

AUGUSTO PUMACAHUA RAMOS

Influência da Temperatura na Absorção
de Água, Dióxido de Enxofre e Ácido Lático
Durante a Maceração do Milho no
Processo de Moagem Úmida



1910001014



AUGUSTO PUMACAHUA RAMOS

***INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ABSORÇÃO
DE ÁGUA, DIÓXIDO DE ENXOFRE E ÁCIDO LÁTICO
DURANTE A MACERAÇÃO DO MILHO NO
PROCESSO DE MOAGEM ÚMIDA***

AUGUSTO PUMACAHUA RAMOS

***INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ABSORÇÃO
DE ÁGUA, DIÓXIDO DE ENXOFRE E ÁCIDO LÁTICO
DURANTE A MACERAÇÃO DO MILHO NO
PROCESSO DE MOAGEM ÚMIDA***

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
Co-orientador: Prof. Dr. Javier Telis Romero



T1014/01

São José do Rio Preto
2001

664.7
P983i

Processamento de cereais

Assunto CAPES:

5.03.03.00-7 - Engenharia de processamento de produtos agrícolas

Pumacahua, Augusto Ramos.

Influência da temperatura na absorção de água, dióxido de enxofre e ácido láctico durante a maceração do milho no processo de moagem úmida / Augusto Pumacahua Ramos. – São José do Rio Preto : [s.n.], 2001.

113 f. : 20 il. ; 30 cm.

Orientador: José Francisco Lopes Filho.

Co-Orientador: Javier Telis Romero.

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

1. Moagem de milho. 2. Dióxido de enxofre. 3. Ácido láctico. 4. Absorção. I. Lopes Filho, José Francisco. II. Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título

CDU – 664.7

AUGUSTO PUMACAHUA RAMOS

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ABSORÇÃO
DE ÁGUA, DIÓXIDO DE ENXOFRE E ÁCIDO LÁTICO
DURANTE A MACERAÇÃO DO MILHO NO
PROCESSO DE MOAGEM ÚMIDA**

COMISSÃO JULGADORA

TESE PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Presidente e Orientador: _____

Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho

2º Examinador: _____

Profa. Dra. Vânia Regina Nicoleti Telis

3º Examinador: _____

Prof. Dr. José Tadeu Jorge

São José do Rio Preto, 19 de Outubro de 2001.

DADOS CURRICULARES

AUGUSTO PUMACAHUA RAMOS

NASCIMENTO	28-08-1967. Sicuani, Cusco - Peru
FILIAÇÃO	Eulogio Pumacahua Umeres Isabel Ramos Arias
 1991/1995	 Curso de Graduação em Ingeniería em Industrias Alimentárias Universidad Peruana Unión Lima - Peru
 1999	 Início do curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, nível de mestrado, no Departamento de Engenharia de Alimentos - UNESP - São José do Rio Preto

**Este trabalho é dedicado à Silvia Inês, minha
esposa, pela amizade, compreensão,
carinho e amor.**

À César Augusto, meu filho, meu incentivo.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida e liberdade.

Ao professor Dr. José Francisco Lopes Filho, pela orientação e por todos os ensinamentos, amizade e incentivo na realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Javier Telis Romero, pela co-orientação, estímulo e amizade.

Aos professores, colegas da pós-graduação e funcionários do departamento de Engenharia de Alimentos, pela amizade ao longo do tempo de estudos, de maneira especial ao técnico João Jesuino Demilio.

Ao professor Dr. Sebastião Roberto Taboga do departamento de Biologia, pela realização do trabalho fotográfico.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

À Eulogio e Isabel, meus pais, pela educação quando criança, especialmente nos caminhos de Deus.

Aos meus queridos irmãos Lourdes, Victoria, Daniel, Angélica, Ruth, José Luís, Ronald e Ruth II, que apesar da distancia, oram por mi.

Aos membros da igreja Adventista do Sétimo Dia do bairro Coopavila II, Campo Grande – MS, pelo incentivo e amizade.

E a todas as pessoas que direta ou indiretamente, colaboraram à realização deste trabalho.

Minha gratidão.

**O que atenta para o ensino acha o bem
E o que confia no Senhor, esse é feliz.**

Provérbio do Rei Salomão

(Provérbio 16:20 da Santa Bíblia)



LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VII
NOMENCLATURA	VIII
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIV
INTRODUÇÃO	1
REVISÃO DA LITERATURA	4
Milho	4
<i>Produção e industrialização</i>	4
<i>Estrutura e composição</i>	5
Moagem úmida de milho.....	9
<i>A maceração</i>	13
Transferência de massa	18
<i>Difusão: Primeira lei de Fick</i>	19
<i>Coeficiente efetivo de difusão</i>	21
<i>Difusão em regime transiente: Segunda Lei de Fick</i>	24
Modelo matemático	27

OBJETIVOS	34
MATERIAL E MÉTODOS	35
Caracterização e Preparação da Amostra	35
Equipamentos	37
Procedimento Experimental	38
<i>Maceração em tubos de ensaio.....</i>	<i>38</i>
<i>Determinação da concentração de dióxido de enxofre, SO₂</i>	<i>40</i>
<i>Determinação da concentração de ácido láctico, C₃ H₆ O₃</i>	<i>42</i>
<i>Determinação das umidades, das concentrações de equilíbrio e dos</i> <i>adimensionais</i>	<i>43</i>
<i>Determinação da espessura , volume e densidade dos grãos</i>	<i>44</i>
<i>Determinação dos coeficientes de partição (Kp), alfa(α) e raízes da</i> <i>equação(λn).....</i>	<i>47</i>
<i>Determinação do coeficiente efetivo de difusão, Def.....</i>	<i>48</i>
<i>Determinação da energia de ativação, E_a</i>	<i>48</i>
Delineamento Experimental	49
Análise Estatística	50
RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
Hidratação dos grãos	51
Variação do volume e densidade	53
Concentrações de dióxido de enxofre, SO ₂	56



Concentrações de ácido láctico, $C_3H_6O_3$	61
Coeficiente efetivo de difusão, Def	64
Energia de ativação, E_a	70
CONCLUSÕES	73
SUGESTÕES	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
APÊNDICES	81
Apêndice 1	82
Determinações analíticas de dióxido de enxofre e ácido láctico.....	82
<i>Determinação do teor de dióxido de enxofre</i>	82
<i>Determinação do teor de ácido láctico</i>	83
Apêndice 2	84
Preparação dos reagentes para a determinação de dióxido de enxofre	84
<i>Solução tampão</i>	84
<i>Solução de iodo</i>	84
<i>Normalidade da solução de iodo</i>	85
<i>Solução indicador de amido, 1%</i>	86
<i>Solução de tiosulfato de sódio 0.1 N (solução padrão)</i>	87
Apêndice 3	88
Dados para a determinação dos valores de λ_n . $\tan(\lambda_n) = -\alpha(\lambda_n)$	88
Apêndice 4	89
Quadro de análise de variância para a umidade, SO_2 e ácido láctico....	89



Apêndice 5..... 90

Umidades (U) experimentais e calculadas, mais o desvio relativo (D.R.) 90

Apêndice 6..... 91

Concentrações de SO₂ experimentais e calculadas, mais o desvio relativo (D.R.) 91

Apêndice 7..... 92

Concentrações de ácido láctico experimentais e calculadas, mais o desvio relativo (D.R.) 92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Seção longitudinal de um grão de milho (Hoseney, 1994).	6
Figura 2 - Componentes internos dos grãos de milho	7
Figura 3 - Grânulos de amido encapsulados pela rede proteica no endosperma do grão (vista microscópica com aumento de 500x)	9
Figura 4 - Fluxograma do processo de moagem de milho industrial por via úmida	10
Figura 5 - Produtos do milho extraídos pelo processo de moagem úmida.	12
Figura 6 - Transferência de massa de uma solução para uma fatia infinitesimal do grão de milho.	24
Figura 7 - Esquema da transferência de massa nos grãos de milho... ..	27
Figura 8 - Grãos de milho híbrido zéneca 8392 colhidos mecanicamente.	36
Figura 9 - Grãos de milho quebrados e materiais estranhos.....	36
Figura 10- Grãos de milho limpos utilizados nos testes de maceração.	36
Figura 11- Fluxograma do processo de maceração de milho no laboratório.	39
Figura 12- Umidade vs. tempo de maceração nas temperaturas de 45°C, 55°C e 65°C.....	52
Figura 13- Variação do volume em função da umidade nas três temperaturas.....	54



Figura 14-	Variação das densidades dos grãos em função da umidade nas três temperaturas.	56
Figura 15-	Variação das concentrações de SO_2 na solução e no milho; (A) 45°C , (B) 55°C e (C) 65°C	60
Figura 16-	Variação das concentrações de ácido láctico na solução e no milho; (A) 45°C , (B) 55°C e (C) 65°C	63
Figura 17-	Umidade adimensional em função do tempo.	65
Figura 18-	Concentrações adimensionais de SO_2 em função do tempo.....	66
Figura 19-	Concentrações adimensionais de ácido láctico em função do tempo.....	66
Figura 20-	Difusividades em função do inverso da temperatura absoluta	71



LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Médias das umidades dos grãos de milho nas três temperaturas de maceração.	52
Tabela 2 -	Médias dos volumes dos grãos de milho nas três temperaturas de maceração.....	54
Tabela 3 -	Médias das densidades dos grãos de milho nas três temperaturas de maceração.	55
Tabela 4 -	Média das concentrações de SO_2 nas três temperaturas de maceração.....	57
Tabela 5 -	Média das concentrações de ácido láctico na solução e nos grãos de milho.....	61
Tabela 6 -	Concentrações de equilíbrio para determinar as concentrações adimensionais e o valor de alfa	65
Tabela 7 -	Coeficientes de difusão determinados no presente trabalho	67
Tabela 8 -	Coeficientes de difusão determinados por outros pesquisadores.	67
Tabela 9 -	Energias de ativação determinados no presente trabalho.	72
Tabela 10-	Energias de ativação determinados por outros pesquisadores.	72



NOMENCLATURA

$A_{\beta\gamma}$	Interface entre a face γ (solução) e a face β (milho)	$[L^2]$
C	Concentração em massa	$[ML^{-3}]$
C_{β}	Concentração média do soluto no milho	$[ML^{-3}]$
$C_{\beta 0}$	Concentração inicial do soluto no milho	$[ML^{-3}]$
$C_{\beta \infty}$	Concentração no tempo infinito ou de equilíbrio no milho	$[ML^{-3}]$
C_{γ}	Concentração média de soluto na solução	$[ML^{-3}]$
$C_{\gamma 0}$	Concentração inicial média de soluto na solução	$[ML^{-3}]$
$C_{\gamma t}$	Concentração média de soluto na solução no tempo t	$[ML^{-3}]$
D_0	Coeficiente de difusão dependente da interação soluto/átomo da matriz	$[L^2T^{-1}]$
D_{ef}	Coeficiente efetivo de difusão	$[L^2T^{-1}]$
D_{Ame}	Difusão do soluto A numa membrana	$[L^2T^{-1}]$
D_{AB}	Coeficiente de difusão do soluto A no meio B	$[L^2T^{-1}]$
K_P	Coeficiente de partição	adimensional
L	Metade da espessura do grão de milho	$[L]$
m_{β}	Massa dos grãos	$[M]$
N	Fluxo da espécie que difunde na direção z	$[ML^{-2}T]$
N_{I_2}	Normalidade da solução de iodo	$[ML^{-3}]$



N_{NaOH}	Normalidade da solução de hidróxido de sódio	$[ML^{-3}]$
ppm	Partes por milhão	$[MV^{-1}]$
E_a	Energia de ativação	$[F.L]$
R	Constante universal dos gases	$[ML^2T^{-2}MOL\theta]$
R^2	Coeficiente de determinação	adimensional
T	Temperatura	$[\theta]$
t	Tempo de maceração	$[T]$
V_f	Volume final	$[L^3]$
V_o	Volume inicial	$[L^3]$
V_β	Volume dos grãos de milho	$[L^3]$
V_γ	Volume da solução no tempo t	$[L^{-3}]$
U_{bu}	Umidade em base úmida	$[MM^{-1}]$
U_{bs}	Umidade em base seca	$[MM^{-1}]$
z	Distancia percorrida pelo fluxo	$[L]$

LETRAS GREGAS

α	Constante da eq. (18)	adimensional
Δ	Incremento ou variação	%
ε_p	Porosidade da partícula na eq. (6)	adimensional
ξ	z/L	adimensional
ρ_β	Densidade dos grãos	$[ML^{-3}]$
λ_n	Autovalores da eq. (21)	adimensional
ψ	$(C_\beta - C_{\beta 0}) / (C_{\beta \infty} - C_{\beta 0})$	adimensional
τ	$D_{ef} t / L^2$	adimensional
τ	Tortuosidade na eq. (6)	adimensional

SUBSCRITO

A	Soluto que difunde
A_{me}	Soluto A numa membrana
B	Meio de difusão
bs	Base seca
bu	Base úmida
β	Fase sólida milho
γ	Fase líquida: solução
ef	Efetiva
H_2O	Água
f	Valor final
m	Valor médio
n	Representam números em seqüência
o	Valor inicial
p	Partição ou porosidade da eq. (6)
βt	Fase sólida ou milho no tempo t
βs	Milho seco
t	Tempo
∞	Valor infinito ou de equilíbrio

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi determinar os coeficientes de difusão da água, SO_2 e ácido láctico e a influência do tempo e da temperatura na absorção de massa desses componentes. Realizou-se a maceração de grãos de milho em solução com 0.2% de dióxido de enxofre e 0.55% de ácido láctico em tubos de ensaio hermeticamente fechados. Temperaturas constantes de 45, 55 e 65°C foram mantidas pela imersão dos tubos em banho maria durante 12 horas para determinar a influência deste fator na transferência de massa. Para a determinação dos coeficientes de difusão, as concentrações foram adimensionalizadas e graficadas em função do tempo. Os pontos experimentais foram ajustados mediante a equação para placa plana infinita desenvolvida por Crank (1975). Esta equação considera a difusão em regime transiente, sentido de fluxo unidirecional e resistência externa desprezível. Com as difusividades obtidas foi determinada a energia de ativação mediante uma equação do tipo Arrhenius. Os resultados mostraram que os efeitos da temperatura e do tempo de maceração sobre a absorção de água e dióxido de enxofre foram significativos a 5% de probabilidade. Para a absorção de ácido láctico, o efeito da temperatura foi não significativo. As difusividades da água foram 8 a $17 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($R^2=0.994$ a 0.996), a do SO_2 foi de 1.1 a $3.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$



($R^2=0.966$ a 0.932), e do ácido láctico 1.1 a $7.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($R^2=0.988$ a 0.943) para as temperaturas de maceração de 45 , 55 e 65°C respectivamente. A energia de ativação foi de 34.8 KJ/mol para a água, de 57.5 KJ/mol para o dióxido de enxofre e de 87.8 KJ/mol para o ácido láctico.



ABSTRACT

This work had the main purpose of determining the diffusion coefficients for water, SO_2 , and lactic acid as functions of time and temperature during corn grain steeping. Corn steeping tests were performed in 0.2% sulfurous dioxide and 0.55% lactic acid solution into 75 ml screw-cap flasks. Constant temperatures of 45, 55, and 65°C were obtained by immersing the tubes into a water bath during 12 hours. To determine the diffusion coefficients, dimensionless concentrations were plotted against steeping time. The experimental data were adjusted through the infinite slab equation developed by Crank (1975). This equation considers the diffusion in a transient state, and unidirectional flow with negligible external resistance. With the obtained diffusivities the activation energy was found according to Arrhenius equation. The results showed that steeping temperature and time affected the water and SO_2 diffusions coefficients at 5% level of probability. For lactic acid absorption, temperature had no significant effect. The diffusion coefficients for water were 8 to $17 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($R^2=0.994$ to 0.996), for SO_2 were 1.1 to $3.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($R^2=0.966$ to 0.932), and for lactic acid, 1.1 to $7.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($R^2=0.988$ to 0.943), for steeping temperatures of 45, 55, and 65°C , respectively. The activation energies were 34.8, 57.5, and 87.8 KJ/mol for water, SO_2 , and lactic acid, respectively.



INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de milho, após os Estados Unidos e a China. O milho é o segundo cereal mais importante, depois do trigo, em termos de produção mundial, principalmente por que este cereal é uma grande fonte de amido, proteína, óleo e fibra alimentar. Segundo a CONAB (Companhia Nacional do Abastecimento), o Brasil produziu na safra 2000/2001 a quantidade aproximada de 41 milhões de toneladas de milho, o que já é suficiente para suprir a demanda interna que é da ordem de 36 milhões de toneladas (CONAB, 2001).

A moagem úmida de milho, foi desenvolvida como um processo tecnológico para extrair o amido, germe, fibra e glúten na forma mais pura possível. Este processo inicia-se pela maceração dos grãos, seguida pela moagem, que envolve operações sucessivas para separar os componentes dos grãos. Em geral, estes produtos têm ampla utilização nas indústrias de alimentos, farmacêutica, têxtil, metalúrgica, química, de mineração, etc.

Durante o período da maceração ocorre o fenômeno de transferência de massa dos componentes da solução ao interior do grão, produzindo mudanças nas propriedades físicas (densidade, volume, umidade, etc), químicas (interações dos solutos com o complexo amido-proteína) e bioquímicas (Eckhoff, 1989). A atividade do SO_2 está relacionada à inibição microbiana e à quebra das redes de proteína no

interior do grão, produzindo amolecimento e liberando os grânulos de amido, o que aumenta seu rendimento na extração. O ácido láctico facilita a hidratação e a entrada do SO_2 através da redução das barreiras difusionais para o interior do grão.

Da análise do processo de maceração de milho podem ser evidenciados três grandes fatores que, considerados nos projetos de pesquisa, podem trazer resultados positivos:

(1) Mudanças durante a maceração: as diversas variedades de milho possuem características diferentes, como o tamanho do germe, características de dureza, composição de proteína e amido, assim como tamanho e forma geométrica diferente. Os grãos sofrem mudanças durante o processo interferindo em maior ou menor proporção na difusividade dos componentes da solução, no tempo de hidratação e na qualidade dos produtos finais.

(2) Otimização dos processos de maceração: Combinações de dióxido de enxofre, ácido láctico e temperatura durante a maceração devem ser testadas para fornecer a melhor combinação de custo e qualidade nas separações seguintes.

(3) Aspectos físicos e matemáticos do processo de maceração: necessidade do conhecimento dos fenômenos de transporte, das propriedades físicas e de equilíbrio termodinâmico, habilitando a interpretar o comportamento da hidratação dos grãos em função do tempo.

