

JOÃO CLÁUDIO PIMENTA PENTEADO MANENTE

**EFEITO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE E DO
ÁCIDO LÁTICO NA HIDRATAÇÃO,
RENDIMENTO E QUALIDADE DO GERME DE
MILHO**

JOÃO CLÁUDIO PIMENTA PENTEADO MANENTE

**EFEITO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE E DO ÁCIDO
LÁTICO NA HIDRATAÇÃO, RENDIMENTO E
QUALIDADE DO GERME DE MILHO**

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

Orientador: Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho

São José do Rio Preto

2003

JOÃO CLÁUDIO PIMENTA PENTEADO MANENTE

**EFEITO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE E DO ÁCIDO
LÁTICO NA HIDRATAÇÃO, RENDIMENTO E
QUALIDADE DO GERME DE MILHO**

COMISSÃO JULGADORA

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Presidente e Orientador: Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho

2° Examinador Prof. Dr. Javier Tellis Romero

3° Examinador Prof. Dr. Eduardo Micotti da Gloria

São José do Rio Preto, 21 de maio de 2003.

DADOS CURRICULARES
JOÃO CLÁUDIO PIMENTA PENTEADO MANENTE

NASCIMENTO	17.03.1961 – São Paulo/SP
FILIAÇÃO	Sérgio Rubens Penteado Manente Maria Eunice Pimenta Penteado Manente
1979/1982	Curso de Graduação em Engenharia Agrônômica Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ – USP- Piracicaba - SP
2001	Início do curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, nível de mestrado, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, IBILCE – UNESP - São José do Rio Preto - SP

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que é e que faz em nossas vidas.

Ao Professor Dr. José Francisco Lopes Filho, pela orientação, pelos ensinamentos, amizade e incentivo na realização deste trabalho.

Aos Professores do Departamento de Engenharia de Alimentos, pela contribuição na realização deste projeto.

Aos Professores integrantes da banca examinadora, Dr. Javier Tellis Romero e Dr. Eduardo Micotti da Gloria, pelas correções e sugestões que enriqueceram este trabalho.

Ao engenheiro agrônomo Newton Mayer Filho e aos técnicos Ginaldo Vieira dos Santos e João Jesuíno Demilio, pelo auxílio durante os experimentos.

Ao Professor Dr. Davi Banzatto, pela assistência nas análises estatísticas.

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

Ao engenheiro agrônomo José Osmar Bortoletti da Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo, pelo fornecimento da matéria prima.

Aos amigos do curso de Pós-graduação, pela amizade e incentivo.

Aos meus pais Sérgio Rubens e Maria Eunice, pelos exemplos de amor aos filhos, estudo e dedicação ao trabalho.

Aos meus irmãos Júnior, Fernanda e Virgílio, pela amizade sem limites.

À minha esposa Zuleica e aos meus filhos Rafael e Carolina por toda renúncia que fizeram durante a realização deste trabalho, e pelo amor, compreensão e alegria com que me acompanham.

Toda a sabedoria vem do Senhor Deus,
ela sempre esteve com Ele.

Eclesiástico 1,1.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vi
NOMENCLATURA	vii
Resumo	ix
Abstract	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos.....	4
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. A planta de milho.....	4
2.2. Origem do milho.....	6
2.3. O grão de milho.....	8
2.4. Moagem seca e moagem úmida.....	15
2.5. Qualidade do grão de milho para a indústria de moagem úmida.....	20
2.6. Maceração do milho.....	23
2.7. Ação do ácido láctico.....	27
2.8. Ação do dióxido de enxofre.....	31
2.9. Hidratação dos grãos.....	34
2.10. Hidratação do germe.....	36
2.11. Difusividade efetiva da água no germe de milho.....	38
2.11.1. Transferência de massa.....	38
2.11.2. Difusão: Primeira lei de Fick.....	38

2.11.3. Coeficiente efetivo de difusão	39
2.11.4. Difusão em regime transiente: Segunda lei de Fick.....	40
2.11.5. Modelo matemático	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1. Caracterização das amostras	49
3.2. Preparação da amostra	49
3.3. Equipamentos	52
3.3.1. Hidratação do germe	52
3.3.2. Obtenção do germe pela moagem úmida.....	54
3.4. Determinação da umidade inicial dos grãos	56
3.5. Ajuste e preparação para os testes	56
3.5.1. Velocidade do “shaker”	56
3.5.2. Determinação das quantidades de reagentes e testes de estabilidade da concentração do ácido láctico e do SO ₂	57
3.5.3. Determinação da espessura dos germes.....	58
3.5.4. Determinação da potência e tempo de uso do liquidificador	58
3.6. Procedimento experimental.....	58
3.6.1. Hidratação.....	58
3.6.2. Determinação das difusividades efetivas	63
3.6.3. Obtenção do germe pela moagem úmida.....	65
3.6.4. Porcentagem de danificação dos germes	66
3.7. Delineamento experimental.....	67
3.8. Análise estatística.....	68

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1. Hidratação dos germes.....	69
4.2. Influência do SO ₂ e do ácido láctico na hidratação	74
4.3. Difusividade efetiva	78
4.4. Maceração do milho para obtenção do germe	82
4.5. Características dos grãos após maceração e moagem.....	83
4.6. Efeitos do ácido láctico e do SO ₂ no rendimento e qualidade do germe.....	89
5. CONCLUSÕES	96
6. SUGESTÕES PARA PESQUISA	98
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
Anexos	106
Anexo A – Quadro de análise de variância para estudo dos efeitos do dióxido enxofre (D) e do ácido láctico (A) na hidratação do germe no tempo de 60 minutos de maceração	107
Anexo B – Quadro de análise de variância para estudo dos efeitos do dióxido enxofre (D) e do ácido láctico (A) na hidratação do germe no tempo de 120 minutos de maceração	108
Anexo C – Desdobramento da interação AxD, para estudo dos efeitos do dióxido enxofre (D) em cada nível do ácido láctico (A) e do ácido láctico em cada nível de dióxido de enxofre na hidratação do germe em 24h de maceração	109
Anexo D – Desdobramento da interação AxD, para estudo dos efeitos do dióxido de enxofre (D) em cada nível do ácido láctico (A), e do ácido láctico em cada nível do dióxido de enxofre na hidratação do germe no tempo de 5h de maceração	110

Anexo E – Quadro de análise de variância para estudo dos efeitos do dióxido enxofre (D) e do ácido láctico (A) na difusividade efetiva da água no germe durante a hidratação	111
Anexo F– Médias dos teores de umidade (% b.s.) dos germes durante a hidratação (0 a 36h) em diferentes soluções de ácido láctico (AL) e dióxido de enxofre (SO ₂)	112
Anexo G– Valores do erro (E) na determinação dos coeficientes de difusividade da água no germe e valores do desvio padrão (D) no cálculo das raízes das médias dos quadrados dos desvios em cada tratamento	113
Anexo H – Determinações analíticas do dióxido de enxofre e ácido láctico.....	114
Anexo I – Preparação dos reagentes para a determinação do dióxido de enxofre.....	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Aspectos anatômicos da planta de milho, adaptado de Fancelli e Lima (1982).....	5
Figura 2 – Seção longitudinal de um grão de milho (Hoseney, 1994).....	9
Figura 3 – Estrutura do germe de milho: embrião, escutelo e corpos oleosos (Watson, 1987)	11
Figura 4 – Fluxograma do processo de moagem úmida de milho	17
Figura 5 – Transferência de massa para uma fatia infinitesimal do germe (adaptado de Ramos, 2001)	40
Figura 6 – Esquema da transferência de massa no germe	43
Figura 7 – Grãos de milho antes da limpeza, grãos danificados e grãos após limpeza manual.....	50
Figura 8 – Hidratação do milho em “shaker”.	53
Figura 9 – Sistema para maceração do milho	55
Figura 10 – Lixívidificador industrial e variador de voltagem.....	55
Figura 11 – Procedimento para extração do germe.....	60
Figura 12 – Extração e separação dos germes.....	61
Figura 13 – Fluxograma dos processos de maceração	63
Figura 14 – Curvas de hidratação dos germes.....	70
Figura 15 – Curvas de hidratação dos germes.....	70
Figura 16 – Curvas de hidratação dos germes.....	71
Figura 17 – Aspecto das massas aos moagem	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teores aproximados de amilose e amilopectina de amidos alimentícios (Thomas & Atweel, 1997).....	8
Tabela 2 – Composições de ácidos graxos de óleos vegetais (Weber,1987)	14
Tabela 3 – Teores de umidade em base seca(%) durante a fase de equilíbrio da hidratação (5 a 36 horas).....	72
Tabela 4 – Teores de umidade (b.u.%)	72
Tabela 5 – Coeficientes de difusão no germe em função dos tratamentos de maceração do grão	79
Tabela 6 – Coeficientes de difusão de água e vapor no grão de milho encontrados na literatura.....	80
Tabela 7 – Teste de Tukey para as médias das difusividades dos tratamentos contendo SO ₂ e ácido láctico.....	82
Tabela 8 – Rendimentos de germes, porcentagem de danificação e teor de óleo no germe.....	87
Tabela 9 – Rendimentos de germes.....	89
Tabela 10– Danificação dos germes em função das condições de maceração.....	93
Tabela 11– Teor de óleo em função das condições de maceração.....	94

NOMENCLATURA

C	Concentração em massa	$[ML^{-3}]$
C_{β}	Concentração média do soluto no germe	$[ML^{-3}]$
$C_{\beta 0}$	Concentração inicial do soluto no germe	$[ML^{-3}]$
$C_{\beta \infty}$	Concentração no tempo infinito ou de equilíbrio no germe	$[ML^{-3}]$
$C_{\gamma \infty}$	Concentração no tempo infinito ou de equilíbrio na solução	$[ML^{-3}]$
D_{ef}	Coeficiente efetivo de difusão	$[L^2T^{-1}]$
L	Espessura do germe	$[L]$
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	$[MV^{-1}]$
RMS	Raízes das médias dos quadrados dos desvios	adimensional
R^2	Coeficiente de determinação	adimensional
t	Tempo de maceração	$[T]$
z	Distancia percorrida pelo fluxo	$[L]$

SUBSCRITO

β	Fase sólida: germe
γ	Fase líquida: solução
<i>ef</i>	Efetiva
<i>n</i>	Representam números em seqüência
<i>o</i>	Valor inicial
∞	Valor infinito ou de equilíbrio
<i>D</i>	Incremento ou variação
<i>obs</i>	Valores observados
<i>pred</i>	Valores preditos

Resumo

Foi monitorada a hidratação dos germes dos grãos de milho macerados a 52°C e 180 rpm, em 9 soluções formadas pelas combinações de três níveis de SO₂ (0,0 ; 0,1 e 0,2%) e três níveis de ácido láctico (0,0 ; 0,55 e 1,0%) em intervalos de tempos de 10 minutos até 36 horas. Para determinar os coeficientes efetivos de difusão da água no germe foi utilizada a solução proposta por Crank (1975) para a Segunda Lei de Fick. Os coeficientes de difusão foram da ordem de 10⁻⁶ cm²/s, valores até 10 vezes maiores que os reportados na literatura para o grão inteiro. Verificou-se que o ácido láctico dificultou a hidratação nas primeiras 2 horas e facilitou em 24 horas de maceração, ao passo que o SO₂ dificultou a hidratação em 24 horas de maceração. Numa segunda etapa, macerou-se 1kg de grãos de milho em 4 tratamentos que apresentaram maior hidratação e no tratamento convencional (36 horas, 0,2% SO₂ e 0,55% ácido láctico), determinando-se o rendimento, a porcentagem de danificação e o teor de óleo nos germes. Foi verificado que a primeira moagem do processo úmido deve ocorrer somente após o germe atingir umidade próxima de 50% b.u. e que o SO₂ e o ácido láctico são imprescindíveis para se obter germe de boa qualidade.

Palavras-chave: germe de milho, difusividade, moagem úmida, milho.

Abstract

Moisture content was measured at 15 steep times, from 10 minutes to 36 hours at 9 steep solutions made by combination between three levels of SO₂ (0,0; 0,1; 0,2%) and three levels of lactic acid (0,0; 0,55; 1,0%). The solution of Fick's Second Law proposed by Crank (1975) was used to find the water effective diffusivity coefficients. The coefficients were in the order of 10⁻⁶cm²/s, and were up to 10 times faster than the values reported on the literature for diffusivity in the whole grain. Lactic acid decreased germ hydration during the first two hours of steeping and increased hydration at steeping time of 24 hours. SO₂ decreased hydration for steeping time of 24 hours. On the second part of this work, 1kg of corn grains on the four treatments that showed to be of highest hydration and the conventional steeping treatment (36 hours, 0,2% SO₂ and 1,0% lactic acid) were wet milled to recovery germ fraction. Percentage of germ yields, damages and oil content were determined and compared. Results showed that the first milling of the corn wet milling processes must occur only after the germ moisture content achieves approximately 50% w. b., and that SO₂ and lactic acid are indispensable to obtain a high quality germ.

Keywords: Corn germ, diffusivity, wet milling, corn steeping.

1. INTRODUÇÃO

O milho foi o cereal mais produzido no mundo no ano de 2001 (605 milhões de t) vindo em seguida o arroz (592 milhões de t) e o trigo (578 milhões de t). O Brasil é o terceiro maior produtor depois dos Estados Unidos e China (FAO 2002). Até o fim do século passado, apesar de grande produtor, o Brasil era um tradicional importador do produto. Na penúltima safra (2000/2001) esta situação mudou e foram exportadas cerca de 6,0 milhões de toneladas de uma produção total de 41,5 milhões (Conab,2002). Na safra 2001/2002 houve uma redução na área plantada com milho da ordem de 16% em decorrência dos altos preços pagos pela soja e a produção será em torno de 36 milhões de toneladas (Conab,2002). A área cultivada com grãos no Brasil nesta safra foi de 39 milhões de hectares, destes, 12,9 milhões foram cultivados com milho em dois períodos chamados de safra e safrinha.

O milho, planta da família das gramíneas que tem a maior capacidade de produção por área entre todos os cereais, é normalmente cultivado pelo seu alto teor de amido. No mundo existem 5 fontes principais de amido, sendo que mais de 60% da produção mundial é de amido de milho, seguido do trigo, da batata inglesa, da mandioca e da batata doce (Alvarez,1997). Além disto, segundo Weber (1987), a produção de óleo por área é praticamente a mesma da soja nos híbridos de boa produtividade. Depois do milheto e da aveia, o milho híbrido

comercial é o cereal que contém maior teor de óleo. Em variedades de milho selecionadas especificamente para fins de produção de óleo, sua produtividade em kg/hectare chega a ser mais que o dobro da alcançada pela soja, uma oleaginosa por excelência.

A extração de óleo de milho começa com o processamento dos grãos nas indústrias moageiras. Segundo a ABIMILHO, Associação Brasileira das Indústrias Moageiras de Milho, aproximadamente 4,05 milhões de toneladas de milho foram processadas pela indústria no Brasil durante o ano de 2001, via moagem seca ou úmida. A moagem úmida proporciona a obtenção de subprodutos do milho com maior pureza e rendimento. Neste processo, as mudanças químicas, bioquímicas e físicas induzidas durante a maceração determinam a qualidade e o rendimento dos componentes: germe, fibra, amido e proteína (glúten), (Lopes Filho, 1996). O germe, após a extração do óleo, é também usado na fabricação de farinhas protéicas e rações animais.

A separação do germe das outras partes do grão (endosperma, pericarpo e pedúnculo) ocorre após uma maceração eficiente e uma pré moagem que são as primeiras fases do processo úmido. Durante a maceração ocorre a hidratação do grão sendo que o germe hidrata-se mais rapidamente que os outros componentes do grão e vai adquirindo uma consistência “elástica” tornando-se mais resistente a choques mecânicos que ocorrem por ocasião da primeira moagem.

Essa consistência minimiza quebras e danos durante a operação. Uma danificação do germe nesta fase provoca perda de óleo e contaminação do amido, tendo como consequência menor rendimento de óleo, e amido de baixa qualidade (Eckhoff et al., 1993).

O uso do dióxido de enxofre (SO₂) e ácido láctico na água de maceração promove o rompimento da matriz protéica que envolve os grânulos de amido e o amolecimento dos tecidos criando condições para que as frações de germe, amido, proteína e fibra, sejam separados com o maior rendimento e qualidade possível. Alguns trabalhos (Watson, 1984; Ferrato et al., 1997; Haros et al., 1994) afirmam que a presença destes componentes na solução de maceração também podem auxiliar na hidratação do grão.

Somente o amido bruto que é retirado de uma saca de milho, vale num primeiro instante, ou seja, a granel posto fábrica, cerca de 3 a 4 vezes o valor da saca de milho. Na ponta do consumo, supermercados e afins chega a valer vinte vezes mais. A torta de germe é vendida por cerca de 65 a 86 dólares por tonelada enquanto que o óleo bruto é comercializado entre 350 a 450 dólares por tonelada, cerca de 20% a mais que a tonelada do amido bruto. Já os amidos modificados são comercializados por até 3.500 dólares por tonelada (Fernandes, 2002). A possibilidade de exportação destes produtos de alto valor agregado torna o milho um produto estratégico para a balança comercial do Brasil,

portanto, estudos para obtenção de informações úteis na melhoria e otimização dos processos industriais são necessários.

1.1. Objetivos

Verificar o efeito do ácido láctico e do dióxido de enxofre na hidratação do germe.

Determinar a difusividade efetiva da água no germe em função dos níveis do ácido láctico e do dióxido de enxofre.

