milho ceroso devem ser menores do que para o milho dentado devido à diferença de temperatura de gelatinização do amido. Eckhoff et al. (1993) investigaram as fontes e magnitudes de erro na escala de laboratório no processo de moagem úmida. Eles encontraram resultados comparáveis com os da indústria de moagem úmida.

Singh & Eckhoff (1996) revisaram os vários procedimentos de moagem úmida utilizados em escala de laboratório e escala piloto, avaliando a performance de moagem e comparando o rendimento dos componentes do grão (germe, fibra, amido, proteína e sólido solúveis) aos rendimentos obtidos na indústria. Esta revisão indicou que, embora haja diferenças significativas entre alguns dos procedimentos, a maior parte pode resultar no rendimento de amido e rendimento de outros componentes comparáveis aos valores industriais. Esses autores apresentaram uma compilação de resultados de moagem úmida obtidos por vários pesquisadores (Tabela 3) e concluíram que o desenvolvimento de um procedimento padrão de moagem úmida poderia diminuir a variabilidade dos resultados. Detalhes que necessitam de atenção e deveriam ser relatados por qualquer procedimento de moagem (quando aplicável) incluem: marca e modelo de todos os equipamentos, quantidade de água utilizada em cada passo do processo de moagem, incluindo limpeza, temperatura de maceração, concentração de ácido láctico e SO_2 na água de maceração, sólidos da água de maceração, taxa



Tabela 3 - Comparação entre dados de rendimento da indústria com os de laboratório e escala piloto*.

	Frações da moagem (%)					Recuperação ^c	Proteína em amido (%)	Tempo Maceração (hr)
	Solúveis ^a	Germe	Fibra	Amido	Proteína ^b			
Industriais								
Knight (1969)	6,8	8,0	9,7	68,5	6,0	99,0	0,30	36-50
Bier et al. (1974)	6,5	7,8	11,2	68,0	6,5	100,0	Na	Na
Anderson e Watson (1982)	7,5	7,5	11,5	67,5	5,8	99,8	0,35	Na
May (1987)	7,0	7,9	13,0	66,0	5,7	99,6	0,30-0,35	22-50
Blanchard (1992)	6,5	7,5	12,0	68,0	5,6	99,6	0,3-0,35	30-50
Laboratório: batelada estático								
Steinke e Johnson (1991)	7,2	6,6	19,2	58,4	8,9	100,3	0,56	48
Eckhoff et al. (1996)	6,8	5,2	10,2	67,3	8,8	98,3	Na	24
Laboratório: Batelada estático com recirculação intermitente								
Shandera et al. (1995)	5,2	7,4	10,9	63,4	13,0	99,9	0,33	40
Laboratório: batelada com recirculação								
Anderson (1963)	7,1	Na	18,7 ^e	65,4	8,1	99,3	0,54	48
Watson (1984)	7,6	7,3	9,5	63,7	11,3	99,4	0,30	48
Eckhoff e Tso (1991 a)	6,2	6,0	8,8	67,3	9,8	98,1	0,32	48
Eckhoff et al. (1993 b)	7,0	7,0	9,9	64,8	9,9	98,6	0,32	36
Singh e Eckhoff (1995 a)	3,4	6,6	11,2	62,6	15,4	99,2	0,64	24
Laboratório: contracorrente								
Watson et al. (1951)	7,5	7,2	8,4	62,8	11,5	97,4	0,36	Na
Steinke et al. (1991)	7,7	6,7	10,7	64,9	10,0	100,0	0,42	48
Yaptenco (1993)	7,0	5,8	9,1	65,9	9,5	97,3	Na	36
Escala Piloto								
Rubens (1990)	5,1	10,5	21,8	58,8	7,6	103,8	0,63	Na

^a - Soma da água de maceração, filtrado do glúten e frações de água de outros processos;

^b - Soma da fração de proteína e proteína contida na água de processo; onde aplicável;

^c - Soma de toda fração da moagem

Na - Não avaliado;

^e - Incluído fração do germe.

* Extraída de Singh & Eckhoff (1996).

de recirculação da água de maceração, densidade da massa moída para a coleta do germe, tamanho das telas usadas na coleta do germe, parâmetros operacionais do moinho de trituração (abertura, rotações por minuto, tempo de operação), tamanho das telas usadas para lavagem da fibra, densidade do "leite de amido", velocidade de escoamento na mesa de amido, comprimento e largura da mesa de amido, inclinação da mesa de amido, velocidade de centrifugação (rpm), pressão e velocidade operacional de escoamento no hidrociclone, número de centrifugações ou passagem no hidrociclone, tamanho do poro do papel de filtração da proteína (glúten) e pressão de vácuo. Procedimentos subjetivos, tais como as técnicas para a coleta do germe, método de lavagem da fibra e lavagem do amido da mesa deveriam ser registrados em vídeo ou em descrições suficientemente detalhadas para fácil reprodução de outros pesquisadores, uma vez que a atenção despendida pelo pesquisador na concretização do procedimento de moagem consistiu a causa de maior variabilidade nos resultados. É imprescindível, portanto, que para maior repetitividade e possibilidades de comparação entre os resultados obtidos em diferentes condições de moagem, as diferentes etapas do processo sejam realizadas de forma sistemática e padronizada.

A maioria dos procedimentos de moagem úmida em laboratório realiza a etapa de maceração dos grãos sob condições específicas por um período similar ao processo industrial que varia de 24 a 48 horas. Técnicas para reduzir esse tempo têm sido efetuadas através



do aumento da taxa de hidratação dos grãos de diversas formas. Entre essas técnicas utilizadas encontram-se: hidratação à alta pressão (Gunasekaran & Farkas, 1988); técnica de desintegração à alta pressão (Meuser et al., 1985); degerminação entre dois períodos de maceração (Krochta & Wong, 1980); curtos períodos de maceração intercalados por longos períodos de descanso (Palmer & Bathgate, 1976). A utilização de temperaturas mais elevadas aumenta a dispersão de proteínas acelerando a taxa de hidratação o que reduz o tempo de maceração (Cox et al., 1944; Fan et al., 1965); entretanto, pode resultar numa excessiva perda de nutrientes na água de maceração reduzindo o rendimento da produção de amido.

A moagem úmida tem evoluído com o propósito de reduzir custos, aumentar o rendimento e melhorar a qualidade dos produtos. Tecnologias alternativas, principalmente relacionadas à redução do tempo de maceração dos grãos, foram apresentadas por Lopes Filho (1997). Entre os métodos alternativos podem ser citados a maceração convencional com adição de ácido láctico e métodos relacionados com a redução do tempo de difusão, tais como: adição de dióxido de enxofre gasoso, maceração sob pressão, pelagem dos grãos por soluções alcalinas, maceração em solução alcalina de grãos degerminados, maceração concorrente/contracorrente e maceração dinâmica e moagem intermitente, separação por meio enzimático (maceração de produtos da moagem seca na presença de protease, maceração com celulase e



maceração do amido em presença de protease) e moagem para variedades específicas (moagem de variedades de endosperma macio).

Com o propósito de reduzir o tempo de difusão do SO_2 e assim reduzir o tempo de maceração, Lopes Filho et al. (1997) promoveram pequenas rupturas no pericarpo das sementes e maceraram os grãos sob agitação com moagem intermitente ao longo do processo. Após um período curto de imersão em água (2 horas) os grãos são passados por um moinho (Bauer ou de rolos), ajustado para promover pequenas quebras ou fissuras no pericarpo sem contudo danificar os germes. A maceração dinâmica realizada na sequência do processo é interrompida a cada 1 ou 2 horas para moagem num blender comercial (liquidificador industrial). O tempo médio de maceração foi reduzido de 24 a 36 horas para até 5 horas. Após a separação dos componentes do milho, seguindo metodologia apresentada por Eckhoff et al. (1993), verificou-se que os rendimentos e a qualidade dos produtos obtidos foram compatíveis com os métodos tradicionais de maceração, com a vantagem de redução do tempo no novo processo.

Com o objetivo de determinar condições favoráveis para hidratação dos grãos e assim minimizar a danificação dos germes no processo de maceração dinâmica e moagem intermitente, Lopes Filho et al. (1997) e Ferrato et al. (1997), estudaram o efeito dos níveis de SO_2 e ácido láctico e da temperatura na etapa preliminar de hidratação dos grãos antes da quebra do pericarpo e maceração e encontraram que a



temperatura de 60°C mostrou-se mais adequada para o processo e que não houve vantagem evidente de se adicionar ácido láctico ou SO_2 na água de imersão inicial.

Mehra et al. (2000) estudaram o efeito dos parâmetros de moagem do milho (abertura entre os discos de moagem e rpm) na quebra do germe e número de sementes inteiras na mistura, com o objetivo de otimizar o procedimento de quebra da semente no processo MDMI. Uma comparação entre o processo dinâmico e o método convencional de maceração com relação ao rendimento das frações foi realizada, mostrando que os rendimentos de amido e glúten aumentaram 1,6 e 4,26%, respectivamente, para o processo dinâmico. A recuperação do germe neste processo foi 0,54% menor do que no processo convencional. O germe recuperado com o processo de maceração dinâmica apresentou-se levemente quebrado (2 a 4%) quando comparado ao processo convencional. A quebra dos germes promove perda de óleo para a água de moagem diminuindo a eficiência de equipamentos.

Yang et al. (2000) estudaram o efeito do tempo, temperatura e concentração alcalina na retirada do pericarpo do grão de milho, o efeito de múltiplas passagens e a abertura do moinho de rolos no rendimento das frações da moagem úmida alcalina, e o efeito da temperatura, tempo, concentração alcalina e velocidade de agitação na maceração nos rendimentos das frações do milho. Eles encontraram que uma ótima separação entre o pericarpo e o resto da semente ocorreu



quando grãos foram imersos em 1,5 a 2,0% de NaOH a 85°C por menos de 5 minutos. O rendimento do amido foi mais sensível para a concentração de NaOH e temperatura de maceração do que para o tempo de maceração. O maior rendimento do amido foi obtido quando grãos foram macerados em 0,5% de NaOH por 1 hora a 45°C.

Um método alternativo à moagem úmida convencional, utilizando álcali, foi estudado por Eckhoff et al. (1999). O processo alcalino reduziu o tempo de maceração para 1 hora, dando um rendimento de amido praticamente comparável ao obtido pelo processo convencional. A proteína contida no amido e o amido retido na fibra foram menores do que os valores obtidos para o processo convencional.

Todos os procedimentos para a moagem úmida em laboratório exigem trabalho intensivo e longo tempo. Mais do que uma mera sequência de passos, a moagem úmida envolve variações que devem ser monitoradas para se obter resultados corretos com reprodutibilidade razoável.

Maceração: Aspectos Fundamentais

O umidecimento dos grãos através da imersão em solução de maceração antes da moagem foi um dos principais fatores que contribuíram para o desenvolvimento do processamento do milho. Os grãos são imersos em solução sob condições controladas de temperatura,



tempo, concentração de SO_2 , pH e nível de ácido láctico, permitindo a ocorrência de diversas transformações físico-químicas responsáveis pela boa performance das moagens.

Embora o movimento da massa de água para dentro das partes da semente seja relativamente rápido, a hidratação dos componentes celulares requerida para o completo amaciamento é vagarosa, exigindo de 12 a 18 horas. A água de maceração na qual o milho é inicialmente imerso, é uma complexa solução de moléculas orgânicas e inorgânicas. Os maiores componentes são peptídeos e aminoácidos, ácido láctico e cátions, principalmente K^+ , Mg^{2+} , e H^+ (Watson, 1984). O papel do ácido láctico na maceração não é bem entendido. Contudo pesquisadores (Eckhoff & Tso, 1991, Du et al., 1996, Lopes Filho et al., 1997, Singh et al., 1997b e Haroz & Suarez, 1999) reportaram uma diminuição do rendimento de amido, quando o ácido láctico não foi adicionado à solução de maceração. Cox et al. (1944) reportou que a adição do ácido à solução de maceração com SO_2 aumentou o amaciamento da semente. Earp et al. (1985) sob exame microscópico observaram que a formação de orifícios nas paredes celulares do endosperma foi mais rápida, quando grãos foram macerados com o ácido e SO_2 , do que quando macerados somente com SO_2 . Estes orifícios promoveram um efeito de enfraquecimento das paredes celulares, facilitando a redução da matriz protéica pelo SO_2 . Roushdi et al. (1981) atribuíram a ação do ácido láctico ao aumento da solubilização das

proteínas do endosperma e enfraquecimento das paredes celulares durante o processo de maceração. Watson et al. (1951) indicaram que o ácido diminuiu o pH da água de maceração resultando em grande liberação de amido. Watson (1984) reportou que o ácido láctico absorvido para o interior da semente com a água, reduz o pH interno, o qual combinado com a alta temperatura logo resulta na morte de todas as células vivas do germe. Como resultado, as membranas das células tornam-se porosas e os açúcares solúveis, aminoácidos, proteínas, minerais e um grande sortimento de moléculas orgânicas são lixiviadas para a solução de maceração.

A total extração das substâncias sólido-solúveis é mais rápida entre as primeiras 12 a 20 horas, mas pode continuar em níveis mais vagarosos com os solúveis formados pela reação das proteínas da semente com o SO_2 difusivo. Cálculos mostram que metade das substâncias solúveis vêm do germe. A verificação disto é vista no aumento do conteúdo de gordura do germe de 30 a 38% para 55 a 60% no germe macerado. A outra metade de solúveis vem do endosperma. A absorção da água pela semente de milho causa uma expansão do volume alcançando de 42 a 45% de umidade em base úmida. Isto ajuda no processamento futuro, por exigir menos energia para a moagem e por minimizar a danificação do germe. As substâncias solúveis, localizadas predominantemente no germe, que foram liberadas para a solução de



maceração, diminuindo a sua densidade, facilitam a sua separação por flutuação (Watson et al., 1951; Freeman, 1973).

A difusão de água, SO_2 e ácido láctico para o grão deverá ser completa o suficiente para promover o aumento da semente e resultar no rompimento da matriz protéica no endosperma. O tempo de difusão requerido para completar este processo em sementes intactas é de 20 a 24 horas, no mínimo. O tempo de maceração pode ser diminuído se barreiras difusionais são removidas ou minimizadas (Watson, 1984).