Existe a necessidade de determinação experimental de parâmetros que caracterizem o processo de maceração, para o melhor entendimento da moagem úmida do milho. Estes incluem a cinética de absorção, a difusividade efetiva e a energia de ativação. Os dados obtidos podem ser utilizados para verificar a validade dos vários modelos existentes, contribuir para melhorias no processo de maceração em laboratório bem como para o processo industrial. Há também a necessidade de se determinar a influência da temperatura, das variedades de milho e o tempo de maceração ou uma combinação destes fatores para fins de reduzir os gastos energéticos e de investimento sem afetar significativamente a qualidade e os rendimentos dos produtos.

Com base nestas considerações, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de estudar os fenômenos de difusão de massa que ocorrem durante a maceração dos grãos de milho, considerando diferentes temperaturas de processo.



REVISÃO DA LITERATURA

Milho

O milho é originário das Américas e foi reverenciado pelas culturas Maia, Asteca e Inca. Logo que foi descoberto no século XVI pelos europeus foi levado para todas as partes do mundo, adaptando-se facilmente a diversos lugares para seu cultivo. Hoje é cultivado e consumido direta ou indiretamente e é fonte principal de alimentação de muitos países. Como fonte principal de nutrientes também é utilizado para alimentação de animais. Existem aproximadamente 150 espécies de milho de diversos tamanhos, formatos e cores, ademais de diferentes características de dureza classificados como duros, semiduros e moles.

Produção e industrialização

A produção brasileira de milho na safra 2000/2001 foi de 41.008 milhões de toneladas, segundo a CONAB. Isto como consequência de um contínuo crescimento ano após ano, já que o consumo também foi incrementado. A industrialização e utilização do milho também teve um grande crescimento, principalmente nos segmentos de avicultura e suinocultura, fazendo com que no mesmo período o Brasil consumisse 36.235 milhões de toneladas. Desta

quantidade, 4 milhões de toneladas (11.5%) foram consumidas pelo setor moageiro, que é responsável pela transformação do milho em subprodutos mediante a moagem seca e úmida. Os principais produtos extraídos mediante a moagem são o germe, a fibra, a proteína e o amido. Estes produtos têm uma ampla utilização em diversos setores industriais, como a indústria têxtil, de papel, alimentícia, metalúrgica, etc. (ABIMILHO, 2001).

Estrutura e Composição

O grão de milho completamente desenvolvido e seco é composto por quatro partes principais: pedúnculo, 0.8%; pericarpo, 5%; germe, 11% e endosperma, 82% (Watson, 1984). Na **Figura 1**, observa-se claramente a delimitação das quatro principais partes do grão, além de outros componentes estruturais da semente. Esta estrutura mostra a complexidade da composição do grão e as características de uma semente com potencial germinativo.

A composição centesimal do milho é aproximadamente de 69% de amido, 13% de umidade, 9% de proteína, 4.5% lipídeos, 2,5% de fibra e 1,5% de cinza (Andrade & Lima, 1984). O endosperma está composto basicamente por amido (86.6%) e proteína (8.6%) (Watson, 1984).

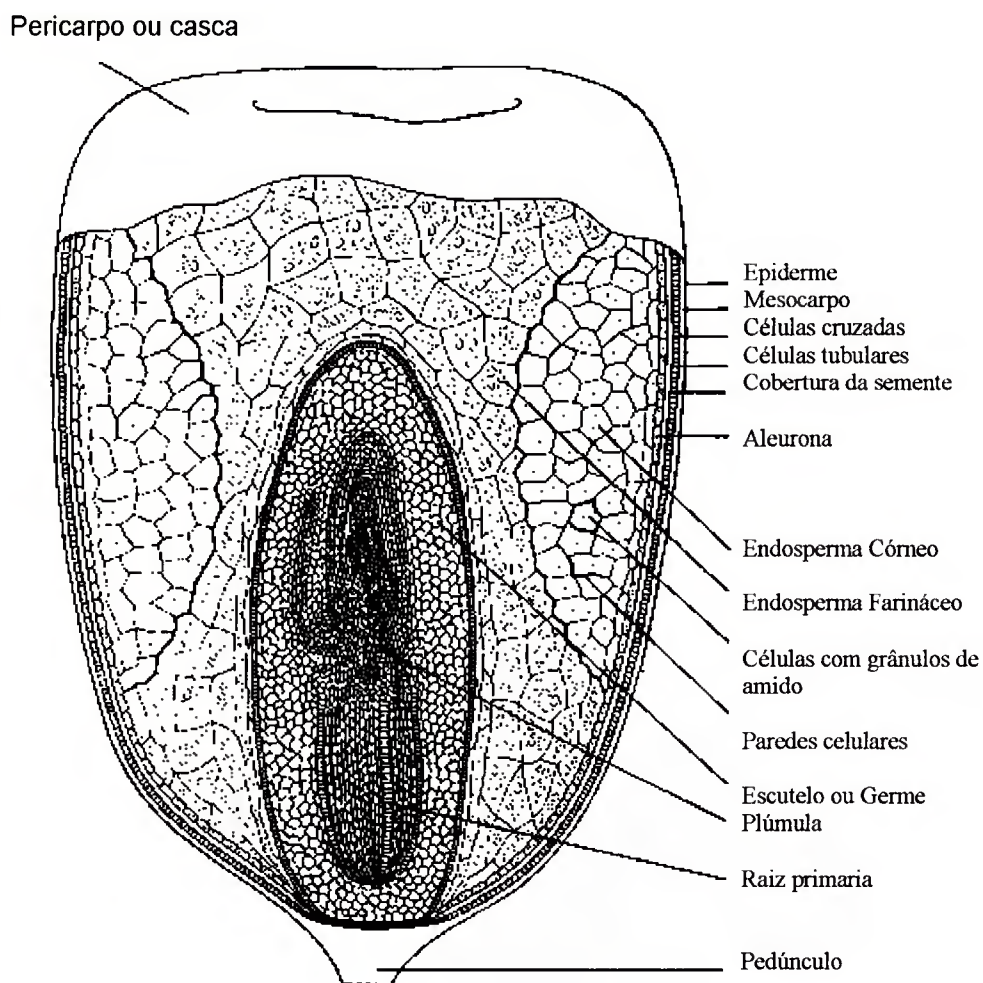


Figura 1- Seção longitudinal de um grão de milho (Hoseney, 1994).

O amido encontra-se como reserva energética em forma de pequenos corpúsculos discretos denominados de grânulos. O endosperma sem o germe, contém duas regiões visualmente distintas: região central branca e duas regiões nas laterais de cor amarela,

conforme pode ser observado na **Figura 2**. A região branca representa na sua maior totalidade a fração de amido. O rompimento da matriz proteica que envolve os grânulos de amido produz bolsas de ar as quais dão a aparência branca. Nas regiões amarelas que contêm mais proteína do que amido, a matriz não se rompe durante a secagem, e a contração e pressão nesta área produz uma densa estrutura vítrea. A coloração amarela é causada por pigmentos de carotenóides (Watson, 1984).

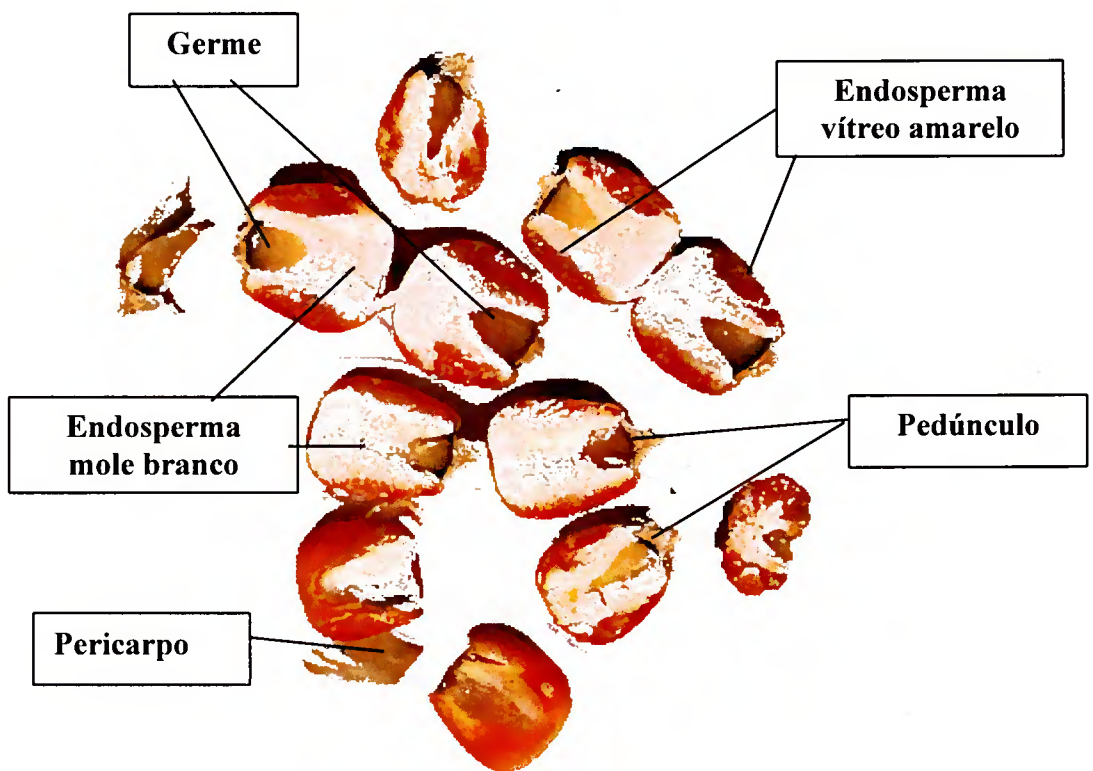


Figura 2- Componentes internos dos grãos de milho

O amido é quimicamente composto de dois polisacarídeos, a amilose (27%) e a amilopectina (73%). Esta fração é a mais abundante do endosperma e a mais utilizada pelo homem na alimentação e industrialização. As proteínas encontradas no grão (prolaminas, 55% e glutelinas, 39%), na sua forma são globulares. Quimicamente são polipeptídeos que, geralmente, têm estruturas secundária e terciária muito rígidas pelo seu alto conteúdo de enlaces dissulfeto (S-S) dos aminoácidos cisteína-cistina (Dergal, 1994). As prolaminas (zeína) são proteínas de reserva e as glutelinas de estrutura. Estas últimas são responsáveis pela dureza do grão, pois agem como cimento envolvendo os grânulos de amido e zeína, o que não acontece nas raízes e tubérculos. As proteínas (glutelinas) das paredes celulares são insolúveis em água e em álcool. Já as proteínas de reserva (prolaminas) são solúveis em 70% de álcool. A **Figura 3** mostra os grânulos de amido envoltos pela rede de proteínas no interior do endosperma do grão.

O germe, que está inserido no meio do endosperma, é composto de lipídeos (34.4%) e proteína (18.5%). As proteínas (albuminas e globulinas), têm funções enzimáticas de absorção e retenção de água durante a germinação. Os lipídeos são os componentes recuperados de maior valor comercial e alimentício, a recuperação dos germes com um mínimo de danificação durante a moagem, permite uma maior produção destes lipídeos.



Figura 3- Grânulos de amido encapsulados pela rede proteica no endosperma do grão (vista microscópica com aumento de 500x).

Moagem Úmida do Milho

Como os grãos de milho possuem vários elementos nutritivos e úteis, tanto para alimentação como para industrialização, a moagem úmida tem o objetivo de separar estes componentes na forma mais pura possível. No nível industrial este processo segue o fluxograma mostrado na **Figura 4**, (Lopes Filho, 1997).

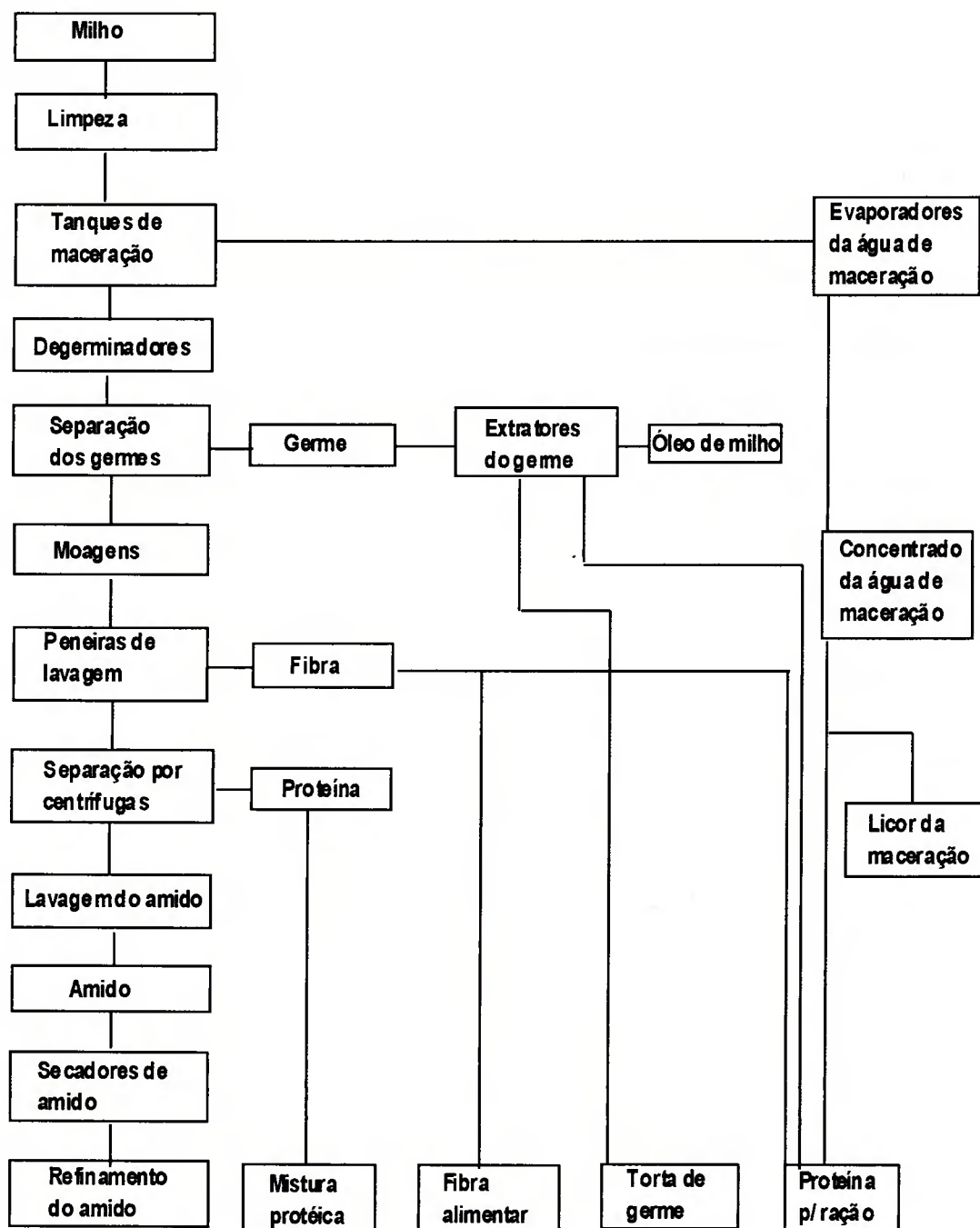


Figura 4- Fluxograma do processo de moagem de milho industrial por via úmida.

Em laboratório, segundo Manzoni (2000), os grãos após limpeza, seleção e secagem são macerados mediante solução contendo 0.2% de SO_2 e 0.55% de ácido láctico. Isto é feito em pequenos tanques com capacidade de 4000 ml. O milho macerado com aproximadamente 45% de umidade é moído grosseiramente num blender com as facas arredondadas, de tal modo a não danificar o germe. A recuperação do germe é feita manualmente utilizando-se telas de 14 - 18 mesh. A massa restante é moída num moinho de disco para a obtenção de partículas finas. Esta massa é, então, passada e lavada numa peneira vibratória para a separação final da fibra. O leite de amido e glúten resultante do peneiramento é deixado para decantar e sua densidade ajustada para 1.043 g/ml aproximadamente, antes da separação amido- glúten. Esta mistura é bombeada a um fluxo de 300 ml/min em calhas (mesas) de separação de amido, onde o amido por ter densidade maior, é depositado no leito das mesas inclinadas. O amido retido nas mesas é retirado e levado para secagem em estufa a 49°C . O sobrenadante contendo glúten é filtrado sob vácuo, para a separação completa da proteína. Todos os produtos são secados em estufa a 49°C para, em seguida, determinar o rendimento líquido. Também são feitas determinações de sólidos na água de hidratação inicial e na água do filtrado. Os produtos obtidos após a moagem são mostrados na **Figura 5**.

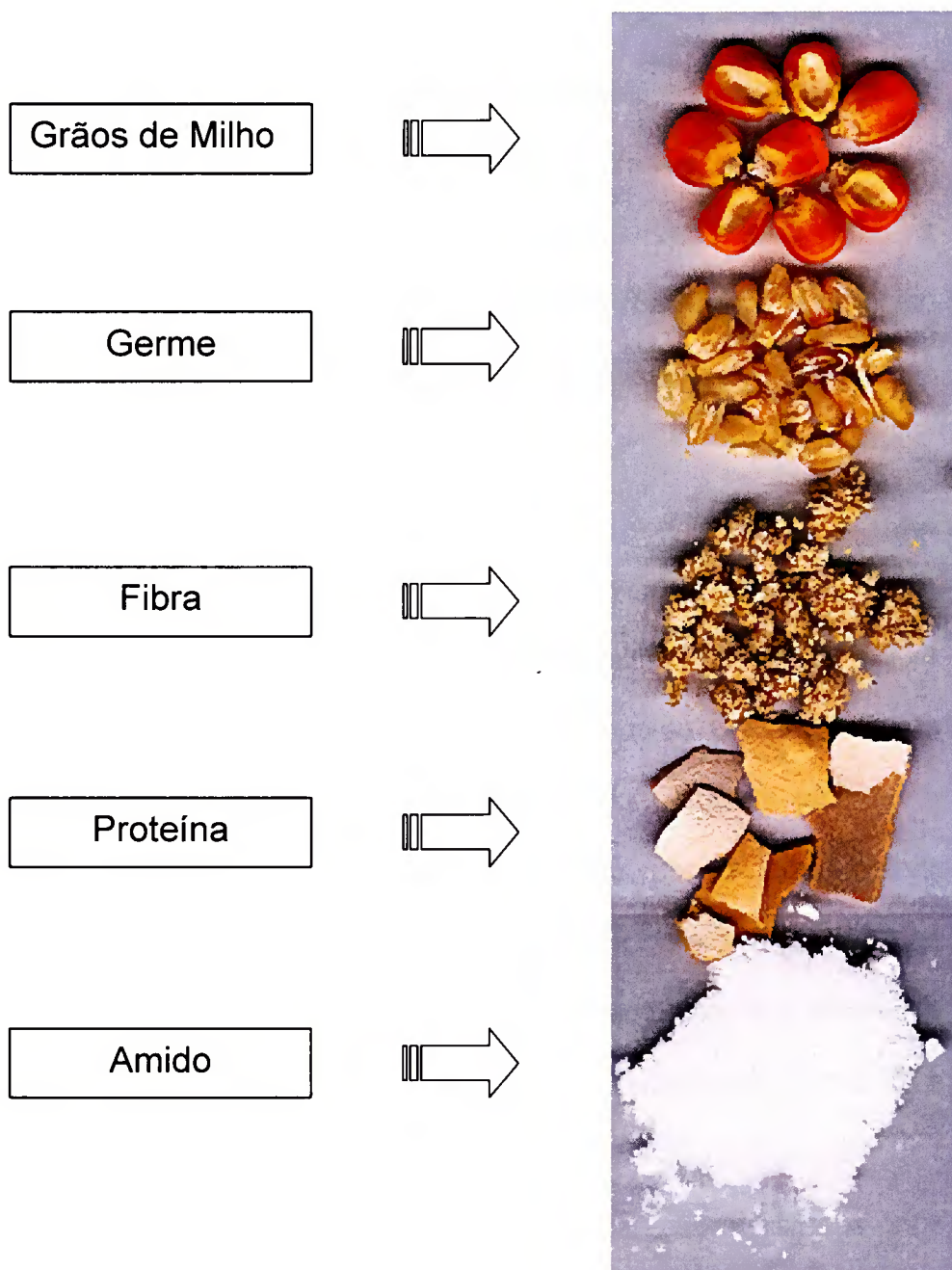


Figura 5- Produtos do milho extraídos pelo processo de moagem úmida.