Obtenção do germe sob diferentes condições de maceração determinando o rendimento, a porcentagem de danificação e o teor de óleo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. A planta de milho

Segundo Benson & Pearce (1994), o milho é uma planta anual da família das gramíneas com sistema radicular fasciculado, caule ereto e com uma folha simples em cada nódulo. É uma planta monóica de polinização cruzada, possui parte feminina (espiga) e masculina (pendão) separados. Normalmente o pendão localiza-se no topo da planta e a espiga no meio (Figura 1). Milhos comerciais possuem de 300

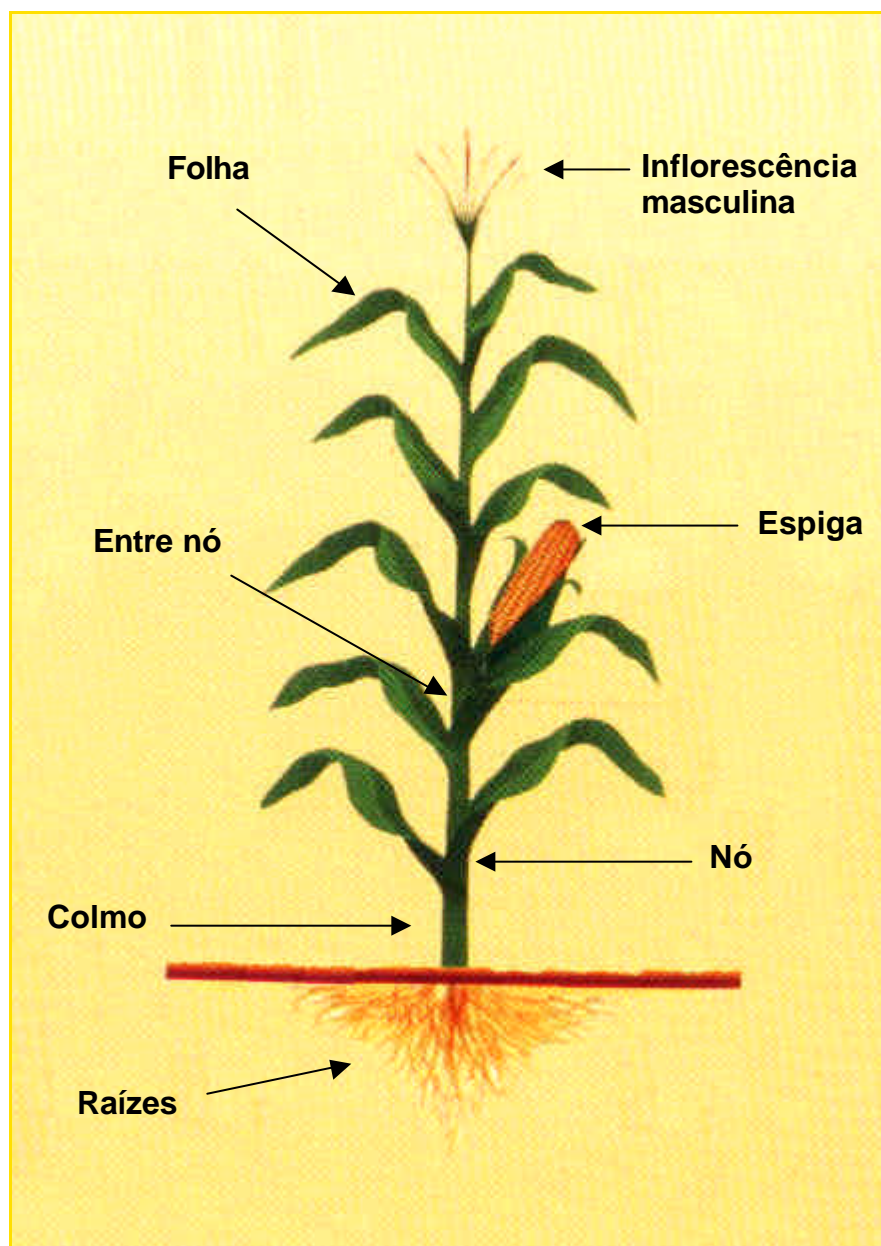


Figura 1 – Aspectos anatômicos da planta de milho (Fancelli & Lima, 1982)

a 1000 grãos desenvolvidos por espiga e cada planta possui de uma a duas espigas excetuando-se algumas variedades selecionadas para produção de silagem.

Segundo os mesmos autores, o milho é uma planta de verão e normalmente requer temperaturas crescentes para o seu pleno desenvolvimento, apresenta baixo crescimento a temperaturas abaixo de 10°C e acima de 45°C.

2.2. Origem do milho

O milho é provavelmente originário do México, cujo sítio arqueológico mais antigo que foi encontrado este cereal, situa-se no Vale de Tehuacan com cerca de 7.000 anos de idade. A inflorescência fêmea deste milho com idade de mais de 5.000 anos antes de Cristo tinha um elevado grau de especialização o que exclui a possibilidade de serem disseminadas suas sementes por via natural, portanto o milho mais antigo que se tem notícia/registro já dependia de humanos para sua sobrevivência (Benson & Pearce, 1994).

Em 1492 Cristóvão Colombo observou, claramente, pela primeira vez, a existência de milho na costa norte de Cuba. Embora possam ter havido contatos anteriores da Europa com o Novo Mundo e seja possível que o milho tenha alcançado o Velho Mundo em épocas anteriores, Colombo aparentemente levou grãos de milho ao regressar a

Espanha, na sua primeira viagem, na primavera de 1493. Nesta época o milho já era cultivado do sul do Canadá até o centro do Chile embora fosse pouco cultivado nas planícies recobertas por gramíneas ou savanas, da parte central dos Estados Unidos e norte da Argentina. Aquele tipo de agricultura que consistia da derrubada e queimada, muito usado pelos índios do Novo Mundo era impróprio para as áreas recobertas de gramíneas (Benson & Pearce,1994).

O milho se adapta a diferentes condições de solo, clima e tecnologia; é cultivado do Ártico ao sul da Argentina; há lavouras de alta tecnologia totalmente mecanizadas e monitoradas por satélite, lavouras cultivadas manualmente onde o agricultor seleciona do próprio campo as sementes para o novo plantio, ou cultivo para subsistência como ocorre em várias comunidades indígenas do Brasil. Dentre as culturas mais cultivadas no mundo, o milho é a que tem a maior produção por área, disso decorre que mesmo sendo a terceira cultura em área cultivada no mundo depois do trigo e do arroz, é a primeira em produção (FAO,2002).

O milho é fonte de energia, proteína, gordura e fibras tanto para consumo humano como consumo animal. Em comparação com outras fontes de amido, ele apresenta variabilidade quanto ao tipo de amido produzido, diferentes teores de amilose e amilopectina possibilitando propriedades funcionais diferentes, conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Teores aproximados de amilose e amilopectina de amidos alimentícios (Thomas & Atweel, 1997).

Fonte de amido	Teor de amilose %	Teor de amilopectina %
Milho dentado	25	75
Milho ceroso	<1	>99
Milho alta amilose	55-90	45-30
Mandioca	17	83
batata	20	80
Trigo	25	75
Arroz	19	81

2.3. O grão de milho

O grão de milho pode ser dividido em endosperma (duro e farináceo) 82,9%; germe 11,1%; pericarpo 5,3% e pedúnculo 0,8% (Novaes,1966; Watson,1987). O pedúnculo é a parte do grão que se prende ao sabugo, o pericarpo é a casca que envolve o grão, o germe é a parte central onde se localiza o embrião, e o endosperma farináceo envolve o germe e é envolvido pelo endosperma duro conforme pode ser observado na Figura 2.

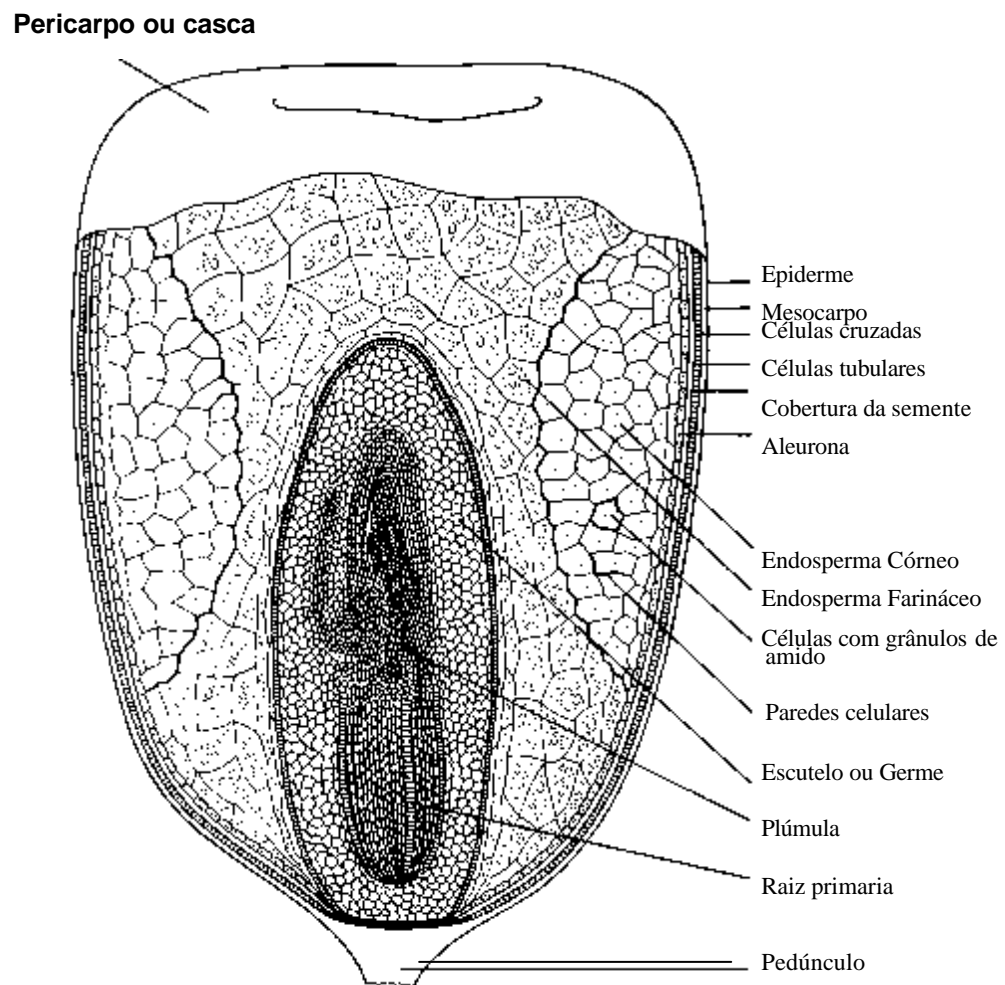


Figura 2 – Seção longitudinal de um grão de milho (Hoseney, 1994)

A composição química do grão depende da variedade ou híbrido, mas de modo geral fica em torno de 73,4% de amido; 9,1% de proteína, 4,4% de óleo, 1,4% de cinzas e 1,9% de açúcar (Watson,1987). Da mesma forma, a composição química do germe também pode variar, mas em média possui os seguintes teores: 8,3% de amido, 31,0 a 39,6% de óleo, 18,4% de proteína, 10,5% de cinzas e 10,8% de açúcar segundo Novaes (1966) e Watson (1987). O tamanho do germe varia em função da posição do grão na espiga, grãos do meio da espiga possuem germes maiores e conseqüentemente maior quantidade de óleo que grãos localizados nas extremidades da espigas (Weber, 1987). Além de óleo, o germe armazena nutrientes e hormônios que são mobilizados por enzimas elaboradas nos estágios iniciais da germinação. Todas as células do embrião e escutelo são potencialmente ativas metabolicamente quando hidratadas (Watson,1987).

Conforme pode ser observado na Figura 3 o germe é dividido basicamente em embrião e escutelo que funciona como um órgão nutritivo do embrião. Também podem ser visualizados objetos claros de forma esférica que contêm óleo líquido. Estas organelas são chamadas de “corpos oleosos” e são encontradas em todas as sementes de plantas oleaginosas assim como no escutelo do milho. O óleo de milho ocorre quase exclusivamente no escutelo onde é depositado nos corpos oleosos. Estes reservatórios microscópicos chamados corpos oleosos são envolvidos por uma fina parede composta basicamente por três partes:

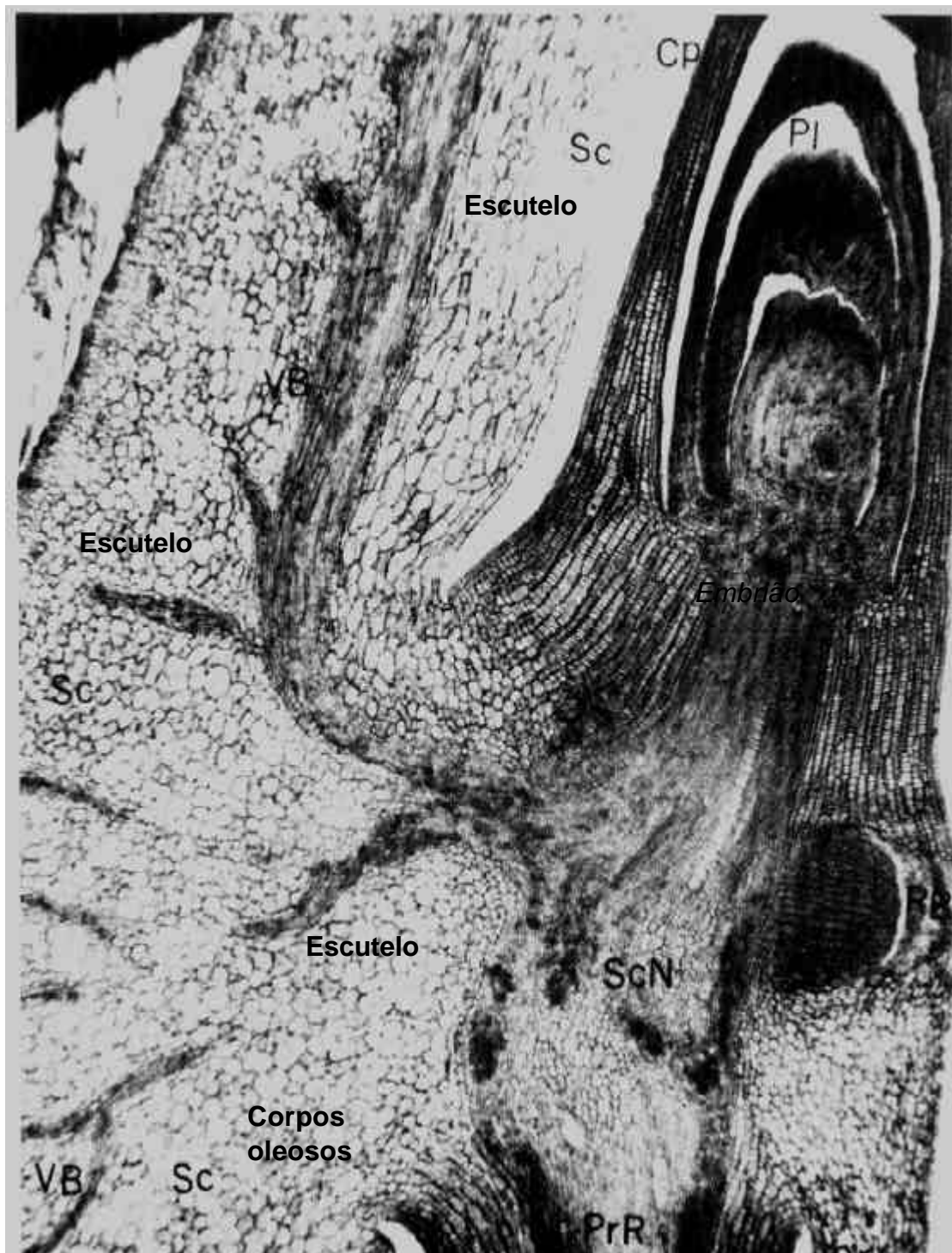


Figura 3 – Estrutura do germe de milho: embrião e escutelo; observa-se corpos oleosos presentes no escutelo (Watson,1987)

proteína-lipídio-proteína, de modo que o lado lipofílico está voltado para dentro da matriz lipídica (Weber, 1987). Admite-se que o diâmetro destes corpos oleosos esteja entre 1,3 μ m e 0,5 μ m que são as medidas dos corpos oleosos das variedades selecionadas para alto e baixo teor de óleo da Universidade de Illinois. As paredes das células do escutelo são grossas e contêm numerosos buracos ou fossas que facilitam o movimento de material/substâncias entre as células. Estes espaços podem explicar em parte, a maior taxa de hidratação do germe de milho em relação às outras partes do grão (Watson, 1987).

A parte externa marginal do escutelo é uma membrana simples composta por células de secreção que fazem o contato entre o germe e o endosperma farináceo, é chamada de parede epitelial. Durante a germinação, estas células incham e secretam enzimas que se difundem no endosperma para digerir amido e proteína. Os açúcares e aminoácidos resultantes são transportados via escutelo para o embrião, (Watson, 1987). A hidratação dos grãos de milho que ocorre durante a maceração na moagem úmida promove a ativação das células de secreção de enzimas que influenciam favoravelmente na quebra das redes de proteína aumentando a liberação dos grânulos de amido. A maior ou menor ativação das células secretoras de enzimas depende do índice de germinação das sementes. Entre a parede epitelial composta de células secretoras e o endosperma, existe uma parede de células que é

a principal causa da dificuldade de separação do germe do endosperma, ela é composta por proteína, hemicelulose e provavelmente celulose, não é digerida pelas enzimas proteolíticas e pelas carbohidrases do germe, tem origem no endosperma e segundo Watson (1987) é a causa da maceração demorar ao menos 24 horas para liberação do germe.

O óleo do germe de milho e o óleo da fibra de milho são dois valiosos co-produtos da moagem úmida. O óleo de milho para cozinha é vendido a 0,55 a 0,66 dólares/kg e o óleo de fibra do milho pode ser vendido a 17,6 a 22,0 dólares/kg nos Estados Unidos (Singh et al.,2000). O óleo da fibra é rico em fitosteróis e pode reduzir níveis de colesterol sanguíneo em animais de laboratório tendo, portanto, um valor nutraceutico (Singh et al.,2000). Cerca de 98,8% do óleo refinado de milho são triacilgliceróis e o restante contém entre outros, fosfolípidios, carotenoides (precursor vitamina A), tocoferóis (vitamina C) que possuem propriedades antioxidantes. A composição dos ácidos graxos encontrados no óleo de milho e outros vegetais são mostradas na Tabela 2. Óleo de milho é uma ótima fonte de ácido linoleico (18:2) que apesar de altamente poliinsaturado, é um óleo muito estável porque contém altos níveis de antioxidantes naturais e muito pouco(<1,0%) ácido linolênico (18:3). Dos óleos citados na Tabela 2, apenas os óleos de cártamo e girassol possuem teores de ácido graxos poliinsaturados maiores que o óleo de milho. O óleo de soja, mais consumido no mundo tem apenas 50,8% de ácido graxos poliinsaturados, mas seu maior problema é a alta quantidade

de ácido linolênico (18:3), 6,8% que é altamente susceptível à oxidação prejudicando o sabor dos alimentos. O óleo de milho tem baixos níveis de ácidos graxos saturados, palmítico (16:0, 11%) e esteárico (18:0, 2%) comparado com os óleos mais saturados como algodão e palma. Traços de ácido graxos láurico (12:0), palmitoleico (16:1), erúcico (22:1) e outros foram encontrados no óleo de milho (Weber,1987).