O SO_2 foi primeiramente usado na maceração do milho provavelmente para prevenir o crescimento de organismos putrefativos. Eventualmente encontrou-se que este químico foi indispensável para obter o máximo rendimento de amido. Cox et al. (1944) foram os primeiros a estudar o efeito dos agentes de maceração por observações microscópicas nas sementes de milho. Eles encontraram que, durante a maceração com SO_2 acima de um período de 24h a 50°C , a matriz protéica gradualmente avolumava-se, tornando-se globular, e finalmente dispersava-se. A dispersão da proteína aumentava conforme a concentração de SO_2 foi aumentada para 0,4%.

A maceração consiste de três fases nas quais diferentes reações e mecanismos dominam (Eckhoff, 1989): a) fase dominada pelo ácido láctico; b) fase de difusão do SO_2 ; e c) fase dominada pelo SO_2 . A fase dominada pelo ácido láctico inclui um terço do processo. O milho seco (12 a 15% de umidade em base úmida) é coberto pela água de



maceração com cerca de 0,01% de SO_2 ou menos, a uma alta concentração de ácido láctico (acima de 2%), células de *Lactobacillus* e solúveis do milho. Nesta fase, o ácido láctico produzido pelos *Lactobacillus*, diminui o pH da água de maceração, o qual ajuda a prevenir o crescimento de microrganismos esporulados, e dessa maneira menos SO_2 é necessário no processo. Em resumo tem-se nesta fase: alta atividade relativa bacteriana, baixos níveis de SO_2 , grande absorção de água pela semente, absorção de ácido láctico e remoção de sólidos solúveis da semente.

A fase de difusão do SO_2 é a transição entre a fase dominada pelo ácido láctico e a fase dominada pelo SO_2 . Esta fase consome um longo período do processo de maceração devido às limitações difusionais do SO_2 . O sulfito que entra nas sementes nesta fase promove o rompimento da matriz protéica no interior das paredes do endosperma. A liberação do amido pode ser alcançada em 1 a 2 horas quando as barreiras difusionais normais para o SO_2 são removidas (Watson & Sanders, 1961). Durante este segundo estágio, o aumento do nível de SO_2 cessa o crescimento bacteriano e o conteúdo de ácido láctico da água de maceração é diminuído, de maneira que o ácido nas sementes começa a sua difusão para a água de maceração. A lixiviação de solúveis também ocorre nesta fase. Em resumo, tem-se nesta fase intermediária: significativa difusão do SO_2 , maior remoção de sólidos e fim da produção de ácido láctico.



Na fase dominada pelo SO_2 a atividade principal é a liberação do amido do endosperma. Das quatro maiores proteínas presentes no milho (albumina, globulina, zeína e glutelina), a glutelina está presente em maior quantidade na matriz protéica no endosperma. A matriz glutelina é altamente ligada com as pontes dissulfeto, formando uma cadeia, a qual envolve os grânulos de amido. As reações do sulfito com esta matriz e quebra das pontes dissulfeto, nas frações da proteína, causam a liberação do amido do endosperma. Em adição a estas reações, os sulfitos ativam proteases que aumentam a eficiência de liberação do amido. Em resumo, tem-se nesta etapa: excesso de SO_2 , reações e rompimento da matriz protéica e remoção de solúveis.

No final do período de maceração, as sementes devem ter: (a) absorvido água por volta de 45% (base úmida); (b) liberado cerca de 6,0 a 6,5% de sua substância seca como solúveis para a água de maceração; (c) absorvido cerca de 0,2 a 0,4 g de dióxido de enxofre por Kg; e (d) tornado-se suficientemente macias (Watson, 1984).

Singh et al. (1999) estudaram o efeito da adição de ácido láctico e SO_2 em diferentes tempos durante a maceração em batelada nos rendimentos de amido de milho, conteúdo de proteína no amido e propriedades deste. Cinco híbridos comerciais foram macerados com 0,5% de ácido láctico e 0,2% de SO_2 a 52°C por 24 horas. A adição de ácido láctico e SO_2 em diferentes tempos do processo apresentaram efeitos significativos nos rendimentos de amido. A adição do SO_2 na



solução de maceração (ácido láctico e água) mostrou aumento significativo nos rendimentos de amido para os cinco híbridos quando foi adicionado entre 5 e 15 horas comparados com a adição no tempo zero. Observou-se que quando o ácido láctico já estava presente na solução, adicionando-se o SO_2 um pouco mais tarde (8 horas) produziu-se maior rendimento de amido se comparado com a adição no tempo zero. Além disso, quando o ácido láctico estava presente, o SO_2 poderia ser adicionado na solução de maceração 5 minutos antes da moagem, e os rendimentos de amido foram significativamente similares àqueles da amostra controle (maceração convencional, adição de SO_2 e ácido láctico na água de maceração no tempo zero). Nenhuma diferença significativa foi observada nos rendimentos de amido quando ácido láctico foi adicionado à solução de maceração (SO_2 e água) no tempo zero (início da maceração) até 15 horas. Os diferentes tempos de adição do ácido láctico e SO_2 na solução de maceração não afetaram o conteúdo de proteína residual no amido (não excederam 0,85%) e causaram somente pequenas modificações nas propriedades deste.

Shandera et al. (1995) utilizaram superfícies de resposta para investigar as interações do ácido láctico, dióxido de enxofre e temperatura de maceração e seus efeitos nos rendimentos da moagem úmida do milho. A absorção do SO_2 pela semente aumentou com o uso do ácido láctico e menores temperaturas de maceração, e a sua concentração dentro da semente afetou a facilidade e a eficiência da



moagem. As concentrações do ácido láctico na água de maceração permaneceram constantes o tempo todo, porém, as sementes absorveram mais água de maceração a temperaturas maiores. Maiores rendimentos de amido foram obtidos quando os grãos foram submetidos à temperatura de maceração de 43°C do que a 57°C, e moderadas concentrações de ácido láctico e altas concentrações de SO₂, confirmando os resultados obtidos anteriormente por Roushid et al. (1979b; 1981a) que encontraram que altos níveis de SO₂ na maceração inibiram a formação do ácido láctico resultando em altos rendimentos de amido. Roushid et al. (1979a) encontraram ainda que altos níveis de ácido láctico reduziram o rendimento do amido e aumentaram sua proteína residual.

Shandera et al. (1995) em concordância com outros autores (Cox et al., 1944; Roushdi et al., 1981b; Earp et al., 1985) observaram que o ácido láctico amaciou os componentes da semente durante a moagem úmida.

O uso de ácidos orgânicos e inorgânicos (ácido fosfórico, ácido acético, ácido cítrico, ácido sulfúrico e ácido clorídrico) para substituir o ácido láctico foi estudado por Du et al. (1996). Todos os ácidos foram adicionados à solução de maceração a um nível de 0,55% juntamente com 0,2% de SO₂. O milho foi macerado por 24 horas e moído em laboratório para medir o rendimento dos produtos e as características de moagem. Todos os ácidos orgânicos e inorgânicos adicionados à solução de maceração aumentaram o rendimento de amido de maneira



similar ao ácido láctico. A quantidade de amido recuperado aumentou em média 4,36%, com o aumento do amido vindo principalmente da fração fibra. As características de moagem incluindo tempo de filtração do glúten, separação do germe e porcentagem de fibra no germe foram melhoradas pela adição dos ácidos. O maior rendimento de amido foi obtido usando-se ácido fosfórico, mas não foi significativamente diferente das amostras com ácido láctico.

As principais variáveis do processo de maceração incluem o tipo de grão, temperatura de secagem, temperatura de maceração, tempo e concentrações de ácido láctico e SO_2 na solução (Watson et al., 1951; Watson et al., 1955; Anderson, 1963; Steike et al., 1991). Considerando-se essas variáveis, tornam-se necessárias investigações dos seus efeitos na utilização de novas técnicas de maceração para diferentes híbridos de milho e novas condições de processo. Deste modo, os efeitos das concentrações de ácido láctico e SO_2 e temperatura de maceração são estudados no processo de maceração dinâmica e moagem intermitente para o híbrido de milho XL 606 conforme descrito nas seções subsequentes.



MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização e Preparação das Amostras

O milho utilizado para o estudo foi o híbrido XL 606 da safra 96/97, produzido na região de São José do Rio Preto, interior do estado de São Paulo, pela fazenda agropecuária CFM Ltda. Possui característica de grão semi-duro de conformação levemente dentada, o que é representado por grãos ovalados com ligeira depressão na coroa.

O milho foi colhido mecanicamente, com teor de umidade médio de 18% b.u. e ensacado no campo sem nenhum beneficiamento. No laboratório os grãos foram limpos em peneira de 4.8 mm, colocada em um agitador por 30 oscilações, e o restante do material estranho e grãos quebrados retirados manualmente. O milho limpo foi seco, parte a temperatura ambiente e parte a 45°C, em secador protótipo do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP sob condições de temperatura e velocidade do ar controladas até atingirem o teor de umidade de aproximadamente 13% b.u.

Os grãos secos às duas temperaturas foram misturados em partes iguais e amostras de aproximadamente 1200 g foram pesadas, colocadas em sacos plásticos e armazenadas em câmara fria a temperatura de 8 a 10°C. Para cada condição experimental, foram realizadas três repetições, usando-se amostra de 1000 g para cada



moagem. Três subamostras de 50 g foram pesadas para determinação do teor de umidade pelo método da estufa com circulação forçada de ar a 103°C por 72 horas (Método No. 44-15A; A.A.C.C, 1995), no início da realização de cada teste experimental. O teor médio de umidade das amostras foi 12,4%. Para a composição centesimal da matéria-prima determinou-se a porcentagem de cinzas (Método No. 923.03; A.O.A.C., 1997), proteína bruta (Método No. 46-11A; A.A.C.C., 1995), lipídeos totais (Bligh & Dyer, 1959) e a umidade pelo método acima citado.

Equipamentos

Maceração Dinâmica e Moagem Intermitente

Hidratação dos grãos de milho (Figura 3): Um recipiente com tampa e um funil, ambos de plástico, foram utilizados para a construção dos tanques de hidratação, com capacidade aproximada de 3 litros. As tampas foram adaptadas para receber um termômetro para monitoração da temperatura, e uma mangueira de 8 e 4 mm de diâmetro externo e interno, respectivamente, para a entrada de água. A temperatura e a circulação de água nestes tanques foram mantidas por um banho-termostático (Werk, modelo UH4) e bombas peristálticas (Cole Parmer, modelo 7553-70, com velocidade de 6 a 6000 rpm), com controladores de velocidade (Cole Parmer, modelo 7553-71), respectivamente, de maneira que água

Legenda:

- 1 - Controlador de velocidade;
- 2 - Bomba Peristáltica;
- 3 - Tanque de Hidratação;
- 4 - Banho-termostático;



Figura 3 - Hidratação dos grãos de milho.

continuamente bombeada do tanque de maceração passa através do banho termostático, e retorna ao tanque.

Moinho de rolos (Figura 4): Moinho de rolos manual de 10 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento.

Tanques de maceração (Figuras 5 e 6): Tanques (capacidade aproximada de 3 litros) foram confeccionados utilizando-se tubos de PVC. Uma hélice de aço-inoxidável cuja performance permite a movimentação de toda massa de material durante o período de maceração, acoplada a um motor com moto-redutor acionado por uma fonte 110/220 VAC para 12 VCC, manteve a velocidade em torno de 100 a 150 rpm. Tampas de acrílico com uma entrada para hélice, e uma para receber um termômetro para controle da temperatura, foram confeccionadas. A temperatura foi mantida pela imersão dos tanques de maceração em um banho-termostático (Fanem, modelo 146).

Blender (Figura 7): Liquidificador industrial com potência total do motor de 250 watts, e velocidade máxima de 3465 rpm. A lâmina foi arredondada para prevenir o corte das sementes e danificação do germe.

Moinho de discos (Figura 8): O moinho de discos utilizado para a terceira moagem foi construído nas oficinas do departamento de Engenharia e



Figura 4 - Moinho de rolos.

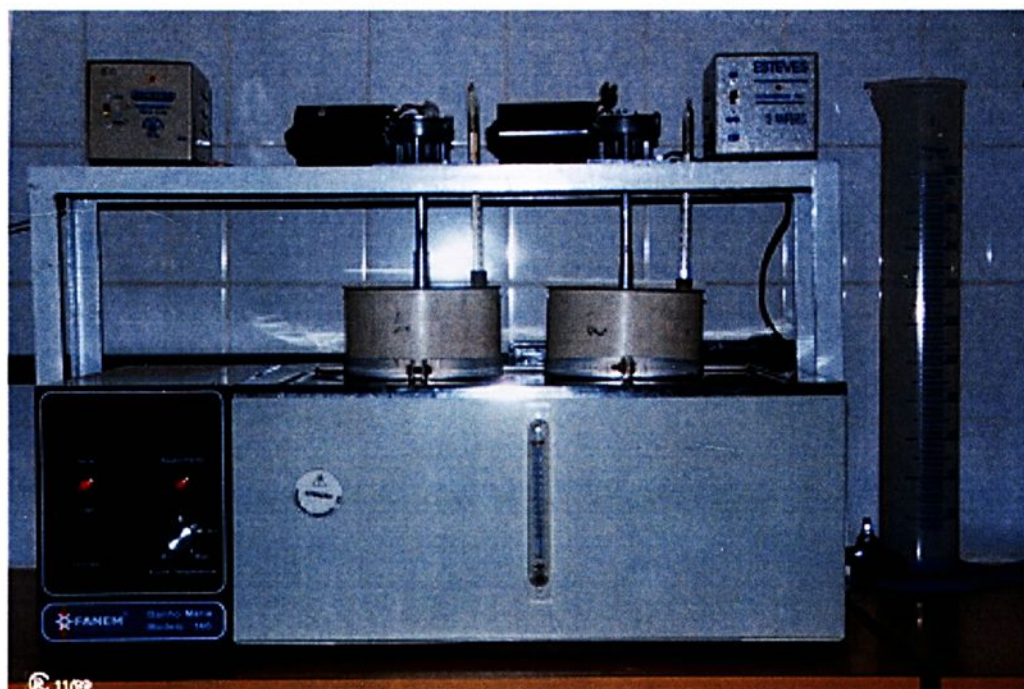


Figura 5 - Tanques de maceração com sistema de agitação.



Figura 6 - Tanque de maceração e hélice.