A Maceração

A maceração dos grãos é a etapa mais importante de todo o processo de moagem. Isto porque nesta etapa ocorrem transformações físicas, químicas e bioquímicas que favorecem a separação dos componentes do grão. Durante a maceração acontecem pelo menos três fenômenos de transferência de massa:

- 1) Difusão de água
- 2) Difusão do SO_2 e
- 3) Difusão do ácido láctico.

Durante esta etapa a transferência de massa dá-se principalmente pelo pedúnculo do grão, hidratando-se primeiramente o germe e difundindo-se para as outras partes do grão. Há também a difusão através do pericarpo das sementes, porém com menor intensidade visto que o pericarpo é uma barreira natural à difusão dos componentes. Porém, quando este está danificado ocorre a difusão e consequentemente a transferência de massa é aumentada (Eckhoff e Okos, 1989).

As condições usuais de maceração utilizadas nos diferentes trabalhos de pesquisa, para a extração dos componentes do grão, variam entre 20 a 36 horas, 48 a 52°C de temperatura, 0.1 a 0.2% de SO_2 , e pH de 3.9 a 4.1 (Eckhoff 1989; May 1987; Roushdi et al. 1981; Lopes Filho 1996; Ferrato et al. 1998).



O SO_2 foi primeiramente usado nas macerações de milho para evitar o rápido crescimento de organismos putrefativos, que causavam mudanças desfavoráveis à qualidade dos produtos. Eventualmente encontrou-se que este composto químico ajudava a obter o máximo rendimento do amido. Cox et al. (1944) foram os primeiros a estudar os efeitos do SO_2 através de observações microscópicas dos grãos de milho. Eles observaram que à medida que aumentava a quantidade de SO_2 , a dispersão das proteínas aumentava. Isto facilita a separação dos componentes, especialmente no endosperma.

Foram realizados trabalhos para verificar os efeitos de diferentes concentrações de SO_2 , ácido láctico, e diferentes temperaturas de maceração sobre a difusão de água para o interior dos grãos por Charan & Prasad (1999), Haros et al (1995) e Oliver Jr. (2000). Verificou-se que a presença dos solutos na solução de maceração incrementa a absorção de umidade. O último autor citado não encontrou diferença significativa nas taxas de absorção de umidade, utilizando diversas concentrações de solutos. Com respeito à temperatura, verificou-se que, quanto maior a temperatura de maceração, maior a absorção de água.

Apesar do efeito positivo na absorção de umidade, a maior temperatura de maceração pode provocar efeitos negativos, como a desnaturação excessiva das proteínas e a gelatinização do amido, fatos desfavoráveis na qualidade dos produtos obtidos (Shandera e Jackson, 1996; Neumann e Wall, 1984).



Sendo o grão de milho constituído de várias partes de diferentes composições, a absorção de umidade não é uniforme em todas elas durante a maceração. Com base nesta consideração, Atjeng (1987) fez um estudo da absorção de água no pericarpo, germe e endosperma, concluindo que a difusão no germe é maior que nas outras partes do grão.

Os efeitos favoráveis dos componentes da solução na recuperação das frações do milho foram comprovados por Ling Du et al. (1996), Ferrato et al. (1998) Singh et al. (1999) e Manzoni (2000). Foi demonstrado que o ácido láctico e o SO_2 , no interior do grão provocam amolecimento da estrutura interna proteína-amido, facilitando a extração dos componentes.

Manzoni (2000) verificou, na moagem MDMI (Maceração Dinâmica em Moagem Intermitente) desenvolvido por Lopes Filho (1995), que a adição de ácido láctico produziu um aumento da densidade do líquido, no processo de separação do germe com a conseqüente maior recuperação desta fração. No final da moagem verificou-se também um aumento na recuperação da fração de amido e proteína comparado com a moagem sem ácido e SO_2 . Outro efeito positivo do ácido e do SO_2 foi verificado na filtração do glúten, que teve o tempo reduzido quando comparado a macerações sem estes componentes.

Roushdi, et al. (1981) estudaram a relação existente entre altos níveis de SO_2 e pHs ácidos na rápida degradação da matriz proteica

de glutelinas. Concluíram que esta degradação permite a liberação de grânulos de amido e reduz consideravelmente o tempo de maceração. As glutelinas são as proteínas de estrutura as quais pelo efeito do SO_2 e pH na quebra das suas pontes de enxofre sofrem desnaturação e conseqüente separação dos grânulos de amido e das prolaminas (proteínas de reserva).

No trabalho feito por Biss e Cogan (1996), é apresentada a forma de interação do SO_2 com as proteínas durante a maceração. Estes afirmam que o SO_2 afeta a estrutura terciária e quaternária das proteínas, principalmente pela interação do íon sulfito (SO_3^-), e não pelo íon bisulfito (HSO_3^-). A interação do íon sulfito (SO_3^-) com a proteína é demonstrada mediante a reação seguinte:

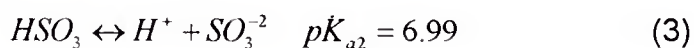
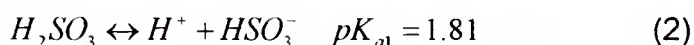


Os íons sulfito, na reação com as proteínas, reagem com as uniões dissulfuro para formar S-sulfonatos e grupos tiol. Esta reação aumenta a pH 7. Os S-sulfonatos são instáveis em soluções fortemente ácidas e freqüentemente se descompõem em dissulfuros (Cheftel, 1989).

Os aminoácidos em geral têm dois grupos ionizáveis, um carboxilo e outro amino, e alguns têm três grupos. O terceiro grupo corresponde as cadeias laterais (-SH) livres, como o caso da cisteína. Este grupo é responsável pela estrutura terciária e quaternária das

proteínas, formando as pontes de enxofre (-S-S-) mediante ligações covalentes. Os aminoácidos em soluções aquosas podem se dissociar então em função do pH do meio em duas ou três reações. A constante de dissociação (pK) para a cadeia lateral (-SH) no caso da cisteína é de 8, chegando a formar estavelmente neste valor de pK as pontes de enxofre.

Watson (1984), baseado na dissociação do ácido sulfuroso (H_2SO_3) em duas etapas, demonstra porque o íon sulfito em solução pode atuar melhor na dissociação das proteínas:



Na primeira reação, o antilogaritmo do pK negativo pode representar o número de moles de H^+ produzidos na dissociação do ácido, com a conseqüente elevação do pH. O antilogaritmo do pK negativo da segunda reação é menor que da primeira, portanto menos moles de H^+ são produzidos (Russel, 1981). O produto desta segunda reação, o íon sulfito, permanece estável nessa situação de pH, e este valor é próximo de 7, o que favorece a reação dos sulfitos na quebra das pontes de enxofre das proteínas.

Por outro lado, se as pontes de enxofre não são quebradas a tal forma de liberar os grânulos de amido, as proteínas permanecerão na sua superfície. Mistry e Eckhoff (1992) estudaram a

capacidade de absorção de água do amido quando este possui resíduos de proteína na sua superfície. Determinaram que a presença mínima de proteína na superfície dos grânulos, permite uma maior absorção de umidade. A absorção de água é uma característica funcional importante dos amidos.

Dada a importância dos efeitos do SO_2 e ácido láctico na moagem, na melhoria da qualidade e quantidade dos componentes separados do grão, torna-se necessário estudos para o melhor entendimento dos mecanismos de absorção destes componentes na fase inicial de maceração. Com o auxílio dos conceitos dos fenômenos de transferência, pode-se fazer modelagens matemáticas e determinar valores de difusividade que são importantes para a melhoria do processo. Assim, passa-se a detalhar os fenômenos de transferência de massa, o processo de difusão, o coeficiente efetivo da difusão e os modelos matemáticos envolvidos neste processo.

Transferência de Massa

Os fenômenos de transporte estão baseados na segunda lei da termodinâmica, que refere-se às mudanças espontâneas da energia, cujo enunciado é: *A entropia total do universo tende a um máximo*. Parafraseando esta lei poderíamos dizer que; a energia migra, espontaneamente de uma situação de não equilíbrio, para outra de

equilíbrio. Os fenômenos de transferência de massa na moagem de milho acontecem principalmente ao longo da maceração. Neste caso, o fenômeno de transferência de massa é conhecido como **difusão**. A difusão inicia-se devido ao gradiente de potencial químico entre a solução e os grãos de milho, até atingir um estado de equilíbrio.

Difusão: Primeira lei de Fick

Para um melhor entendimento do fenômeno da difusão, Bird (1956) citado por Sissom (1979), classificou os mecanismos de transferência de massa em oito tipos:

- 1) Difusão molecular (ordinária), resultante de um gradiente de concentração.
- 2) Difusão térmica, resultante de um gradiente de temperatura.
- 3) Difusão devida à pressão, que ocorre em virtude de um gradiente de pressão.
- 4) Difusão forçada, que resulta de outras forças externas além das gravitacionais.
- 5) Transferência de massa por convecção forçada.
- 6) Transferência de massa por convecção natural.
- 7) Transferência de massa turbulenta, resultante das correntes de redemoinho existentes num fluido.



8) Transferência de massa entre as fases, que ocorre em virtude do não equilíbrio através da interface.

Sendo que os quatro primeiros tipos ocorrem em transferência de massa molecular ou difusão e os restantes quatro em transferência de massa por convecção.

Do estudo do fenômeno difusivo, surge a **Primeira lei de Fick**. Esta lei é válida sempre que exista um gradiente de concentração, e pelo menos um componente que difunda numa só direção. Em forma matemática esta lei dispõe o seguinte:

$$N = -D_{ef} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (4)$$

onde:

N – fluxo do componente que difunde, $\text{g/cm}^2.\text{s}$

D_{ef} – coeficiente efetivo de difusão, cm^2/s

C – concentração em massa da espécie que difunde, g/cm^3

z – distância percorrida pelo fluxo, cm .

“–” sinal negativo que significa decréscimo da concentração.

A primeira lei de Fick considera que a difusão somente é influenciada pela difusão molecular ou ordinária, ocasionado pelo gradiente de concentração, as outras variáveis são mantidas constantes. Por isso esta lei é denominada de **lei ordinária da difusão**.

Coefficiente Efetivo da Difusão

Segundo Cremasco (1998), o coeficiente de difusão é definido como a mobilidade do soluto no meio governada pela interação soluto/meio. Em outras palavras, a mobilidade está relacionada com a velocidade com que o soluto difunde, multiplicado pelo espaço livre por onde o soluto pode-se movimentar. É por isto que as unidades deste coeficiente estão em distância ao quadrado por tempo. Como este parâmetro é difícil de medir na interação soluto/meio, as determinações se dão através de experimentos.

Apresenta-se a seguir, segundo Cremasco (1998), como pode ser determinado o coeficiente de difusão em três sólidos diferentes:

1. Difusão num sólido cristalino: Nesta estrutura cristalina os átomos estão mais perto uns dos outros, mais que em outros estados da matéria. Os mecanismos de difusão acontecem basicamente por ocupação de vazios na estrutura cristalina e pelos mecanismos intersticiais. Neste tipo de difusão o movimento dos átomos é devido à sua energia vibracional, a qual é a base da teoria de salto energético ou teoria de Eyring. Os átomos estão em movimento na sua posição de equilíbrio na rede cristalina devido à energia cinética própria. Quando este movimento tende a se incrementar, devido a um diferencial de temperatura, chegará o momento de saltar a uma nova posição de

equilíbrio. A energia de vibração do átomo deverá ser alta o suficiente para vencer a “barreira energética” E_a , denominada energia de ativação. O coeficiente de difusão do soluto A no meio B (D_{AB}) é apresentado como:

$$D_{AB} = D_o \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (5)$$

onde:

D_o - coeficiente de difusão dependente da interação soluto/átomo da matriz, cm^2/s

E_a - energia de ativação, KJ/mol

R - constante universal dos gases, 8.314 J/mol.K

T - temperatura absoluta, K

2. Difusão num sólido poroso: Quando um gás denso escoar dentro de um sólido poroso, que apresenta poros relativamente grandes, maiores do que o caminho livre médio das moléculas difundentes, a difusão é descrita em função do coeficiente efetivo de difusão como apresentado na primeira lei de Fick. O coeficiente efetivo de difusão é determinado mediante a equação:

$$D_{ef} = D_{AB} \frac{\epsilon_p}{\tau} \quad (6)$$



este coeficiente depende das variáveis que influenciam a difusão como temperatura, pressão inserida no D_{AB} para gases e das propriedades da matriz porosa; porosidade ε_p e a tortuosidade τ .

3. Difusão em membranas: A difusão de um soluto em membranas poliméricas ocorre por um processo de estado ativado, via saltos energéticos, ocupando espaços vazios na estrutura. Estes polímeros formam espaços vazios devido ao entrelaçamento das cadeias poliméricas. Este entrelaçamento movimenta-se também em virtude da ação térmica, incrementando ou diminuindo os vazios. A difusão do soluto será regida pela primeira lei de Fick e o coeficiente efetivo da difusão por uma expressão do tipo Arrhenius:

$$D_{Ame} = D_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (7)$$

onde:

D_{Ame} - difusão do soluto A numa membrana, cm^2/s

E_a - energia de ativação, KJ/mol

R - constante universal dos gases, 8.314 J/mol.K

T - temperatura absoluta, K

D_0 - coeficiente de difusão, cm^2/s .

O coeficiente de difusão D_0 pode ser interpretado como a mobilidade do soluto pelos espaços vazios provocada pelo movimento dos segmentos poliméricos, sem a necessidade do salto energético.

Difusão em regime transiente: Segunda lei de Fick

Para a situação onde há influência do tempo, considera-se a difusão em regime transiente. Na maceração de milho a transferência de massa depende do tempo, assim considera-se o processo de maceração para a análise desta situação. A maceração inicia-se no instante em que os grãos de milho entram em contato com a solução. Tomando um grão de milho logo no início e separando uma fatia imaginária onde exista transferência de massa, o perfil de concentração da massa absorvida ao longo da fatia se dará como mostra a **Figura 6**.

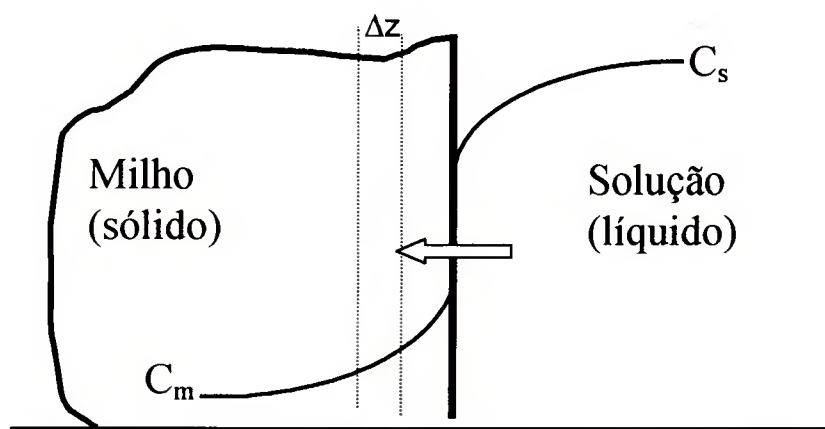


Figura 6- Transferência de massa de uma solução para uma fatia infinitesimal do grão de milho.

Escrevendo o balanço de massa para uma fatia imaginária do sólido de espessura Δz :

$$\left(\begin{array}{l} \text{Massa que difunde} \\ \text{para dentro da} \\ \text{fatia} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Massa que difunde} \\ \text{para fora da} \\ \text{fatia} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Massa que} \\ \text{se acumula} \\ \text{na fatia} \end{array} \right) \quad (8)$$

ou,

$$N \big|_z - N \big|_{z+\Delta z} = \frac{\partial(C \Delta z)}{\partial t} \quad (9)$$

Dividindo a eq.(9) por Δz e tomando o limite quando Δz tende a zero:

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{N \big|_z - N \big|_{z+\Delta z}}{\Delta z} = -\frac{\partial C}{\partial t} \quad (10)$$

$$\frac{\partial N}{\partial z} = -\frac{\partial C}{\partial t} \quad (11)$$

Substituindo a eq.(4) ou primeira lei de Fick na eq.(11), temos:

$$\frac{\partial \left(-D_{ef} \frac{\partial C}{\partial z} \right)}{\partial z} = -\frac{\partial C}{\partial t} \quad (12)$$

resultando;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (13)$$

Esta equação é denominada de **Segunda lei de Fick**, numa situação em regime transiente. Esta descreve mudanças da concentração ao longo do tempo e ao longo da distância percorrida pela massa no interior do milho. A solução desta equação diferencial de segunda ordem requer uma condição inicial e duas de contorno:

1. Condição inicial: Descreve a situação das concentrações de soluto do meio difusivo no início do processo. Quando $t = 0$.
2. Condição de contorno 1: Descreve a situação das concentrações durante a difusão, na superfície ou fronteira do meio difusivo. Quando se trata de um meio líquido difundindo num meio sólido, onde as concentrações são muito diferentes, existirá uma situação de equilíbrio termodinâmico. Este equilíbrio é descrito numa forma análoga à lei de Henry e distribuído mediante o coeficiente de partição.
3. Condição de contorno 2: Descreve a situação da concentração do soluto no centro do meio difusivo ou no extremo oposto ao sentido da difusão durante o processo.

Modelo matemático

Para modelar matematicamente a transferência de massa no interior do milho, mediante a segunda lei de Fick, é necessário determinar sua forma geométrica. Observando um conjunto de grãos de milho, e dependendo da variedade é difícil identificar qual a melhor geometria a ser considerada para a utilização do modelo matemático. Normalmente estes modelos são descritos através das formas de placa infinita, cilindro infinito e esfera.