Tabela 2 – Composições (%) de ácidos graxos de óleos vegetais
(Weber,1987)

		Ácidos Graxos ⁽¹⁾				
		16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Vegetal	cártamo	4,6	6,0	7,3	79,0	0,1
	Girassol	6,2	4,1	19,8	69,5	...
	Milho	11,0	2,0	24,1	61,9	0,7
	Algodão	25,2	2,7	17,5	52,6	...
	Soja	10,7	3,9	22,8	50,8	6,8
	Palma	44,0	4,5	39,2	10,1	0,4

⁽¹⁾ Ácidos graxos são identificados de acordo com o número de átomos de carbono e números de duplas ligações: ácido palmítico, 16:0 ; ácido esteárico, 18:0; ácido oleico 18:1; ácido linoleico, 18:2; ácido linolênico, 18:3 .

2.4. Moagem seca e moagem úmida

Os processos envolvidos na moagem de milho por via seca são primários, não caracterizando o setor como de tecnologia avançada, tendo como principal item de custo o milho, sendo os demais custos comparativamente pequenos. O processo industrial consiste, basicamente, em limpeza, degerminação, moagem e separação dos componentes do grão de milho, que são o “grits”, também conhecido como farinha grosseira, e o germe. O “grits” representa 72% do volume de milho processado, sendo vendido na área industrial, mas principalmente no segmento consumidor, na forma de fubá, creme de milho, farinha de milho ou canjica (Fernandes,1998).

O germe é processado via extração por solvente gerando óleo de milho e farelo residual, que apresenta alto teor de amido (45 a 60%), máximo de 12% de proteína, em função da menor eficiência na separação dos componentes do grão, característica da moagem a seco. Tem composição nutricional muito semelhante ao milho em grão, com 70% de nutrientes digestíveis totais (NDT), sendo destinado em grande parte para exportação (Fernandes,1998).

Através da moagem úmida (Figura 4), os componentes básicos do milho: amido, fibra, proteína e germe, são separados de maneira mais eficiente que no processo de moagem a seco. Os produtos resultantes são também de qualidade muito superior. Os principais subprodutos deste processo são matérias primas para a produção de

amidos alimentícios, amidos modificados, dextrinas, xaropes de glucose, maltose, maltodextrinas, dextrose, óleo, farinhas protéicas especiais, etc.; cujo processamento industrial exige qualidade e pureza (Abimilho,2002). O processo por via úmida inicia-se com a chegada do milho à indústria e sua limpeza, para retirada de impurezas, palhas e outros materiais, através de peneiras e ciclones ou por sopradores pneumáticos, além de separadores magnéticos para retirada de peças metálicas. Em seguida os grãos vão para tanques de aço inoxidável chamados maceradores, onde recebem água a 45-52°C em corrente contínua. Os tanques são conectados entre si por um sistema de tubos e bombas que movimentam a água de um tanque para o outro, passando através de trocadores de calor para aquecimento da solução. Numa bateria em operação, os grãos com maior tempo de maceração estão em contato com a água mais recentemente introduzida no sistema, que contém pequenas quantidades de sólidos solúveis e elevado teor de SO₂. O milho mais novo do sistema recebe a solução que já passou por todos os outros tanques contendo portanto, grandes quantidades de sólidos, e baixos teores de SO₂ e é a partir deste momento que por cerca de oito horas ocorre o desenvolvimento de fermentações lácticas. O ácido láctico produzido diminui o pH limitando o crescimento de outros organismos além de causar maciez nos grãos (Krochta et al, 1981). Estas condições favorecem a difusão da água e do próprio ácido para o interior do grão.

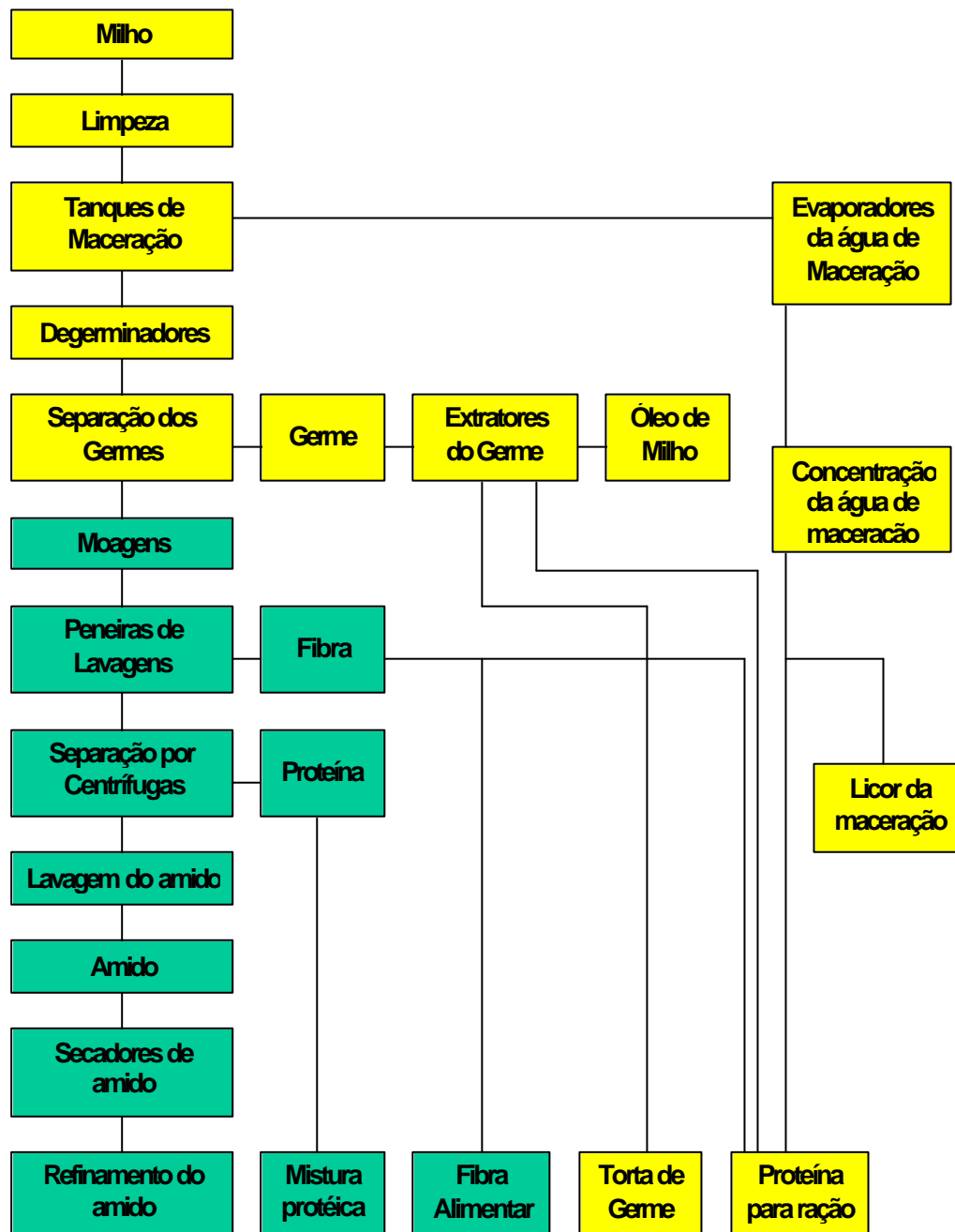


Figura 4 – Fluxograma do processo de moagem úmida de milho (Lopes Filho,1997).

A difusão do SO_2 é um fator limitante do processo devido à sua lentidão. Ele promove a assepsia no início do processo, além de evitar a germinação, é responsável pela ruptura das matrizes protéicas no endosperma do grão, liberando os grânulos de amido e ativando enzimas proteolíticas que por sua vez aumentam a eficiência da liberação de amido. O grão fica por até 48 horas macerando e atinge cerca de 50% de umidade (Eckhoff, 1993).

A água de maceração que contém cerca de 6% de sólidos e é posteriormente evaporada até atingir concentração de 45 a 50% de matéria seca, pode ser comercializada para composição de rações, como meio de cultura para fermentações industriais ou isca atrativa no combate à mosca das frutas em pomares de citros (Fernandes, 1998).

Os grãos que saem dos tanques de maceração são moídos em moinhos de disco e a massa obtida segue para hidrociclones onde ocorre a separação dos germes. Normalmente, os processos que propõem a quebra da semente seca produzem excessiva danificação nos germes. Pedacos de germe são de difícil recuperação nos hidrociclones e o óleo por eles liberado é absorvido pela proteína, não pelo amido, segundo Watson (1984). No entanto, parte deste óleo promove a formação de um filme de óleo nos equipamentos comprometendo seu funcionamento, aumentando os custos de manutenção e diminuindo as quantidades produzidas de óleo por volume de milho (Singh e Eckhoff, 1996a). Uma vez separados, os germes sofrem a extração de

óleo, via solvente; produzindo um co-produto denominado farelo de germe ou germe desengordurado de milho (“corn germ meal”). O restante do material que passa pelos hidrociclones é constituído de amido, glúten e fibra, que após uma segunda moagem em moinhos de disco, resulta em uma pasta que segue por uma série de sarilhos e peneiras vibratórias ou por centrífugas verticais, separando a fibra, deixando passar o amido e o glúten. A fibra é drenada por prensagem, misturada com a água de maceração concentrada, e eventualmente com o farelo de germe, originando outro co-produto denominado farelo protéico de milho (“corn gluten feed”) (Fernandes, 1998).

O amido e o glúten, em suspensão aquosa, são separados em centrífugas verticais de alta rotação. O glúten na forma de pasta, é seco e moído, transformando-se no co-produto denominado farelo ou farinha de glúten de milho (“corn gluten meal”) ou protenose. O amido é filtrado e seco podendo ser usado em sua forma natural ou transformado em glucoses, maltoses, dextrinas e amidos modificados, como ingredientes na fabricação de inúmeros produtos industriais, alimentícios e não alimentícios (Fernandes, 1998).

A moagem úmida envolve um alto investimento industrial sendo fundamental uma otimização do processo para o sucesso do empreendimento. Dentre as fases mais importantes destacamos a maceração como a mais onerosa. Krochta et al. (1981) afirmam que a maior parte da energia gasta na moagem, que se caracteriza por um

processo de uso intensivo de energia, acontece durante a maceração para aquecer e manter a temperatura, para concentrar a água de maceração, e promover a secagem de germe, fibra, glúten e amido. A maceração é realizada em baterias de até 16 tanques de aço inox com capacidade para 500 toneladas de milho cada, o que significa algo em torno de 35 caminhões de milho num único tanque. O volume de cada tanque é dimensionado para $1,75\text{m}^3/\text{t}$ de milho ($0,77\text{m}^3$ de milho + $0,98\text{m}^3$ de água). Uma indústria que transforma 100t de milho por dia de 24 horas tem a seguinte demanda anual: 7200h de operação, 30.000 t de matéria prima, 1500-1800 hp de energia e $8\text{m}^3/\text{h}$ de água (Fancelli e Lima, 1982).

2.5. Qualidade do grão de milho para a indústria de moagem úmida

A qualidade do grão de milho para a indústria de moagem úmida é fundamental tanto no processo como na qualidade dos produtos obtidos, há fatores inerentes ao próprio grão como a textura, tamanho e cor, e fatores resultantes das condições climáticas do local de cultivo, dos processos de produção e colheita e procedimentos pós colheita (Fernandes,1998). Yang et al. (2000), usando híbridos comerciais cultivados em oito estados diferentes do cinturão do milho nos Estados Unidos, determinaram que a quantidade de amido recuperada era dependente do local de origem e do híbrido utilizado. Grãos do tipo duro exigem um tempo maior de maceração, conseqüentemente, reduz a

capacidade de moagem. Além disso a mistura de grãos do tipo duro e dentado dificulta a maceração uniforme dos grãos, reduz a extração de amido, dificulta a separação amido proteína, aumenta o teor de fibras no amido e provoca produção de álcool durante a maceração. Grãos miúdos geralmente são de milho do tipo duro, enquanto o milho do tipo dentado tem grãos graúdos. Dessa forma, além do fator textura do grão, a mistura de grãos de diferentes tamanhos dificulta a regulagem dos moinhos, ocasionando rompimento do germe, impregnando óleo e fibras no amido e amido na casca (Fernandes,1998).

A cor amarela ou alaranjada do endosperma do milho está ligada às presenças de caroteno e xantofila. O caroteno está ligado à presença de vitamina A, enquanto que a xantofila influi na coloração da pele das aves e da gema de ovos. Como o glúten e o farelo são utilizados na produção de rações para aves, é imprescindível que o milho moído tenha cor amarela ou laranja (Fernandes,1998).

O teor de umidade do grão no momento da colheita também afeta a qualidade do grão e a qualidade da maceração. Umidade entre 20 e 25% proporciona grãos mais íntegros com maior rendimento de germe, enquanto que o milho que secou naturalmente no campo, colhido com umidade entre 14 e 15% proporciona maior quantidade de grãos quebrados ou trincados implicando em menor vigor, ou seja, menor ação de enzimas que rompem as redes de proteína (Cox et al,1944) e menor rendimento de germe. Temperaturas altas de secagem (110°C) provocam

maior dificuldade de separação amido/proteína resultando numa menor recuperação de amido em milhos tipo duro e tipo mole segundo Haros e Suarez (1997). Provavelmente devido em parte à inativação de enzimas proteolíticas.

Os fatores não inerentes ao milho, ou seja, aqueles resultantes dos processos de produção, colheita e principalmente pós-colheita são os que mais afetam a qualidade final dos produtos da moagem úmida. Os problemas principais na matéria prima são: grãos ardidos, amido gelatinizado, grãos quebrados, impurezas, fragmentos e matérias estranhas (Fernandes, 1998). Em trabalho de Wang e Eckhoff (2000), o teor de sólidos e proteína na água de maceração aumentou linearmente com o aumento da quantidade de grãos quebrados, e segundo Eckhoff et al (1993) o aumento da exposição do endosperma ao SO₂, que ocorre em grãos quebrados, resulta numa diminuição da viscosidade aparente do amido produzido por este tipo de grão quando comparado ao de grãos inteiros. Em algumas plantas industriais, grãos quebrados são macerados separadamente dos grãos inteiros e o amido produzido é utilizado para produção de xaropes.

O milho ardido é aquele que está deteriorado ou em processo de deterioração, pela ação de microorganismos diversos que além da destruição física dos grãos, podem produzir micotoxinas como as aflatoxinas, zearalenonas, vomitoxina, fumosininas, etc. Essas micotoxinas podem causar danos à saúde e até a morte em homens e

animais, razão pela qual, os níveis de tolerância em produtos alimentícios são extremamente baixos (Sanders et al, 2001; Ryu et al, 2002; Park, 2002). Além disso, grãos ardidos causam acidez no óleo, pontos pretos no amido, problemas bacteriológicos e redução na viscosidade do amido (Fernandes, 1998).

A gelatinização do amido, que ocorre quando o milho é submetido à secagem sob altas temperaturas, acima de 80°C, dificulta a separação amido/fibra e amido/proteína, reduz a proteína no farelo, altera a viscosidade do amido e provoca a formação de “grits” ou pequenos grânulos duros de amido (Haroz e Suarez,1997; Fernandes,1998).

Os grãos quebrados, resíduos e fragmentos de milho dificultam a maceração, entupindo os orifícios de entrada de água, propiciam a formação de caminhos preferenciais para a água dentro da massa de grãos, produz pontos pretos e aumenta o teor de fibras no amido. Sementes de outras espécies, detritos vegetais, pedriscos, terra, restos de adubos, barbantes, plásticos, parafusos e outros corpos estranhos produzem corpos pretos no amido, problemas bacteriológicos, danos nos equipamentos e até faíscas e explosões (Fernandes, 1998).

2.6. Maceração do milho

A maceração do milho consiste em submergir os grãos numa solução contendo ácido láctico e SO₂ por 36 a 48 horas a

temperaturas de 50 a 55°C durante a qual 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 os complexos amido-proteína) e bioquímicas (ação enzimática) (May,1987; Watson, 1984 e Eckhoff,1989) .

Segundo Eckhoff (1989), a maceração pode ser dividida basicamente em três fases com predominância de reações e mecanismos distintos: a) Fase dominada pelo ácido láctico; b) Fase de difusão do SO₂ ; e c) Fase dominada pelo SO₂ . A primeira fase, dominada pelo ácido láctico inclui cerca de um terço de todo o processo de maceração. A massa de milho seco (12 a 15% em base úmida) é coberta pela água de maceração com aproximadamente 0,01% de SO₂ ou menos, a uma alta concentração de ácido láctico (acima de 2%), células de *Lactobacillus* sp. e sólidos solúveis da massa de milho.

Segundo Roushdi et al. (1981), um terço dos sólidos solúveis da água de maceração extraída dos grãos de milho é composto por carboidratos de baixo peso molecular. Estas substâncias podem ser fermentadas por bactérias associadas ao grão durante o processo de maceração. O produto chefe desta fermentação é o ácido láctico. A concentração de açúcar chega a um pico e cresce a atividade bacteriana. Assim que a concentração de açúcar diminui, aumenta a concentração de ácido láctico. Com a redução do pH pelo ácido há interrupção do

crescimento de microorganismos sendo necessário menor quantidade de SO_2 no processo. Quando o suprimento de açúcar acaba, a atividade bacteriana decresce rapidamente. Cerca de um terço do ácido formado é neutralizado por bases lixiviadas do grão de milho e o sistema é tamponado a pH 3,9-4,1. A fase de domínio do ácido láctico caracteriza-se pela alta atividade bacteriana, baixos níveis de SO_2 , grande absorção de água pelos grãos, absorção de ácido láctico e lixiviação de sólidos solúveis da massa de grãos (Roushdi et al. 1981).