Figura 7 - Blender.

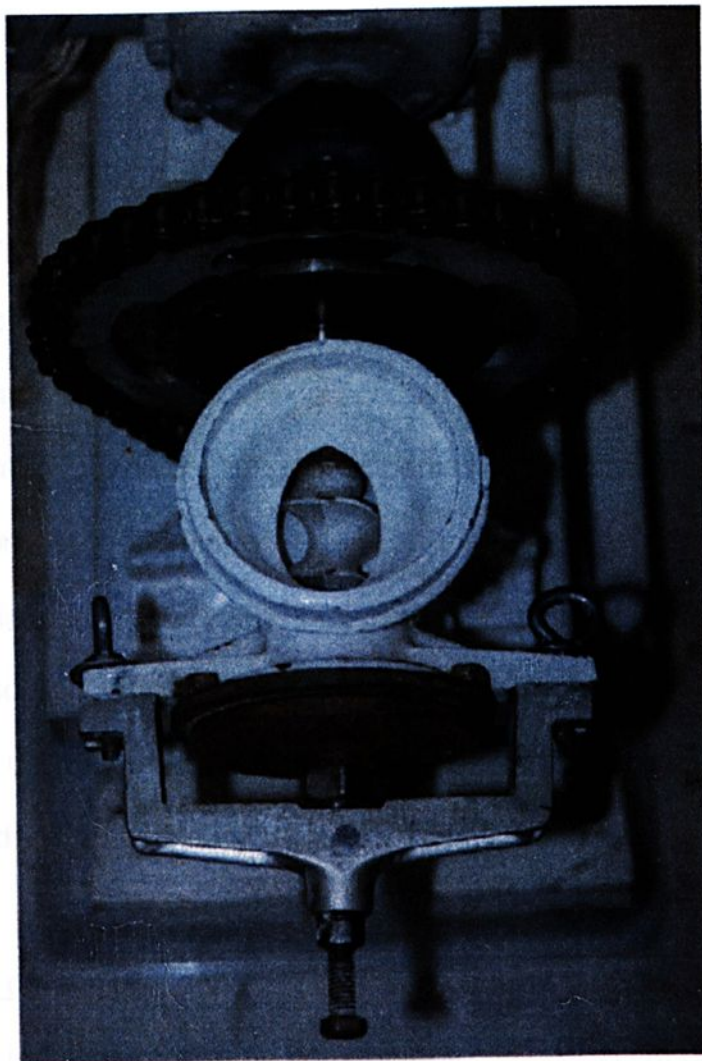


Figura 8 - Moinho de discos.

Tecnologia de Alimentos. O equipamento foi montado com dois discos entalhados: um estacionário e o segundo rotatório, por onde passa o material. A velocidade de rotação no eixo do moinho é controlada por um variador de frequência (Miki Pulley, modelo V-07-3), que por sua vez controla a velocidade do motor.

Peneira vibratória separadora (separação da fibra) (Figura 9): Neste tipo de peneira (Mineralmaq, modelo PVS 4311), os vibradores são equipados com rolamentos cônicos ajustados de acordo com o tipo de material a ser peneirado (sólido, líquido ou sólido-líquido) e da maneira como deve ser peneirado (expulso tangencialmente rapidamente, mais suavemente, máximo aproveitamento da tela ou material retido ao centro). Para esta pesquisa, a força vibratória foi regulada de maneira que o material fosse expulso tangencialmente, de maneira suave, para que não houvesse perda de material. Uma peneira de malha de 325 mesh foi utilizada. A velocidade de operação da peneira vibratória é de 1100 rpm.

Mesa de amido (separação amido-glúten) (Figura 10): Construída em alumínio, possui 6,1 m de comprimento por 10,16 cm de largura, com uma inclinação de 0,0084 cm para cada metro.

Sistema de filtragem à vácuo (separação glúten-água) (Figura 11): Funis de Buckner de 29,7 cm de diâmetro acoplados a um erlenmeyer com



Figura 9 - Peneira vibratória separadora.

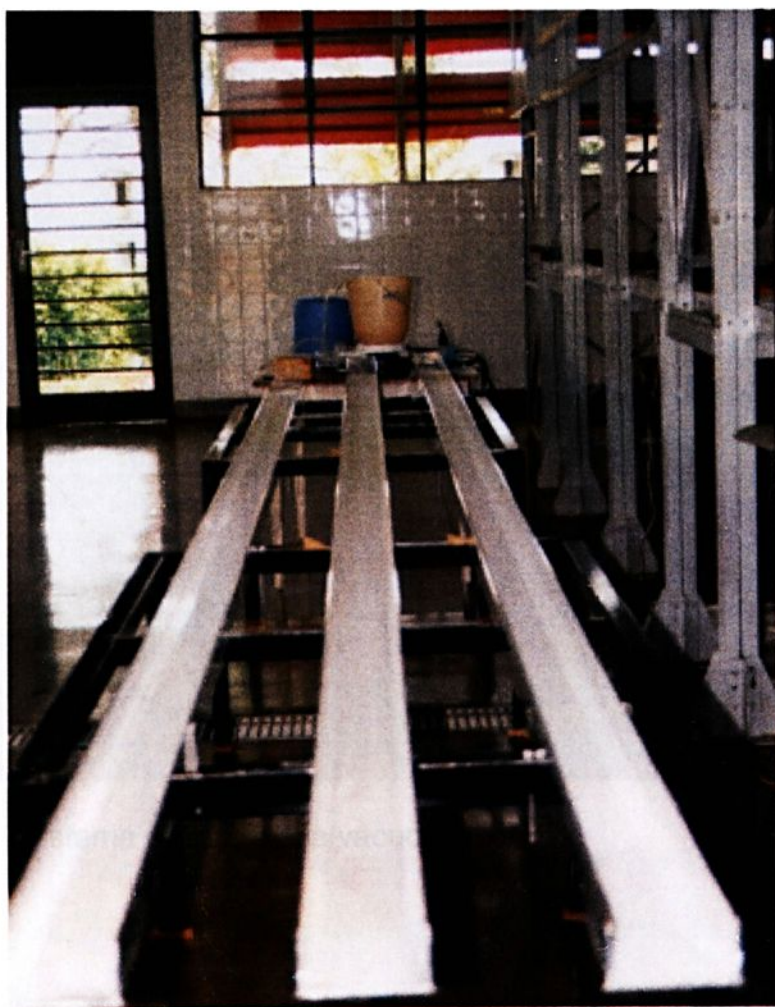


Figura 10 - Mesas de amido.



Figura 11 - Sistema de filtração à vácuo.

com capacidade para 4 litros, foram conectados a linha de vácuo. Um papel de filtro previamente pesado foi colocado no funil.

Maceração Convencional

Os equipamentos foram os mesmos utilizados para a maceração dinâmica e moagem intermitente, com exceção dos tanques com sistema de agitação, que não são usados neste processo. A maceração dos grãos foi realizada nos tanques de hidratação.

Procedimento Experimental

Moagem Úmida com Maceração Dinâmica e Moagem Intermitente

Os procedimentos, equipamentos e materiais necessários para a imersão, quebra e maceração dinâmica dos grãos de milho foram adquiridos e montados seguindo orientações descritas em Lopes Filho et al. (1997). O fluxograma da Figura 12 apresenta as etapas do processo de moagem utilizando a maceração dinâmica.



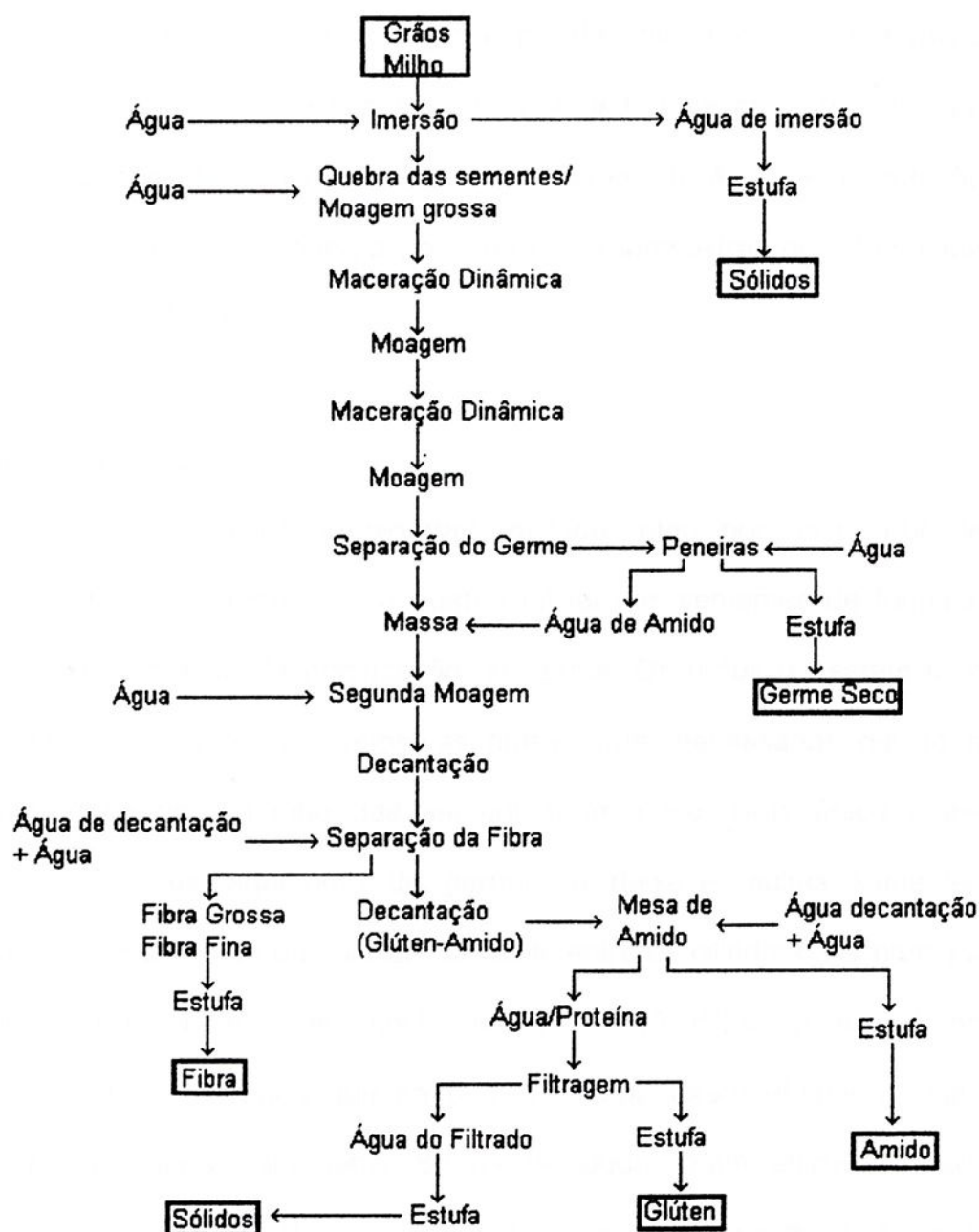


Figura 12 - Fluxograma da moagem úmida com maceração dinâmica.

Hidratação dos grãos

Grãos limpos (1000 g) foram imersos em 1867 ml de água a 60°C por 2 horas, conforme sugerido por (Ferrato et al., 1997). A vazão da água foi mantida em 300 ml/min. A água de hidratação foi drenada e o seu volume medido. A porcentagem de sólidos da água de hidratação (base seca) foi determinada a partir de três subamostras de 50 ml cada (Eckhoff et al, 1993).

Ruptura do pericarpo

O milho pré-hidratado passou então, por um moinho de rolos manual, ajustado para a quebra inicial das sementes de forma a promover o mínimo de danificação no germe. Os grãos passaram pelo moinho de rolos em 3 etapas, as quais foram necessárias devido a variabilidade do tamanho das sementes de milho. Uma única etapa produzia um esmagamento do germe ou deixava muitas sementes intactas, dependendo da abertura utilizada entre os cilindros. Na primeira etapa, a distância entre os rolos foi de 3,99 mm (0,16") e, na segunda de 3,06 mm (0,12"), sendo que na primeira etapa foram efetuadas duas passagens. Aproximadamente 80 ml de água foram utilizados para limpeza do moinho. A limpeza do moinho foi realizada de maneira que a água utilizada escoasse para o mesmo recipiente onde foram coletados os grãos.



Maceração dinâmica e moagem intermitente

Conforme proposto no processo dinâmico, os grãos pré-triturados foram imediatamente macerados numa nova solução (1600 ml de água + SO_2 + ácido láctico). A cada intervalo de duas horas, o material era submetido a uma rápida moagem em um blender comercial (liquidificador industrial). Testes preliminares para evidenciar as melhores combinações de tempo de permanência da massa no blender (20 a 60 segundos) e velocidade (1360 a 3465 rpm) foram testadas a fim de se obter uma completa quebra das sementes sem danificar os germes. As combinações que alcançaram o objetivo proposto foram a realização da moagem úmida a uma velocidade de 3450 rpm por um período de 20 segundos, no primeiro intervalo e 3450 rpm por 60 segundos no segundo intervalo. Estas rápidas moagens substituem a primeira e segunda moagem do processo industrial. Durante a maceração dinâmica o material sofre uma constante redução do tamanho de suas partículas, tendo, contudo, o cuidado para promover o mínimo de danificação nos germes. A massa permaneceu por mais duas horas sob agitação. A maceração dinâmica, com um total de 6 horas foi realizada à 52, 60 e 68°C.

Ao final desta etapa o germe encontrou-se liberado do restante do grão de forma que o passo seguinte foi sua separação. Na transferência do material para o recipiente de coleta do germe, aproximadamente 350 ml de água foram utilizados na limpeza do tanque



de maceração e do Blender. A água utilizada para limpeza foi adicionada à massa macerada.

Separação do germe

O material obtido após a maceração foi colocado em um recipiente de 10 litros. Os germes que flutuavam eram separados com o auxílio de telas de malha número 18 e 14 mesh. O tempo de separação foi mantido em torno de 50 minutos para padronização e comparação dos rendimentos do germe e danificação destes. Os germes separados eram colocados sobre uma peneira, e então lavados com um litro de água destilada para a recuperação do amido e fibra a eles aderidos.