Considerando que o grão é uma placa plana infinita (fase β ou sólida), de espessura $2L$ imersa numa solução de maceração (fase γ ou líquida) o processo de difusão se dá por ambas faces da placa (**Figura 7**).

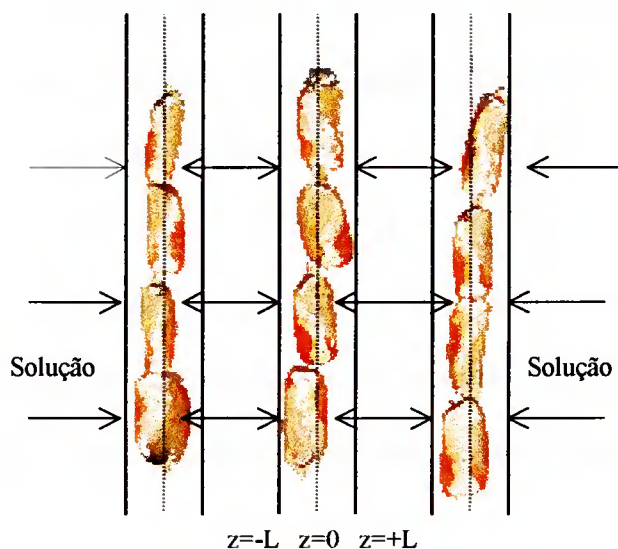


Figura 7- Esquema da transferência de massa nos grãos de milho.

A eq.(13) ou segunda lei de Fick é expressa como:

$$\frac{\partial C_{\beta}}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 C_{\beta}}{\partial z^2}; \text{ para } -L \leq z \leq L \text{ e } t \geq 0 \quad (14)$$

Na fase γ podemos assumir que existe uma perfeita mistura dos componentes. Consideramos também que as mudanças de concentração da solução com respeito ao tempo são iguais à taxa de transferência de massa, na interface sólido-líquido, assim:

$$V_{\gamma} \frac{\partial C_{\gamma}}{\partial t} = \pm A_{\beta\gamma} D_{ef} \frac{\partial C_{\beta}}{\partial z}; \text{ para } z = \pm L \text{ e } t > 0 \quad (15)$$

A concentração deve obedecer as seguintes condições de contorno para obter a solução desta equação diferencial:

Condição inicial:

$$t = 0 \quad -L < z < +L \quad C_{\beta} = C_{\beta 0} = 0$$

Condição de contorno 1: Num tempo maior que zero, os solutos absorvidos irão aumentando no interior do grão ao longo da maceração. Existe uma relação de equilíbrio sólido- fluido que é análoga à lei de Henry:

$$t > 0 \quad z = \pm L \quad C_{\beta} = K_p C_{\gamma} \quad (16)$$

onde se introduz o coeficiente de partição K_p .

Condição de contorno 2: Num tempo maior que zero o solutos absorvidos irão aumentando ao longo da maceração, até que no centro da placa plana exista uma concentração finita.

$$t > 0 \qquad z = 0 \qquad C_{\beta} = \textit{finito}$$

Introduzindo as variáveis adimensionais:

$$\psi = \frac{C_{\beta} - C_{\beta 0}}{C_{\beta \infty} - C_{\beta 0}} = \frac{M_t}{M_{\infty}} \quad \tau = \frac{D_{ef} t}{L^2} \quad \alpha = \frac{V_{\gamma}}{A_{\beta \gamma} L K_p} \quad \xi = \frac{z}{L}$$

e desenvolvendo estas equações obtém-se:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} \quad \textit{para} \quad -1 \leq \xi \leq 1 \quad \textit{e} \quad \tau \geq 0 \quad (17)$$

$$\alpha \frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \pm \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \quad \textit{para} \quad \xi = \pm 1 \quad \textit{e} \quad \tau \geq 0 \quad (18)$$

Estas equações assumem que o grão de milho inicialmente é livre de SO_2 e ácido láctico, onde α é dado por:

$$\alpha = \frac{V_{\gamma}}{V_{\beta} K_p} \quad (19)$$

Crank (1975) aplicando a solução analítica para a eq.(17) e eq.(18) sob a forma de uma série, e considerando o valor de alfa, apresenta a seguinte solução:

$$\frac{C_{\beta} - C_{\beta 0}}{C_{\beta \infty} - C_{\beta 0}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2\lambda_n^2} \exp\left[-\frac{D_{ef}\lambda_n^2 t}{L^2}\right] \quad (20)$$

$$\tan(\lambda_n) = -\alpha\lambda_n \quad \text{para } n = 1, 2, \dots \quad (21)$$

onde:

$A_{\beta\gamma}$ - interface entre a face γ (solução) e a face β (milho)

C_{β} - Concentração média do soluto no milho no tempo $t > 0$, p/v

$C_{\beta 0}$ - Concentração inicial do soluto no milho $t = 0$, p/v

$C_{\beta \infty}$ - Concentração no tempo infinito ou de equilíbrio no milho $t > 0$, p/v

D_{ef} - Difusividade efetiva, cm^2/s

V_{β} - volume do milho no tempo t , ml

V_{γ} - volume da solução no tempo t , ml

t - tempo de maceração, s

L - metade da espessura do grão de milho, cm

α - constante

A eq.(20) considera que o valor de alfa (α) tende a um valor finito ou pequeno, devido a que os valores do coeficiente de partição são maiores que zero. Esta equação é denominada de volumes limitados. Por outro lado, se na eq.(19) considerarmos que o coeficiente de partição tende a zero, alfa tenderá ao infinito. Neste caso as raízes da eq.(21) serão:

$$\lambda_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \quad \text{para } n = 0, 1, 2, \dots \quad (22)$$

de modo que a solução da eq.(17) e eq.(18) é da forma:

$$\frac{C_\beta - C_{\beta 0}}{C_{\beta \infty} - C_{\beta 0}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{D_{ef}(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right] \quad (23)$$

As suposições seguintes são feitas para a utilização destas equações:

- No tempo $t = 0$ a superfície do grão está em equilíbrio com o ambiente.
- A composição do grão é homogênea com respeito à difusividade.
- O grão de milho entra em equilíbrio com a solução ao final da maceração.
- A concentração de solutos é constante durante o processo de hidratação.
- O processo de difusão envolve somente transferência de massa da solução ao milho.
- A difusividade efetiva depende somente da entrada de solutos no grão.
- O processo é isotérmico.

- Os solutos difundem somente pelos lados planos.
- O efeito de incremento de volume é desconsiderado.
- Os grãos de milho em todas os testes, têm a mesma característica.

Vários pesquisadores determinaram experimentalmente o coeficiente efetivo de difusão D_{ef} , em diversas situações de transferência de massa, utilizando diversas soluções para a eq.(14).

Beristain, et al. (1990) utilizaram a eq.(20) ou de volumes limitados para a determinação da difusividade da sacarose e da água em fatias de abacaxi durante a secagem osmótica. A solução de sacarose foi agitada para manter as concentrações da solução constantes ao longo do tempo. Waliszewski et al. (1997) determinaram a difusividade da água e sacarose em fatias de bananas. Conway et al. (1983) a difusividade da água na secagem osmótica de fatias de maçã. Nsonzi e Ramaswamy (1998), na desidratação de *blueberries*, utilizando o modelo da esfera, para pequenos volumes de difundente e grandes volumes de solução. Sabadini et al. (1998) durante a salga e secagem de carne, determinaram a difusividade do sal quando a carne era colocada em contato com solução saturada de sal e em contato com uma camada de sal seca.

Diversos estudos sobre hidratação de grãos de milho utilizaram a solução da lei de Fick dada por Becker (1959). Entre estes estudos estão o de Fan et al. (1965), Haros et. al. (1995) e Charan &



Prasad (1999). Foram determinados os coeficiente de difusão quando os grãos de milho foram submetidos a maceração em água com e sem dióxido de enxofre.

Eckhoff e Okos (1990), estudaram a cinética de absorção de SO_2 pelos grãos de milho em diferentes ambientes saturados de SO_2 gasoso, diferentes umidades relativas de ar e temperaturas. O modelo matemático utilizado foi a solução dada por Geankopolis (1983). Este modelo considera o grão de milho como um cilindro e que os solutos difundem somente por um dos lados do cilindro.

Muthukumarappan e Gunasekaran (1990) determinaram a difusividade de vapor de água de grãos de milho submetidos a ambientes de umidades relativas diferentes. Devido às diferentes formas geométricas apresentadas pelos grãos de milho, eles compararam os resultados utilizando as soluções dadas por Crank (1975), para as formas geométricas de lâmina infinita, cilindro infinito e esfera. Baseados no coeficiente de determinação (R^2) determinaram que o modelo de lâmina infinita representou melhor o fenômeno de difusão.



OBJETIVOS

1. Determinar o efeito da temperatura e do tempo na absorção de água, dióxido de enxofre (SO_2) e ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) durante a maceração.
2. Determinar o coeficiente de difusão efetivo da água, SO_2 e ácido láctico na maceração do milho, utilizando as soluções da segunda lei de Fick fornecidas por Crank (1975).
3. Determinar a energia de ativação necessária na absorção de água, SO_2 e ácido láctico no processo de maceração.



MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização e Preparação da Amostra

O milho utilizado para o estudo foi o híbrido zêneca 8392 (**Figura 8**) da safra 98/99, produzido na região de São José do Rio Preto, interior do estado de São Paulo, pela fazenda agropecuária CFM Ltda. Possui característica de grão semiduro de conformação levemente dentada, o que é representado por grãos ovalados com ligeira depressão na coroa. O milho foi colhido mecanicamente e ensacado no campo sem nenhum beneficiamento. No laboratório os grãos foram limpos em peneira de 360 x 590 mm com furos circulares de 5/16 polegadas (7.924 mm) onde aqueles muitos quebrados, grãos pequenos e outros materiais estranhos foram separados (**Figura 9**). Os grãos com fissuras, os danificados e impurezas que não passaram pela peneira foram escolhidos numa mesa mediante análise visual. O milho limpo (**Figura 10**) foi colocado em vários sacos plásticos com capacidade de 1000 gramas, fechados hermeticamente e armazenados numa câmara fria a 5°C e 55% UR até o início dos testes.

Três sub-amostras de 30 g de milho foram usadas para a determinação do teor de umidade pelo método da estufa a 103°C/72h (Método No. 44-15A; A.A.C.C, 1995) durante a preparação das amostras e no início de cada teste experimental.



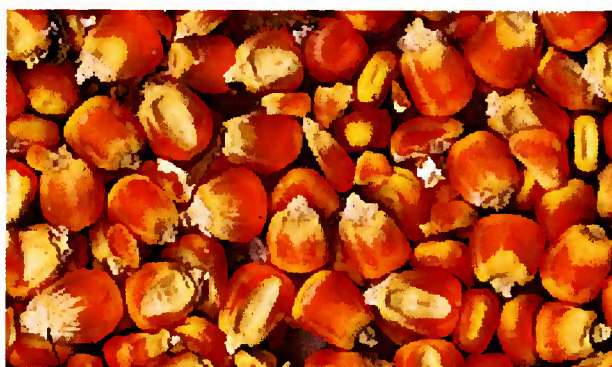


Figura 8- Grãos de milho híbrido zêneca 8392 colhidos mecanicamente.



Figura 9- Grãos de milho quebrados e materiais estranhos.

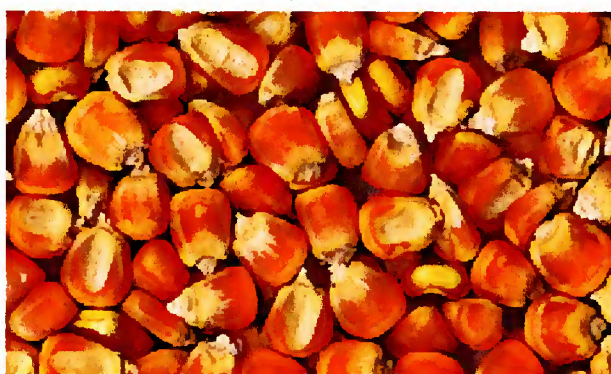


Figura 10- Grãos de milho limpos utilizados nos testes de maceração.

Equipamentos

O equipamento utilizado para a manter a temperatura constante durante a maceração dos grãos foi um banho-maria (Fanem, modelo 146). Este banho é equipado com controle automático de temperatura e um termômetro inserido na água para monitoramento mais preciso da temperatura.

Duas estufas FANEM, (Modelo Orion 515 sem circulação de ar, e modelo 320-SE com circulação forçada de ar) foram utilizadas para as determinações de umidade dos grãos durante os testes. Para a maceração dos grãos foram utilizados tubos com tampa rosqueável Pirex No. 9825, com capacidade de 75ml. A massa das amostras durante os testes foi determinada através de uma balança semi-analítica GEHAKA BG2000, com precisão de 0,01 g. A espessura dos grãos foi determinada através de um paquímetro.

Os materiais, vidrarias, reagentes e outros equipamentos para as determinações analíticas, encontram-se no laboratório de moagem de milho do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, IBILCE-UNESP.



Procedimento Experimental

Maceração em tubos de ensaio

A seqüência do processo de maceração é apresentada, no fluxograma da **Figura 11**. O milho foi retirado da câmara fria e deixado aquecer até temperatura ambiente. Uma análise visual foi feita para detectar grãos danificados que não foram detectados na primeira seleção. Foram pesadas amostras de 24 g aproximadamente em balança, e colocados nos tubos. A solução de hidratação foi preparada dissolvendo-se 5,9 g de metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) e 11 ml de ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) em água destilada para obter 2000 ml de solução de 0,2% de SO_2 e 0,55% de ácido láctico. Os tubos com os grãos de milho foram enchidos com a solução até o topo, tampados hermeticamente e colocados em banho-maria aquecido para as temperaturas de 45, 55 e 65°C. Durante os testes os tubos foram movimentados a cada 20 minutos para manter a concentração da solução homogênea. Para cada temperatura de maceração foram realizadas três repetições. A cada hora, durante doze horas um tubo era retirado do banho-maria e resfriado em água fria até temperatura ambiente. Imediatamente realizou-se a drenagem da solução para as análises das concentrações de SO_2 , ácido láctico e umidade dos grãos.

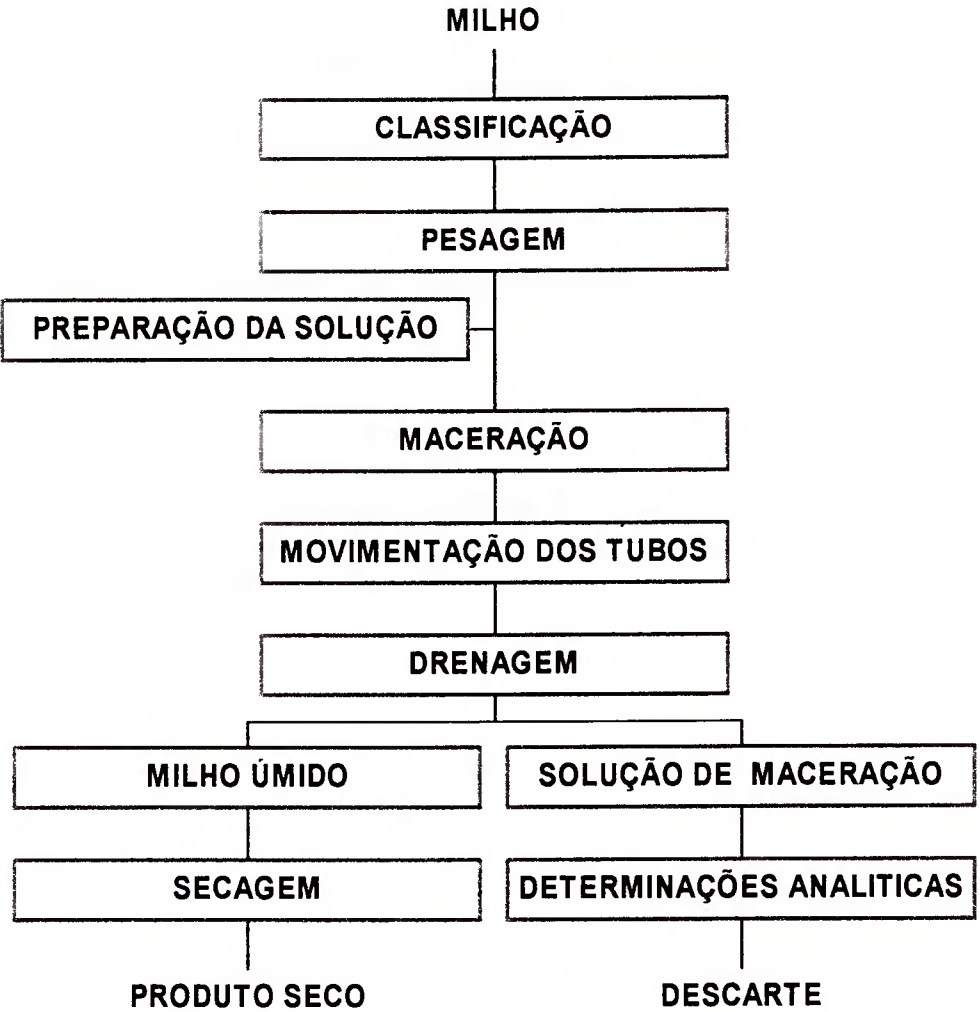


Figura 11- Fluxograma do processo de maceração do milho no laboratório.

Determinação da concentração de dióxido de enxofre, SO₂

Da solução drenada dos tubos de maceração foram retirados 10 ml e colocados em frascos de 250 ml e imediatamente determinada as concentrações de SO₂ conforme o método de titulação iodométrico mostrado no **Apêndice 1**. Três repetições foram feitas para cada determinação. As soluções e reagentes utilizados para estas determinações foram preparadas de acordo com o **Apêndice 2**. Esta titulação foi interrompida quando a solução do frasco virou para a cor azul. Os resultados da concentração de SO₂ na solução foram expressos em partes por milhão (ppm) pela fórmula:

$$C_{\gamma \text{ SO}_2} (\text{ppm}_{\gamma}) = \frac{N_{I_2} \cdot V_{I_2} \cdot 32030}{V_{\gamma}} \quad (24)$$

onde:

$C_{\gamma \text{ SO}_2}$ - concentração de dióxido de enxofre da solução, ppm

N_{I_2} - normalidade da solução de iodo

V_{I_2} - volume gasto de solução de iodo durante a titulação, ml

V_{γ} - volume da amostra, ml



Na determinação do SO_2 considerou-se:

- 1) Sistema fechado, delimitado pelo tubo, contendo solução e milho.
- 2) Não há transferência de massa para fora ou interior do tubo.
- 3) A transferência de massa ocorre da solução para o milho e do milho para a solução.
- 4) O SO_2 perdido na solução (fase γ) ao longo da maceração se transfere para o interior do milho.