A fase de difusão do SO_2 é a transição entre a fase dominada pelo ácido láctico e a fase dominada pelo SO_2 . Esta fase é responsável pelo longo período do processo de maceração devido às limitações difusionais do SO_2 . O sulfito penetra nos grãos e é responsável pelo rompimento da matriz protéica que envolve os grânulos de amido no endosperma. Neste segundo estágio, o aumento do nível de SO_2 cessa o crescimento bacteriano e o conteúdo do ácido láctico da água de maceração diminui, de maneira que o ácido no interior dos grãos se difunde no sentido inverso para a água de maceração. Nesta fase também ocorre lixiviação de sólidos solúveis. Em resumo, nesta fase ocorre significativa difusão de SO_2 , maior remoção de sólidos e término da produção de ácido láctico (Eckhoff, 1989).

Na fase dominada pelo SO_2 a atividade principal é a liberação do amido das redes de proteína no endosperma. Dentre as quatro principais proteínas presentes no milho (albumina, globulina, zeína

e glutelina), a glutelina está presente em maior quantidade na matriz protéica do endosperma. Ela é altamente ligada por pontes dissulfeto, formando uma cadeia que envolve os grânulos de amido. As reações do sulfito com esta matriz e quebra das pontes dissulfeto nas frações protéicas, causam a liberação do amido do endosperma. Os sulfitos também ativam enzimas (proteases) que aumentam a eficiência de liberação do amido. Há nesta fase um excesso de SO_2 , rompimento da matriz protéica, liberação de amido e remoção de solúveis (Eckhoff, 1989).

Segundo Watson (1984), a massa de grãos ao final da maceração deve ter absorvido cerca de 45% de água em base úmida, liberado cerca de 6,0 a 6,5% de sólidos solúveis para a água de maceração, absorvido cerca de 0,2 a 0,4 g de SO_2 por kg e tornado-se suficientemente macia.

Biss e Cogan (1988) afirmam que o principal objetivo da maceração é a solubilização de proteínas da matriz protéica do milho, portanto, a extensão da solubilização de proteínas insolúveis em água durante a maceração pode servir como um indicador do ponto final da maceração.

Segundo Krochta et al. (1981) a maceração também serve para separar substâncias solúveis (açúcares e minerais) que estão na sua maioria localizados no germe. A perda de substâncias solúveis abaixa a densidade do germe e proporciona sua melhor separação. Além disso, durante um longo período de maceração, as células do germe perdem

viabilidade e o germe se torna de consistência mais plástica, o que o protege de danificações mecânicas durante a degerminação.

2.7. Ação do ácido láctico

A ação do ácido láctico não está bem esclarecida, enquanto alguns trabalhos evidenciam aspectos positivos durante a maceração do milho, outros apresentam resultados opostos.

Segundo Cox et al. (1944); Roushdi et al. (1981); Shandera et al. (1995) e Lopes Filho (1996), o ácido láctico amolece as estruturas dos tecidos dos grãos facilitando sua hidratação e auxilia na prevenção do crescimento de microrganismos de deterioração .

O ácido láctico também aumentou a recuperação de amido nos trabalhos realizados por Roushdi et al. (1981), Eckhoff e Tso (1991) e Sing et al. (1997) e aumentou a recuperação de proteína segundo Dailey (2002). Cox et al. (1944) analisando a ação do ácido láctico, concluíram que a recuperação do amido se devia principalmente à ação do SO_2 e que o ácido láctico teria pouco efeito nesta liberação, tendo pouca ação na desintegração da matriz protéica mas grande influência no amaciamento do grão.

Roushdi et al. (1979) observaram que um alto nível de ácido láctico provoca redução nos teores de amido e aumenta o teor de proteína no amido. Shandera et al. (1995), estudaram a interação do

ácido láctico, SO₂ e temperatura em soluções de maceração e reportaram que o ácido diminui as quantidades das frações de amido e proteína. Singh et al. (1997), trabalhando com 18 híbridos comerciais em três níveis de ácido láctico determinaram que o nível ótimo de concentração deste ácido para recuperação de amido nos híbridos estudados está em média, entre 0,55 e 1,67%. Seus estudos mostram que abaixo de 0,55% e acima de 1,67%, os rendimentos de amido decrescem. Mostram também que o efeito do ácido láctico é dependente do híbrido utilizado. Tudo isto indica que deve haver um controle do teor de ácido láctico na água de maceração para que haja o maior efeito benéfico uma vez que sua concentração pode chegar a 2% durante a maceração convencional.

O ácido láctico aumenta a solubilização da proteína do endosperma e enfraquece as paredes das células do endosperma durante o processo de maceração (Roushdi et al., 1981). Du et al. (1996) usando vários ácidos em alternativa ao ácido láctico durante a maceração de milho observaram que todos eles facilitaram a separação do germe e aumentaram a taxa de filtração de glúten quando comparado com a maceração sem ácido. Também houve um aumento na recuperação de amido de 4,6% em média para todos os ácidos em relação ao tratamento que só usou 0,2% de SO₂ e nenhum ácido.

De acordo com Manzoni et al. (2002), o ácido láctico aumentou significativamente a fração de amido; diminuiu o teor de fibra indicando menos amido residual nesta porção; aumentou a recuperação

do germe por aumentar a densidade da solução após a primeira moagem; proporcionou menor recuperação de glúten e aumentou o total de sólidos na água de maceração da mesma forma que foi observado por Du et al. (1996), Wang (1994) e Lopes Filho et al. (1997). Dailley (2002), usando diferentes híbridos e 4 soluções de maceração diferentes contendo ácido láctico, SO₂ e uma combinação de ácido láctico e SO₂ ou sem nenhum produto químico, determinou que a recuperação de amido e a solubilização de proteína aumentou sempre que o ácido estava presente. Este estudo suporta a hipótese de que a dissolução direta da matriz protéica pelo ácido láctico aumenta a recuperação do amido. A recuperação de proteína foi também consistentemente mais alta quando o ácido foi adicionado à solução. Pérez et al. (2001) usaram soluções de maceração contendo ácido láctico e SO₂ e somente SO₂, nos tempos de 8,16,24, 32 e 40h, e determinaram que o ácido láctico sempre aumenta o teor de sólidos solúveis na solução de maceração, o que pode significar uma ação deste na atividade proteolítica. Na presença de ácido láctico o teor de amido recuperado aumenta enquanto que a recuperação de glúten é sempre menor.

Shandera et al. (1995), investigaram as interações entre ácido láctico, SO₂ e temperatura e seus efeitos nas quantidades de produtos da moagem úmida em híbridos tipo duro e muito duro e chegaram as seguintes conclusões: o tipo de milho (sua dureza) tem o maior efeito nas quantidades recuperadas dos produtos da maceração

quando comparadas com os efeitos do SO_2 e do ácido láctico e da temperatura usada na maceração. Um híbrido que absorveu mais SO_2 provavelmente devido ao seu maior teor protéico, foi mais duro de moer em função da dureza de sua estrutura e deixou mais sólidos na água de maceração que os outros híbridos. Isto fez com que este híbrido fosse menos degradado durante a maceração. A absorção da água de maceração não foi afetada pelo nível de SO_2 e ácido láctico sendo que a temperatura afetou positivamente, tendo-se uma maior hidratação para a maior temperatura. Os efeitos do ácido láctico foram o amaciamento dos componentes do grão e o favorecimento da absorção de SO_2 . Os resultados indicaram não ser provável que o ácido degrade diretamente o complexo protéico que envolve os grânulos de amido do endosperma. A absorção do ácido foi proporcional à absorção da água de maceração e não variou em função do híbrido considerado. Portanto, segundo o estudo de Shandera et al. (1995), concentração de ácido láctico, temperatura de maceração e morfologia do grão influenciam a absorção de SO_2 , que é necessário para uma moagem úmida eficiente, uma vez que, a sua concentração no interior do grão afeta a eficiência da moagem. Earp et al. (1985) observaram vazios nas paredes celulares do endosperma quando se usava ácido láctico com SO_2 e estes vazios apareciam bem mais rapidamente quando o ácido estava presente.

2.8. Ação do dióxido de enxofre

O SO₂ dissolvido em água forma o ácido sulfuroso que ao mesmo tempo que evita o desenvolvimento de microorganismos e fermentações nocivas, age na solubilização e quebra das redes de proteína (pela quebra das pontes de enxofre) que envolvem os grânulos de amido, liberando-os no endosperma, e facilitando a completa hidratação com o conseqüente amaciamento do grão (Novaes,1966; Krochta et al.,1981; Haros e Suarez,1999). Além disso, segundo Cox et al. (1944), o SO₂ também ativa proteases que aumentam a eficiência de liberação do amido. Biis e Cogan (1996), usando solução de maceração contendo ácido cítrico, observaram maior penetração do SO₂ no grão em meio mais ácido (pH 3,0-3,5). Ocorre um gradiente de pH a medida que a solução penetra no grão e vai encontrando proteína a ser degradada. Em pH mais baixo, as formas mais ativas do SO₂ estão presentes proporcionando uma degradação mais rápida da matriz glutelina. A solubilização da proteína insolúvel da matriz protéica do endosperma aumentou significativamente com o abaixamento do pH da solução de maceração de 5,0 para 3,0. Como a produção de ácido láctico na maceração convencional só ocorre após o abaixamento do nível de SO₂, o efeito na solubilização protéica pelo abaixamento do pH não ocorre, a não ser que se controle o pH para estar ácido durante a fase de penetração do SO₂ nos grãos.

Segundo Eckhoff et al. (1993), quando “grits” de milho são usados na moagem úmida, o tempo de maceração pode ser reduzido para 6 horas e a concentração de SO_2 pode ser reduzida para 0,1% sem uma redução significativa no teor de amido recuperado ou aumento no teor de proteína residual no amido quando comparado com o controle (48h, 0,2% SO_2 , grãos inteiros). Mas devido ao aumento da exposição do endosperma ao SO_2 e também porque os componentes dos grãos estão mais prontamente expostos ao pH mais baixo da água de maceração, a viscosidade aparente do amido obtido a partir dos “grits” de milho foi significativamente menor do que aquela obtida da moagem úmida de grãos inteiros.

Krochta et al. (1981) reduziram a água de maceração em relação ao volume de milho macerado mantendo a mesma quantidade absoluta de SO_2 como agente de maceração. Aumentando a concentração de SO_2 , ou removendo as barreiras à transferência de massa entre solução de maceração e endosperma pela degerminação entre dois períodos de maceração, resultou no aumento da quantidade de amido recuperado. Observaram também que o SO_2 dissolvido na água de maceração é indispensável para separar o amido da proteína no endosperma. O ácido sulfuroso aparentemente é capaz de desintegrar as matrizes protéicas para recuperar o amido e conseqüentemente facilitar a completa separação do amido da proteína, no entanto, concentrações acima de 0,2% de SO_2 além de impossibilitar o crescimento de

Lactobacillus sp. e produção de ácido láctico promovem a diminuição da viscosidade de pasta do amido. Houve também uma redução da quantidade de sólidos solúveis extraídos do milho quando se reduziu o volume da solução indicando uma possível dificuldade para separação dos germes.

Singh et al. (1999) verificaram os efeitos da aplicação de SO₂ e ácido láctico em tempos diferentes durante a maceração. Verificaram que a adição de SO₂ na solução de maceração (ácido láctico e água) mostrou efeito significativamente maior de recuperação de amido em cinco híbridos quando foi adicionado entre 5 e 15 horas comparado à adição no início. Não houve aumento de resíduo de proteína no amido quando se adicionou SO₂ mais tarde. Não foi observado nenhum efeito do tempo de adição do ácido láctico (0-15horas) na recuperação de amido nos cinco híbridos testados.

Roushdi et al. (1981), mostrou que usando solução com concentração de SO₂ (122ppm e 61ppm) há inibição de formação de ácido láctico e nestas condições se consegue maior recuperação de amido com menor teor de proteína aderida ao amido, resultados obtidos por Manzoni et al. (2002) mostraram que ao aumentar o teor de SO₂ aumentou o teor de amido e glúten e diminuiu o de fibras.

Eckhoff e Okos (1989) trabalhando com SO₂ gasoso à temperatura ambiente observaram que ele penetra pelo pedúnculo, se difunde por todo o grão na área entre o pericarpo e a camada de células

que cobre a semente e daí para dentro do endosperma. Aparentemente o SO_2 também penetra pelo pedúnculo indo ao germe e a partir daí penetra no endosperma indo em direção ao pericarpo. O SO_2 se difunde rapidamente pela área externa do endosperma, conforme relatou Cox et al. (1944), e encontra maior resistência no pericarpo do que no endosperma. A camada de células que cobre a semente em contato com o pericarpo, oferece resistência a difusão do SO_2 para o endosperma. Grãos com fissuras no pericarpo apresentaram maior absorção de SO_2 . Essa absorção é mais rápida e completa no germe, o que tem efeito benéfico pois muitas infecções fúngicas ocorrem principalmente e primariamente no germe. Não houve área no grão que o SO_2 não tenha penetrado.

2.9. Hidratação dos grãos

Ruan et al. (1992) observaram que a água de maceração se move dentro do grão de milho através do pedúnculo para o espaço entre o germe e o endosperma e atravessa as células tubulares das paredes do pericarpo. A água de maceração se difunde rapidamente no germe e vagarosamente no endosperma. Este fenômeno é similar ao de difusão de SO_2 gasoso reportado por Eckhoff e Okos (1989). Observaram também que o teor de umidade não era uniforme dentro do grão, apresentando áreas menos úmidas no endosperma próximo ao germe e mais úmidas no germe. O período de maior velocidade de absorção da

água foram as primeiras 2,5-3,5 horas, que foi confirmado também por McKinney (1994).

Fan et al. (1965) observaram um retardamento na taxa de absorção de solução pelos grãos de milho nas primeiras duas horas de maceração quando se adicionou o SO_2 , e uma aceleração após este tempo. Num primeiro instante devido ao tamanho maior das moléculas de SO_2 há dificuldade de penetração da solução nos grãos, depois de certo tempo, com a dissolução da matriz protéica, a difusão aumenta e o processo de liberação envolve movimento de proteína nos espaços onde a água de maceração deve passar. Liberado este espaço, há um rearranjo dos grânulos de amido aumentando novamente a difusão da solução. A desintegração da matriz protéica é mais rápida quanto menor for o teor de proteína do milho, e a taxa de hidratação também pode variar segundo o tipo de milho. Segundo Cox et al.(1944), o tipo de matriz protéica existente no grão e a relação quantitativa entre endosperma duro e farináceo, pode explicar em parte, porque em milho pipoca, onde o endosperma duro é muito presente, há maior dificuldade de difusão da solução; enquanto que no milho dentado menos duro a dificuldade é muito menor. Haros et al. (1995) também observaram que no início da maceração o SO_2 parece retardar a hidratação. Porém, analisando os efeitos da temperatura e do SO_2 nas taxas de absorção de água durante todo o período de maceração observaram que em todas as temperaturas a absorção com o SO_2 presente era maior que com água pura. Ramos

(2001) realizou maceração de grãos de milho em solução com 0,2% de SO_2 e 0,55% de ácido láctico em tubos de ensaio sob temperaturas de 45°C, 55°C e 65°C durante 12 horas. Verificou que as umidades alcançadas no final da maceração sob as três temperaturas, foram respectivamente, 39,1%, 40,4% e 41,2% b.u.. O incremento de umidade foi diretamente proporcional ao aumento da temperatura, e foi maior nas primeiras 4-5 horas de maceração.

2.10. Hidratação do Germe

Como já foi comentado, a obtenção do germe sem danificação é de importância estratégica para todo o processo de moagem úmida sendo a hidratação um fator preponderante que influencia no nível de danificação.

McKinney (1994) realizou estudo de hidratação do germe e do endosperma em solução de maceração contendo 2000 ppm de SO_2 e 0,5% ácido láctico (v/v) a 52°C em nove tempos, de 30 minutos até 48 horas. Constatou que o germe se hidrata numa taxa três vezes mais rápida que o endosperma, e que após 4h de maceração a taxa diminuía atingindo a saturação entre 12 e 18 horas.

Ferrato et al. (1997) estudaram a hidratação do germe e do endosperma em soluções de hidratação sob três temperaturas diferentes nos tempos de 10 a 120 minutos. Encontraram efeito estatisticamente significativo ($P < 0,05$) da temperatura para todos os

tratamentos (0,0 e 0,55% de ácido láctico e 0,1 e 0,2% de SO₂), da interação SO₂ x ácido láctico para o germe e da interação temperatura x SO₂ para o germe e o grão inteiro.

Dailey (2.000) também observou a hidratação do germe e endosperma em 4 soluções diferentes em tempos de 5 minutos até 48 h para soluções de água destilada e ácido láctico, e 15 minutos a 36 horas para soluções com SO₂. Não encontrou diferenças significativas na taxa de hidratação do germe ou do endosperma em nenhum dos tempos para todos tratamentos (água destilada; 0,5% ác. láctico ; 0,2% SO₂ ; e 0,5% ác. láctico + 0,2% SO₂).

Ferrato et al. (1998) não observaram diferenças estatísticas significativas ($P < 0,05$) do rendimento do germe para as concentrações 0,1 e 0,2% de SO₂ e 0,0 ; 0,55 e 1,0% de ácido láctico. Para o teor de óleo o melhor resultado foi obtido na ausência de ácido láctico e a menor danificação do germe foi observada com 1,0% de ácido láctico, não havendo neste caso influência do SO₂.

O baixo nível de umidade inicial aumenta a penetração de água nos grãos. A combinação de ácido láctico e SO₂ provoca um efeito complexo na taxa de difusão da água dentro do grão, ou seja, o efeito sinérgico do ácido láctico com o SO₂ quando adicionados seqüencialmente acelera a taxa de hidratação (Eckhoff et al. 1992).

2.11. Difusividade efetiva da água no germe de milho

2.11.1. Transferência de massa

Os fenômenos de transporte estão baseados na segunda lei da termodinâmica, que se referem às mudanças espontâneas da energia, cujo enunciado é: “A *entropia total do universo tende a um máximo* “. Os fenômenos de transferência de massa na moagem de milho acontecem principalmente durante a maceração. Neste caso, o fenômeno é conhecido como difusão. A difusão inicia-se devido ao gradiente de potencial químico entre a solução e os grãos de milho ou entre a solução e o germe, até atingir um estado de equilíbrio.