A partir desta etapa, os procedimentos seguiram o método de moagem úmida descrito por Eckhoff et al. (1993) resumido a seguir.

Terceira moagem

Com o propósito de se obter uma massa fina homogênea, testes preliminares com diferentes combinações de velocidade de rotação no eixo do moinho, alcançando de 112 a 136 rpm e número de passagens pelo moinho (uma ou duas vezes), foram realizados. Através de inspeção visual do material moído identificou-se a melhor condição operacional para a obtenção de material com consistência adequada (fina e



homogênea) após duas repetições de moagem. A velocidade de rotação no eixo do moinho foi mantida em torno de 112 rpm. Ao final da terceira moagem, aproximadamente 200 ml de água foram utilizados para a limpeza do moinho e outros materiais utilizados. A água de limpeza foi adicionada à massa moída.

Separação da fibra

Após a terceira moagem, o material permaneceu em repouso por aproximadamente 30 minutos. Com o auxílio de uma mangueira, o sobrenadante foi transferido para outro recipiente, e reservado. O material decantado foi transferido para a peneira vibratória para recuperação da fibra. O sobrenadante reservado anteriormente foi utilizado na lavagem da fibra, a fim de remover todo amido e proteína a ela aderido. Três litros e meio de água destilada foram utilizados para concluir a lavagem. A água utilizada para limpeza da fibra foi colocada nos mesmos tanques utilizados na etapa de hidratação dos grãos, de forma que, uma mão controlava a vazão de água e a outra mexia a massa.

Separação amido-glúten

O material restante (amido+glúten+água) permaneceu em repouso por aproximadamente 45 minutos. O objetivo desta etapa era separar o sobrenadante do restante da massa de maneira que a



densidade desta pudesse ser ajustada, para uma boa performance da separação amido-glúten na mesa de amido. A densidade da massa foi ajustada para 1,040 a 1,045 mg/ml através da adição controlada do sobrenadante. O restante do sobrenadante foi reservado. O “leite de amido” foi bombeado para a mesa de separação a uma vazão de 300 ml/min. Imediatamente após, o sobrenadante reservado anteriormente foi bombeado para a mesa de amido à mesma velocidade. O amido; a fração mais pesada, permaneceu depositado na mesa, enquanto que o glúten mais água escoaram para o final da mesa e foram recuperados em um recipiente com capacidade aproximada para 10 litros. Após 8 minutos aproximadamente, o amido sobre a mesa foi lavado com 1 litro de água, a fim de remover o excesso de proteína (glúten) que permaneceu na mesa. Para lavagem do amido, a água foi acondicionada nos tanques utilizados na hidratação dos grãos, e da mesma maneira que para a fibra, a vazão foi controlada manualmente. O amido permaneceu na mesa por 24 horas para subsequente coleta.

Filtração do glúten

O material restante foi filtrado sob vácuo, utilizando papel de filtro. A pressão de vácuo não foi monitorada. O filtrado do glúten foi medido, e à partir de três subamostras de 50 ml cada, foi determinada a porcentagem de sólidos (base seca) da água de hidratação (Eckhoff et al, 1993).



Rendimentos das frações

As frações da moagem (amido, germe, fibra e glúten) foram secas a 49°C por 24 horas (Fanem, modelo 320-SE). Amostras destas frações foram levadas a estufa (Marconi, MA 033) por 2 horas a 103°C para determinação da umidade. As frações líquidas (sólidos da água de hidratação e filtrado do glúten) permaneceram por 5 horas a 103°C após a secagem por 24 horas a 49°C. Os rendimentos das frações foram então reportados como sólidos em base seca (Eckhoff et al., 1993).

Moagem Úmida com Maceração Convencional

O procedimento para maceração convencional seguiu as orientações de Eckhoff et al. (1993).

Maceração

Grãos de milho (1000 g) foram macerados em batelada com recirculação de água por 36 horas a 52°C em uma solução a 0,1% de SO₂ e 0,5% de ácido láctico. A água de hidratação foi drenada e o seu volume medido. A porcentagem de sólidos da água de hidratação (base seca) foi determinada a partir de três subamostras de 50 ml cada.



Primeira moagem

O milho macerado foi dividido em quatro porções de aproximadamente 500 ml. Cada porção foi adicionada no liquidificador industrial, e juntamente com 350 ml de água destilada, moídas separadamente por um período de 2 minutos à velocidade de 3450 rpm. As porções foram despejadas em um mesmo recipiente. Para limpeza do blender aproximadamente 80 ml de água foram utilizados.

Os passos seguintes, iniciando-se pela coleta do germe até o cálculo dos rendimentos das frações, são os mesmos utilizados para o processo MDMI.

Delineamento Experimental

Para estudar os efeitos dos níveis de SO_2 , ácido láctico e das temperaturas de maceração no rendimento do amido e subprodutos do milho um delineamento inteiramente casualizado, com 13 tratamentos e 3 repetições foi realizado. Dos 13 tratamentos, um deles (tratamento com 0,1% de dióxido de enxofre, 0,5% de ácido láctico à temperatura de 52°C , utilizando método convencional de maceração) foi considerado como tratamento padrão, e os outros 12 tratamentos, constituíram um esquema fatorial $2 \times 2 \times 3$, formado pelas combinações entre 2 níveis de SO_2 (0,05% e 0,1%), 2 níveis de ácido láctico (0% e 0,5%) e 3 temperaturas (52, 60 e 68°C), processadas por maceração dinâmica e



moagem intermitente (MDMI). A Tabela 4 apresenta as combinações dos fatores na formação dos tratamentos.

Análise Estatística

Para análise estatística dos dados, inicialmente, foi feita uma análise de variância com desdobramento dos graus de liberdade dos 12 tratamentos utilizando maceração dinâmica e moagem intermitente, de acordo com o esquema fatorial 2x2x3, para estudar os efeitos do Dióxido de enxofre (D), do Ácido Lático (A), da Temperatura (T) e das interações entre esses efeitos (Stell & Torrie, 1980). As médias dos fatores foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

O rendimento do amido foi utilizado como fator de decisão para a escolha do (s) melhor (es) tratamento (s), ou seja, a melhor combinação dos níveis de ácido lático e SO₂ e temperatura. Definido (s) o (s) melhor (es) tratamento (s) para a obtenção do amido e subprodutos do

Tabela 4 - Tratamentos experimentais.

Dióxido de Enxofre (D) Ácido lático (A)	Temperatura (T)					
	52°C (T ₁)		60°C (T ₂)		68°C (T ₃)	
	(D ₁)	(D ₂)	(D ₁)	(D ₂)	(D ₁)	(D ₂)
	0,05%	0,1%	0,05%	0,1%	0,05%	0,1%
(A ₀) 0,0%	A	B	C	D	E	F
(A ₁) 0,5%	G	H	I	J	L	M

(A, B, ...M) representam os tratamentos.

milho na maceração dinâmica e moagem intermitente, os dados de rendimentos obtidos para este (s) tratamento (s) foram comparados com as médias dos rendimentos obtidos pelo método convencional de maceração (método padrão) pelo teste de Tukey. Para estes tratamentos foram realizados testes de qualidade para o amido e germe, compreendendo conteúdo de proteína no amido e danificação e teor de óleo para o germe. Uma amostra de amido e germe, obtida pelo processo industrial (Cargill Agrícola S.A., Uberlândia, M.G.) também foi analisada. Os resultados do teste de qualidade também foram comparados pelo teste de Tukey.

Qualidade do Amido e Germe

O conteúdo de proteína bruta no amido foi determinado pelo método de Kjeldahl (Método No. 46-11A, A.A.C.C., 1995). O fator 6,25 foi utilizado para a conversão de nitrogênio em proteína bruta. O teor de óleo no germe foi determinado pelo método de Bligh-Dyer (1959) e sua danificação conforme a seguir.

Medida da danificação dos germes

Para este teste os germes foram colocados em um conjunto de 4 peneiras padrões para separar pedaços de germe daqueles inteiros.



Peneiras padrões de malhas números 7, 9, 10 e 16 mesh, instaladas em um oscilador (Produteste, nº 2708) foram usadas de forma a permitir a quantificação da porcentagem de danificação, e as frações em cada peneira foram pesadas após 4 minutos de separação. Partículas das peneiras de malha número 10 e 16 e a porção de finos (prato) foram consideradas partes de germes danificados. A porcentagem de pedaços de germes foi então determinada pela soma dos materiais das peneiras de malhas 10 e 16 com a porção de finos (prato), dividida pela massa total de germe seco (Lopes Filho et al., 1997).



RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição aproximada (base seca) do híbrido de milho XL 606 é de 8,9% de proteína, 4,8% de gordura, 0,8% de cinzas, 73,7% de carboidratos e fibras e umidade de 11,8%. Os valores obtidos representam a média de três repetições.

A Tabela 5 apresenta as médias dos rendimentos das frações do milho em função dos tratamentos aplicados.

Tabela 5 - Médias dos rendimentos (%) das frações do milho em função dos níveis de ácido láctico e SO₂ e da temperatura no processo MDMI e na maceração convencional.

Tratamentos			Média dos rendimentos das frações (%)					
Temp. (°C)	Ác.L. (%)	SO ₂ (%)	Germe	Fibra	Amido	Glúten	Sól. Solúveis	Recuperação (%)
52	0,0	0,05	4,58	14,58	57,10	16,76	4,82	97,84
		0,1	5,46	12,87	58,12	16,99	4,90	98,35
	0,5	0,05	6,05	10,77	62,42	13,90	5,26	98,40
		0,1	6,12	9,18	64,96	13,75	5,47	99,58
60	0,0	0,05	4,91	15,48	57,26	15,76	4,64	98,04
		0,1	4,68	13,85	56,87	18,22	4,76	98,38
	0,5	0,05	6,25	11,67	63,19	12,92	5,46	99,59
		0,1	6,77	9,32	63,66	13,75	5,64	99,14
68	0,0	0,05	5,84	15,14	51,17	22,05	4,30	98,51
		0,1	5,36	14,42	53,72	20,76	4,64	98,90
	0,5	0,05	7,14	12,63	57,19	17,16	5,09	99,31
		0,1	6,85	10,62	56,20	20,43	5,41	99,51
52*	0,5*	0,1*	6,96*	8,77*	63,70*	12,39*	7,41*	99,24*

Cada valor representa a média de três repetições.

* Resultados das frações do milho obtidas pela maceração convencional.



Efeito do Ácido Lático

Para os rendimentos das frações do grão de milho (germe, fibra, amido, glúten e sólidos solúveis), verificou-se efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade, devido ao ácido láctico (Tabela 6). O teste de Tukey aplicado às médias dos fatores mostrou que a adição do ácido (0,5%) provocou um aumento significativo de 1,4% no rendimento do germe. A diferença de rendimento na presença e ausência do ácido pode estar relacionada à densidade do material ao final da maceração. Visualmente observou-se que, nos tratamentos realizados com o ácido (0,5%), o material antes da separação do germe apresentava-se mais viscoso em comparação ao material onde o ácido láctico não estava presente. A maior densidade do material facilitou a retirada do germe pela sua melhor flutuação na mistura. Este fato reforça a importância da presença do ácido facilitando a liberação do amido, principal responsável pelo aumento da densidade da massa. Estes

Tabela 6 - Médias dos rendimentos (%) das frações do milho em relação aos níveis de ácido láctico.

Frações do milho	Níveis de Ácido Láctico	
	0,0%	0,5%
Germe	5,14 b	6,53 a
Fibra	14,39 a	10,70 b
Amido	55,71 b	61,27 a
Glúten	18,42 a	15,32 b
Sólidos Solúveis	4,68 b	5,39 a

Médias seguidas de letras diferentes em cada linha, diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$) (Tabela A1; Anexo).



resultados confirmam os obtidos por Lopes Filho et al. (1997) que afirmaram que o ácido ajudou a aumentar a liberação do amido do endosperma após a primeira moagem, facilitando a recuperação do germe por flutuação, uma vez que a maceração em presença deste produziu um material com maior densidade (10-12 Bé) quando comparada a maceração sem ácido láctico (7-9 Bé).

O rendimento do amido também aumentou quando o ácido láctico foi usado (Tabela 6). A diferença média do rendimento do amido entre a maceração com ácido e sem ele foi de 5,6%. Alguns pesquisadores atribuem a ação do ácido láctico ao enfraquecimento das paredes celulares do endosperma (Earp et al., 1985; Ruan et al., 1992), facilitando a redução da matriz protéica pelo SO_2 , aumentando a eficiência da separação amido-proteína. Da mesma forma Shandera et al. (1995) acreditam que a ação de amaciamento provocada pelo ácido, reportada por Watson (1967) provavelmente esteja relacionada ao aumento da porosidade da membrana celular ou amaciamento da matriz protéica na região vítrea da semente, promovendo melhor absorção do SO_2 . Du et al. (1996) reportaram que o rendimento do amido aumentou de 59,1 para 63,8% (4,7%) quando 0,55% de ácido láctico foi adicionado à solução de maceração. Resultados similares foram obtidos por Eckhoff & Tso (1991), que reportaram um aumento de 64,9 para 69,1% (4,2%) com a adição de 0,55% de ácido láctico na solução de maceração.



O rendimento da fibra apresentou um decréscimo de 3,7% na presença do ácido. Esta diminuição pode estar relacionada ao aumento do rendimento do amido quando a maceração é realizada na presença do ácido láctico. O ácido estaria promovendo maior limpeza da fibra liberando o amido a ela agregado. Esta afirmação é também reportada por Singh et al. (1997b) salientando que o aumento nos rendimentos do amido de aproximadamente 3 a 12% (dependendo do híbrido) veio da fração fibra, a qual diminuiu de 3,1 a 13,1%, quando 0,55% de ácido láctico foi adicionado à solução de maceração. Outros autores também relacionaram o aumento do rendimento do amido com o decréscimo da porcentagem de fibra (Roushdi et al. 1981a, Lopes Filho, 1997, Haros & Suarez, 1999).

A fração protéica (glúten) diminuiu quando o ácido láctico foi adicionado à solução de maceração (Tabela 6), confirmando o efeito benéfico do ácido láctico na separação amido-glúten. Grânulos de amido que ficariam agregados à proteína sem a presença do ácido, são liberados quando este está presente na maceração.