Após a determinação do SO_2 na solução utilizando a eq.(24), a concentração no milho (fase β) foi obtida pela diferença das concentrações nas fases γ e β . As concentrações de SO_2 nos grãos foram expressados em função do volume dos grãos da seguinte forma:

$$C_{\beta\text{SO}_2} (\text{ppm}_\beta) = \frac{C_{\gamma 0} \cdot V_{\gamma 0} - C_{\gamma t} \cdot V_{\gamma t}}{V_{\beta t}} \quad (25)$$

onde:

$C_{\beta\text{SO}_2}$ - Concentração de SO_2 nos grãos de milho, ppm

$C_{\gamma 0}$ - Concentração inicial de SO_2 da solução, ppm

$C_{\gamma t}$ - Concentração no tempo t de SO_2 da solução, ppm

$V_{\gamma 0}$ - Volume inicial da solução, g

$V_{\gamma t}$ - Volume da solução durante a maceração, g

$V_{\beta t}$ - volume do milho durante a maceração, ml

Determinação da concentração de ácido láctico, $C_3H_6O_3$

O teor de acidez expresso em ácido láctico na solução, foi determinado por meio de titulação com NaOH (0.1 N) em três repetições, utilizando 10 ml de amostra. A equação utilizada para determinar a concentração da acidez total em ácido láctico, é a seguinte:

$$C_{\gamma \text{ } C_3H_6O_3} \text{ (ppm}_{\gamma}\text{)} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot 90000}{V_{\gamma}} \quad (26)$$

onde:

$C_{\gamma \text{ } C_3H_6O_3}$ - Concentração de ácido láctico, ppm

N_{NaOH} - normalidade da solução de hidróxido de sódio, NaOH

V_{NaOH} - volume gasto de solução de NaOH durante a titulação, ml

V_{γ} - volume da amostra da solução, ml

Para determinar a acidez nos grãos de milho as mesmas considerações feitas na determinação de dióxido de enxofre são válidas. Assim, as concentrações de ácido láctico ao longo do tempo no milho foram obtidas pela equação:

$$C_{\beta} \text{ (ppm}_{\gamma} \text{ } C_3H_6O_3\text{)} = \frac{ppm_{\gamma 0} \cdot V_{\gamma 0} - ppm_{\gamma t} \cdot V_{\gamma t}}{V_{\beta t}} \quad (27)$$



Determinação das umidades, das concentrações de equilíbrio e dos adimensionais

Os grãos de milho retirados dos tubos foram colocados sobre papel toalha para secar sua umidade superficial antes de serem pesados. Em seguida foram colocados numa placa de Petri em estufa, com circulação forçada, a 45°C, durante 12 horas para uma secagem menos drástica e em seguida em estufa a 103°C/72h onde foi determinada a umidade.

As umidades de equilíbrio podem ser consideradas aquelas umidades alcançadas após um longo período de maceração. Por outro lado, as concentrações de equilíbrio para o SO₂ e ácido láctico podem ser obtidas por extrapolação dos pontos experimentais de concentração, através da formula:

$$C_{\infty} = \frac{C_o \times C_f - C_m^2}{C_o + C_f - 2 \times C_m} \quad (28)$$

onde:

C_{∞} - concentração de equilíbrio, ppm

C_o - concentração inicial, ppm

C_f - concentração final, ppm

C_m - concentração média, ppm



Lewicki et al. (1998) utilizou esta fórmula para determinar o conteúdo de água de equilíbrio na secagem de cebolas, durante o período de taxa decrescente descrito por uma função exponencial. Neste trabalho a absorção de SO_2 e ácido láctico pelos grãos também são descritos por uma função exponencial somente durante as primeiras horas de maceração, aproximadamente. Verificou-se que nas temperaturas de 55 e 65°C as concentrações nos grãos diminuíram a partir das 3 a 5 horas iniciais de maceração, o que não permitiria um bom ajuste se consideradas as 12 horas de maceração. Devido a isso é que se considerou somente as 5 horas iniciais de maceração para os três componentes estudados para determinar a concentração de equilíbrio.

Os adimensionais de concentração utilizados no ajuste do modelo matemático foram calculados pela equação:

$$\psi = \frac{C_{\beta} - C_{\beta 0}}{C_{\beta \infty} - C_{\beta 0}} \quad (29)$$

Determinação da espessura, volume e densidade dos grãos

Para a determinação da espessura (2L) dos grãos utilizou-se um paquímetro e 100 unidades de milho. Considerou-se como espessura, a distância entre as duas superfícies maiores do grão e determinou-se a média aritmética das 100 leituras.



O volume inicial dos grãos foi determinado pelo método de deslocamento de líquido. Numa proveta de 25 ml colocou-se 15 ml de toluol, e aproximadamente 10 g de milho. O volume deslocado de toluol correspondeu ao volume dos grãos determinando desta forma a densidade inicial dos grãos de milho.

$$V_f - V_o = V_\beta \quad (30)$$

$$\rho_\beta = \frac{m_\beta}{V_\beta} \quad (31)$$

onde:

V_f - volume de toluol final, cm^3

V_o - volume de toluol inicial, cm^3

V_β - volume dos grãos de milho, cm^3

m_β - massa dos grãos, g

ρ_β - densidade dos grãos, g/cm^3

Considerando que a densidade da solução é igual à densidade da água pura, o volume da solução será igual à sua massa:

$$\rho_\gamma = \rho_{\text{água}} = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \quad \text{então,} \quad V_\gamma = m_\gamma \quad (32)$$



onde:

ρ_γ - densidade da solução, g/cm³

$\rho_{\text{água}}$ - Densidade da água pura, g/cm³

V_γ - Volume da solução, cm³

m_γ - Massa da solução, g

Os volumes dos grãos ao longo do tempo de maceração foram determinados mediante balanço de massa. Considerou-se que o incremento de volume dos grãos, correspondeu ao volume da água ganho pelos grãos durante os testes, a água absorvida foi determinada experimentalmente:

$$V_{\gamma t} = V_{\gamma i} - V_{\gamma a} \quad (33)$$

onde:

$V_{\gamma t}$ - Volume da solução no tempo t, cm³

$V_{\gamma i}$ - Volume da solução inicial, cm³

$V_{\gamma a}$ - Volume de água absorvida pelos grãos determinados experimentalmente, cm³

Considerando que o volume de água absorvido pelos grãos é igual ao incremento de massa dos grãos, determinamos o volume dos grãos no tempo τ , mediante a equação:

$$V_{\beta\tau} = V_{\beta i} + V_{\gamma a} \quad (34)$$

Mediante estes volumes e a massa dos grãos foram determinadas as densidades ao longo da maceração.

Determinação dos coeficientes de partição (K_p), alfa (α) e raízes da equação (λ_n)

As concentrações de solutos no milho e solução são diferentes e variam com o tempo. Deste modo, os coeficientes de partição, K_p da eq.(16) variam ao longo da maceração. Se considerarmos as concentrações de equilíbrio, obteremos o coeficiente de partição de equilíbrio. Estas concentrações de equilíbrio foram determinadas pela eq.(28).

Com os valores dos coeficientes de partição, determinam-se os valores de alfa (α) da eq.(19). Verifica-se nesta equação que, quando K_p tende a zero, o alfa tende a infinito. Foi necessário determinar o valor de alfa mediante os volumes iniciais dos grãos devido a que a eq.(20) e eq.(23) não consideram a expansão dos grãos na determinação dos coeficientes de difusão. Para determinar os autovalores λ_n da eq.(22) em função dos valores de alfa determinados, utilizou-se os valores de alfa apresentados no **Apêndice 3**. Foi preciso fazer uma interpolação gráfica

dos valores de alfa (α) versus as 6 raízes (λ_n) para determinar os autovalores correspondentes para cada termo.

Determinação do coeficiente efetivo de difusão, D_{ef}

Os valores dos adimensionais da eq.(31) foram plotados em função do tempo. O ajuste do modelo da eq.(20) e eq.(23) aos pontos experimentais foi realizado pelo método dos mínimos quadrados, otimizados pelo algoritmo de Marquardt (1963), no programa computacional Microcal Origin (versão 3.5) para os 5 primeiros termos da série. A difusividade determinada não considera a expansão dos grãos, mas a sua dimensão característica inicial. A difusividade efetiva de água foi determinada considerando α infinito, cuja solução está expressa na eq.(23). Através do mesmo método, foram determinadas os coeficientes efetivos do SO_2 e ácido láctico considerando alfa finito como está expresso na eq.(20).

Determinação da energia de ativação, E_a

Mediante os valores dos coeficientes de difusão nas três temperaturas e a eq.(5) pode-se determinar os valores da energia de ativação para a água, dióxido de enxofre e ácido láctico da seguinte forma:

$$D_{AB} = D_o \exp \frac{E_a}{RT} \quad \text{eq. (5)}$$

decompondo a equação em função de logaritmos;

$$\ln D_{ef} = \ln D_o - \frac{E_a}{RT} \quad \text{ou,} \quad (35)$$

$$2.3 \log D_{ef} = 2.3 \log D_o - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (36)$$

As eq.(35) e (36) são equações de uma reta. Plotando $\ln D_{ef}$ vs. $1/T$ (sendo T = temperatura absoluta), e considerando $\ln D_o$ = constante, determina-se o coeficiente angular que é E_a/R . Como R é a constante universal dos gases, determina-se a energia de ativação.

Delineamento experimental

O delineamento experimental adotado foi o inteiramente casualizado, no esquema fatorial 3×13 , formando combinações entre 3 níveis de temperatura (45, 55 e 65°C) e 13 níveis de tempo (0-12h) para os três componentes estudados. Cada tratamento foi realizado em triplicata constituindo um total de 117 parcelas experimentais

Com os valores das concentrações ao longo do tempo de maceração, foram feitos ajustes ao modelo matemático para a determinação do coeficiente efetivo da difusão, obtendo-se coeficientes de difusão para a água, SO_2 e ácido láctico nas três temperaturas.

Análise estatística

Os efeitos dos tratamentos sobre a absorção de água, SO_2 e ácido láctico pelos grãos de milho, foram avaliados mediante análise de variância, seguida do teste Tukey de comparação de médias ao nível de 5% de probabilidade. Estes foram feitos utilizando o programa computacional ESTAT. Versão 2.0.

Os resultados de difusividade efetiva foram inseridos no modelo matemático para determinar as novas concentrações adimensionais, denominados resultados calculados. O desvio relativo destes resultados fornecem o erro entre os valores experimentais e calculados e pode ser obtido pela equação:

$$D.R. = \left(\frac{\text{cal.} - \text{exp.}}{\text{exp.}} \right) \times 100\% \quad (37)$$



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Hidratação dos grãos

Os teores de umidade médios dos grãos de milho no início dos testes e ao longo da maceração são apresentados na **Tabela 1**. Observando estes resultados, verifica-se que as umidades (b.u.) alcançadas no final da maceração, foram de 39.1, 40.4 e 41.2% para as temperaturas de 45, 55 e 65°C, respectivamente. Portanto o incremento de umidade é diretamente proporcional ao aumento de temperatura, e este incremento é maior nas primeiras horas de maceração conforme verificado no gráfico da **Figura 12**. Observa-se também uma separação maior das curvas nas horas intermediárias de maceração, com uma tendência de se igualar nas horas finais. O uso de temperatura alta na maceração dos grãos nas primeiras horas e de temperaturas inferiores nas horas seguintes pode ser uma alternativa para a diminuição de gasto energético. Comparando as médias nas temperaturas de 55 e 65°C, pelo teste Tukey, verifica-se que a partir de 7 horas de maceração, não há diferença significativa entre elas. Este resultado pode ser devido ao efeito da gelatinização do amido em temperaturas mais elevadas como é o caso de 65°C, com diminuição da absorção de umidade. Desta forma há necessidade de um melhor monitoramento a 65°C e para menor risco utilizar temperaturas inferiores.



Tabela 1- Médias das umidades dos grãos de milho nas três temperaturas de maceração.

Tempo (h)	45°C		55°C		65°C	
	U (% b.u.)	Δ (%)	U (%b.u.)	Δ (%)	U (%b.u.)	Δ (%)
0	14,10 ^{aI}	0	14,10 ^{aH}	0	14,10 ^{aG}	0
1	24,71 ^{cH}	14,13	26,79 ^{bG}	17,50	29,06 ^{aF}	22,31
2	28,10 ^{cG}	20,21	30,95 ^{bF}	24,79	32,64 ^{aE}	28,74
3	30,84 ^{cF}	24,92	33,49 ^{bE}	29,21	35,50 ^{aD}	34,04
4	32,54 ^{cE}	27,33	35,43 ^{bD}	33,25	37,15 ^{aC}	37,56
5	33,95 ^{cE}	30,33	37,01 ^{bC}	36,33	38,82 ^{aB}	40,35
6	35,51 ^{cD}	31,75	37,95 ^{bBC}	38,08	39,62 ^{aAB}	41,53
7	36,32 ^{bCD}	34,12	39,06 ^{aAB}	39,63	39,99 ^{aAB}	42,25
8	37,33 ^{bBC}	36,29	39,47 ^{aAB}	41,17	40,40 ^{aA}	42,86
9	37,22 ^{bBC}	36,88	40,03 ^{aA}	42,17	40,50 ^{aA}	42,19
10	37,55 ^{bBC}	37,71	39,83 ^{aA}	40,50	40,80 ^{aA}	43,29
11	38,43 ^{bAB}	38,75	39,99 ^{aA}	41,13	41,02 ^{aA}	43,49
12	39,12 ^{bA}	40,46	40,44 ^{aA}	41,54	41,16 ^{aA}	43,86

a, b, c (linha), médias com as mesmas letras nas linhas indicam que não existe diferença significativa a 5% de probabilidade.

A, B, C, D, E, F, G, H, I (coluna) médias com as mesmas letras nas colunas indicam que não existe diferença significativa a 5% de probabilidade.

U = umidade dos grãos ao longo da maceração, % b.u.

Δ = variação de umidade (%) em função da umidade inicial.

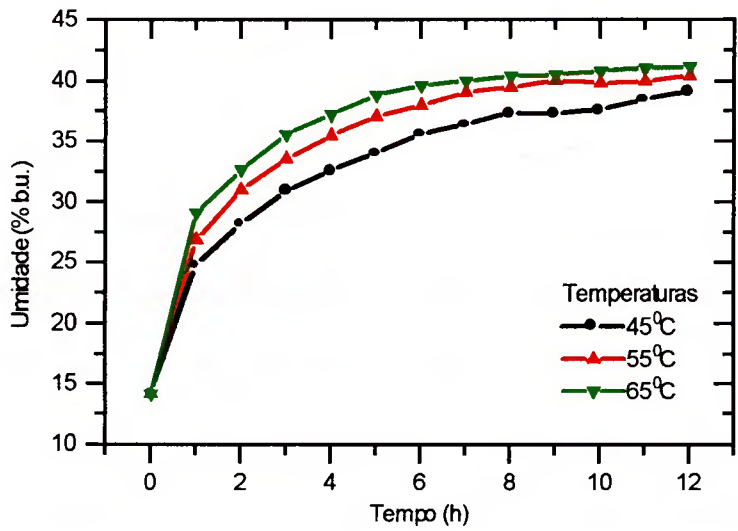


Figura 12- Umidade vs. tempo de maceração nas temperaturas de 45°C, 55°C e 65°C.

Curvas similares de umidades de grãos de milho foram obtidas por Muthukumarappan e Gunasekaran (1990), Eckhoff et al. (1992), Haros et al. (1994) entre outros. O quadro da análise de variância para os três componentes estudados é apresentado no **Apêndice 4**.

Variação de volume e densidade

A absorção de água ocasionou mudanças nos volumes dos grãos conforme apresentado na **Tabela 2**. Essa variação é representada matematicamente pela equação linear, ajustada aos dados experimentais através da regressão linear, como mostrado na **Figura 13**. Como a temperatura não tem efeito significativo no incremento de volume, o ajuste foi feito através da eq.(38) em função da umidade dos grãos.

$$V = 13,09 + 0,40U_{bu} \quad R^2 = 0,9911 \quad (38)$$

A densidade foi influenciada pela hidratação dos grãos com uma tendência de diminuição ao longo do tempo. Este fenômeno é explicado pelo fato de que a massa transferida aos grãos é água, cuja densidade é 1g/cm³. Os resultados das densidades são mostrados na **Tabela 3** e plotados em função da umidade (b.u.), conforme **Figura 14**. O ajuste dos dados numa equação linear para as três temperaturas

Tabela 2- Médias dos volumes dos grãos de milho nas três temperaturas de maceração.

Tempo (h)	45 ^o C		55 ^o C		65 ^o C	
	V (cm ³)	Δ (%)	V (cm ³)	Δ (%)	V (cm ³)	Δ (%)
0	19,1	0	19,1	0	19,1	0
1	22,5	17,80	23,3	21,99	24,5	28,27
2	24,0	25,65	25,1	31,41	26,0	36,13
3	25,1	31,41	26,1	36,65	27,3	42,93
4	25,7	34,55	27,1	41,88	28,1	47,12
5	26,4	38,22	27,8	45,55	28,8	50,79
6	26,7	39,79	28,3	48,17	29,1	52,36
7	27,3	42,93	28,6	49,74	29,3	53,40
8	27,8	45,55	29,0	51,83	29,4	53,93
9	28,0	46,60	29,2	52,88	29,3	53,40
10	28,2	47,64	28,9	51,31	29,5	54,45
11	28,4	48,69	29,0	51,83	29,6	54,97
12	28,8	50,79	29,1	52,36	29,6	54,97

V = volume dos grãos ao longo da maceração, cm³.
Δ = Incremento do volume em função do volume inicial, %.

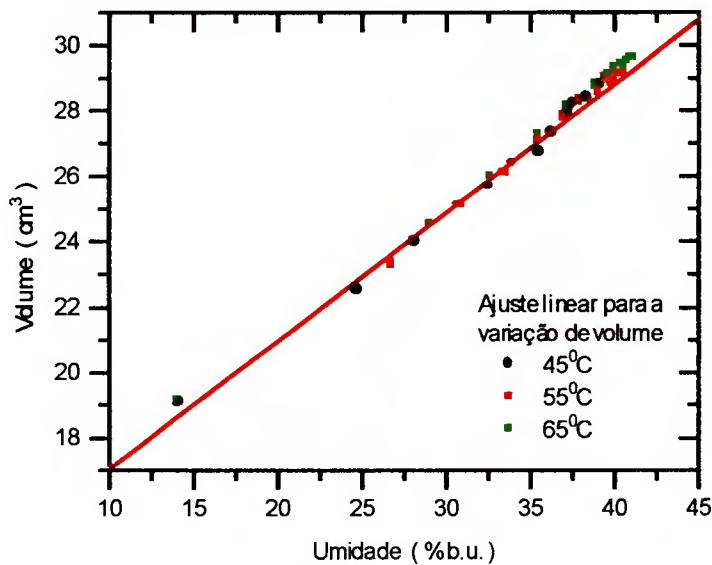


Figura 13- Variação do volume em função da umidade nas três temperaturas.

despreza o efeito da temperatura, como no caso do incremento de volume. A relação linear é dada por:

$$\rho = 1,298 - 0,003U_{bu} \quad R^2 = 0,9953$$

(39)

Muthukumarappan e Gunasekaran (1990) ajustaram também a variação do volume e da densidade numa só equação, utilizando temperaturas de hidratação entre 25 e 40°C. Sendo porém diferentes para as variedades de milho testadas: K6400 e Dekalb 547.