2.11.2. Difusão: Primeira lei de Fick

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 dispõe o seguinte:

$$N = -D_{ef} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1)$$

onde:

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

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.

2.11.3. Coeficiente Efetivo de Difusão

Segundo Cremasco (1998), o coeficiente de difusão é definido como a mobilidade do soluto no meio governada pela interação soluto/meio. A mobilidade está relacionada com a velocidade com que o soluto difunde multiplicado pela distância por onde o soluto pode se movimentar. Desta forma, 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. Assim o coeficiente efetivo de difusão, considerando o germe de milho durante a hidratação, engloba a influência da geometria no interior do germe e suas variações, as variações na densidade da solução e na composição da solução ao longo da maceração decorrente de lixiviações de bases, proteínas e açúcares. Engloba assim, todos os efeitos que podem intervir neste fenômeno.

2.11.4. 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 do milho a transferência de massa depende do tempo, assim considera-se o processo de maceração para a análise desta situação. A hidratação inicia-se no instante em que os germes entram em contato com a solução. Tomando um germe 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 5.

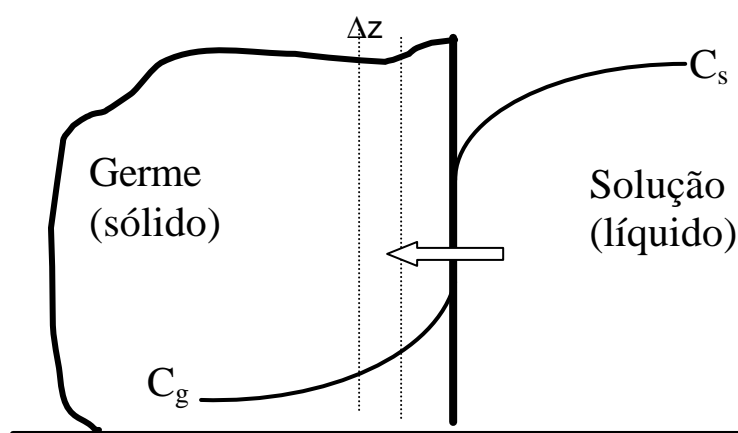


Figura 5- Transferência de massa de uma solução para uma fatia infinitesimal do germe (adaptado de Ramos,2001).

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

$$\left(\begin{array}{l} \text{Massa que difunde} \\ \text{para dentro da} \\ \text{fatia} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Massa que difunde} \\ \text{para fora da} \\ \text{fatia} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Massa que} \\ \text{se acumula} \\ \text{na fatia} \end{array} \right) \quad (2)$$

ou,

$$N \Big|_z - N \Big|_{z+\Delta z} = \frac{\partial(C \Delta z)}{\partial t} \quad (3)$$

Dividindo a eq.(3) por Δz e tomando o limite quando Δz tende a zero:

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{N \Big|_z - N \Big|_{z+\Delta z}}{\Delta z} = -\frac{\partial C}{\partial t} \quad (4)$$

$$\frac{\partial N}{\partial z} = -\frac{\partial C}{\partial t} \quad (5)$$

Substituindo a eq.(1) ou primeira lei de Fick na eq.(5), temos:

$$\frac{\partial \left(-D_{ef} \frac{\partial C}{\partial z} \right)}{\partial z} = -\frac{\partial C}{\partial t} \quad (6)$$

resultando;

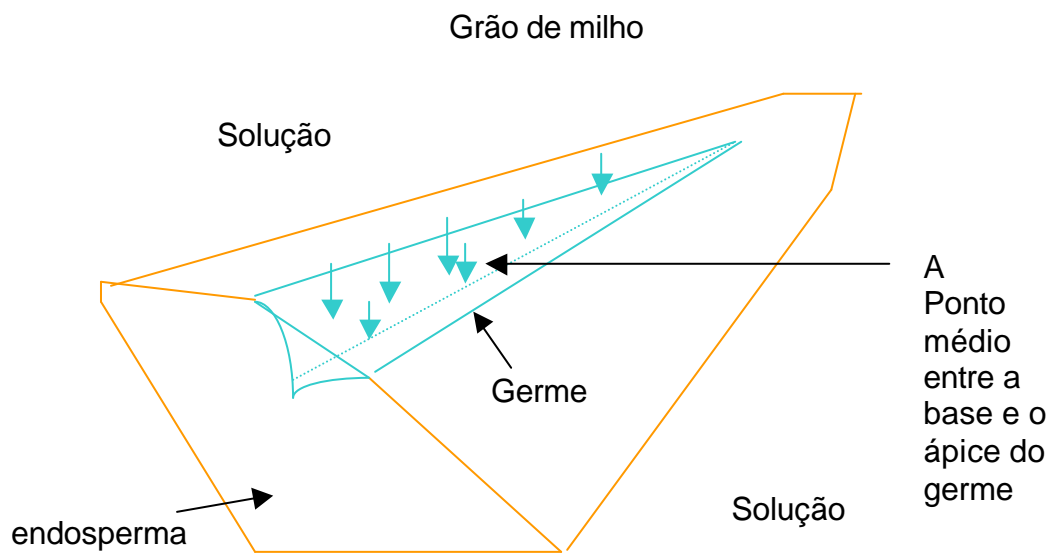
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (7)$$

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

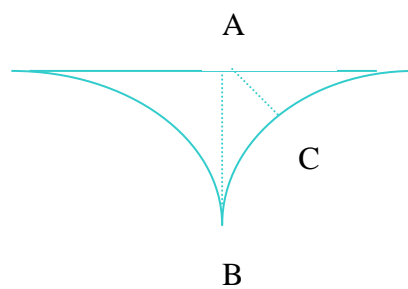
2.11.5. Modelo matemático

Para modelar matematicamente a transferência de massa no interior do germe, mediante a segunda lei de Fick, é necessário determinar sua forma geométrica. A forma geométrica mais aproximada dos germes deste híbrido é o de uma pirâmide, cuja base é onde se insere o pedúnculo, e o ápice, no lado oposto, é onde se encontram as três faces num único ponto. As faces do germe que estão inseridas no grão de milho apresentam uma concavidade conforme Figura 6. No ponto médio entre o ápice e a base identifica-se duas espessuras. Uma maior, entre a face do germe que fica exposta no grão e o ponto de encontro entre as outras duas faces no interior da semente, e uma espessura medida nos pontos médios da face lateral e da face exposta do germe. Uma vez que no germe a difusão se dá da face exposta para dentro, a melhor geometria a ser considerada para a utilização do modelo matemático é o da placa plana infinita. Normalmente estes modelos para os grãos são descritos através das formas de placa infinita, cilindro infinito ou esfera. Considerando que o germe é uma placa plana infinita (fase β

ou sólida), de espessura L imersa numa solução de maceração (fase γ ou líquida) a difusão se dá pela face exposta do germe (Figura 6).



Corte transversal do germe no ponto A:



$$A-B = L_1$$

$$A-C = L_2$$

$$L = (L_1 + L_2) / 2 = \text{espessura média da placa}$$

Figura 6- Esquema da transferência de massa no germe

A eq.(7) ou segunda lei de Fick é expressa como:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2}; \text{ para } 0 \leq z \leq L \text{ e } t \geq 0 \quad (8)$$

Com as seguintes condições de contorno:

Condição inicial: quando $t = 0$, a concentração de água no germe é igual a concentração inicial = C_{b0} .

Condição de contorno 1: na superfície externa do germe, quando $Z = 0$, a concentração de água é igual ao infinito, $C = C_{g\infty}$, e $t \geq 0$.

Condição de contorno 2: quando o germe está saturado, ou seja, quando $Z = L$, a concentração de água no germe é a concentração de equilíbrio, $C = C_{b\infty}$, e $t > 0$.

Cuja solução apresentada por Crank(1975) é dada pela eq. (9):

$$\frac{C_b - C_{b0}}{C_{b\infty} - C_{b0}} = 1 - \frac{8}{p^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{D_{ef}(2n+1)^2 p^2 t}{4L^2}\right] \quad (9)$$

onde:

C_{β} - Concentração média da solução no germe no tempo $t > 0$, p/v

$C_{\beta 0}$ - Concentração inicial da solução no germe $t = 0$, p/v

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

$C_{g\infty}$ - Concentração na superfície externa do germe

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

t - tempo de maceração, s

L - espessura do germe, cm

Z - espessura do germe ocupado pela água.

As suposições seguintes são feitas para a utilização desta equação:

- No tempo $t = 0$ a superfície do germe está em equilíbrio com o ambiente.
- A composição do germe é homogênea com respeito à difusividade.
- O germe 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 germe.

- A difusividade efetiva depende somente da entrada da solução no germe.
- O processo é isotérmico.
- A solução difunde somente pela face exposta do germe.
- O efeito de incremento de volume é desconsiderado.
- Os germes em todas os testes, têm a mesma característica.
- Não há efeito convectivo no interior do germe.
- A concentração inicial de água no germe (C_{β_0}) em porcentagem é a mesma determinada para grão inteiro no início dos testes.

Alguns trabalhos sobre hidratação de grãos de milho utilizaram a solução proposta por Becker (1959) para a Segunda lei de Fick. Entre estes estudos estão os de Fan et al. (1965), Haros et al. (1995) e Verma e Prasad (1999). Os coeficientes de difusão foram determinados com ou sem a presença de SO_2 . Eckhoff e Okos (1990), estudaram a cinética de absorção de SO_2 pelo grão de milho sob temperaturas diferentes, em diferentes ambientes saturados de SO_2 gasoso e umidades relativas do ar também distintas. Utilizaram o modelo matemático da solução proposta por Geankoplis (1983) que considera o grão de milho um cilindro cuja difusão dos solutos ocorre apenas pela lateral do cilindro.

Syarief et al. (1987), estudando o processo de secagem do grão de milho, determinaram que o coeficiente de difusão do vapor

d'água é maior no germe ($6,449 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$), seguido pelo endosperma farináceo ($1,876 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$), endosperma vítreo ($1,368 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$), pericarpo cobrindo o germe ($7,130 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$), pericarpo cobrindo o endosperma farináceo ($5,776 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$) e finalmente o pericarpo cobrindo o endosperma vítreo ($3,975 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$).

Fan et al. (1965) encontraram coeficientes de difusividade da ordem de $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ no grão de milho trabalhando com temperaturas de 10 a 71°C, em soluções contendo 0,3% de SO_2 . Haros et al. (1995) também determinaram difusividades da ordem de $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ para o grão de milho em temperaturas de 45 a 65°C.

Muthukumarappan e Gunasekaran (1990) estudaram a difusividade do vapor d'água no grão de milho em três geometrias (placa plana, cilindro e esfera) utilizando o modelo de Crank (1975), e concluíram que o modelo da placa plana representava melhor o fenômeno. Os coeficientes de difusividades encontrados para os dois híbridos entre $0,8 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{h}$ e $4,3 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{h}$, foram similares aos coeficientes determinados por Fan et al. (1965) e Haros et al. (1995).

Ramos (2001) utilizando o modelo da placa plana infinita e a solução da segunda lei de Fick fornecida por Crank (1975), determinou coeficientes de difusividade da água em grãos de milho da ordem de $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ para três temperaturas diferentes (45,55 e 65°C) em solução contendo 0,2% SO_2 e 0,55% de ácido lático. Portanto, a difusividade efetiva da água no grão de milho encontrada na literatura foi

sempre da ordem de $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$. No entanto, não há trabalhos na literatura de modelagem matemática sobre a hidratação do germe de milho.

Como já foi explicado, o germe tem um formato similar ao de uma pirâmide com uma das três faces exposta à solução de maceração. Admite-se que a maior parte da água seja absorvida pelo pedúnculo e por capilaridade caminhe entre as membranas do pericarpo que recobrem a face aparente do germe, e daí se difunde no germe até o endosperma. Neste caso, a geometria mais adequada a ser considerada seria a da placa plana infinita (fase β ou sólida) de espessura L imersa numa solução de maceração (fase γ ou líquida), onde a difusão se dá somente pela face da placa que se comunica com o pericarpo, ou seja, a face aparente do germe. Portanto, o coeficiente de difusividade da água de maceração no germe poderá ser determinado através da 2ª lei de Fick conforme modelo da placa plana proposto por Crank (1975).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Caracterização da Amostra

O milho utilizado nos testes é um híbrido simples, tipo semiduro, levemente dentado, alaranjado, de nome comercial “Fort”, desenvolvido pela empresa Syngenta, safra 2000/2001 produzido no município de José Bonifácio, região noroeste do Estado de São Paulo.

O milho foi colhido mecanicamente com umidade próxima de 14% b.u. e ensacado no campo sem nenhum beneficiamento. No laboratório os grãos foram limpos em peneira de 7 mm onde pedaços de grãos, grãos pequenos e outros materiais estranhos foram separados (Figura 7). O milho limpo foi colocado em 2 sacos plásticos com capacidade para 20kg cada, fechados hermeticamente e armazenados numa câmara fria a 5⁰C e 55% UR até o início dos testes.

3.2. Preparação da amostra

Amostras de milho foram retiradas da câmara fria e deixado estabilizar até temperatura ambiente. Os grãos com fissuras, os danificados, quebrados, pedaços de sabugo, impurezas e materiais estranhos que passaram pela peneira de 7mm foram separados manualmente e descartados quando do início dos testes e preparo das amostras.

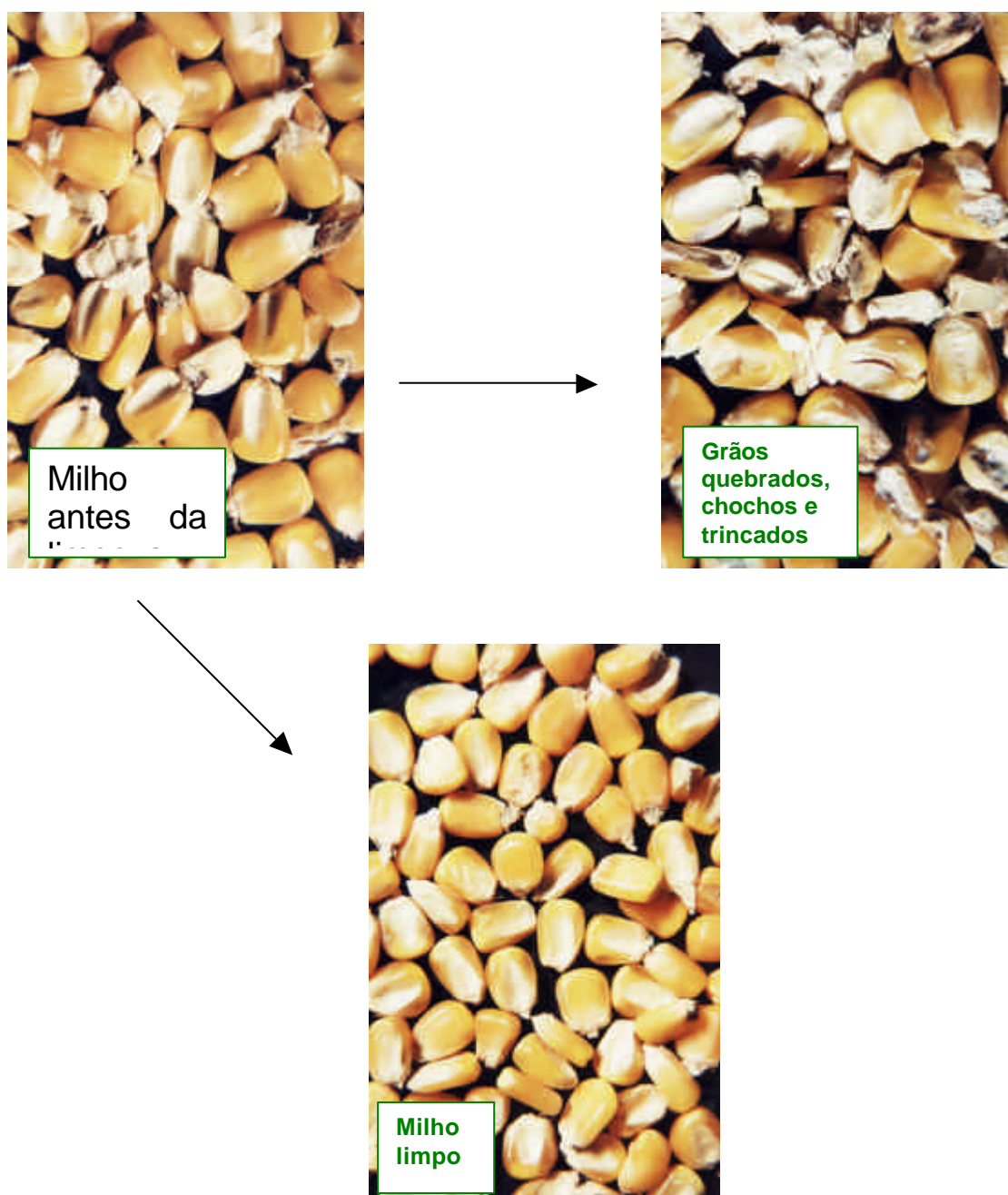


Figura 7 – Grãos de milho antes da limpeza, grãos danificados e grãos após limpeza manual

Para a primeira fase do experimento, que consistiu no monitoramento da hidratação dos germes ao longo da maceração em soluções contendo diferentes concentrações de ácido láctico e dióxido de enxofre, foram pesadas subamostras de 50g de grãos de milho. Para a segunda etapa, que consistiu na maceração e moagem do milho para obtenção do germe foram pesadas subamostras de 1 kg de milho limpo.

Soluções contendo água, ou água e ácido láctico foram preparadas no dia anterior ao início dos testes de hidratação e de moagem. Foram colocadas em frascos de 1litro com tampa rosqueável, permanecendo em estufa à temperatura de 52°C. Nos tratamentos que continham SO₂ na solução de maceração, o metabisulfito de sódio (Na₂S₂O₅) que produz o SO₂, só foi adicionado momentos antes da imersão dos grãos.

Metabisulfito de sódio, ácido láctico e outros reagentes necessários em titulações e padronizações de soluções, peneiras, recipientes plásticos, vidrarias, utensílios e acessórios foram disponibilizados pelo laboratório de moagem do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, IBILCE, UNESP.