A presença do ácido láctico provocou o aumento de sólidos solúveis liberados na solução de maceração (Tabela 6). Du et al. (1996), estudando o efeito da adição do ácido láctico e outros ácidos alternativos à solução de maceração, afirmaram que a maior diferença entre amostras maceradas somente com SO_2 e aquelas maceradas em presença do ácido láctico está na quantidade total de sólidos da maceração e filtrado do

glúten. Para a maceração realizada somente com SO_2 , a quantidade de sólidos solúveis foi baixa (5,04%) quando comparada ao uso dos ácidos adicionados (6,10 a 7,39%). Outros pesquisadores (Wang, 1944; Lopes Filho et al., 1997) também reportaram que, com o aumento da concentração do ácido láctico, maiores quantidades de sólidos solúveis foram liberados.

Efeito do Dióxido de Enxofre

Os rendimentos do amido e glúten aumentaram e o da fibra diminuiu quando 0,1% de SO_2 foi utilizado (Tabela 7). Estes resultados indicam que o nível de 0,1% de SO_2 promoveu maior liberação do amido das redes de proteína quando comparado com o nível de 0,05%. Menores rendimentos de fibra e maiores rendimentos do amido e glúten foram reportados por Lopes Filho et al. (1997) quando foram utilizados 0,1 e 0,15% de SO_2 , comparados com 0,05% na maceração

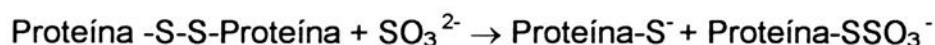
Tabela 7 - Médias dos rendimentos (%) das frações do milho em relação aos níveis de SO_2 .

Frações do milho	Níveis de SO_2	
	0,05%	0,1%
Germe	5,79 a	5,87 a
Fibra	13,38 a	11,71 b
Amido	58,05 b	58,92 a
Glúten	16,43 b	17,32 a
Sólidos Solúveis	4,93 b	5,14 a

Médias seguidas de mesma letra em cada linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P>0,05$) (Tabela A1, Anexo).

realizada por um período de 3 horas.

A porcentagem de sólidos solúveis liberados à solução de maceração foi maior para a concentração de 0,1% de SO₂. A relação entre a concentração de SO₂ e liberação dos sólidos à solução de maceração assim como o aumento do rendimento de amido e da fração protéica pode ser devido a um aumento das reações no endosperma do grão pelo aumento da concentração de SO₂ (0,1 em vez de 0,05%), o qual otimizaría as reações de quebra das pontes de proteína liberando os grânulos de amido. Biss & Cogan (1996) concluíram que altos níveis de SO₂ facilitaram a quebra das pontes dissulfeto da matriz glutelina (proteína), com a subsequente liberação dos grânulos de amido. Cecil & McPhee (1955) e McPhee (1956) apresentaram a quebra das pontes S-S da matriz protéica pela forma ativa do SO₂, através da seguinte equação:



Este rompimento das células no endosperma liberariam açúcares solúveis, aminoácidos, proteínas, minerais e moléculas orgânicas à solução de maceração. Watson (1984) confirmou que a extração das substâncias sólido solúveis também ocorrem pela reação das proteínas da semente com o SO₂ difusivo.

Para os rendimentos do germe não houve diferença significativa devido aos níveis de SO₂.



Efeito da Temperatura

Conforme se pode verificar na Tabela 8, o rendimento do germe obtido à temperatura de maceração de 68°C foi significativamente maior que os rendimentos obtidos para as temperaturas de 52 e 60°C. Este maior rendimento a 68°C pode ser devido ao fato de que temperaturas mais elevadas aumentam a dispersão de proteínas acelerando a taxa de hidratação dos grãos (Cox et al., 1944; Fan et al., 1963,) liberando maiores quantidades de sólidos solúveis à solução de maceração, abaixando a densidade do germe, o que facilita sua separação por flutuação (Watson et al., 1951; Freeman, 1973). Singh (1995) também reportou que a facilidade na separação do germe aumentou com o aumento da temperatura de hidratação. Para as temperaturas de 52 e 60°C, não houve diferença significativa no rendimento do germe.

Tabela 8 - Médias dos rendimentos (%) das frações do milho em relação às temperaturas de maceração.

Frações do milho	Temperaturas		
	52°C	60°C	68°C
Germe	5,55 b	5,65 b	6,30 a
Fibra	11,85 b	12,58 ab	13,20 a
Amido	60,65 a	60,24 a	54,57 b
Glúten	15,35 b	15,16 b	20,10 a
Sólidos Solúveis	5,11 a	5,12 a	4,86 b

Médias seguidas de mesma letra em cada linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P>0,05$) (Tabela A1, Anexo).



O rendimento do amido diminuiu e o do glúten e da fibra aumentaram quando a maceração foi realizada à maior temperatura (68°C). As diferenças das médias dos rendimentos do amido, glúten e fibra entre a maceração a 68°C e a mantida a 52 e 60°C foi de 5,9, 4,8 e 1%, respectivamente. O baixo rendimento do amido e o aumento dos rendimentos das frações glúten e fibra podem estar associados a uma possível gelatinização dos grânulos de amido devido à temperatura de maceração utilizada (68°C) estar próxima à de gelatinização do amido (72°C). O amido gelatinizado se aglomeraria à fração protéica e à fibra, dificultando a separação dos componentes do grão. A não uniformidade do aquecimento da massa sob maceração poderia propiciar a formação de focos de gelatinização do amido. Leach et al (1959) afirmaram que temperaturas de maceração podem alterar o amido dentro da semente, e altas temperaturas podem gelatinizar o amido e resultar na dificuldade do processo de moagem. Shandera & Jackson (1996) concluíram que elevadas temperaturas de maceração fortaleceram os grânulos de amido dentro das sementes maceradas. Os pesquisadores observaram que grânulos de amido vistos em microscópio eletrônico apresentaram mais superfícies irregulares quando os grãos foram macerados a 57°C e 1,5% de ácido láctico do que os macerados a 43°C ou 0,2% de ácido láctico. Desta maneira, se explicaria a redução do rendimento do amido e aumento do rendimento do glúten, uma vez que esse amido não foi recuperado na separação amido-glúten. A separação também pode ter



sido dificultada devido a uma possível desnaturação da proteína submetida a alta temperatura (68°C). A mudança da estrutura da proteína poderia prejudicar a total liberação do amido e impedir a sua completa liberação da porção fibra.

O menor rendimento de fibra foi obtido para a temperatura de 52°C, que, no entanto, só diferiu significativamente do rendimento para a temperatura de 68°C. A 60°C, a porcentagem do teor de fibra foi intermediário em relação aos das outras temperaturas, sem diferença significativa. Há uma indicação de que a 52°C menor quantidade de amido ficou aderido à porção da fibra o que pode esclarecer a menor porcentagem desta fração a essa temperatura.

O teste de Tukey mostrou que os rendimentos de glúten obtidos para as temperaturas de 52°C e 60°C, não diferiram significativamente entre si, mas foram significativamente inferiores àqueles obtidos para a temperatura de 68°C.

Menores quantidades de sólidos solúveis foram liberados a solução a 68°C comparado com 52 e 60°C. Watson (1984) reportou que metade dos sólidos solúveis são oriundos do germe e a outra metade do endosperma; desta maneira nota-se que a alta temperatura de maceração acelerou o processo de liberação dos sólidos do germe como visto anteriormente, porém a separação amido-proteína foi prejudicada e, conseqüentemente, também os sólidos solúveis do endosperma tiveram menor liberação. Assim, supõe-se que, os sólidos solúveis determinados



são oriundos principalmente do germe, e o fenômeno de gelatinização do amido ou a desnaturação da proteína seriam os responsáveis pela retenção dos sólidos no endosperma, uma vez que a sua composição é predominantemente amido (em média 86%; Tabela 2) enquanto o germe apresenta em média 8,3% de amido em sua composição (Tabela 2). Nas temperaturas de 52°C e 60°C não houve diferença significativa na quantidade de sólidos solúveis liberados.

Interação entre os Fatores de Maceração (SO₂, Ácido Lático e Temperatura).

A ocorrência de uma interação significativa entre os três fatores (Tabela A1; Anexo), indicando os efeitos do SO₂ (D), do ácido lático (A) e da temperatura (T) sobre o rendimento do amido e do glúten tornou necessário o seu desdobramento para o melhor entendimento desses efeitos.

Amido: Para o rendimento do amido as médias das combinações entre os três fatores são apresentadas na Tabela A2 (Anexo). Do desdobramento da interação DxAxT para esta fração verificou-se que:

- O SO₂ (D) tem efeito significativo sobre o rendimento de amido, apenas nas combinações: A₀T₃ (sem ácido lático, na temperatura de 68°C) e A₁T₁ (com ácido lático, na temperatura de 52°C), nas quais a

utilização de 0,1% de SO_2 provocou maior rendimento de amido que a utilização de 0,05% (Tabela A4; Anexo). Da Tabela 5 tem-se que os rendimentos obtidos para os tratamentos em questão foram 53,72 e 64,96%, respectivamente, sendo que o último valor mencionado corresponde ao maior valor de amido recuperado pelo processo de maceração dinâmica. Nas demais combinações entre A e T, o SO_2 não teve efeito significativo sobre o rendimento de amido.

- Em todas as combinações de SO_2 (D) e temperatura (T), houve efeito significativo do ácido láctico (A), sendo maior o rendimento de amido na sua presença (A_1) (Tabela A5; Anexo;). Da Tabela 6 observa-se que a diferença média do rendimento do amido entre a maceração com ácido e sem ele foi de 5,6%.
- Em todas as combinações de ácido láctico (A) e SO_2 (D), houve efeito significativo da temperatura (T). O teste de Tukey mostrou que os rendimentos de amido obtidos para as temperaturas de 52°C (T_1) e 60°C (T_2), não diferiram significativamente entre si, mas foram superiores àqueles obtidos para a temperatura de 68°C (T_3), para qualquer combinação entre ácido láctico (A) e SO_2 (D) (Tabela A6; Anexo).

Glúten: Para o rendimento de glúten as médias das combinações entre os três fatores são apresentadas na Tabela A3



(Anexo). Do desdobramento da interação $D \times A \times T$ para esta fração verificou-se que:

- O SO_2 (D) tem efeito significativo sobre o rendimento de glúten, apenas nas combinações: A_0T_2 (sem ácido láctico, na temperatura de $60^\circ C$) e A_1T_3 (com ácido láctico, na temperatura de $68^\circ C$), nas quais a utilização de 0,1% de SO_2 provocou maior rendimento de glúten que a utilização de 0,05% (Tabela A4; Anexo), para os quais os valores obtidos foram 18,22 e 15,76%, e 20,43 e 17,16%, respectivamente (Tabela 5). Nas demais combinações entre A e T, o SO_2 não teve efeito significativo sobre o rendimento do glúten.
- Em todas as combinações de SO_2 (D) e temperatura (T) (com exceção da combinação D_2T_3 ; 0,1% de SO_2 , na temperatura de $68^\circ C$), houve efeito significativo do ácido láctico (A), sendo maior o rendimento de glúten sem a sua utilização (A_0) do que quando estava presente (A_1). (Tabela A5; Anexo;).
- Nas combinações de ácido láctico (A) e SO_2 (D), houve efeito significativo da temperatura (T). O teste de Tukey mostrou que os rendimentos de glúten obtidos para as temperaturas de $52^\circ C$ (T_1) e $60^\circ C$ (T_2), não diferiram significativamente entre si, mas foram significativamente inferiores àqueles obtidos para a temperatura de



68°C (T_3), para qualquer combinação entre ácido láctico (A) e SO_2 (D) (Tabela A6; Anexo).

Combinação dos Fatores na Composição do Melhor Tratamento para o Processo de Maceração Dinâmica.

A realização da análise de variância com o desdobramento dos graus de liberdade dos 12 tratamentos utilizando maceração dinâmica e moagem intermitente, de acordo com o esquema fatorial $2 \times 2 \times 3$ para estudar os efeitos do SO_2 , do ácido láctico, da temperatura e das interações entre esses efeitos mostrou que a presença do ácido láctico é imprescindível no processo MDMI em se tratando do rendimento das frações e considerando o rendimento da fração mais importante; o amido. A maceração sem adição do ácido láctico resultou num rompimento incompleto da matriz protéica, uma vez que baixo rendimento de amido e altos rendimentos de glúten e fibra foram reportados. Deste modo, sugere-se a adição de 0,5% de ácido láctico ao processo MDMI do híbrido de milho levemente dentado XL 606.

A temperatura de maceração de 68°C mostrou-se inapropriada para o processo, uma vez que o rendimento de amido foi totalmente comprometido devido à baixa recuperação ocasionada pela ineficiente separação do amido da fração protéica. Visto que as temperaturas de 52 e 60°C não apresentaram nenhuma diferença estatística sobre os rendimentos do amido e das outras frações, propõe-



se, que a temperatura de 52°C seja adotada, economizando a energia despendida no processo e consequentemente diminuindo custos de operação.

Do desdobramento da interação entre os três fatores para o rendimento do amido o SO_2 apresentou efeito significativo sobre o rendimento de amido na combinação com ácido láctico, na temperatura de 52°C, na qual a utilização de 0,1% de SO_2 provocou maior rendimento de amido que a utilização de 0,05%. Desta forma o tratamento a 0,5% de ácido láctico, 0,1% de SO_2 realizado a uma temperatura de 52°C é proposto como o melhor tratamento testado para obtenção de amido e subprodutos do milho utilizando a maceração dinâmica e moagem intermitente neste tipo de grão. A eficácia do tratamento proposto é comprovada visto que nestas condições o maior rendimento de amido foi obtido; 64,96% (Tabela 5). Esta condição operacional é similar àquela utilizada nos processos convencionais. Ressalta-se entretanto, que a concentração de SO_2 que foi utilizada e que apresentou melhores resultados é a metade normalmente usada na moagem tradicional. Este fato é também uma outra vantagem observada no novo processo, visto que há a possibilidade do uso de menores quantidades de SO_2 .



Maceração Dinâmica vs Maceração Convencional

Com exceção da fração fibra, os rendimentos das frações do milho (germe, amido, proteína e sólidos solúveis) obtidos com o método convencional e com o método dinâmico diferiram entre si quando comparados pelo teste de Tukey (Tabela 9). A média do rendimento de germe aumentou 0,8% quando grãos foram macerados convencionalmente.