Tabela 3- Médias das densidades dos grãos de milho nas três temperaturas de maceração.

Tempo (h)	45°C		55°C		65°C	
	ρ (g/ cm ³)	Δ (%)	ρ (g/ cm ³)	Δ (%)	ρ (g/ cm ³)	Δ (%)
0	1,254	100,00	1,254	100,00	1,254	100,00
1	1,217	97,05	1,209	96,41	1,199	95,61
2	1,204	96,01	1,194	95,22	1,187	94,66
3	1,195	95,30	1,187	94,66	1,178	93,94
4	1,190	94,90	1,180	94,10	1,173	93,54
5	1,185	94,50	1,175	93,70	1,169	93,22
6	1,182	94,26	1,172	93,46	1,167	93,06
7	1,179	94,02	1,170	93,30	1,166	92,98
8	1,175	93,70	1,169	93,22	1,166	92,98
9	1,174	93,62	1,167	93,06	1,166	92,98
10	1,173	93,54	1,168	93,14	1,165	92,90
11	1,171	93,38	1,168	93,14	1,165	92,90
12	1,170	93,30	1,167	93,06	1,165	92,90

ρ = densidade dos grãos ao longo da maceração, g/cm³.
 Δ = variação da densidade em função da densidade inicial, %.



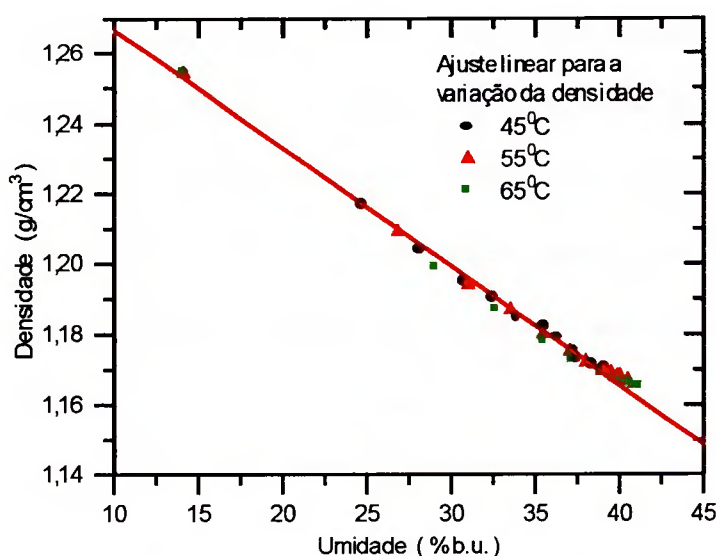


Figura 14- Variação das densidades dos grãos em função da umidade nas três temperaturas.

Concentrações de dióxido de enxofre, SO_2

Durante a maceração e devido ao efeito dos gradientes de concentração de solutos, o H_2SO_3 formado na solução de metabissulfito de sódio, difunde junto com a água ao interior dos grãos para se dissociar. Sendo o pH um fator determinante na dissociação das moléculas, no interior do grão e no início da maceração, a forma iônica predominante será a do SO_3^{-2} , reagindo desta forma na quebra das pontes de enxofre (Biss e Cogan, 1996). Com o tempo o pH dos grãos tenderá ao equilíbrio e a formação de íons SO_3^{-2} diminuirá com a

conseqüente estabilização ou queda nas concentrações de SO₂ na solução. Poderia-se esperar que a difusão do SO₂ acompanhasse, em proporção a difusão da água, porém não é o que aconteceu. Como foi mencionado em materiais e métodos, as concentrações de SO₂ na solução foram determinadas mediante titulação com solução de iodo e mediante um balanço de massa foram determinadas as concentrações de SO₂ nos grãos. Estas concentrações para as três temperaturas de maceração estão mostradas na **Tabela 4**.

Tabela 4- Média das concentrações de SO₂ nas três temperaturas de maceração.

Tempo (horas)	SO ₂ na solução (ppm)			SO ₂ no milho (ppm)		
	45 ^o C	55 ^o C	65 ^o C	45 ^o C	55 ^o C	65 ^o C
0	2100	2078	2060	0 ^{aD}	0 ^{aC}	0 ^{aD}
1	1707	1738	1687	1232 ^{aC}	1128 ^{aB}	1222 ^{aC}
2	1536	1550	1426	1624 ^{aBC}	1545 ^{aAB}	1740 ^{aAB}
3	1453	1489	1335	1785 ^{aAB}	1656 ^{aA}	1884 ^{aA}
4	1343	1432	1353	1989 ^{aAB}	1752 ^{aA}	1838 ^{aA}
5	1350	1304	1406	1958 ^{aAB}	1962 ^{aA}	1740 ^{aAB}
6	1256	1368	1545	2120 ^{aAB}	1845 ^{abA}	1517 ^{bABC}
7	1263	1340	1487	2090 ^{aAB}	1883 ^{abA}	1608 ^{bABC}
8	1262	1365	1592	2076 ^{aAB}	1838 ^{aA}	1443 ^{bABC}
9	1230	1362	1624	2125 ^{aAB}	1837 ^{aA}	1394 ^{bABC}
10	1224	1403	1588	2130 ^{aA}	1778 ^{abA}	1451 ^{bABC}
11	1238	1412	1576	2098 ^{aAB}	1762 ^{abA}	1470 ^{abABC}
12	1231	1441	1696	2097 ^{aAB}	1715 ^{ba}	1287 ^{cBC}

a, b, c (linha), médias com as mesmas letras nas linhas indicam que não existe diferença significativa a 5% de probabilidade.

A, B, C, D (coluna) médias com as mesmas letras nas colunas indicam que não existe diferença significativa a 5% de probabilidade.

As concentrações de SO_2 na solução e nos grãos, plotados em função do tempo para cada temperatura, são apresentados na **Figura 15**. Dos resultados podemos destacar que nas primeiras 3 a 6 horas de maceração a absorção do SO_2 pelos grãos é maior, com a conseqüente diminuição de SO_2 na solução. A partir desses tempos a absorção é lenta, como na maceração a 45°C (**Figura 15A**) ou tende a diminuir, como nas macerações a 55 e 65°C (**Figura 15B e 15C**). Estes resultados nos mostram que a difusão do SO_2 nos grãos é mais estável a 45°C durante as 12 horas de maceração, que nas temperaturas de 55°C e 65°C .

A diminuição nas concentrações de SO_2 nos grãos após períodos iniciais de absorção foram verificados por Biss e Cogan (1996), no monitoramento das concentrações de SO_2 na solução de maceração e nos grãos. Estes autores utilizaram 1000g de milho em maceração a 50°C . Observou-se a mesma tendência no estudo de absorção do SO_2 pelos grãos de milho em ambientes saturados de SO_2 gasoso e diferentes pressões parciais, feitos por Eckhoff e Okos (1990). Observando os gráficos obtidos por estes autores, pode-se ver que a diminuição da concentração de SO_2 dos grãos de milho deu-se após duas horas de tratamento. Esta diminuição é mais acentuada a pressão de 760 mm Hg e mais equilibrada a pressões parciais de 320 e 210 mm Hg.

Conforme apresentado na revisão, em pH próximo a 7 a reação dos sulfitos com as proteínas e a estabilidade da reação de

dissociação para a formação de íons sulfito são favorecidos. Assim, à medida que o pH dos grãos se aproxima de 4.0, as reações favoráveis à formação dos íons sulfitos diminuem e a formação dos íons bissulfitos (que não reagem com as proteínas) aumentam. Deste modo a absorção de SO_2 nas primeiras horas de maceração é bem maior que nas horas intermediárias ou finais. Segundo Biss e Cogan (1996) o pH de 5.8 dos grãos diminui durante as 12 horas de maceração a níveis de 4.0 a 5.0, e o pH da solução aumenta até aproximadamente 4.0 - 4.2. A variação do pH no grão é função também do pH inicial da solução. Neste trabalho o pH da solução durante as 12 horas de maceração variou de 2.6 iniciais até 4.1 no final.

A absorção na temperatura de 45 e 55°C foi mais estável que em 65°C, daí a importância da influência da temperatura na estabilidade das reações dentro do grão de milho. A mais evidente diminuição da absorção do SO_2 pelos grãos na temperatura de 65°C (**Figura 15C**) pode ser devida ao rápido aumento de acidez e diminuição do pH como consequência da maior absorção de água.

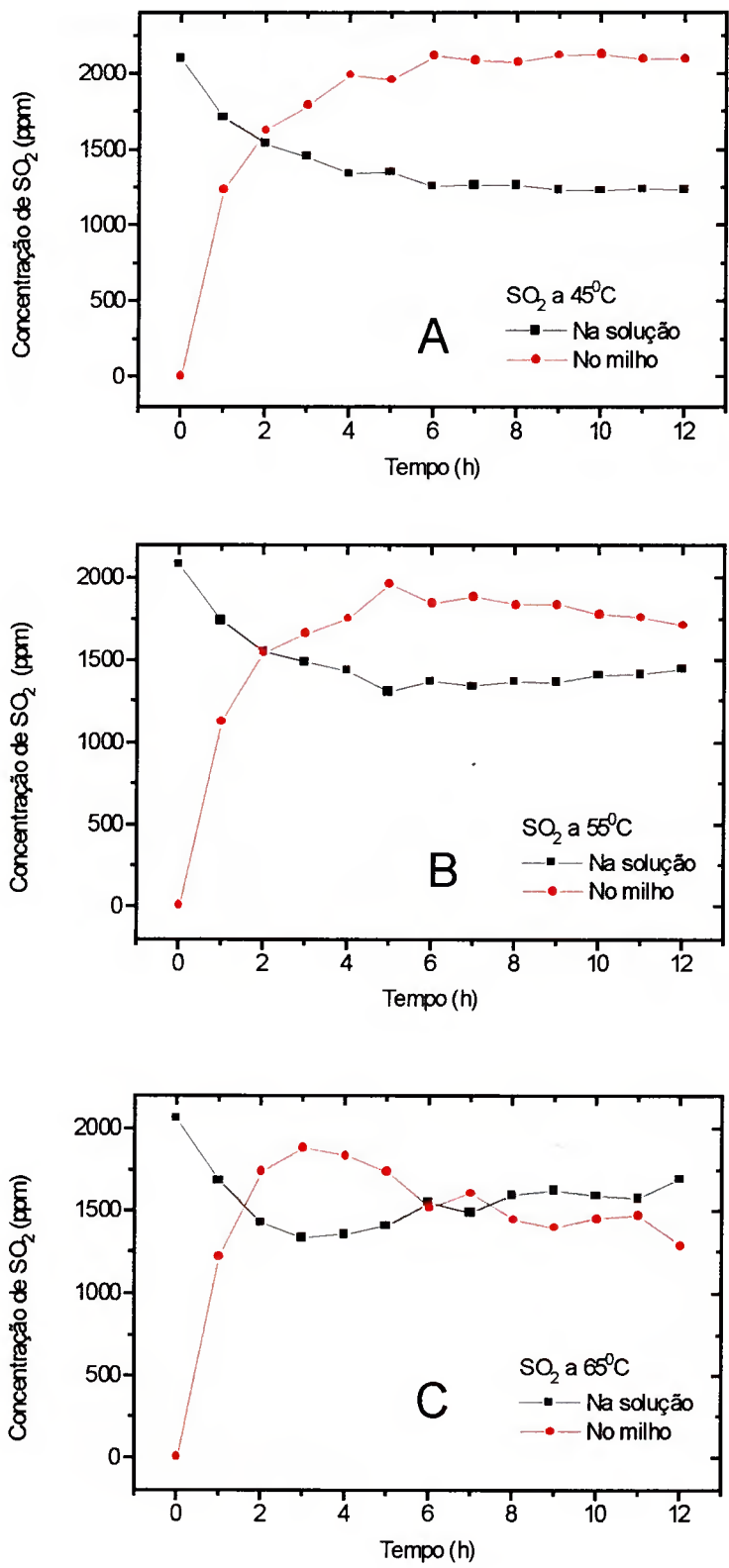


Figura 15- Variação das concentrações de SO₂ na solução e no milho; (A) a 45°C, (B) 55°C e (C) 65°C.

Concentrações de ácido láctico, C₃H₆O₃

As concentrações de ácido láctico determinadas na solução mediante titulação, e nos grãos de milho mediante balanço de massa, junto com a análise estatística, são apresentados na **Tabela 5**. Verifica-se que não existe influência significativa da temperatura na absorção de ácido láctico na maior parte do processo à exceção da 1^a, 2^a e 12^a horas de maceração. A influência do tempo foi significativa na maior parte do processo.

Tabela 5- Média das concentrações de ácido láctico na solução e nos grãos de milho.

Tempo (horas)	Ácido láctico na solução (ppm)			Ácido láctico no milho (ppm)		
	45°C	55°C	65°C	45°C	55°C	65°C
0	8667	8640	8633	0 ^{aD}	0 ^{aC}	0 ^{aD}
1	7410	6840	6540	4232 ^{aC}	5532 ^{abB}	6206 ^{bBC}
2	6900	6180	5700	5503 ^{aBC}	6940 ^{abAB}	7802 ^{bABC}
3	6210	6060	5340	6943 ^{aAB}	7143 ^{aAB}	8336 ^{aAB}
4	5940	5880	5190	7445 ^{aAB}	7417 ^{aAB}	8496 ^{aA}
5	5820	5670	5340	7620 ^{aAB}	7722 ^{aA}	8179 ^{aAB}
6	5640	5460	5850	7933 ^{aA}	8053 ^{aA}	7345 ^{aABC}
7	6000	5940	5670	7249 ^{aAB}	7237 ^{aAB}	7619 ^{aABC}
8	5790	5820	6090	7583 ^{aAB}	7411 ^{aAB}	6955 ^{aABC}
9	5790	5790	6330	7572 ^{aAB}	7448 ^{aAB}	6587 ^{aABC}
10	5760	6030	6180	7618 ^{aAB}	7084 ^{aAB}	6815 ^{aABC}
11	5760	6120	6480	7603 ^{aAB}	6937 ^{aAB}	6353 ^{aBC}
12	5910	6270	6870	7335 ^{aAB}	6697 ^{abAB}	5755 ^{abC}

a,b (linha), médias com as mesmas letras nas linhas indicam que não existe diferença significativa a 5% de probabilidade.
A, B, C (coluna) médias com as mesmas letras nas colunas indicam que não existe diferença significativa a 5% de probabilidade.

Os valores determinados para cada temperatura foram plotados em função do tempo e são mostrados nos gráficos da **Figura 16**. Observa-se que a 65^oC a concentração no grão atinge o ponto máximo nas 4 primeiras horas de maceração para logo diminuir até níveis atingidos na primeira hora de maceração. Isto é uma evidência da rápida diminuição das concentrações de SO₂ logo nas primeiras horas pelo incremento de acidez e conseqüente queda do pH. Já nas temperaturas de 45 e 55^oC a máxima concentração deu-se nas 6 primeiras horas para logo diminuir ligeiramente.

Estudos feitos por Eckhoff et al. (1992), mostraram que a difusão do ácido láctico é independente da difusão do SO₂ e vice-versa, porém deve-se considerar o efeito sinérgico de ambos no processo de moagem. Eles também observaram o fenômeno de reabsorção pela solução destes solutos após a absorção nas primeiras horas.



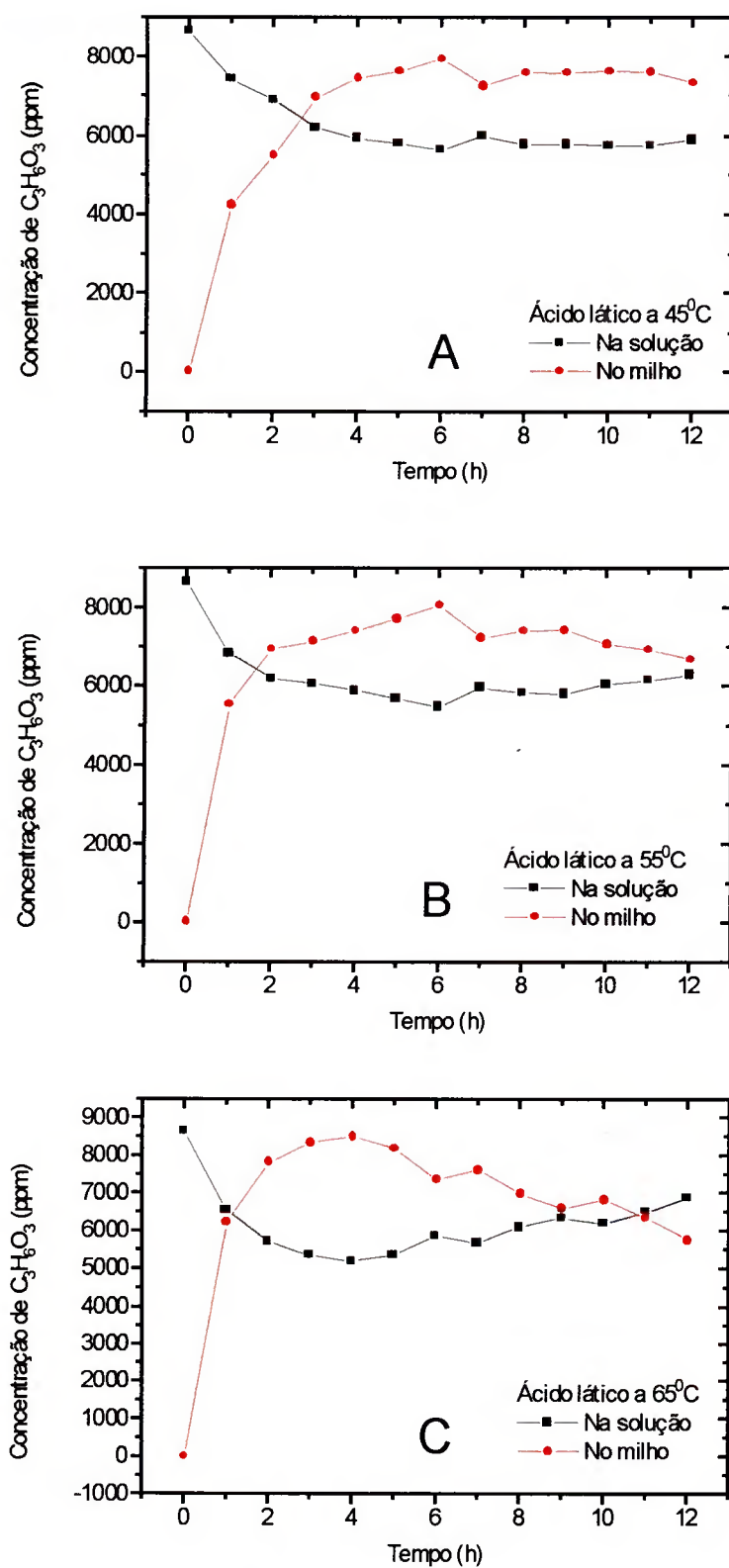


Figura 16- Variação das concentrações de ácido láctico na solução e no milho **(A)** a 45°C, **(B)** 55°C e **(C)** 65°C.