3.3. Equipamentos

3.3.1. Hidratação do Germe

Maceração: Os recipientes usados na primeira etapa do experimento para maceração dos grãos de milho foram erlenmeyers de 250ml fechados com rolhas de borracha envolvidas por fita veda rosca própria para vedação de líquidos e gases, presas ao erlenmeyer por uma tira de borracha. Os erlenmeyers contendo 94ml de solução e 50g de grãos de milho foram colocados numa incubadora “Shaker” MARCONI modelo MA 230/A (Figura 8). O aquecimento prévio das soluções de maceração foi realizado numa estufa MARCONI modelo MA 033.

Extração dos germes: utilizou-se um bisturi cirúrgico número 23, pequenas bandejas de alumínio pesando cerca de 1,38 g para acondicionamento das amostras dos germes e papel toalha para secagem superficial dos grãos retirados das soluções de maceração.

Determinação da umidade dos germes: Foram utilizadas duas estufas FANEM, uma modelo ORION 515 sem circulação de ar, e outra modelo 320SE com circulação forçada de ar. Uma balança semi-analítica GEHAKA BG2000, com precisão de 0,01 g foi utilizada para determinar a massa das amostras durante os testes.



Figura 8 – Hidratação do milho em “shaker”

3.3.2. Obtenção do germe pela moagem úmida

Maceração do milho (Figura 9): Tanques de maceração com capacidade aproximada de 3,2 litros foram confeccionados a partir de recipientes de plástico com tampa de onde retirou-se o fundo e adaptou-se um funil com peneira. As tampas foram modificadas para inserção de um termômetro e uma mangueira com 5 e 10 mm de diâmetro interno e externo, respectivamente, para a entrada da solução de maceração. A temperatura da água foi mantida através de sua circulação por um banho-maria FANEM, modelo 146 utilizando-se bombas peristálticas COLE-PARMER modelo 7553-70 ou modelo 7553-75 acopladas a controladores de velocidade COLE-PARMER modelo 7553-71. A vazão de circulação da água foi mantida a 300ml/minuto.

O banho-maria utilizado para manter a temperatura constante durante a maceração dos grãos é equipado com controle automático de temperatura. A reposição de água foi feita sempre na temperatura do banho, 65°C de forma que nos tanques de maceração a temperatura permanecia em 52°C.

Moagem do milho (Figura 10): utilizou-se um Blender (liquidificador industrial) com potência total do motor de 250 watts e velocidade máxima de 3465 rpm. A lâmina foi arredondada para prevenir o corte dos grãos e danificação dos germes.

Para as determinações de umidade e massa dos germes durante os testes, e no aquecimento prévio das soluções de maceração,

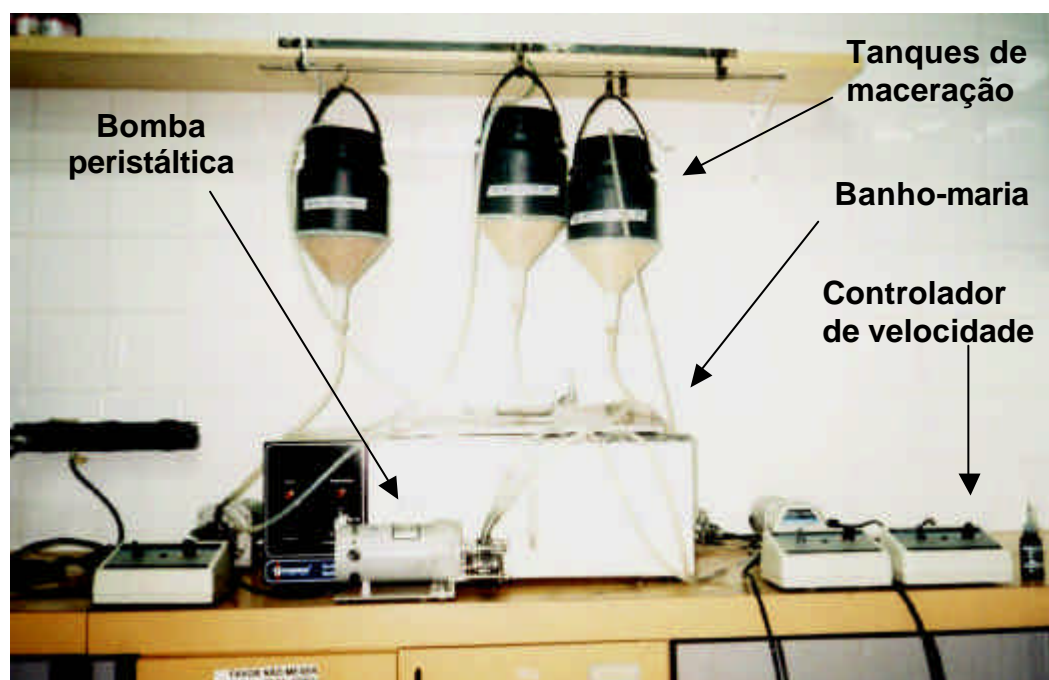


Figura 9 – Sistema para maceração do milho



Figura 10 – Liquidificador industrial e variador de tensão

foram utilizadas as mesmas estufas e balança semi-analítica da primeira etapa do experimento.

3.4. Determinação da umidade inicial dos grãos

Antes dos testes experimentais, a umidade dos grãos foi determinada utilizando-se três amostras de 30g de milho previamente limpas, pesadas em balança semi analítica e levadas à estufa a 103°C por 72 h (AACC 2000), a umidade média em base seca foi de 16,40%.

3.5. Ajuste e preparação para os testes

3.5.1. Velocidade do “Shaker”

Observou-se que os erlenmeyers sob agitação de 160 rpm (velocidade utilizada por Dailey, 2000) não promoviam uma movimentação por igual de toda a massa de grãos, sendo necessário aumentar para 180 rpm para melhor homogeneização. A temperatura no interior dos erlenmeyers e nos tanques de maceração usados na segunda fase do experimento foi medida com termômetros e termopares.

3.5.2. Determinação das quantidades de reagentes e testes de estabilidade da concentração do ácido láctico e do SO₂

As quantidades de metabissulfito de sódio e ácido láctico, adicionadas nas soluções para atingir os níveis de concentração desejados, foram determinadas através de titulações pelo método volumétrico de neutralização.

Dailey (2000) colocou erlenmeyers contendo soluções com 0,2% de SO₂ num banho agitado por 1,5 a 2,0 horas a 52°C até atingir a temperatura de equilíbrio e daí então adicionou as amostras de milho. Seguindo as condições descritas por Dailey (2000) determinou-se reduções da ordem de 13,86% e 28,55% na concentração de SO₂ entre o momento de adição do metabissulfito e da adição do milho. Para resolver o problema optou-se por aquecer as soluções contendo somente água ou água e ácido láctico a 52°C e adicionar o metabisulfito de sódio, que fornece o SO₂, momentos antes da imersão dos grãos de milho. Soluções de 0,55% e 1,0% de ácido láctico não apresentaram alterações em suas concentrações após 15 horas no “Shaker” a 52°C, agitado a 180 rpm. Soluções previamente preparadas, expostas a luz em temperatura ambiente, sem agitação, não apresentaram nenhuma variação nos teores de SO₂ e ácido láctico durante sete dias.

3.5.3. Determinação da espessura dos germes

Para a utilização da forma geométrica da placa plana infinita na determinação do coeficiente de difusão, mediu-se, através de um paquímetro, a espessura de 111 germes em dois pontos localizados no meio da distância entre a base e o ápice do germe (Figura 6). A média encontrada foi de 2,30 mm e o desvio padrão 0,273 mm.

3.5.4. Determinação da potência e tempo de uso do

liquidificador

O liquidificador foi acoplado a um variador de voltagem para o controle da potência, através do qual controlava-se sua rotação. A combinação tempo-potência foi testada a fim de se obter a separação dos germes com a menor danificação possível. A maior eficiência observada foi na combinação 2 minutos com 60% da potência seguidos de 2 minutos com 70% da potência e 1,5 minutos com 100% da potência total do motor para cada amostra contendo 450ml de grãos e 350 ml de água.

3.6. Procedimento Experimental

3.6.1. Hidratação

As quantidades de ácido láctico e metabissulfito de sódio para se preparar as soluções, foram 1,8 e 3,6 g de metabissulfito de

sódio para concentrações de 0,1% e 0,2% de SO_2 e 6,44 e 11,78 ml de ácido láctico para soluções contendo 0,55% e 1,0% de ácido láctico, respectivamente.

As soluções contendo água destilada e ácido láctico foram preparadas no dia anterior ao do início dos testes e colocadas em estufa a 52°C juntamente com os erlenmeyers de 250 ml. Momentos antes da imersão dos grãos de milho, o metabisulfito de sódio foi adicionado à solução, rapidamente agitado e colocado nos erlenmeyers.

Colocava-se 94 ml de solução em cada erlenmeyer, e adicionava-se uma sub-amostra de 50 g de milho. O erlenmeyer era então fechado com rolha de borracha envolvida por fita veda rosca e amarrado por uma tira de borracha para, na seqüência, ser colocado no “shaker” previamente aquecido a 52°C . Nos tempos pré determinados retirava-se amostras de 12 a 15 grãos dos erlenmeyers com o auxílio de uma espátula, e os colocava sobre um papel toalha para a retirada da umidade superficial. Os germes foram extraídos com o auxílio de um bisturi cirúrgico e imediatamente pesados em um recipiente de alumínio previamente identificado, este procedimento durava de 5 a 8 minutos (Figuras 11 e 12). Os recipientes com os germes eram levados para a estufa onde permaneciam por 24 horas a 51°C e em seguida para outra estufa onde permaneciam por duas horas a 130°C para determinação de umidade (AACC2000).

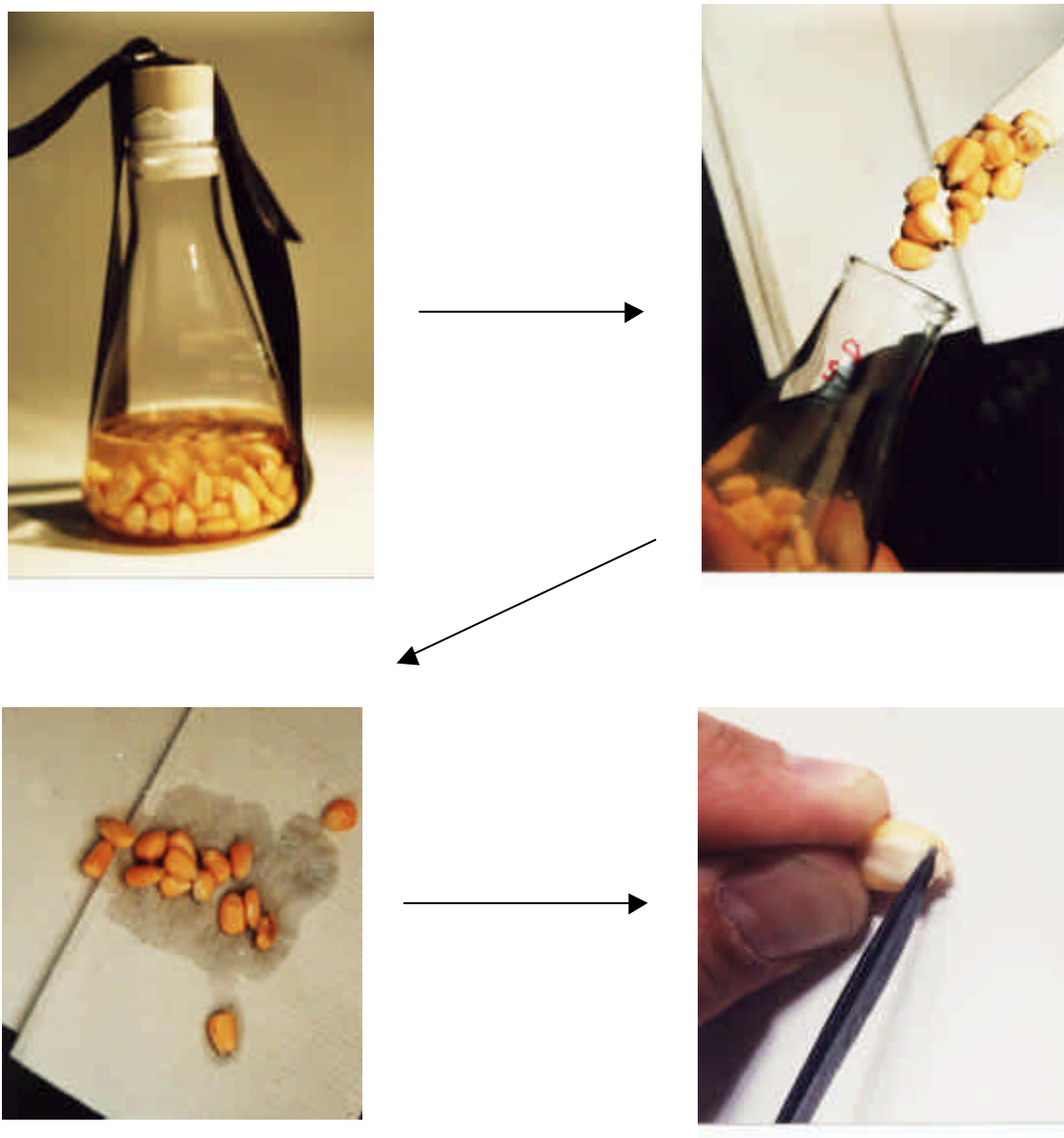


Figura 11 - Procedimento para extração dos germes

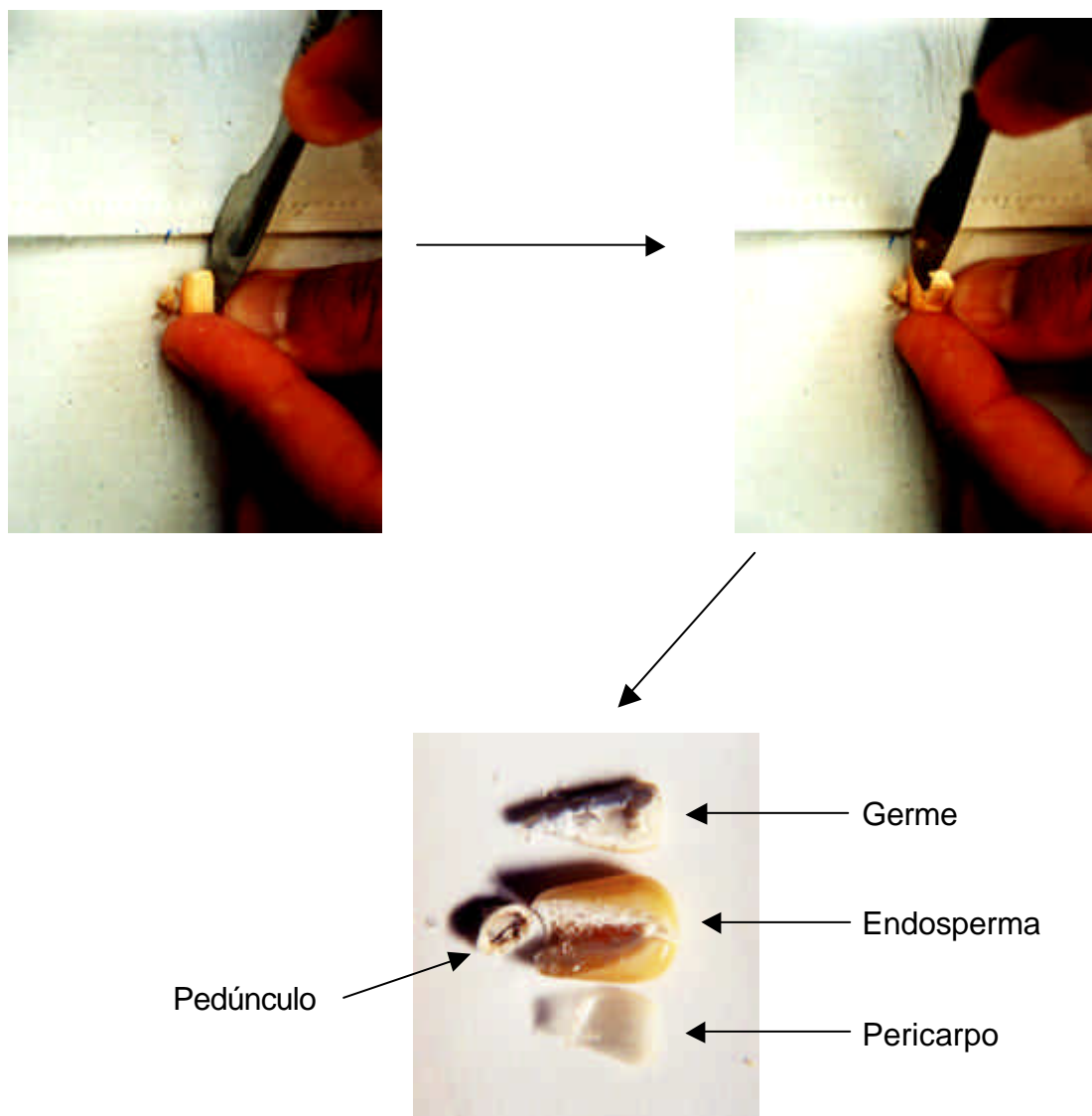


Figura 12 – Extração e separação dos germes

No monitoramento da hidratação dos germes nos tempos de 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos, foram preparados 3 erlenmeyers numerados de 1 a 3 para cada solução. Do erlenmeyer número 1 retirou-se amostras nos tempos de 10, 45 e 90 minutos, do erlenmeyer 2 retirou-se amostras nos tempos de 20, 60 e 105 minutos, e do erlenmeyer 3 retirou-se amostras nos tempos de 30, 75 e 120 minutos. Portanto, a cada duas horas se colocava no “shaker” três erlenmeyers contendo grãos de milho em uma solução escolhida aleatoriamente, e ao final deste tempo haviam sido extraídos os germes do milho macerado nesta determinada solução nos tempos de 10 a 120 minutos. Em um dia eram realizadas até seis soluções e no dia seguinte obtinha-se os resultados de umidades dos germes .