A quantidade de sólidos solúveis liberados no processo dinâmico foi estatisticamente menor que no convencional. Este resultado era esperado uma vez que o milho permanece 36 horas na solução de maceração no processo convencional contra 8 horas na maceração dinâmica. A menor perda de sólidos para a solução de maceração é desejável por razões econômicas. O sólido solúvel retido no grão é comercializado ao preço das frações mais nobres (germe e amido) ao

Tabela 9 - Comparação das médias dos rendimentos (%) das frações do grão obtidas pelos processos MDMI e convencional.

Frações do milho	Métodos	
	Dinâmico	Convencional
Germe	6,12 b	6,96 a
Fibra	9,18 a	8,77 a
Amido	64,96 a	63,70 b
Glúten	13,75 a	12,39 b
Sólidos Solúveis	5,47 b	7,41 a

Médias seguidas de mesma letra em cada linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P>0,05$) (Tabela A7, Anexo).



passo que aqueles recuperados da solução de maceração são combinados com a fibra e outros co-produtos para produzir ração animal de baixo valor comercial (Dowd et al., 1999).

Os rendimentos de amido e proteína aumentaram quando foi utilizado o processo MDMI. A diferença média dos rendimentos de amido e proteína entre o processo MDMI e o convencional foram 1,3 e 1,4%, respectivamente, indicando que a separação amido-proteína foi mais eficiente na maceração dinâmica. Estes resultados são similares aos obtidos por Mehra et al. (2000) que reportaram que o rendimento de amido e glúten foram 1,6 e 4,26% maiores, respectivamente, no processo de maceração dinâmica quando comparado ao convencional. Comparando o processo MDMI e o convencional, Lopes Filho et al. (1997) obtiveram um maior rendimento de amido (aproximadamente 1%) utilizando a maceração dinâmica.

Na presente pesquisa a maceração dinâmica consumiu um tempo total de 8 horas contra 36 horas exigidas pelo método convencional.

Qualidade das Frações Germe e Amido

A pureza das frações da moagem úmida é um importante fator a ser considerado na avaliação das propriedades de moagem do milho (Singh et al., 1997a). Aliás, a moagem úmida do milho é diferenciada e tem grande valor pelo alto grau de pureza que as



diferentes frações do grão possuem ao final do processo, diferença marcante entre moagem úmida e moagem seca.

As análises de qualidade que foram efetuadas para as frações do amido e germe consistiram da determinação de proteína no amido e danificação e conteúdo de óleo no germe. Como definido anteriormente, as análises seriam realizadas para o (s) melhor (es) tratamento (s) de maceração dinâmica e moagem intermitente e também para o método de maceração convencional, admitido como método padrão.

A análise estatística dos rendimentos obtidos reportou que o melhor tratamento para o processo MDMI foi obtido para a combinação das concentrações de 0,5% de ácido láctico, 0,1% de SO_2 a uma temperatura de 52°C . Uma vez que as médias dos rendimentos das frações obtidas para a temperatura de maceração mantida a 60°C não diferiram estatisticamente pelo teste de Tukey das médias dos rendimentos obtidos para o amido e subprodutos do milho quando macerados a 52°C , e esta temperatura foi proposta para o tratamento de maceração dinâmica com o objetivo de reduzir os gastos de energia, tornou-se interessante verificar se a qualidade do amido e dos germes obtidos também não diferiam entre si. Para as mesmas concentrações de ácido láctico e SO_2 citadas acima, os testes de qualidade também foram efetuados a 68°C com o objetivo de obter-se uma grade de dados completa para a conclusão dos resultados.



As médias das porcentagens de proteína no amido, danificação do germe e conteúdo de óleo no germe foram comparadas pelo teste de Tukey.

Amido

Proteína no amido

A porcentagem de proteína no amido variou de 0,38 a 0,42% no processo MDMI (Tabela 10). As médias da quantidade de proteína contida no amido não diferiram significativamente para as temperaturas de 52, 60 e 68°C, para os níveis de 0,1% de SO₂ e 0,5% de ácido láctico. As porcentagens de proteína no amido obtidas para o processo MDMI para as temperaturas de 52 e 60°C não diferiram estatisticamente da média obtida para a maceração convencional, porém.

Tabela 10 – Médias de proteína residual (%) no amido

Tratamentos			Proteína no amido (%)
SO ₂ (%)	Ácido Láctico (%)	Temperatura (°C)	
0,1	0,5	52	0,40 ab
0,1	0,5	60	0,38 ab
0,1	0,5	68	0,42 a
Método Convencional			0,36 b
Amostra Industrial*			0,28 c

Médias seguidas de mesma letra, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$) (Tabela A8; Anexo).

Cada valor representa a média de três repetições para cada amostra obtida em triplicata.



para ambos os métodos a quantidade de proteína presente no amido diferiu significativamente do valor encontrado no amido industrial; ainda assim, para todos os tratamentos realizados em nível de laboratório, o conteúdo de proteína no amido se enquadrou nos padrões industriais onde níveis de 0,35% a 0,50% são aceitáveis (Eckhoff et al., 1993). De acordo com Singh et al. (1997a), embora a indústria de moagem úmida tenha por objetivo obter um amido com um residual de 0,3% de proteína, geralmente 0,5% de proteína é aceito para um híbrido de milho dentado. Algumas pesquisas de moagem em laboratório utilizando a maceração por batelada com recirculação (Anderson, 1963; Watson, 1984; Eckhoff & Tso, 1991; Eckhoff et al., 1993), e uma mesa de amido para a separação amido-proteína reportaram de 0,30% a 0,64% de proteína residual no amido (Tabela 3). Segundo Eckhoff et al. (1993), altos níveis de proteína no amido são esperados quando mesas de amido e separação manual da fibra são efetuadas. As indústrias concorrentemente usam lavar o amido para remover a proteína adicional.

Singh & Eckhoff (1995) compararam o uso de um hidrociclone desenvolvido para procedimentos de moagem úmida em laboratório (amostras de 1000 g) com o tradicional procedimento da mesa de amido, na separação amido-glúten para um híbrido de milho dentado regular. O método de separação utilizando a mesa de amido rendeu 3 a 4% a mais de amido e também reteve menos proteína (0,33%, enquanto que para o hidrociclone o valor foi de 0,64%).



Germe

Medida da danificação dos germes

Observa-se que para a maceração dinâmica as médias de danificação dos germes não diferiram estatisticamente entre si, porém, foram significativamente maiores que a média obtida para a maceração convencional (Tabela 11). A média de danificação do germe no processo MDMI foi de 9,82%. Deste modo, a média de danificação dos germes aumentou em 4,9% quando os grãos foram macerados pelo processo MDMI. Este fato é confirmado por Mehra et al. (2000) que, estudando o processo MDMI, reportaram que o germe recuperado por este processo apresentou uma maior porcentagem de danificação (2-4%) quando

Tabela 11 - Médias de danificação (%) dos germes.

Tratamentos			Danificação do germe (%)
SO ₂ (%)	Ácido Lático (%)	Temperatura (°C)	
0,1	0,5	52	10,12 b
0,1	0,5	60	9,62 b
0,1	0,5	68	9,73 b
Método Convencional			4,91 c
Amostra Industrial*			18,94 a

Médias seguidas de mesma letra, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05\%$) (Tabela A8; Anexo).

Cada valor representa a média de três repetições, com exceção da amostra industrial.

comparado ao método convencional. A maior danificação dos germes no processo dinâmico está relacionada ao fato de que neste método o grão sofre uma ruptura no pericarpo após duas horas de hidratação a 60°C, o que não acontece no método convencional. Da mesma maneira, a maceração dinâmica devido a constante agitação da massa permite a diminuição do tamanho das partículas do grão, podendo contribuir para algum dano nos germes. Tanto os germes obtidos pelo processo MDMI quanto os obtidos pelo método convencional em nível de laboratório apresentaram uma porcentagem de danificação significativamente menor quando comparados à porcentagem de danificação obtida para a amostra industrial. Visualmente observou-se grande quantidade de fibra agregada ao germe da amostra industrial, podendo esta "mascarar" a real porcentagem de danificação.

Teor de óleo nos germes

As médias das porcentagens de óleo no germe não diferiram entre si para o processo MDMI, porém foram significativamente inferiores à obtida para o germe macerado convencionalmente (Tabela 12). A média do teor de óleo do germe no processo MDMI foi de 42,23%. Deste modo, a diferença média do teor de óleo dos germes macerados pelo método MDMI e pelo convencional foi de 6,7%. Este fato condiz com os valores de danificação encontrados anteriormente (Tabela 11), onde os



Tabela 12 - Médias do teor de óleo (%) do germe.

Tratamentos			Óleo no germe (%)
SO ₂ (%)	Ácido Lático (%)	Temperatura (°C)	
0,1	0,5	52	42,74 b
0,1	0,5	60	43,12 b
0,1	0,5	68	40,83 b
Método Convencional			48,91 a
Amostra Industrial*			40,07 b

Médias seguidas de mesma letra, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$) (Tabela A8; Anexo).

Cada valor representa a média de três repetições, para cada amostra obtida em triplicata.

germes obtidos pelo método convencional apresentaram-se menos danificados do que os obtidos pelo processo dinâmico e desta maneira observa-se que com a maior danificação, há maior perda de óleo para a solução e água de lavagem envolvidas no processo. Watson (1984) afirmou que o óleo originário de germes rompidos em algum passo do processo, na sua maioria é absorvido pelo glúten não podendo ser recuperado. No entanto, a diminuição de rendimento de óleo também pode ser causada pela retenção de solúveis no germe devido à diferença nos tempos de maceração a que foram submetidos os grãos nos métodos convencional (36 horas) e dinâmico (5 horas) (Lopes Filho et al., 1997). Os valores reportados pelos pesquisadores foram 42 e 47% para o método dinâmico e para o método convencional, respectivamente.

Os valores obtidos pelo processo dinâmico não diferiram estatisticamente dos obtidos para a amostra industrial, confirmando que a alta quantidade de fibras aderida ao germe industrial “mascarou” a real porcentagem de danificação, visto que um menor teor de óleo no germe

era esperado já que a amostra industrial apresentou, comparativamente, elevado índice de danificação (18,94%) (Tabela 11).

Características da Moagem do Milho Macerado em Diferentes Concentrações de SO₂, Ácido Lático e Temperatura.

Filtração do Glúten

As médias do tempo gasto na filtração do glúten (Tabela 13) foram submetidas à análise de variância, para estudar os efeitos do SO₂ (D), do ácido lático (A), da temperatura (T) e das interações entre esses efeitos (Tabela A9; Anexo) no processo MDMI. As médias dos fatores foram comparadas pelo teste de Tukey.

Tabela 13 - Médias dos tempos de filtração do glúten em função dos níveis de ácido lático, SO₂ e da temperatura de maceração.

TRATAMENTOS			Tempo de Filtração do glúten (min)
SO ₂ (%)	Ácido Lático (%)	Temperatura (°C)	
0,05	0,0	52	137
		60	210
		68	1153
	0,5	52	26
		60	20
		68	485
0,1	0,0	52	48
		60	90
		68	344
	0,5	52	20
		60	29
		68	257

Para o cálculo das médias o número de repetições foi diferente.



O teste de Tukey aplicado às médias mostrou que para o SO_2 (D), a filtração do glúten foi mais eficiente para o nível de 0,1%, apresentando um decréscimo de 208 minutos quando comparado à concentração de 0,05% de SO_2 (Tabela 14).

O tempo de filtração diminuiu quando o ácido láctico esteve presente na solução de maceração (Tabela 14). A diferença média do tempo de filtração entre a maceração com ácido láctico e sem o ácido foi de 473 minutos. Du et al. (1996) encontraram que amostras maceradas somente com SO_2 requereram acima de 900 minutos para completar a filtração enquanto todas as amostras com a adição de ácidos completaram a filtração em 40-45 minutos. Estes autores propuseram que a adição de ácidos altera a conformação da proteína resultando em

Tabela 14 - Médias dos níveis dos fatores no tempo de filtração do glúten.

Fatores	Tempo de filtração do glúten (min)
Dióxido de enxofre (D):	
$D_1 = 0,05\%$	339 a
$D_2 = 0,1\%$	131 b
Ácido láctico (A):	
$A_0 = 0\%$	560 a
$A_1 = 0,5\%$	87 b
Temperatura (T):	
$T_1 = 52^\circ\text{C}$	58 b
$T_2 = 60^\circ\text{C}$	87 b
$T_3 = 68^\circ\text{C}$	560 a

Médias seguidas de mesma letra, em cada fator, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$).



diferenças observadas na sua filtração.

À temperatura de maceração de 68°C o tempo requerido para filtração da proteína foi significativamente maior do que o tempo requerido para as temperaturas de 52 e 60°C, as quais não diferiram estatisticamente entre si para o tempo de filtração do glúten. A diferença média do tempo de filtração entre a maceração a 68°C e a 52 e 60°C foi de 488 minutos. Este resultado pode estar ligado à observação sobre a possibilidade de gelatinização de parte do amido, ou desnaturação da proteína, o que prejudicaria a eficácia da filtração.

Os dados de filtração apresentados confirmam os resultados obtidos anteriormente, onde se estudou a combinação dos fatores (SO_2 , ácido láctico e temperatura) para formar o melhor tratamento na maceração dinâmica e moagem intermitente visando o melhor rendimento do amido e consequentemente a separação das frações com maior qualidade, visto que houve uma confirmação do papel do ácido láctico contribuindo para melhores propriedades de moagem. Quanto à temperatura de 68°C, como visto anteriormente a separação amido-proteína foi prejudicada sendo confirmada pela ineficiência do processo de filtração. Visualmente, a torta de glúten obtida apresentou-se com uma coloração amarelo-esbranquiçada, diferindo da coloração amarela observada em tratamentos onde o glúten foi filtrado em um menor período de tempo, confirmando a ineficiência da separação do amido da fração protéica.



Recuperação das Frações do Grão

A recuperação total das frações (germe, fibra, amido, proteína e sólidos solúveis liberados às soluções de hidratação e maceração) variou neste estudo de 97,84 a 99,59% (Tabela 5). Uma recuperação total de 98-99% é comum no procedimento de moagem úmida, não sendo aceitável uma recuperação abaixo de 97% (Du et al., 1996).