Coeficiente efetivo de difusão, D_{ef}

Os valores de alfa da eq.(19) em função dos volumes iniciais e os coeficientes de partição de equilíbrio, junto com as concentrações de equilíbrio são mostrados na **Tabela 6**. A espessura média determinada mediante medições com o paquímetro e utilizada em todos os ajustes da eq.(20) e eq.(23) foi de 0.228 cm.

As curvas de ajuste dos valores adimensionais em função do tempo para a absorção de água, SO₂ e ácido láctico nas três temperaturas são apresentados nas **Figuras 17, 18 e 19** respectivamente. Para efeitos de comparação das difusividades nas três temperaturas e dos três componentes estudados, a plotagem foi feita considerando 5 horas de maceração. Acima de 5 horas as concentrações de SO₂ e ácido láctico decrescem e não permitem um bom ajuste das curvas, especialmente nas temperaturas de 55 e 65°C. No ajuste das curvas de umidade utilizou-se 6 termos da série com alfa infinito, onde n varia de zero a cinco.

Os pontos sobre as curvas ajustadas correspondem aos valores calculados pela equação de ajuste. Os valores das difusividades determinadas por este método estão mostradas na **Tabela 7**. Para fins de comparação destes resultados estão mostrados na **Tabela 8** as difusividades determinadas por outros autores, para a água e SO₂ em diferentes situações.



Tabela 6- Concentrações de equilíbrio, coeficientes de partição e valores de alfa.

Componentes	Parâmetros	Temperaturas		
		45°C	55°C	65°C
Água	U_{bs}	76.22	77.11	81.24
SO ₂	C_{β}	2130	1962	1884
	C_{γ}	1163	1304	1355
	K_p	1.83	1.51	1.39
	α	1.59	1.94	2.11
	C_{β}	9453	8685	7433
Ácido Láctico	C_{γ}	4616	5042	4984
	K_p	2.05	1.72	1.49
	α	1.43	1.69	1.96

U_{bs} = Umidade base seca (%); C_{β} = Concentrações nos grãos de milho (ppm); C_{γ} = Concentrações na solução (ppm); K_p = Coeficiente de partição eq.(16); α = Valores de Alfa, eq.(19).

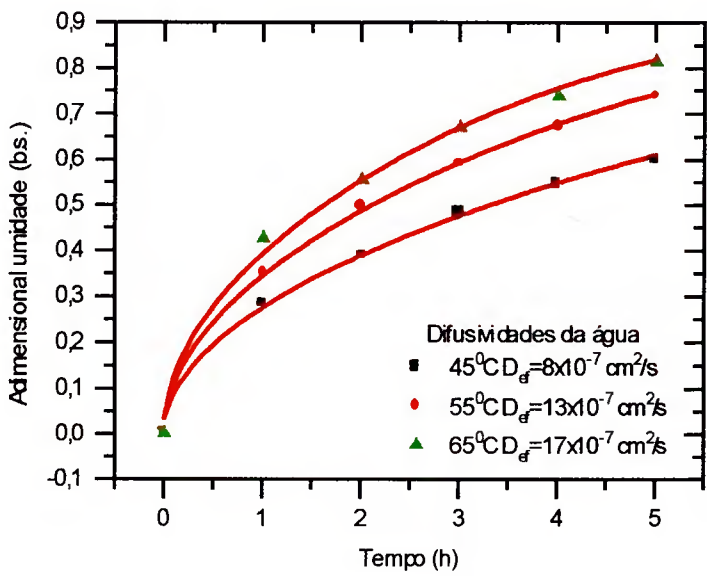


Figura 17- Umidade adimensional em função do tempo.

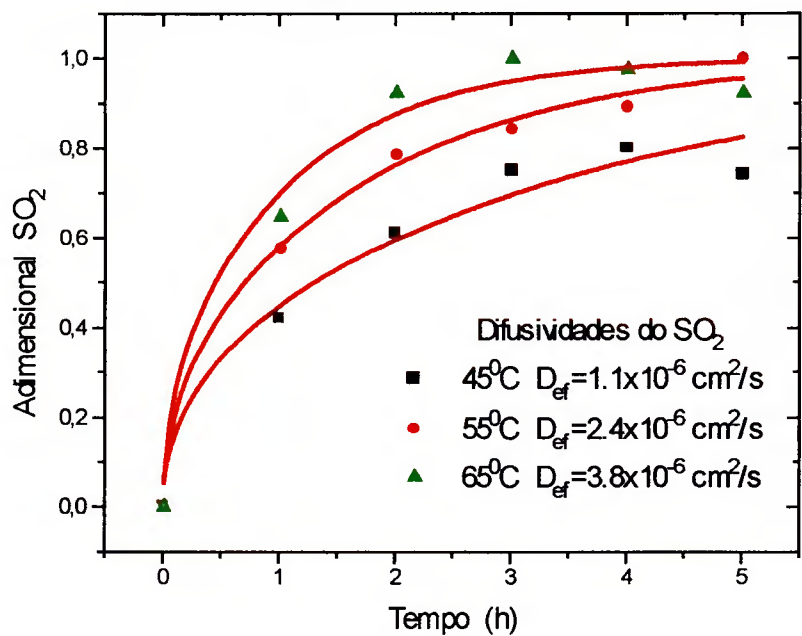


Figura 18- Concentrações adimensionais de SO₂ em função do tempo.

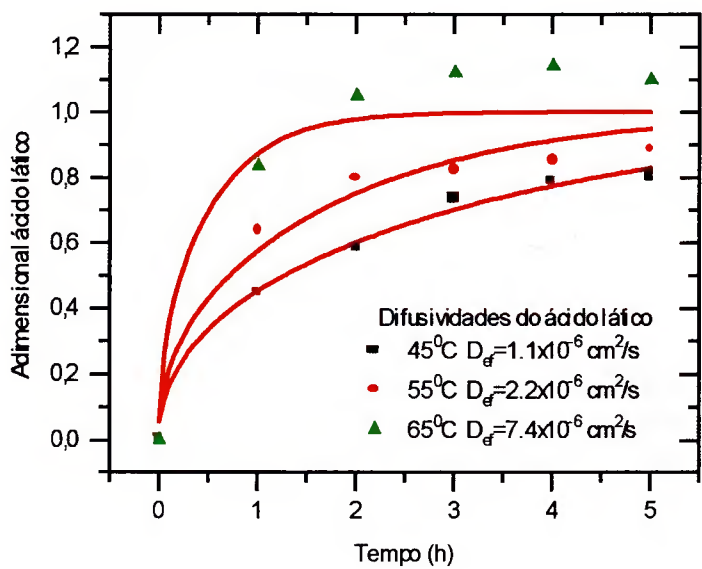


Figura 19- Concentrações adimensionais de ácido láctico em função do tempo.

Tabela 7- Coeficientes de difusão determinados no presente trabalho.

Massa que difunde	T (°C)	D _{ef} (cm ² /s)	R ²
Água	{ 45	8.0x10 ⁻⁷	0.994
	{ 55	13.0x10 ⁻⁷	0.996
	{ 65	17.0x10 ⁻⁷	0.994
SO ₂	{ 45	1.1x10 ⁻⁶	0.966
	{ 55	2.4x10 ⁻⁶	0.990
	{ 65	3.8x10 ⁻⁶	0.932
Ácido láctico	{ 45	1.1x10 ⁻⁶	0.988
	{ 55	2.2x10 ⁻⁶	0.971
	{ 65	7.4x10 ⁻⁶	0.943

T = Temperatura, °C.
D_{ef} = Coeficiente efetivo de difusão, cm²/s.
R² = coeficiente de determinação.

Tabela 8- Coeficientes de difusão determinados por outros pesquisadores.

Massa que difunde	Meio de difusão	D _{ef} (cm ² /s)	T (°C)	Autor
SO ₂ →	milho	1-2x10 ⁻⁴	3-25	Eckhoff e Okos (1990)
água →	milho	{ 1.1-11.4x10 ⁻⁷	30-90	Charan e Prasad (1999)
		{ 2.2-12.0x10 ⁻⁷	25-40	Muthukumarappan e Gunasekaran (1990)
		{ 1.9-7.3x10 ⁻⁷	45-65	Haros et al. (1995)
		{ 3.5-109.7x10 ⁻⁸	10-71	Fan et al. (1965)

D_{ef} = Coeficiente efetivo de difusão, cm²/s.

As difusividades determinadas para a água foram de 8.0×10^{-7} a $17.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ entre 45 e 65°C . Muthukumarappan e Gunasekaran, (1990) determinaram as difusividades de vapor de água em duas variedades de milho, a “K6400 e a Dekalb 547” que variaram de 2.2×10^{-7} a $12.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ num intervalo de temperaturas de 25 a 40°C e umidades relativas do ar de 75 a 95% durante a absorção. Eles utilizaram a equação fornecida por Crank (1975). Charan e Prasad (1999) determinaram a difusividade da água em milho (variedade Kisan) durante a hidratação em tubos de ensaio de 50 ml utilizando-se 15 gramas de amostra. O tempo de hidratação foi relativamente curto de 1 a 15 minutos e temperaturas de 30 a 90°C . Os valores determinados foram de 1.1×10^{-7} a $11.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, utilizando o modelo de Becker, (1959) que considera os grãos de milho uma esfera. Utilizando o mesmo modelo, Haros et al. (1995) determinaram a difusividade da água na maceração de milho durante 48 horas, com solução contendo 0.25% de SO_2 . Utilizaram três variedades de milho: Pioneer 3379 (mole), ICI RF67 (semiduro) e Cargill T-42 (duro). As difusividades determinadas para a variedade semidente ou semiduro, foram de 2.5×10^{-7} a $7.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ para as temperaturas de 45 a 65°C .

As difusividades do SO_2 determinadas neste trabalho, variaram entre 1.1×10^{-6} a $3.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Eckhoff e Okos (1990), utilizando o modelo cilíndrico fornecido por Geankopolis (1983) na modelagem do fenômeno, obtiveram coeficientes de difusão entre 1.0×10^{-4} a 2.0×10^{-4}



cm^2/s que são maiores que os encontrados neste trabalho. Não temos mais dados para fins de comparação, porque os trabalhos revisados de maceração com SO_2 e ácido láctico determinaram a variação da difusividade da água na presença destes componentes.

Os coeficientes de difusão do ácido láctico determinados neste trabalho foram de 1.1×10^{-6} a $7.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, similares que as difusividades do SO_2 . Não tendo também dados na literatura para comparação.

Com os coeficientes de difusão determinados, será possível a determinação das umidades dos grãos de milho ao longo da maceração em moagens posteriores. Isto possibilitará um melhor controle das moagens realizadas no nível de laboratório e em condições similares às determinadas no presente trabalho.

Mediante os valores de difusividade para os três componentes estudados podemos determinar concentrações ao longo do tempo calculados pelo modelo ajustado. Os resultados calculados mais o desvio relativo (D.R.), como uma medida do erro destes valores calculados são mostrados nos **Apêndices 5, 6 e 7**. Quando o D.R. é próximo a zero, indica um bom ajuste do modelo. De acordo com os resultados estes variaram de 46% a próximos de zero, tendo melhores ajustes nas primeiras horas de maceração e nas horas finais a tendência é a de se distanciar do zero. Melhores ajustes também se deram nas temperaturas de 45 e 55°C.



Energia de ativação, E_a

Para determinar a energia de ativação, foram plotados os valores de $\ln D_{ef}$ versus o inverso da temperatura absoluta ($1/T$). Os pontos experimentais foram ajustados numa equação linear (**Figura 20**) e mediante o coeficiente angular da reta da eq.(35) e eq.(36) foram determinadas as energias de ativação. A difusividade efetiva da água, do SO_2 e ácido láctico em função da temperatura pela equação do tipo Arrhenius, podem ser representadas como:

$$D_{ef} = 0.2907 e^{\frac{4061.5271}{T}} \quad (R^2 = 0.9892) \quad (40)$$

$$D_{ef} = 2.3 \times 10^{-7} e^{\frac{10413.0068}{T}} \quad (R^2 = 0.9096) \quad (41)$$

$$D_{ef} = 7.3 \times 10^{-14} e^{\frac{15909.3941}{T}} \quad (R^2 = 0.9818) \quad (42)$$

Estes valores também são mostrados na **Tabela 9**. Segundo Cremasco, (1998), as energias de ativação difusionais variam de acordo com o tamanho do átomo, a ligação entre os materiais e aos movimentos intersticiais da matriz, que quanto maiores, maior a energia necessária a ser vencida. No presente estudo as três moléculas difundentes têm pesos moleculares diferentes, sendo de 18, 80 e 90 g/mol para a água, SO_2 e ácido láctico respectivamente. As energias de ativação determinadas mostram essa relação. Na **Tabela 10** são

apresentadas as energias de ativação determinados por outros pesquisadores. As energias de ativação para a água determinadas neste trabalho são inferiores às determinadas por Fan et al. (1965) e Charan & Prasad (1996), similares as determinadas por Haros et al. (1995) e Charan e Prasad (1999), e superiores as determinadas por Muthukumarappan e Gunasekaran (1990). As energias de ativação do SO_2 durante a difusão na maceração, são muito maiores que as determinadas pelos demais autores. Entretanto as condições experimentais foram diferentes. Com relação ao ácido láctico a energia de ativação foi relativamente maior que as demais energias de ativação do presente estudo. Não há dados na literatura para fins de comparação.

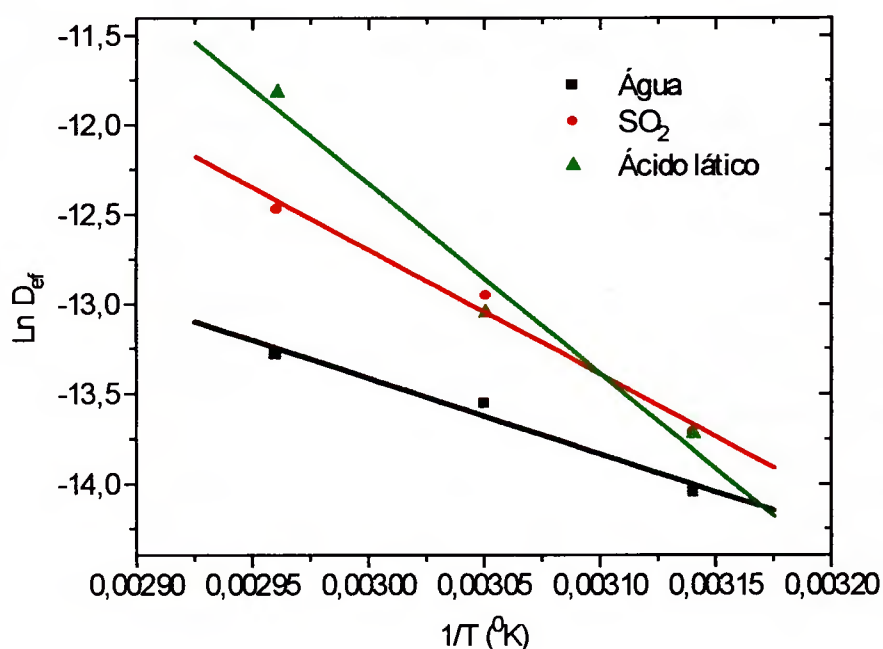


Figura 20- Difusividades em função do inverso da temperatura absoluta.

Tabela 9- Energias de ativação (E_a), determinadas no presente trabalho.

	$\ln D_0$ (cm ² /s)	E_a (KJ/mol)	R^2
Água (H ₂ O)	-0.8533	34.8	0.973
Dióxido de enxofre (SO ₂)	8.0550	57.5	0.983
Ácido láctico (C ₃ H ₆ O ₃)	19.3421	87.8	0.972

Tabela 10- Energias de ativação determinadas por outros pesquisadores.

Soluto difundente	Meio de difusão	Energia de ativação (KJ/mol)	Autor
SO ₂	Milho	30.9	Eckhoff e Okos (1990)
SO ₂	Milho	18.9	Hikita et al. (1978)
SO ₂	Água	27.9	Chang e Rochelle (1981)
SO ₂	Carvão ativado	21	Andrieu e Smith (1981)
SO ₂	Zeolitas	18-22	Ma e Mancel (1972)
H ₂ O	Milho	45.6-48.5	Fan et al. (1965)
H ₂ O	Milho	28-38	Haros et al. (1995)
H ₂ O	Milho	45.8	Charan e Prasad (1996)
H ₂ O	Milho	35.1	Charan e Prasad (1999)
H ₂ O	Milho	15.1-21.7	Muthukumarappan e Gunasekaran (1990)

CONCLUSÕES

1. O volume e a densidade dos grãos de milho variaram linearmente com a umidade durante a maceração nas três temperaturas consideradas no estudo (45, 55 e 65°C). Não houve efeito significativo das temperaturas a 5% de probabilidade.
2. O coeficiente efetivo de difusão (D_{ef}) da água foi de 8.0×10^{-7} ($R^2=0.994$), 13.0×10^{-7} ($R^2=0.996$) e 17.0×10^{-7} ($R^2=0.994$) cm^2/s , para as temperaturas de maceração de 45, 55 e 65°C respectivamente.
3. O coeficiente efetivo de difusão (D_{ef}) do dióxido de enxofre (SO_2) foi de 1.1×10^{-6} ($R^2=0.966$), 2.4×10^{-6} ($R^2=0.990$) e 3.8×10^{-6} ($R^2=0.932$) cm^2/s para as temperaturas de maceração de 45, 55 e 65°C respectivamente.
4. O coeficiente efetivo de difusão (D_{ef}) do ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) foi de 1.1×10^{-6} ($R^2=0.988$), 2.2×10^{-6} ($R^2=0.971$) e 7.4×10^{-6} ($R^2=0.943$) cm^2/s para as temperaturas de maceração de 45, 55 e 65°C respectivamente.

5. Os efeitos da temperatura e o tempo de maceração sobre a hidratação e a absorção de dióxido de enxofre foram significativos a 5% de probabilidade. Já para a absorção de ácido láctico, não houve efeito significativo da temperatura.
6. A energia de ativação para a absorção de água, absorção de dióxido de enxofre e do ácido láctico foram de 34.8, 57.5 e 87.8 KJ/mol, respectivamente.