O procedimento para monitorar a hidratação nos tempos de 3, 5, 8, 12, 24 e 36h consistiu em preparar três erlenmeyers identificados como A_1, B_1 e C_1 e retirar amostras de milho nos tempos de 3h e 12h do erlenmeyer A_1 , 5h e 24h do erlenmeyer B_1 e 8h e 36h do erlenmeyer C_1 . Como a operação para retirada dos grãos de milho e extração dos germes demorava de 5 a 8 minutos, a cada 10 minutos se preparava e colocava no “shaker” três frascos de outra solução escolhida aleatoriamente. A cada 10 minutos completava-se o tempo de 3h de maceração para cada solução. Portanto, ao final de 1,5 horas já haviam sido extraídos e pesados os germes de 10 subamostras no tempo de 3h de maceração. Procedeu-se assim nos tempos de 5, 8, 12, 24 e 36h.

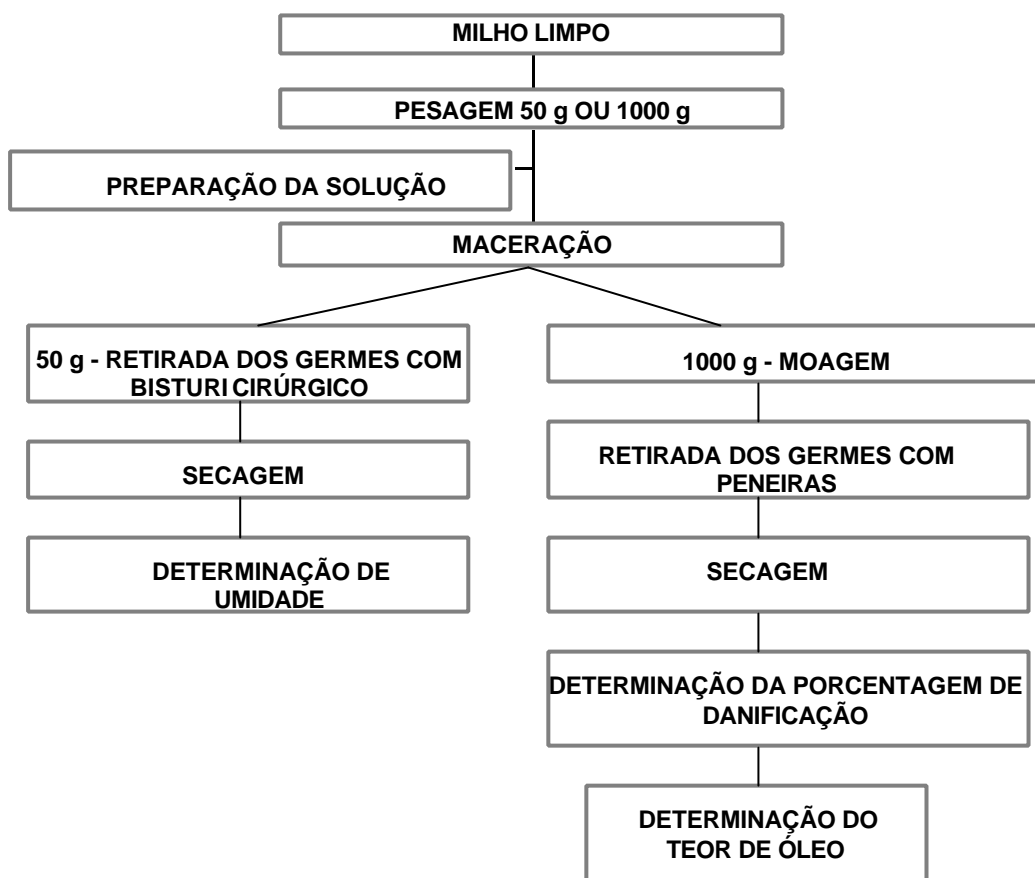


Figura 13 - Fluxograma dos processos de extração do germe.

A seqüência dos processos para extração dos germes macerados em erlenmeyers de 250ml e em tanques com 1kg de milho é apresentada, no fluxograma da Figura 13.

3.6.2. Determinação das difusividades efetivas

Para a determinação das difusividades efetivas da água no germe sob as diversas condições de maceração foi utilizada a solução

da Segunda Lei de Fick proposta por Cranck (1975), para uma placa plana infinita de espessura L imersa na solução de maceração, onde a difusão se dá somente pela face aparente da placa (eq. 9).

Os valores dos adimensionais de umidade foram plotados em função do tempo. O ajuste do modelo da eq.(9) 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 4 primeiros termos da série. A difusividade efetiva da água foi determinada utilizando-se a eq.(9). As difusividades determinadas consideram as dimensões originais dos germes, desconsiderando qualquer aumento de volume devido à hidratação.

Na avaliação da qualidade dos ajustes foram considerados os coeficientes de determinação (R^2) e as raízes das médias dos quadrados dos desvios (RMS), dada por:

$$\text{RMS} = 100 \sqrt{\frac{\sum ((M_{\text{OBS}} - M_{\text{PRED}}) / M_{\text{OBS}})^2}{N}} \quad (10)$$

onde os índices OBS e PRED indicam os valores observados experimentalmente e preditos pelo modelo, respectivamente, e N indica o número de pontos empregados para o ajuste.

3.6.3. Obtenção do germe pela moagem úmida

Grãos de milho (1.000 g) foram macerados em uma solução contendo 1.867 ml de água destilada previamente aquecida a 52°C, ácido láctico e SO₂ de acordo com o tratamento escolhido. A vazão da água de maceração foi mantida em 300ml/min. Utilizou-se até três tanques de maceração por vez e a água do banho-maria era sempre completada com água pré aquecida a 65°C de forma a não haver variação de temperatura durante a maceração. Cada tratamento foi feito com duas repetições.

Ao final da maceração, após 5,12,24 ou 36 horas a água de hidratação foi retirada e seu volume medido. A massa de milho macerado era dividida em quatro partes iguais de aproximadamente 450 ml, colocada em 4 beakers de 600ml. Adicionou-se 350ml de água destilada no blender e 450ml de milho e iniciou-se a moagem sendo 2 minutos a 60% da potência, 2 minutos a 70% da potência e 1,5 minutos a 100% da potência. Utilizou-se o blender com lâminas arredondadas e regulador de voltagem para prevenir o corte dos grãos de milho e conseqüente danificação dos germes. Ao final da moagem colocava-se o material moído num recipiente de 10 litros e observava-se o aspecto da massa quanto a separação das fases sólida da líquida.

Adicionava-se ao final das quatro moagens cerca de 600ml de água destilada no recipiente de 10 litros para se ter uma lâmina de líquido suficiente para proporcionar flutuação e retirada dos germes.

Na ausência de SO_2 não havia flutuação dos germes; em função de não haver quebra das cadeias protéicas que envolvem os grânulos de amido, assim não havia amido suficiente para proporcionar densidade adequada à solução para a flutuação dos germes. Nestas soluções foi necessário adicionar 150g de amido de milho para corrigir a densidade que proporcionasse a flutuação dos germes.

Os germes que flutuavam eram retirados manualmente usando pedaços de tela de malha 18 e 14 mesh, durante 40 minutos e colocados sobre uma peneira onde eram lavados com um litro de água para retirada de resíduos de amido e fibra a eles aderidos. Ao final eram secos em estufa por 24h a 49°C e pesados (AACC2000).

3.6.4. Porcentagem de danificação dos germes

A determinação da danificação foi feita através de um jogo de três peneiras vibratórias nos tamanhos de 7,9 e 16 Tyler e um fundo instalados num oscilador PRODUTESTE, nº2708. A amostra foi colocada na primeira peneira, disposta na ordem mencionada permanecendo ali por 5 minutos em vibração. Pesou-se a fração de germe retida em cada peneira. A porcentagem retida em cada peneira foi calculada dividindo-se a massa da fração de germe pela massa total de germe multiplicado por 100. Nenhum germe inteiro passou pela peneira de número 9, portanto os pedaços de germe retidos na peneira 16 e no

fundo correspondiam aos pedaços de germes danificados. Para determinar a umidade, sub-amostras de 10g em triplicata foram retiradas, pesadas e colocadas em estufa a 130°C por duas horas. O rendimento foi obtido pela razão entre a matéria seca do germe e a matéria seca original do milho. O teor de óleo dos germes foi determinado através do método de Bligh-Dyer (1959). A seqüência dos processos para extração dos germes de 50g de milho macerado em erlenmeyers e 1 kg de milho macerado em tanques é apresentada no fluxograma da Figura 13.

3.7. Delineamento Experimental

Testes de hidratação foram realizados em nove tratamentos e duas repetições. O delineamento experimental adotado foi inteiramente casualizado no esquema fatorial 3x3 formado pelas combinações entre três níveis de SO₂ (0,0%, 0,1% e 0,2%) e três níveis de ácido láctico (0,0%,0,55% e 1,0%) conforme Quadro 1.

Quadro 1- Planejamento Experimental (Hidratação)

		Ácido Láctico		
		0,0%	0,55%	1,0%
SO ₂	0,0%	R1R2	R3R4	R5R6
	0,1%	R7R8	R9R10	R11R12
	0,2%	R13R14	R15R16	R17R18

Condições de maceração: 52°C e 180rpm

Utilizando os teores de umidade determinados durante a maceração em erlenmeyers de 250 ml (Anexo F) , foram feitos ajustes ao modelo matemático para determinação dos coeficientes efetivos de difusão da água no germe.

3.8. Análise estatística

Na primeira etapa do experimento foi realizada análise de variância com desdobramento dos graus de liberdade dos 9 tratamentos para estudar os efeitos do dióxido de enxofre (SO₂) e do ácido láctico e das interações entre esses sobre a hidratação do germe ao longo das 36h de maceração. As médias dos resultados para cada tratamento foram comparadas pelo Teste de Tukey ao nível de 1% e 5% de probabilidade.

Na segunda etapa do experimento os resultados de rendimento de germe, porcentagem de danificação e teor de óleo dos tratamentos que apresentaram maior hidratação nos tempos de 5, 12, 24 e 36 horas foram comparados com os resultados do tratamento padrão de moagem: 0,55% ácido láctico e 0,2% SO₂ em 36h de maceração.

O planejamento estatístico foi inteiramente casualizado com 5 tratamentos e duas repetições. As médias dos resultados foram comparadas pelo Teste de Tukey ao nível de 1% e 5% de probabilidade, utilizando-se o programa computacional ESTAT, versão 2.0.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Hidratação dos Germes

O teor médio de umidade dos germes é apresentado nos gráficos das figuras 14, 15 e 16. Os resultados indicam que nas primeiras duas horas de hidratação houve absorção de 50 a 60% da umidade máxima atingida, e após 5, 8 ou 12 horas de maceração, dependendo do tratamento, atingiu-se o equilíbrio. Em 5 horas de maceração, cerca de 87% da hidratação de equilíbrio havia ocorrido. Em oito dos nove tratamentos utilizados os germes saturaram a partir de 8 ou 12 horas atingindo um teor de umidade de 100% b.s., próximos aos valores encontrados por McKinney (1994). No tratamento contendo 0,1% de SO₂ e 0,0% de ácido láctico, a partir de 5 horas já foi verificado saturação de água no germe. Portanto, independentemente das concentrações dos fatores ácido láctico e SO₂, a hidratação e saturação do germe ocorre entre 5 e 12 horas de maceração (Tabela 3).

Os gráficos das Figuras 14, 15 e 16 mostram que a hidratação do germe, em todos os tratamentos tem duas fases distintas, de 0 a 5 horas e de 5 a 36 horas. A primeira etapa se caracteriza pela rápida absorção de água, e a segunda etapa por uma taxa decrescente de absorção até atingir o equilíbrio. Os resultados são próximos aos valores reportados por Mckinney (1994), Ferrato et al. (1997) e Dailey (2000) conforme comparação apresentada na Tabela 4.

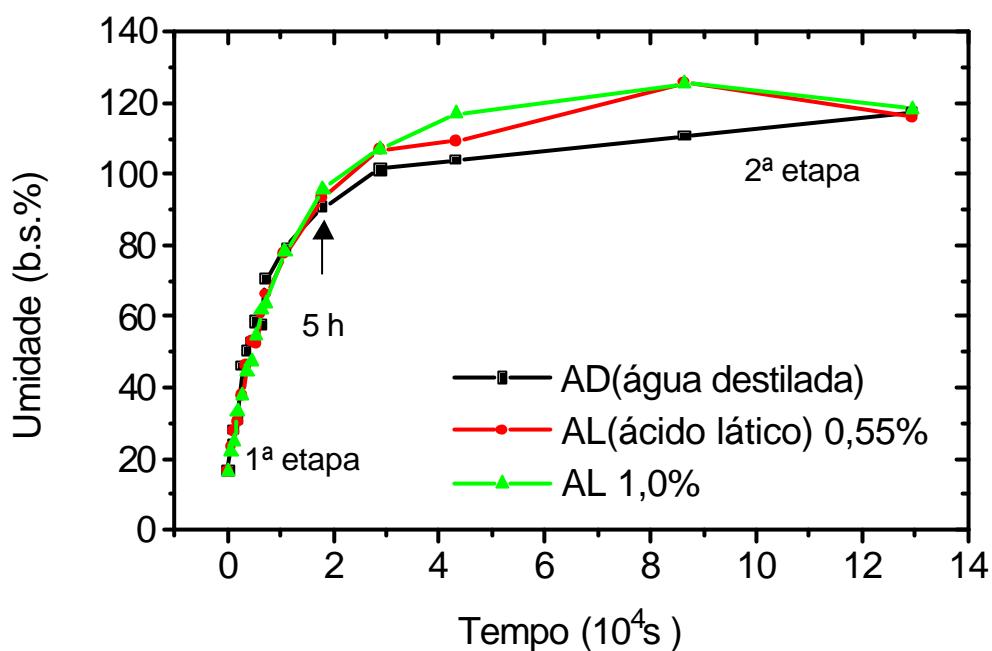


Figura 14 – Curvas de hidratação do germe durante a maceração sem SO_2 , na presença dos três níveis do ácido láctico.

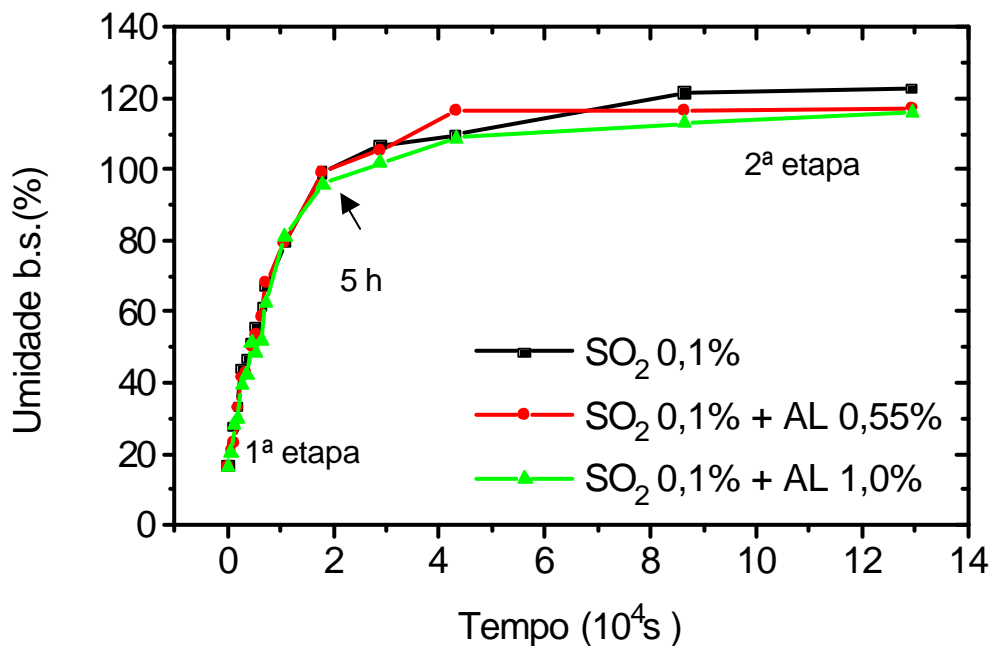


Figura 15 – Curvas de hidratação dos germes durante a maceração com 0,1% de SO_2 , na presença dos três níveis do ácido láctico.

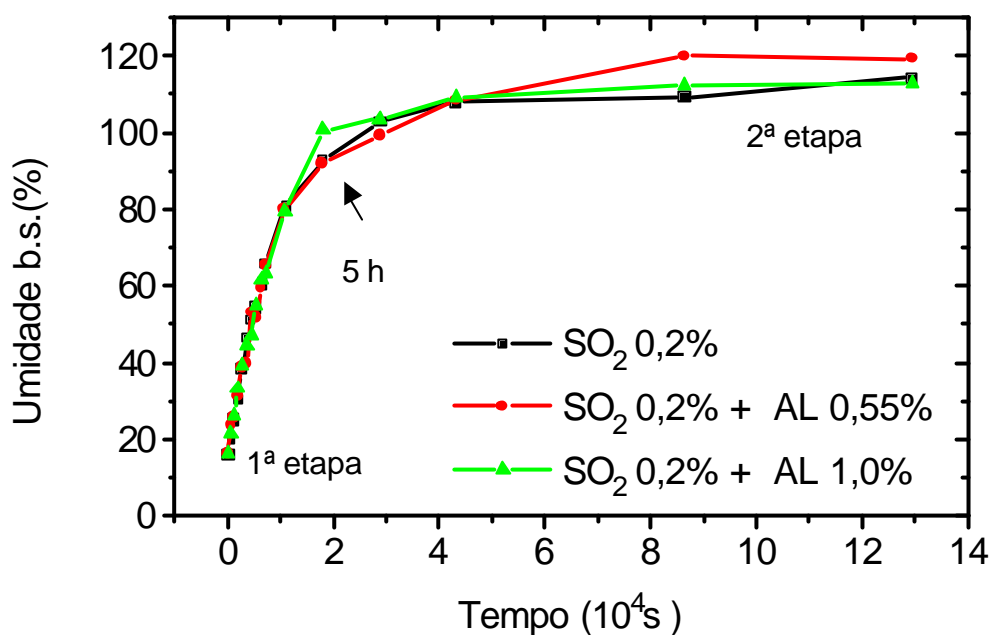


Figura 16 – Curvas de hidratação dos germes durante a maceração com 0,2% de SO₂, na presença dos três níveis do ácido láctico.