Pequenas quantidades de amostra são facilmente perdidas durante o procedimento de moagem úmida visto que este envolve várias etapas para a sua conclusão, sendo a amostra submetida à passagem por vários equipamentos e recipientes podendo pequenas quantidades ficarem retidas nestes ou mesmo serem perdidas durante o transporte de uma etapa a outra. Exemplos que elucidam retenção e perda de amostra são as etapas de lavagem do germe após sua coleta e a lavagem da fibra em peneira vibratória; no primeiro caso o amido fica retido em alguns dos pequenos orifícios da peneira, mesmo após a lavagem desta, uma vez que a quantidade de água utilizada no processo é controlada. No segundo caso a própria vibração da peneira utilizada para separar a fibra de milho do material restante faz com que pequenas quantidades de material sejam lançadas para fora da peneira. Prováveis erros na medida do volume e conteúdo de sólidos de maceração e filtrado do glúten também podem ocasionar erros de contabilidade (Du et al., 1996), quando por exemplo a solução não é homogeneizada antes da



retirada da amostra para a determinação dos sólidos solúveis. Todos os possíveis cuidados foram tomados, assim como a otimização dos equipamentos foi realizada de maneira que a menor quantidade possível de material fosse perdida.



CONCLUSÕES

Do desenvolvimento da presente pesquisa, concluí-se que:

- A presença do ácido láctico (0,5%) no processo MDMI aumentou o rendimento de amido e diminuiu o rendimento da fibra em 5,6 e 3,7% (valores absolutos), respectivamente;
- A adição do ácido láctico provocou um aumento de 1,4% no rendimento de germe obtido pelo processo MDMI;
- A concentração de 0,1% de SO_2 promoveu maior liberação do amido das redes de proteína quando comparada à concentração de 0,05%;
- Os rendimentos de amido obtidos para as temperaturas de 52 e 60°C não diferiram significativamente entre si, mas foram superiores aos obtidos para a temperatura de 68°C em 6%;
- Propõe-se para o tipo de grão utilizado, a combinação de 0,5% de ácido láctico e 0,1% de SO_2 na solução de maceração a 52°C como o melhor tratamento para a obtenção de amido e subprodutos do milho utilizando a maceração dinâmica e moagem intermitente. Nestas



condições obteve-se a maior porcentagem de recuperação de amido (64,96%);

- A média do rendimento de germe aumentou 0,8% quando grãos foram macerados convencionalmente. A danificação dos germes aumentou em 4,9% quando os grãos foram macerados pelo processo MDMI. Da mesma maneira, 6,7% a mais de óleo no germe foram obtidos quando os grãos foram macerados convencionalmente;
- A proteína residual no amido obtido pelo processo MDMI (0,40%) não diferiu estatisticamente da obtida para o processo convencional (0,36%), enquadrando-se nos padrões industriais de 0,35 a 0,5%;
- A porcentagem de sólidos solúveis liberados para a solução de maceração foi menor quando os grãos foram macerados no processo dinâmico;
- Para o processo de maceração dinâmica, 1,4% a mais de amido foi recuperado, com a vantagem de que o tempo total de maceração pode ser reduzido de 36 para 8 horas neste método;
- A redução do tempo total de maceração, com respectivo aumento do rendimento do amido, quando comparado ao método convencional

apresenta-se como uma grande vantagem, pois, em toneladas de produção, significa maior aproveitamento da matéria-prima, redução do consumo de energia e consequentemente maior lucro para a indústria, porém, sua aplicação a nível industrial exige avaliação do método de maceração dinâmica em maiores proporções (planta-piloto), e também a relação custo-benefício deve ser pesquisada, pois a implantação do método MDMI na indústria exigiria mudanças de equipamentos. A desvantagem observada no processo MDMI com relação ao menor rendimento do germe com um maior índice de danificação também deve ser considerado em estudos futuros.



SUGESTÕES

- Para a ruptura do pericarpo outros métodos alternativos devem ser investigados com o objetivo de minimizar a danificação dos germes;
- O método de maceração dinâmica com moagem intermitente deve ser testado e adaptado para outros tipos de milho com características diferentes do usado neste trabalho;
- O processo MDMI deve ser testado para uma mistura de híbridos de milho e comparado aos resultados obtidos pelo processo industrial;
- A influência da temperatura de secagem dos grãos de milho após a colheita deve ser considerada no processo MDMI em estudos futuros;
- A utilização de enzimas durante a maceração dinâmica deve ser investigada como alternativa de substituição ao SO_2 ;
- A performance do processo MDMI em escala piloto deve ser verificada;



- A comparação das características físico-químicas das frações do grão obtidas pelo método MDMI com aquelas obtidas pelo método convencional deve ser realizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC - AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. *Aproved methods of the AACC*. 9.ed. St. Paul, MN: The Association, 1995.

ABIMILHO – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE MOAGEM DE MILHO. *Aplicações*. Disponível na rede mundial <URL: <http://www.abimilho.com.br/aplicações.html>> [31 jan. 2000a]

ABIMILHO – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE MOAGEM DE MILHO. *Consumo por segmento*. Disponível na rede mundial <URL: <http://www.abimilho.com.br/estatísticas.html>> [28 abr. 2000b].

ABIMILHO – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE MOAGEM DE MILHO. *O cereal que enriquece a alimentação humana*. Disponível na rede mundial <URL: <http://www.abimilho.com.br/cerealh.html>> [31 jan. 2000c].

ABIMILHO – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE MOAGEM DE MILHO. *Produtos*. Disponível na rede mundial <URL: <http://www.abimilho.com.br/produtos.html>> [28 abr. 2000d].

ABIMILHO – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE MOAGEM DE MILHO. *Riqueza/Produtividade*. Disponível na rede mundial <URL: <http://www.abimilho.com.br/riqueza.html>> [21 jan. 2000e].

ABIMILHO – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE MOAGEM DE MILHO. *Visão do setor*. Disponível na rede mundial <URL: <http://www.abimilho.com.br/setor.html>> [21 jan. 2000f].

ANDERSON, R. A. Wet milling properties of grains: bench-scale study. *Cereal Science Today*, v.8, p.190-195, 1963.



ANDRADE, M. O., LIMA, U.A. Tecnologia dos alimentos glucídicos. In: CAMARGO, R. *Tecnologia dos produtos agropecuários – Alimentos*. São Paulo: Nobel, 1984. Cap. XIII, p. 235-267.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis. 15.ed. Arlington, VA: The Association, 1990.

BENSON, G.O., PEARCE, R.B. Corn perspective and culture. In: WATSON, S.A., RAMSTAD, P.E. *Corn: chemistry and Technology*. 3.ed. Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1994, cap.1, p.1-29.

BISS, R., COGAN, U. Sulfur dioxide in acid environment facilitates corn steeping. *Cereal Chem.*, v.73, p.40-44, 1996.

BLIGH, E.G., DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, v.37, p.911-917, 1959.

CECIL, R., MCPHEE, J.R. A kinetic study of the reactions on some disulphides with sodium sulphite. *J. Biochem*, v.60, p. 496, 1955.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. *Estimativa de Produção de grãos*. 13 de julho de 1999. Available from world wide web <URL:<http://www.conab.gov.br/html/abast/safra/avalisafra/Cptpr>> [22 set. 1999].

COX, J. M., MACMASTERS, M.M., HILBERT, G.E. Effect of the sulfurous acid steep in corn wet milling. *Cereal Chem.*, v.21, p.447-465, 1944.

DOWD, M.K., RADOSAVIJEVIC, M., JANE, J. Characterization of starch recovered from wet-milled corn fiber. *Cereal Chem.*, v.76, p.3-5, 1999.

DU, L., LI, B., LOPES-FILHO, J.F. DANIELS, C.R., ECKOFF, S.R. Effect of selected organic and inorganic acids on corn wet-milling yelds. *Cereal Chem.*, v.73, p. 96-98. 1996.



- EARLE, F.R., CRUTIS, S.J., HUBBARD, J.E. Composition of the component parts of the corn kernel. *Cereal Chem.* v.23, p. 504-511. 1946.
- EARP, C.F., McSONOUGH, C.M., ROONEY, L.W. Changes in the microstructure of the corn kernel during the wet milling steeping process. Washington, DC: Progress report to the corn refiners association. 1985.
- ECKHOFF, S.R. Corn wet milling manual. Decatur, IL: A.E. Staley Manufacturing Company. 1989.
- ECKHOFF, S.R., TSO, C.C. Wet-milling of corn using gaseous SO₂ addition before steeping and the effect of lactic acid on steeping. *Cereal Chem.*, v. 68, p.248-251, 1991.
- ECKHOFF, S.R., RAUSCH, K.D., FOX, E.J., TSO, C.C., WU, X., PAN, Z., BURIK, P. A laboratory wet milling procedure to increase reproducibility and accuracy of product yields. *Cereal Chem.*, v.70, p.723-727, 1993.
- ECKHOFF, S.R., DU, L., YANG, P., RAUSCH, K.D., WANG, D.L., LI, B.H., TUMBLESON, M.E. Comparison between alkali and conventional corn wet-milling: 100g procedures. *Cereal Chem.*, v. 76, p. 96-99, 1999.
- FAN, L.T., CHU, P.S., SHELLENBERGER, J.A., CHUNG, D.S. Comparison of the rates of absorption of water by corn kernels with and without dissolved sulfur dioxide. *Cereal chem.*, v.42, p.385-396, 1965.
- FERRATO, F.H.S., JUNQUEIRA, T.C., LOPES FILHO, J. F. Hidratação do germe, endosperma e grão do milho em função da temperatura e concentrações de ácido láctico e dióxido de enxofre na água de maceração. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, XXVI, 1997.
- FREEMAN, J.E. Quality factors affecting value of corn wet milling. *Trans. ASAE*, v.16, p.671-678, 1973.

GILLENWATER, D.L., PFUNDSTEIN, G.B. and HARVEY, A.R. Starch manufacture from corn. Muscatine, Iowa: Processing Corporation, 1971.

GOODMAN, M.M., SMITH, J.S.C. Botânica. In: PATERNIANI, E. *Melhoramento e Produção do milho no Brasil*. [s.l.]: Fundação Cargill, 1986. Cap. II, p. 32 – 70.

GUNASEKARAN, S., FARKAS, D.F. High pressure hydration of corn. *Trans. ASAE*, v.31, p.1598-1593, 1988.

HAROS, M., SUÁREZ, C. Effect of chemical pretreatments and lactic acid on rate of water absorption and starch yield in corn wet – milling. *Cereal Chem.*, v. 76, p. 783- 787, 1999.

HOSENEY, R.C. Structure of Cereals. In: _____. *Principles of Cereal: Science and Technology*. 2 ed. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 1994. P.12.

HUSTER, H., FRIEDERICH, M., HOEPKE, C.H., SAIZUFLEN, B. Method of producing starch from grain products by the wet process. U.S. Patent No. 4.416,701 Westfalia Separator AG, Oeld, Fed. Rep. Of Germany. 1983.

KROCHTA, J.M.T., WONG, L.G. Modificacion of corn wet milling steeping conditions to reduce energy consumption. *J. Food Processing and Preservation*, v.5, p.39-47, 1980.

LEACH, H.W., McCOWEN, L.D., SCHOCH, T.J. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chem.*, v.36, p.534-544, 1959.

LIMA, G.A. Botânica da espécie: descrição. In:_. *Cultura do milho*. Fortaleza: UFCe, 1976a. Cap.1, p. 21-24.

LIMA, G.A. Histórico e calendário agrícola. In:_. *Cultura do milho*. Fortaleza: UFCe, 1976b. Cap.1, p. 13-14.



LOPES-FILHO, J.F. *Intermitent milling and dynamic steeping process for corn starch recovery*. Illinois, 1995. 104 p. Tese (Ph. D. em Engenharia Agrícola) – Universidade de Illinois.

LOPES-FILHO, J.F. Moagem úmida do milho para produção de amido e subprodutos. *Bol. SBCTA*, v.31, p.42-47, 1997.

LOPES-FILHO, J.F., BURIK, P., TUMBLESON, M.E., ECKHOFF, S.R. Intermitent milling and dynamic steeping process for corn starch recovery. *Cereal Chem.*, v.74, p.633-638, 1997.

McPHEE, J.R. Further studies on the reactions of disulphides with sodium sulphite. *J. Biochem*, v.64, p. 22, 1956.

MEHRA, S., SINGH, V., TUMBLESON, M.E., ECKHOFF, S.R. Effect of mill plate setting and number of dynamic steeping stages for an intermitent milling and dynamic steeping (IMDS) process for corn. *Cereal Chem.*, v.77, p. 209-212, 2000.

MEUSER, F., GERMAN, H., HUSTER, H. The use of high-pressure desintegration technique for extraction of starch from corn. In: HILL, R.D., MUNCKY, L. *New approaches to reserch on cereal carboydrates*. Amsterdam: Elsevier, 1985. P.161.

PALMER, G.H., BATHGATE, G. N. Malting and brewing. In: POMERANZ, Y. *Advances in Cereal Science and Tecnology*. St Paul: AACC, 1976. P.237-329.

ROUSHDI, M., GHALI, Y., HASSANEAN, A. Factors improving the steeping process of corn grains. I. Effect of steeping process, artificial drying, scratching na storage. *Starch/Starke*, v.31, p.80-81, 1979a.

ROUSHDI, M., GHALI, Y., HASSANEAN, A. Formation of lactic acid during corn steeping. *Egypt. J. Food Sci.*, v.7, p. 1-2, 1979b.



- ROUSHDI, M., GHALI, Y., HASSANEAN, A. Factors improving steeping process of corn grains, part III. Conditions favoring lactic acid formation during corn steeping and its effect. *Starch/Starke*, v.33, p.49-52, 1981a.
- ROUSHDI, M., FAHMY, A. A., MOSTAFA, M. Role of lactic acid in corn steeping and its relation with starch isolation. *Starch/Starke*, v.33, p. 426-428, 1981b.
- RUAN, R., LITCHFIELD, J.B., ECKHOFF, S.R. Simulation and noninvasive measurement of transient moisture profiles and structure changes in corn kernel during steeping using microscopic NMR imaging. *J. Food Proc. Eng.*, v.14, p. 297 - 313, 1992.
- SHANDERA, D.L., JACKSON, D.S. Effect of corn wet-milling conditions (sulfur dioxide, lactic acid, and steeping temperature) on starch functionality. *Cereal Chem.*, v.73, p.632-637, 1996.
- SHANDERA, D.L., PARKHURST, A.M., JACKSON, D.S. Interactions of sulfur dioxide, lactic acid, and temperature during simulated corn wet milling. *Cereal Chem.*, v.72, p. 371-378, 1995.
- SINGH, S. K. *100g laboratory scale corn wet milling procedure for use in evaluating corn genotype*. Illinois, 1993. 125p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade de Illinois.
- SINGH, V. *A germ recovery system for dry grind ethanol facilities*. Illinois, 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade de Illinois.
- SINGH, N., ECKHOFF, S.R. Hydrocyclone procedure for starch-protein separation in laboratory wet milling. *Cereal Chem.*, v.72, p.344-348, 1995.
- SINGH, N., ECKHOFF, S.R. Wet milling of corn – A review of laboratory – scale and pilot plant-scale procedures. *Cereal Chem.*, v.73, p.659-667, 1996.