SUGESTÕES

1. Determinar os coeficientes de difusão em milhos duros e moles cultivados no Brasil.
2. Realizar macerações de milho utilizando temperaturas elevadas nas primeiras horas e temperaturas inferiores nas horas finais do processo e observar os fenômenos de difusão de SO_2 comparando-os com os resultados obtidos neste trabalho.
3. Estudar a cinética de hidratação e de transferência de massa dos solutos da solução de maceração nas condições propostas no item anterior em partes separadas do grão como o germe e endosperma.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC -AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTRY, Approved Methods of the AACC, 1995.

ABIMILHO. –Associação Brasileira das Industrias Moageiras de Milho. Estatísticas. Disponível em: <<http://www.abimilho.com.br>>. Acesso em: abril 2001.

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.

ANDRIEU, J.; SMITH J. M. Adsorption rates for sulfur dioxide and hidrogen sulfite in beds of activated carbon. **Journal AICHE**, v. 27, p. 840-842. 1981.

ATJENG, M. et al. Moisture diffusion coefficients for yellow-dent corn components. **Transactions of the ASAE**. v. 30, p. 522-528, 1987.

BECKER, H. A. A study of diffusion in solids of arbitrary shape, with application to the dryng of the wheat kernel. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 1(2). p. 212-226, 1959.

BERISTAIN C.I. et al. Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple rings. **International Journal of Food Science and Technology**, v.25, p. 576-582, 1990.

BIRD, R. B. Theory of diffusion. **Advanced Chemistry Eng.**, v. 1, p. 170, 1956.

BISS R.; COGAN U. Sulfur dioxide in acid enviroment facilitates corn steeping. **Cereal Chemistry** vol. 73(1), p.40-44, 1996.

CHANG, C. S.; ROCHELLE, G. T. SO₂ absorption into aqueous solutions. **Journal AICHE**, v. 27 p. 292-297. 1981.

CHARAN, R.; PRASAD, S. Moisture diffusion during hidration of maize. **Journal of food science and technology**, v. 33(5) p. 383-388. 1996.

CHARAN, V. R.; PRASAD, S. Kinetics of absorption of water by maize grains. **Journal of Food Engineering**, v.39, p. 395-400, 1999.



CHEFTEL, J. C.; CUQ, J. L.; LORIENT, D. **Proteínas alimentárias**. Edição em língua espanhola, 1989. Editorial Acribia, S. A. p. 312.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra 2000/2001. Quinto levantamento – julho/2001. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/politica_agricola/safra/avalia5.html>. Acesso em: agosto 2001.

CONWAY, J. C.; PICARD, F. G.; VOVAN, X. Mass transfer considerations in the osmotic dehydration of apples. **Journal Can Inst Food Sci Technology**, v. 16(1), p. 25-29, 1983.

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

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

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. Campinas1998. Editora da Universidade Estadual de Campinas.

DERGAL, B. S. **Química de los alimentos**. México 1994. Editorial Alambra Mexicana, S.A., de C.V. México.

ECKHOFF, S.R. **Corn wet milling manual**. A. E. Staley Manufacturing Company: Decatur, IL., 1989.

ECKHOFF S. R.; OKOS M. R. Sorption kinetics of sulfur dioxide on yellow dent corn. **Transactions of the ASAE** v.33, p. 855-861, 1990.

ECKHOFF S. R.; OKOS M. R. Diffusion of gaseous sulfur dioxide into corn grain. **Cereal Chemistry** v. 66(1), p. 30-33, 1989.

ECKHOFF S. R.; XUTIAN WU.; XINSHENG ZHU. Effect of lactic acid in steeping process: Water and sulfur dioxide diffusion into corn kernels. **The University of Illinois at Champaign-Urbana**,1992.

ESTAT. Sistema para análises estatísticas. Versão 2.0. Unesp – FCAV – Campus Jaboticabal. Polo computacional/dpto ciências exatas. São Paulo.

FAN, L. et al. Comparision of the rates of absorption of water by corn kernels with and without dissolved sulfur dioxide. **Cereal Chemistry**, v. 42, p. 385-396, 1965.



FERRATO, F.H.S.; JUNQUEIRA, T.C.J.; LOPES FILHO, J.F. Avaliação do rendimento, danificação e teor de óleo do germe de milho em função das concentrações de ácido láctico e SO_2 na água de maceração. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 16., 1998, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 1998.

GEANKOPOLIS, C. J. **Transport processes and unit operations**. Boston, MA, 1983. Allyn and Bacon, Inc.

HAROS, M; VIOLAZ, P. E.; SUAREZ, C. Effect of temperature and SO_2 on rates of water absorption of three maize hibrids. **Journal of Food Engineering** v.25 p. 473-482, 1995.

HIKITA, H.; ASAI S.; NOSE H. Absorption of sulfur dioxide into water. **Journal AICHE** v. 24, p. 147-149. 1978.

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

LEWICKI, P. P.; WITROWA-RAJCHERT D.; NOWAK D. Effect of drying mode on drying kinetics of onion. **Drying Technology**, v.16(1&2), p. 59-81, 1998.

LING DU, et al. Effect of selected organic and inorganic acids on corn wet-Milling yields. **Cereal Chemistry** vol. 73(1), 1996.

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

LOPES FILHO J.F. Maceração de grãos de milho pré-Moídos para extração de amido pelo processo de moagem úmida. **Engenharia Agrícola – SBEA**, Jaboticabal, SP, v. 16, p.1-7, 1996.

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

MA, Y. H.; MANCEL, C. Diffusion studies of CO_2 , NO , NO_2 and SO_2 on molecular sieve zeolites by gas chromatography. **Journal AICHE**, v. 18 p. 1148-1153. 1972.

MANSONI, J. M. S. **Influencia da temperatura, níveis de dióxido de enxofre e ácido láctico durante a maceração dinâmica e moagem intermitente para obtenção de subprodutos de milho**. 2000. 108 f. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) –Departamento

de Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto.

MARQUARDT. **Algoritmo 1963**. Utilizado no programa computacional Origin, versão 3.5.

MAY, J.B. Wet milling: Process and Products. Page 381 in: **Corn chemistry and technology**. 2. ed. Stanley^a Watson and Paul E. Ramstad, eds. AACC: St Paul, MN. 1987.

MICROCAL Origin, version: 3,5. Copyright 1991-1994. Microcal software, inc.

MISTRY, A. H.; ECKHOFF, S. R. Characteristics of alkali-extract starch obtained from corn flour. **Cereal Chemistry**, v. 69(3): 296-303, 1992.

MUTHUKUMARAPPAN K.; GUNASEKARAN S. Vapor diffusivity and higroscopic expansion of corn kernels during adsorption. **Transaction of the ASAE**, vol. 33(5): September-October, 1990.

NEUMANN, P.E.; WALL, J.S.; WALKER, C.E. Chemical and physical properties of proteins in wet-milled corn gluten. **Cereal Chemistry**, v. 61(4): 353-356, 1984.

NSONZI, F.; RAMASWAMY, H.S. Osmotic dehydration kinetics of blueberries. **Drying Technology**, v.16(3-5), p. 725-741, 1998.

OLIVER, D. Dailey Jr. Variability in water absorption of germ and endosperm during laboratory steeping of a yellow corn hybrid. **Cereal Chemistry** vol. 77(6):721-723, 2000.

OTTO, A. O. **Química analítica quantitativa**. v. 2. Rio de Janeiro, 1974. Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.

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, 1981.

RUSSELL, J. B. **Química geral**. São Paulo, 1981. Editora McGraw-Hill do Brasil Ltda, p. 497-498.

SABADINI E. et al. Mass transfer and diffusion coefficient determination in the wet and dry salting of meat. **Drying Technology**, v.16(9&10), p. 2095-2115, 1998.

SHANDERA D.L.; JACKSON D.S. Effect of corn wet milling conditions (sulfur dioxide, lactic acid, and steeping temperature) on starch functionality. **Cereal Chemistry** vol. 73(5), p. 632-637, 1996.

SINGH, V. 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 Chemistry** vol. 76, p. 600-605, 1999.

SISSOM, L. E. **Fenômenos de transporte**. Rio de Janeiro, 1979. Editora Guanabara dois S. A., p. 174.

WALISZEWSKI K.N. et al. Mass transfer in banana chips during osmotic desydration. **Drying Technology**, v.15(10), p. 2597-2607, 1997.

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, 1984.

YAPTENCO, K. F. **Performance evaluation of a laboratory scale steep battery for corn wet milling, 1988**. 99 f. Tese (master of Science in Agricultural Engineering). B.S., University of the Pilippines at Los Baños, Urbana Illinois.



APÊNDICES

Apêndice 1

Determinações analíticas de dióxido de enxofre e ácido láctico.

Determinação do teor de dióxido de enxofre

Titulação das amostras no início dos testes ou ao longo da maceração.

1. Colocar os seguintes materiais num frasco Enlermeyer

100 ml de água destilada

25 ml de solução tampão ou buffer

2 ml de solução indicador de amido

2. Colocar 10 ml da amostra a determinar SO_2 no frasco Enlermeyer.
3. Titular com solução de iodo imediatamente. Repetir a titulação 2 a 3 vezes se forem necessários.
4. Calcule o SO_2 da amostra mediante a fórmula:

$$\text{SO}_2 (\text{ppm}) = \frac{N_{I_2} \times V_{I_2} \times 32030}{V_{\text{amostra}}}$$



Determinação do teor de ácido láctico

A titulação das amostras no início dos testes ou ao longo da maceração segue os seguintes passos:

1. Colocar os seguintes materiais num frasco Enlarmeyer de 250 ml:

100 ml de água destilada

3 gotas de fenofaleína 1%

2. Colocar 10 ml da amostra no frasco Enlarmeyer.
3. Titular com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0.1 N imediatamente. Repetir a titulação 2 a 3 vezes se forem necessários.
4. Calcular a acidez (expressa em ácido láctico) da amostra mediante a fórmula:

$$C_{\gamma} \text{ } C_3H_6O_3(ppm_{\gamma}) = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot 0.9}{V_{\gamma}} \times 10000$$

Referências:

YAPTENCO, K. F. Performance evaluation of a laboratory scale steep battery for corn wet milling. B.S., University of the Pilippines at Los Baños, 1988. Urbana Illinois.



Apêndice 2

Preparação dos reagentes para a determinação de dióxido de enxofre.

Solução tampão

1. Dissolver os seguintes materiais em aproximadamente 750 ml de água destilada:

35 g de ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)

65 g de sódio fosfato dibásico heptahidratado ($Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$)

2. adicionar 0.5 ml de tolueno como conservante
3. Diluir a mistura em 1 litro de solução total

Solução de iodo

A preparação desta solução deve ser feita em capela de gases porque durante a dissolução existe liberação de fumaça de iodo.

1. Aquecer 500 ml água destilada e dissolver os seguintes reativos na água quente.

6.44 g de iodo (cristais)

11.8 g de iodeto de potássio.



2. Manter a água quente em agitação (agitador magnético) até a dissolução completa dos cristais.
3. Colocar a solução num balão volumétrico de 2000 ml e adicionar água até a marca.
4. Isto proporcionará uma solução de 0.016 a 0.022N.
5. Padronizar a solução com tiossulfato de sódio (0.1N). A padronização deverá ocorrer regularmente, porque a tendência é de diminuir. Deverá também ser colocada em frascos de vidro escuro e colocados num ambiente escuro.

Normalidade da solução de iodo

1. Colocar os seguintes materiais num frasco Enlermeyer

100 ml de água destilada

5 ml 0.1N de tiossulfato de sódio (padronizado)

1 ml de ácido sulfúrico (1 N, diluído para 0.1 N)

suficiente bicarbonato de sódio (NaHCO_3 , colocar cerca de 2 gramas em excesso)

1 ml de solução indicador de amido

2. Titular parcialmente com solução de iodo.
3. Quando estiver próximo do ponto final de viragem, adicionar 1 ml de ácido sulfurico diluído (0.1 N)



4. Calcular a normalidade da solução de iodo mediante a fórmula:

$$N_I = \frac{N_{H_2SO_4} \times 5}{V_{I_2}}$$

5. Valores de normalidade da solução de iodo devem estar na faixa de 0.016 a 0.022 N.
6. De tempo em tempo (uma a duas vezes por semana) é preciso determinar a normalidade desta solução devido a sua diminuição.

Solução indicador de amido, 1%

1. Misturar os seguintes reagentes em água destilada quente:

10 g de amido solúvel

25 g de iodeto de potássio

0.01g de iodeto de mercúrio (conservante)

2. Manter aquecido até a solução ficar transparente.
3. Completar a mistura para 1 litro.
4. Manter refrigerado e agitar antes no momento de uso.



Solução de tiosulfato de sódio 0.1 N (solução padrão)

1. Dissolver os seguintes materiais em 500 ml de água previamente fervida:

24.9 g de tiosulfato de sódio hidratado puro ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

0.2g. de carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3).

2. Completar para 1000 ml num balão volumétrico com água previamente fervida.
3. Deixar decantar a solução durante 24 horas e padronizar.

Referências:

OTTO, A. O. **Química analítica quantitativa. v. 2.** Rio de Janeiro, 1974. Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.



Apêndice 3

Dados para a determinação dos valores de λ_n . $\tan (\lambda_n)=-\alpha\left(\lambda_n\right)$

α	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
0	1,5708	4,7124	7,854	10,9956	14,1372	17,2788
9.0000	1,6387	4,7359	7,8681	11,0057	14,1451	17,2852
4.0000	1,7155	4,7648	7,8857	11,0183	14,1549	17,2933
2,3333	1,804	4,8014	7,9081	11,0344	14,1674	17,3036
1,5000	1,9071	4,849	7,9378	11,0558	14,1841	17,3173
1.0000	2,0288	4,9132	7,9787	11,0856	14,2075	17,3364
0,6667	2,1746	5,0037	8,0385	11,1296	14,2421	17,3649
0,4286	2,3521	5,1386	8,1334	11,201	14,299	17,4119
0,2500	2,5704	5,354	8,3029	11,3349	14,408	17,5034
0,1111	2,8363	5,7172	8,6587	11,6532	14,687	17,7481
0	3,1416	6,2832	9,4248	12,5664	15,708	18,8496

Apêndice 4

Quadro de análise de variância para a umidade, SO₂ e ácido láctico.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios		
		Umidade	SO ₂	Ácido láctico
Temperatura (T)	2	121.50**	1289892.03**	188772.83 ^{NS}
Tempo de Maceração (M)	12	487.14**	2377100.67**	39164615.95**
TxM	24	1.56**	97666.56**	1278507.11**
Resíduo	78	0.31	32779.17	586061.79
Desvio Padrão		0.55	181.05	765.55
C. de variação (%)		1.61	11.28	11.63

Apêndice 5

Umidades (U) experimentais e calculadas, mais o desvio relativo (D.R.).

U (b.s.) exp. 45°C	U (b.s.) exp. 55°C	U (b.s.) exp. 65°C	U (b.s.) cal. 45°C	U (b.s.) cal. 55°C	U (b.s.) cal. 65°C	D. R. 45°C (%)	D. R. 55°C (%)	D. R. 65°C (%)
16,41	16,39	16,39	18,41	18,44	18,58	12,16	12,48	13,33
32,82	36,61	40,99	32,58	36,72	41,41	-0,74	0,29	1,01
39,1	44,87	48,47	39,39	45,06	51,66	0,74	0,42	6,58
44,62	50,36	55,04	44,60	51,35	59,08	-0,05	1,97	7,35
48,24	54,87	59,1	48,92	56,36	64,63	1,41	2,72	9,36
51,41	58,76	63,46	52,60	60,40	68,79	2,32	2,78	8,39
55,06	61,17	65,61	55,78	63,64	71,90	1,30	4,04	9,59
57,04	64,09	66,64	58,52	66,26	74,24	2,60	3,38	11,40
59,57	65,2	67,8	60,89	68,37	75,99	2,22	4,86	12,08
59,29	66,74	68,06	62,95	70,07	77,30	6,17	4,98	13,58
60,14	66,2	68,91	64,73	71,43	78,29	7,63	7,91	13,61
62,44	66,64	69,56	66,27	72,54	79,03	6,14	8,85	13,61
64,26	67,9	69,94	67,61	73,43	79,58	5,21	8,14	13,79

Apêndice 6

Concentrações de SO₂ experimentais e calculadas, mais o desvio relativo (D.R.)

Exp. 45°C (ppm)	Exp. 55°C (ppm)	Exp. 65°C (ppm)	Cal. 45°C (ppm)	Cal. 55°C (ppm)	Cal. 65°C (ppm)	D.R. 45°C (%)	D.R. 55°C (%)	D.R. 65°C (%)
0	0	0	103	101	100	—	—	—
1232	1126	1221	899	1157	1305	-27.03	2,75	6,88
1624	1542	1738	1203	1513	1640	-25.92	-1,88	-5,64
1785	1657	1884	1414	1709	1781	-20.78	3,14	-5,47
1989	1752	1837	1574	1820	1841	-20.86	3,88	0,22
1958	1960	1740	1698	1882	1866	-13.28	-3,98	7,24
2120	1844	1517	1794	1917	1876	-15.38	3,96	23,67
2090	1883	1608	1869	1937	1881	-10.57	2,87	16,98
2076	1837	1445	1927	1948	1883	-7.18	6,04	30,31
2125	1838	1395	1972	1954	1883	-7.20	6,31	34,98
2130	1778	1452	2008	1958	1884	-5.73	10,12	29,75
2098	1762	1471	2035	1959	1884	3.00	11,18	28,08
2097	1715	1288	2056	1961	1884	-1.96	14,34	46,27

Apêndice 7

Concentrações de ácido láctico experimentais e calculadas, mais o desvio relativo (D.R.)

Exp. 45°C (ppm)	Exp. 55°C (ppm)	Exp. 65°C (ppm)	Cal. 45°C (ppm)	Cal. 55°C (ppm)	cal. 65°C (ppm)	D.R. 45°C (%)	D.R. 55°C (%)	D.R. 65°C (%)
0	0	0	563	504	421	--	--	--
4232	5532	6206	4309	5063	6515	1,82	-8,48	4,98
5503	6940	7802	5724	6592	7276	4,02	-5,01	-6,74
6943	7143	8336	6678	7466	7406	-3,82	4,52	-11,16
7445	7417	8496	7376	7975	7428	-0,93	7,52	-12,57
7620	7722	8179	7896	8271	7432	3,62	7,11	-9,13
7933	8053	7345	8286	8444	7433	4,45	4,86	1,20
7249	7237	7619	8578	8544	7433	18,33	18,06	-2,44
7583	7411	6955	8797	8603	7433	16,01	16,08	6,87
7572	7448	6587	8961	8637	7433	18,34	15,96	12,84
7618	7084	6815	9084	8657	7433	19,24	22,20	9,07
7603	6937	6353	9176	8669	7433	20,69	24,97	17,00
7335	6697	5755	9246	8676	7433	26,05	29,55	29,16