SINGH, S.K., JOHNSON, L.A., POLLAK, L.M. FOX, S.R., BAILEY, T.B.
Comparison of laboratory and pilot-plant corn wet-milling procedures.
Cereal Chem., v.74, p.40-48, 1997a.

SINGH, V., HAKEN, A. E., NIU, Y.X., ZOU, S.H., ECKHOFF, S. R. Hibrid
dependent effect of lactic acid on corn starch yields. *Cereal Chem.*,
v.74, p.249-253, 1997b.

SINGH,V., HAKEN,A.E., DOWD, M.K., NIU, Y.X., ZOU, S.H., ECKHOFF,
S.R. Batch steeping of corn: effects of adding lactic acid and sulfur
dioxide at different times on starch yields, protein contents, and starch
pasting properties. *Cereal Chem.*, v.76, p. 600 – 605, 1999.

STEEL, R.G.D., TORRIE, J.H. *Principles and procedures of statistics*.
2.ed. New York: McGraw Hill, 1980, 633 p.

STEIKE, J.D., JOHNSON, L.A., WANG, C. Steeping maize in the
presence of multiple enzymes II. Continuous countercurrente steeping.
Cereal Chem, v. 68, p.12-17. 1991.

WANG, D. *Effect of broken and pericarp damaged corn on water
absorption and Steepwater characteristics*. Illinois, 1944. Dissertação
(Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade de Illinois.

WATSON, S.A. Manufacture of corn and milo starches. In: *Starch:
chemystry and tecnology*. New York: Academic Press, 1967. Vol II,
p.48.

WATSON, S.A. Corn and sorghum starches: production. In: WHISTLER,
R.L., BEMILLE, J.N., PASCHALL, E.F. *Starch: chemistry and
technology*. 2. ed. Orlando: Academic Press, 1984. Cap.XII, p. 417-
468.

WATSON, S.A. Co-products overview. In: CORN REFINERS
ASSOCIATION SCIENTIFIC CONFERENCE. Arlington, VA: [s.n.],
1986.



- WATSON, S.A., SANDERS, E.H. Steeping studies with corn endsperm sections. *Cereal Chem.* 38, p.22-33, 1961.
- WATSON, S.A., WILLIAMS, C.B., WAKELY, R.D. Laboratory steeping procedures used in a wet milling research program. *Cereal Chem.*, v.28, p. 105-118, 1951.
- WATSON, S.A., HIRATA, Y., WILLIAMS, C. B., A study of the lactic acid fermentation in comercial corn steeping. *Cereal Chem.*, v. 32, p.382-394, 1955.
- WOLF, M.J., BUZAN, C.L., McMASTERS, M.M., RIST, C.E. Struture of the mature kernel III. Microscopic structure of the endsperm of dent corn. *Cereal Chem.*, v.29, p. 349-352, 1952.
- WRIGHT, K.N. Nutritional properties and feeding value of corn and its by-products. In: WATSON, S.A., RAMSTAD, P.E. *Corn: chemistry and Technology*. 3. ed. Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1994. Chap.15, p.447-478.
- YANG, P., DU,L., WANG,D.L., LI, B.H., RAUSCH, K.D. BURIK, P., ECKHOFF, S.R. Effects of alkali debranning, roller mill cracking and gap setting, corn hybrid. *Cereal Chem.*, v.77, p.128-132, 2000.
- YAPTENCO, K.F. *Performance evaluation of a laboratry scale steep battery for corn wet milling*. Illinois, 1993. 186 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade de Illinois.
- ZUBER, M.S., DARRAH, L.L. Breeding, genetics, and seed corn production. In: WATSON, S.A., RAMSTAD, P.E. *Corn: chemistry and Technology*. 3. ed. Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1994. Cap.2, p.31-51.



ANEXOS

Tabela A1 - Médias dos níveis dos fatores, diferença mínima significativa pelo teste de Tukey (d.m.s.), e valores do teste F, para o fatorial 2x2x3.

Fatores	Germe	Fibra	Amido	Glúten	Sólidos Solúveis
Dióxido de enxofre (D):					
D ₁ = 0,05%	5,79 a	13,38 a	58,05 b	16,43 b	4,93 b
D ₂ = 0,1%	5,87 a	11,71 b	58,92 a	17,32 a	5,14 a
d.m.s.	0,35	0,54	0,84	0,76	0,16
Ácido láctico (A):					
A ₀ = 0%	5,14 b	14,39 a	55,71 b	18,42 a	4,68 b
A ₁ = 0,5%	6,53 a	10,70 b	61,27 a	15,32 b	5,39 a
d.m.s.	0,35	0,54	0,84	0,76	0,16
Temperatura (T):					
T ₁ = 52°C	5,55 b	11,85 b	60,65 a	15,35 b	5,11 a
T ₂ = 60°C	5,65 b	12,58 ab	60,24 a	15,16 b	5,12 a
T ₃ = 68°C	6,30 a	13,20 a	54,57 b	20,10 a	4,86 b
d.m.s.	0,52	0,80	1,24	1,12	0,23
Teste F:					
Dióxido (D)	0,22 ^{NS}	40,25 ^{**}	4,59 [*]	5,90 [*]	7,38 ^{**}
Ácido láctico (A)	67,25 ^{**}	197,02 ^{**}	188,31 ^{**}	71,77 ^{**}	85,94 ^{**}
Temperatura (T)	7,58 ^{**}	8,85 ^{**}	93,62 ^{**}	77,67 ^{**}	5,13 [*]
D x A	0,01 ^{NS}	1,42 ^{NS}	0,23 ^{NS}	1,35 ^{NS}	0,15 ^{NS}
D x T	2,18 ^{NS}	0,47 ^{NS}	1,55 ^{NS}	1,62 ^{NS}	0,62 ^{NS}
A x T	1,21 ^{NS}	1,25 ^{NS}	2,67 ^{NS}	0,68 ^{NS}	1,94 ^{NS}
D x A x T	1,81 ^{NS}	0,60 ^{NS}	3,84 [*]	6,62 ^{**}	0,07 ^{NS}
Coef. de Variação (%)	8,73	6,29	2,08	6,52	4,56

a, b – em cada coluna, para cada fator, médias seguidas de mesma letra, não diferem entre si pelo teste de Tukey.

^{NS} – não significativo (P>0,05)

* - significativo (P<0,05)

** - significativo (P<0,01)



Tabela A2 - Médias de rendimento de amido para as combinações dos níveis dos fatores SO_2 (D), Ácido láctico (A) e Temperatura (T).

	$D_1 = 0,05\%$		$D_2 = 0,1\%$	
	$A_0 = 0\%$	$A_1 = 0,5\%$	$A_0 = 0\%$	$A_1 = 0,5\%$
$T_1 = 52^\circ\text{C}$	57,10	62,42	58,12	64,96
$T_2 = 60^\circ\text{C}$	57,26	63,19	56,87	63,66
$T_3 = 68^\circ\text{C}$	51,17	57,19	53,72	56,20

- d.m.s. para Dióxido de enxofre em cada combinação de AT = 1,97
- d.m.s. para Ácido láctico em cada combinação de DT = 1,97
- d.m.s. para Temperatura em cada combinação de DT = 2,38

Tabela A3 - Médias de rendimento de glúten para as combinações dos níveis dos fatores SO₂ (D), Ácido láctico (A) e Temperatura (T).

	D ₁ = 0,05%		D ₂ = 0,1%	
	A ₀ = 0%	A ₁ = 0,5%	A ₀ = 0%	A ₁ = 0,5%
T ₁ = 52°C	16,76	13,90	16,99	13,75
T ₂ = 60°C	15,76	12,92	18,22	13,75
T ₃ = 68°C	22,05	17,16	20,76	20,43

- d.m.s. para Dióxido de enxofre em cada combinação de AT = 1,78
- d.m.s. para Ácido láctico em cada combinação de DT = 1,78
- d.m.s. para Temperatura em cada combinação de DT = 2,15

Tabela A4 - Desdobramento da Interação D x A x T, para estudo dos efeitos do SO₂ (D), em cada combinação de Ácido láctico (A) e Temperatura (T), sobre o rendimento de amido e de glúten.

Causas de Variação	G.L.	Q.M. (Amido)	Q.M. (Glúten)
Dióxido de enxofre (D) d. A ₀ T ₁	1	1,5811 ^{NS}	0,0771 ^{NS}
Dióxido de enxofre (D) d. A ₀ T ₂	1	0,2282 ^{NS}	9,0774**
Dióxido de enxofre (D) d. A ₀ T ₃	1	9,7538*	2,5091 ^{NS}
Dióxido de enxofre (D) d. A ₁ T ₁	1	9,6774*	0,0338 ^{NS}
Dióxido de enxofre (D) d. A ₁ T ₂	1	0,3408 ^{NS}	1,0500 ^{NS}
Dióxido de enxofre (D) d. A ₁ T ₃	1	1,4801 ^{NS}	15,9740**
Resíduo	26	1,3664	1,1294

^{NS} – não significativo (P>0,05) * - significativo (P<0,05) ** - significativo (P<0,01)



Tabela A5 - Desdobramento da Interação D x A x T, para estudo dos efeitos do Ácido láctico (A), em cada combinação de SO₂ (D) e Temperatura (T), sobre o rendimento de amido e de glúten

Causas de Variação	G.L.	Q.M. (Amido)	Q.M.(Glúten)
Ácido láctico d. D ₁ T ₁	1	42,5068**	12,2980**
Ácido láctico d. D ₁ T ₂	1	52,7474**	12,1268**
Ácido láctico d. D ₁ T ₃	1	54,3606**	35,8682**
Ácido láctico d. D ₂ T ₁	1	70,1100**	15,7464**
Ácido láctico d. D ₂ T ₂	1	69,2920**	29,9267**
Ácido láctico d. D ₂ T ₃	1	9,2008*	0,1667 ^{NS}
Resíduo	26	1,3664	1,1294

^{NS} – não significativo (P>0,05) * - significativo (P<0,05) ** - significativo (P<0,01)



Tabela A6 - Desdobramento da Interação D x A x T, para estudo dos efeitos da Temperatura (T), em cada combinação de Ácido láctico (A) e SO₂ (D), sobre o rendimento de amido e de glúten

Causas de Variação	G.L.	Q.M. (Amido)	Q.M. (Glúten)
Temperaturas d. A ₀ D ₁	2	36,0592**	32,2984**
Temperaturas d. A ₀ D ₂	2	31,9129**	14,8252**
Temperaturas d. A ₁ D ₁	2	15,4099**	11,0887**
Temperaturas d. A ₁ D ₂	2	67,0601**	44,5556**
Resíduo	26	1,3664	1,1294

** - significativo (P<0,01)



Tabela A7 - Comparação pelo teste de Tukey das médias das frações do milho obtidas pelo processo MDMI e pelo convencional

RENDIMENTOS DAS FRAÇÕES					
Método	Germe	Fibra	Amido	Glúten	S. Solúveis
Dinâmico	6,12b	9,18 a	64,96 a	13,75 a	5,47 b
Convencional	6,96 a	8,77 a	63,70 b	12,39 b	7,41 a
Teste F	8,16	6,41 ^{NS}	53,88 [*]	24,67 ^{**}	620,37 ^{**}
d.m.s.	0,82	0,46	0,48	0,76	0,22

a, b – Médias seguidas de mesma letra em cada coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey.

^{NS} – não significativo ($P > 0,05$)

^{*} - significativo ($P < 0,05$)

^{**} - significativo ($P < 0,01$)



Tabela A8 - Comparação pelo teste de Tukey das médias obtidas para os fatores de qualidade do amido e do germe.

TRATAMENTOS			Proteína no amido (%)	Danificação do germe (%)	Óleo no germe (%)
SO ₂ (%)	Á. Láctico (%)	Temp. (°C)			
0,1	0,5	52	0,40 ab	10,12 b	42,74b
0,1	0,5	60	0,38 ab	9,62 b	43,12 b
0,1	0,5	68	0,42 a	9,73 b	40,83 b
Tratamento Padrão			0,36 b	4,91 c	48,91 a
Amostra Industrial			0,28 c	18,94 a	40,07 b
Teste F			23,37**	86,15**	20,52**
d.m.s.			0,05	2,55	3,1

a, b – Médias seguidas de mesma letra em cada coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey.

** - significativo (P<0,01)



Tabela A9 - Médias dos níveis dos fatores, diferença mínima significativa pelo teste de Tukey (d.m.s.), e valores do teste F, para o fatorial 2 x 2 x 3.

Fatores	FILTRAÇÃO DO GLÚTEN (MIN)
Dióxido de enxofre (D):	
D ₁ = 0,05%	339 a
D ₂ = 0,1%	131 b
d.m.s.	183
Ácido láctico (A):	
A ₀ = 0%	560 a
A ₁ = 0,5%	87 b
d.m.s.	183
Temperatura (T):	
T ₁ = 52°C	58 b
T ₂ = 60°C	87 b
T ₃ = 68°C	560 a
d.m.s.	273
Teste F:	
Dióxido (D)	5,79 *
Ácido láctico (A)	4,92 *
Temperatura (T)	14,26 **
D x A	2,35 ^{NS}
D x T	3,27 ^{NS}
A x T	1,21 ^{NS}
D x A x T	0,85 ^{NS}

a, b – Médias seguidas de mesma letra em cada coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey.

^{NS} – não significativo (P>0,05)

* - significativo (P<0,05)

** - significativo (P<0,01)