A Tabela 3 mostra os teores de umidade determinados durante a segunda fase da hidratação, entre 5 e 36 horas. A saturação dos germes ocorre quando não há mais diferença significativa entre os teores de umidade ao longo do tempo. Verifica-se que os tratamentos contendo 0,2% de SO₂ + 0,55% ou 1,0% de ácido láctico necessitaram de 12 horas para atingir a saturação, da mesma forma que o tratamento contendo apenas água destilada. Aquele contendo somente 0,1% de SO₂ saturou com 5 horas e os demais saturaram com 8h de maceração. A saturação dos germes em todos os tratamentos ocorreu quando o teor de umidade atingiu valores próximos de 50% b.u..

Tabela 3 – Teores de umidade em base seca (%) durante a fase de equilíbrio da hidratação (5 a 36 horas).

SO ₂	AL	5h	8h	12h	24h	36h
0,0	0,0	90,61Cc	101,37Bca	103,70ABCba	110,42ABbc	117,21Aa
	0,55	93,37Cabc	109,12Ba	109,12Ba	125,67Aa	115,93Ba
	1,0	95,66Babc	106,98Aba	116,88Aba	125,47Aa	118,31Aa
0,1	0,0	99,09Aab	106,85Aa	109,62Aa	121,51Aab	122,77Aa
	0,55	99,20Bab	105,33Aba	116,40Aa	116,49Aabc	117,24Aa
	1,0	95,86Babc	101,82Aba	108,78ABba	112,88Abc	115,70Aa
0,2	0,0	92,68Bbc	102,69Aba	107,99Aa	109,11Ac	114,32Aa
	0,55	91,92Bbc	99,32Ba	108,71ABa	119,88Aabc	119,28Aa
	1,0	100,65Ca	103,64Bca	109,22ABa	112,11Abc	112,76Aa

A,B,C (linha), médias com as mesmas letras nas linhas significa que não há diferença significativa a 5% de probabilidade.

a,b,c (coluna), médias com as mesmas letras nas colunas indicam que não há diferença significativa a 5% de probabilidade.

Valores em negrito indicam momento da saturação dos germes .

A Tabela 4 apresenta resultados de umidade em base úmida obtidos neste trabalho e resultados encontrados na literatura.

Tabela 4 – Teores de umidade (b.u.%)

Tempos	Dados deste trabalho	Mckinney (1994)	Dailey (2000)	Ferrato et al. (1997)
30 minutos	22,8 – 23,9	19,8	25	-
60 minutos	28,4 – 33,3	23,7	28-30	-
120 minutos	38,0 – 41,0	31,5	35-40	36,1-39,0
3h	43,7 – 44,8	-	42-50	-
8h	49,8 – 51,7	55,9	-	-
12h	50,9 – 53,9	57,7	-	-
24h	52,2 – 55,7	57,6	55	-

Conforme se observa na Tabela 4, os teores de umidade determinados neste trabalho encontram-se na faixa dos resultados da literatura.

Ferrato et al. (1997) determinaram que o germe em solução de 0,1% de SO₂ + 0,55% de ácido lático, se hidrata numa taxa duas vezes mais rápida que o endosperma e afirmaram que após 2h o teor de umidade no germe atingiu 36,1-39,0% b.u., tendo-se efeito significativo (P < 0,05) da interação SO₂ X ácido lático para a hidratação do germe. Os resultados de hidratação no presente trabalho são próximos aos relatados por Ferrato et al. (1997), mas não se verificando o efeito da interação ácido lático e SO₂ nas duas primeiras horas de hidratação.

Ruan et al. (1992) e McKinney (1994) obtiveram resultados similares aos reportados no presente trabalho. Determinaram que o período de maior velocidade de absorção de água no germe foi nas primeiras 2,5-3,5h e que o germe se hidrata numa taxa três vezes mais rápida que o endosperma; após 4h a taxa começava a decrescer e entre 12h e 18h as duas frações estavam completamente saturadas. No presente estudo, a saturação ocorreu entre 5h e 12h. Dailey (2000) estudando a absorção de água no germe nos tempos de 5 minutos até 48h, em 4 soluções de maceração contendo 0,0% e 0,50% de ácido lático; 0,2% SO₂; e 0,50% ácido lático com 0,2% SO₂, também encontrou valores de hidratação similares aos obtidos no presente. Não encontrou

diferenças estatísticas na hidratação do germe entre os 4 tratamentos. Ele atribui os diferentes resultados reportados na literatura sobre os efeitos do ácido láctico e dióxido de enxofre na hidratação do milho às características do híbrido utilizado.

A Tabela 4 e Figuras 14, 15 e 16 mostram que o período de maior velocidade de absorção de água pelo germe também ocorreu nas primeiras 2 a 3 horas. Foram determinadas diferenças na hidratação do germe ao longo da maceração dependendo do tratamento utilizado.

Análise de variância e testes de comparação entre as médias de umidade de todos os tratamentos para cada tempo de hidratação mostraram diferenças significativas nos tempos de 60 e 120 minutos; 5 e 24 horas (Anexos A, B, C e D), indicando que o ácido dificultou a hidratação nas duas primeiras horas da maceração e facilitou após 24 horas e que o SO₂ favoreceu a hidratação no tempo de 5h e dificultou no tempo de 24h. Ao final da maceração não houve diferença significativa na hidratação do germe entre todos os tratamentos, indicando que em 36 horas de maceração se atinge a saturação dos germes com ou sem a presença do ácido láctico ou do SO₂.

4.2. Influência do SO₂ e do ácido láctico na hidratação

Análises estatísticas dos resultados de hidratação do germe para todos os tratamentos em cada tempo demonstrou que aos 60 minutos a maior hidratação se deu na ausência de ácido láctico e a menor

hidratação se deu na presença de 0,55% de ácido láctico, o teste foi significativo a nível de 5% de probabilidade. A dificuldade em hidratação na presença do ácido na concentração de 0,55% pode ser devido ao aumento da densidade da solução, como se verá adiante. Não houve diferença significativa entre os tratamentos sem ácido láctico e os tratamentos onde a concentração de ácido láctico era 1,0%. É provável que aumentando-se a concentração do ácido até 1,0% ocorra um amaciamento dos tecidos proporcionalmente maior que compense o aumento da densidade facilitando a hidratação. O SO₂ não influenciou na hidratação do germe nesta primeira hora.

Para o tempo de 120 minutos, as maiores hidratações ocorreram nos tratamentos sem ácido láctico. Análises estatísticas mostraram diferenças significativas na hidratação do germe entre os tratamentos sem ácido láctico e os tratamentos contendo 1,0% de ácido láctico. As menores hidratações ocorreram sempre nos tratamentos contendo 1% de ácido láctico. Portanto, nas primeiras duas horas de maceração ficou evidente que o ácido láctico dificulta a hidratação do germe e a partir daí auxilia o processo. Segundo Krochta et al. (1981), a água de maceração penetra pelo pedúnculo e vai através da parede esponjosa do pericarpo até o topo do grão por forças capilares e daí penetra lentamente através das paredes de células para dentro do germe e do endosperma. Como a resistência destas paredes celulares regula a entrada da solução, é provável que uma solução mais densa apresente

maior resistência às forças capilares que a levariam até o topo do grão e que as paredes celulares existentes entre pericarpo e germe tenham, num primeiro instante, maior resistência à penetração da solução mais densa. Depois de algum tempo, com a ação química do ácido láctico amaciando estas paredes, é possível um aumento na hidratação, como ocorreu neste experimento.

Para o tempo de 5h de maceração, entre os tratamentos que não continham SO_2 ou naqueles contendo 0,1% de SO_2 , não houve diferença na hidratação do germe quando o ácido láctico não estava presente ou foi adicionado na proporção de 0,55% e 1,0%. No entanto, entre os tratamentos que continham 0,2% de SO_2 , houve um aumento significativo na hidratação do germe quando a concentração do ácido era de 1,0% em relação aos tratamentos que continham 0,0% ou 0,55% do ácido. O aumento significativo da hidratação neste tratamento (1,0% de ácido láctico + 0,2% de SO_2) pode ter sido causada por um efeito sinérgico entre os dois fatores nestas concentrações conforme afirmam Eckhoff et al. (1992). É provável que nos dois níveis mais baixos de ácido láctico (0,0% e 0,55%) o efeito sinérgico entre o ácido láctico e o SO_2 seja de menor intensidade ou inexistente e o efeito da maior concentração de SO_2 (0,2%), e do tamanho das suas moléculas ainda dificultem a penetração da solução no germe.

Na ausência de ácido láctico ou na concentração de 0,55% as maiores hidratações ocorreram quando a concentração de SO_2

foi de 0,1%. Mas quando a concentração de ácido láctico foi de 1,0% não houve diferença significativa entre os tratamentos para os três níveis de SO_2 .

Conclui-se portanto que o ácido láctico na concentração de 1,0%, o SO_2 na concentração de 0,1%, e a interação entre eles nas concentrações de 1,0% e 0,2% respectivamente, influenciaram positivamente na hidratação dos germes no tempo de 5 horas de maceração. Análise de variância e teste de Tukey mostraram efeito significativo para o SO_2 ($P < 0,01$), para o ácido láctico ($P < 0,05$) e para a interação dos dois ($P < 0,01$) na hidratação do germe (Anexo C). É provável que os efeitos de amaciamento de tecidos devidos ao ácido láctico e SO_2 reportados na literatura, já estejam ocorrendo de forma mais intensa neste período, superando as resistências iniciais à difusão da solução.

A análise estatística mostrou que em 24 horas de maceração os efeitos do ácido láctico, do SO_2 e da interação entre os dois na hidratação do germe foram estatisticamente significativos ($P < 0,01$) conforme Anexo D. A maior hidratação do germe ocorreu na ausência de SO_2 , e a menor hidratação foi no nível máximo, 0,2% de SO_2 . Portanto, o SO_2 dificultou a hidratação do germe em 24h de maceração provavelmente porque a maior parte do amaciamento e expansão do germe já tenha ocorrido, e a hidratação passa a ser limitada pelo tamanho das moléculas de SO_2 , maiores que as da água.

Em relação aos efeitos do ácido láctico, as maiores hidratações ocorreram nos tratamentos que continham ácido láctico, excetuando-se o tratamento contendo 0,1% de SO_2 + 1,0% de ácido láctico. As menores hidratações ocorreram nos tratamentos sem adição do ácido. Portanto, o ácido láctico facilitou a hidratação do germe em 24h de maceração. Isto pode ser explicado porque 24h é o tempo necessário para haver amolecimento da parede celular que separa o germe do endosperma, facilitando a hidratação (Krochta, 1981 e Watson, 1987).

Segundo Biss & Cogan (1996), existe uma tendência do SO_2 em se dissociar e ligar às paredes celulares do germe em pH menos ácido, isto significa que em soluções menos ácidas, pode ocorrer que o SO_2 ao se ligar às paredes celulares, esteja ocupando espaço físico de moléculas de água dificultando a hidratação do germe. A saída de minerais e carboidratos de baixo peso molecular e a entrada de ácido láctico e SO_2 devem diminuir o pH no interior do germe. Em condições mais ácidas ocorre predominância das formas não ionizadas de SO_2 que penetram no germe com mais facilidade que as formas ionizadas. Sendo assim, soluções de ácido láctico e SO_2 hidratariam mais o germe do que soluções contendo apenas SO_2 , explicando a interação ácido láctico \times SO_2 .

4.3. Difusividade efetiva

Os coeficientes de difusividade foram calculados utilizando o "L" (espessura inicial do germe) conforme Figura 6 .

A concentração de equilíbrio foi aquela a partir da qual não houve mais diferenças significativas entre os valores de umidade contida nos germes. Essa concentração ocorreu nos tempos de 5h, 8h ou 12h de maceração, dependendo do tratamento. A Tabela 5 relaciona os tratamentos e os tempos necessários para se atingir a concentração de equilíbrio e as difusividades efetivas determinadas neste trabalho.

Tabela 5 - Coeficientes de difusão no germe em função dos tratamentos de maceração do grão

SO ₂ (%)	ácido láctico (%)	Tempo de maceração (h)	D _{ef} (cm ² /s)	R ²	RMS (%)
0,0	0,0	12	1,7877x10 ⁻⁶	0,97	8,33
	0,55	8	1,5707x10 ⁻⁶	0,97	11,11
	1,0	8	1,5447x10 ⁻⁶	0,95	12,85
0,1	0,0	5	1,9952x10 ⁻⁶	0,94	12,38
	0,55	8	1,6507x10 ⁻⁶	0,94	14,09
	1,0	8	1,6209x10 ⁻⁶	0,93	13,60
0,2	0,0	8	1,7345x10 ⁻⁶	0,95	12,87
	0,55	12	1,4396x10 ⁻⁶	0,96	11,06
	1,0	12	1,5209x10 ⁻⁶	0,96	2,35

D_{ef} (cm²/s)= Coeficientes de difusão em cm²/s.

R² = Coeficientes de Determinação.

RMS = raízes das médias dos quadrados dos desvios

As maiores difusividades ocorreram nos tratamentos sem o ácido láctico, condizente com a maior hidratação no início do processo conforme verificado nos gráficos das figuras 14, 15 e 16 e Tabela 3 apresentados anteriormente. A maior difusividade ocorreu no tratamento que atingiu a hidratação de equilíbrio em 5 horas (0,1% de SO₂ + 0,0% de ácido láctico), que foi de $1,9952 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Os coeficientes determinados neste trabalho, da ordem de $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Tabela 5) mostram que o germe se hidratou numa taxa até 10 vezes maior que as taxas de hidratação para o grão inteiro relatadas na literatura, que variam desde 0,35 até $17,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Tabela 6). Os valores de R² (coeficientes de determinação) e RMS (raízes das médias dos quadrados dos desvios) indicam um bom ajuste das curvas de hidratação.

Tabela 6 - Coeficientes de difusão de água e vapor no grão de milho encontrados na literatura

Solução que difunde	D _{ef} cm ² /s	Autor
0,2%SO ₂ +0,55%A.L.	8,0 -17,0x10 ⁻⁷	Ramos (2001)
Água	1,1-11,4x10 ⁻⁷	Verma e Prasad (1999)
Água pura	1,9 - 6,8x10 ⁻⁷	Haros et al. (1995)
0,25%SO ₂	2,5 - 7,3x10 ⁻⁷	Haros et al. (1995)
Vapor d' água	2,2 - 12,0x10 ⁻⁷	Muthukumarappan e Gunasekaran (1990)
0,30%SO ₂	0,35 -10,97x10 ⁻⁷	Fan et al. (1965)

D_{ef} = Coeficiente efetivo de difusão.

A variação entre os valores de difusividade efetiva no grão de milho encontradas na literatura, Tabela 6, deve-se às diferenças de híbrido, solução que difunde, temperatura de maceração, modelo matemático e outros fatores não controláveis. Os autores também usaram diferentes metodologias de trabalho, variedades, quantidades, e tipos de milho totalmente distintos. Os coeficientes variaram na faixa de 10^{-7} cm²/s, independentemente destes fatores.

Não foram encontrados trabalhos na literatura que reportam o coeficiente de difusividade da água no germe de milho durante a hidratação. Mas os resultados encontrados estão de acordo com as observações de McKinney (1994) e Dailey (2000) de que o germe se hidrata muito mais rápido que o endosperma (cerca de 3 vezes mais rápido). Análise de variância e Teste de Tukey mostraram efeito significativo ($P < 0,01$) para o ácido láctico nos coeficientes de difusividade. Os tratamentos sem ácido apresentaram difusividades, em média, 18,05% maiores que os tratamentos com ácido, o SO₂ não afetou a difusividade efetiva da água no germe conforme Tabela 7.

Com os coeficientes de difusão determinados para o germe, será possível a previsão das umidades dos germes de milho ao longo da maceração em moagens posteriores e possibilitar a retirada do germe num tempo mais adequado.

Tabela 7 - Teste de Tukey para as médias das difusividades dos tratamentos contendo SO₂ e ácido láctico

SO ₂ dms = 0,2073x10 ⁻⁶		Ácido láctico dms = 0,2073x10 ⁻⁶	
trat.*	Média das D _{ef.} (10 ⁻⁶ cm ² /s)	trat.	Média das D _{ef.} (10 ⁻⁶ cm ² /s)
0,1%	1,7556 A	0,0%	1,8391 A
0,0%	1,6344 A	1,0%	1,5622 B
0,2%	1,5650 A	0,55%	1,5537 B

dms = diferença mínima significativa

*trat. = tratamento

A,B (coluna), médias com as mesmas letras nas colunas significa que não há diferença significativa a 5% de probabilidade.

D_{ef.} = difusividades

4.4. Maceração do milho para obtenção do germe

Após análise estatística dos resultados de hidratação constantes na Tabela 3, decidiu-se fazer maceração e moagem com os tratamentos que proporcionaram as maiores hidratações nos tempos de 5, 12, 24 e 36h para obtenção do germe e comparar os resultados de rendimento e qualidade do germe com aqueles obtidos pela maceração convencional (0,2% de SO₂ e 0,55% de ácido láctico em 36 horas). Os tratamentos com maior hidratação escolhidos foram: 0,2% de SO₂ + 1,0% de ácido láctico com 5h de maceração, sem produtos químicos com 12h, 0,55% de ácido láctico com 24h e sem produtos químicos com 36h de maceração. O Quadro 2 relaciona os tratamentos escolhidos.

Quadro 2 – Tratamentos usados para maceração de 1Kg de milho

SO ₂ (%)	ácido láctico (%)	Tempo (h)
0,2	1,0	5
0,0	0,0	12
0,0	0,55	24
0,0	0,0	36
0,2	0,55	36

4.5. Características dos grãos após maceração e moagem

Observou-se mediante pressão manual nos grãos que o tratamento convencional proporcionou a maior maciez entre todos os tratamentos. Os grãos mais duros foram aqueles macerados por 12h em água sem adição de produtos químicos. Não foram observadas diferenças na maciez entre os tratamentos de 24h com 0,55% de ácido láctico sem SO₂ e o tratamento de 36h sem produtos químicos, provavelmente devido ao maior tempo de maceração. No tratamento convencional, devido à ação do ácido láctico no amaciamento dos grãos e principalmente do SO₂ na liberação do amido, o aspecto da solução de maceração ao final da moagem era de uma massa densa, mais homogênea, turva e leitosa. Os resultados mostraram que a adição de SO₂ é imprescindível para haver boa liberação do amido.

Ao final das macerações o volume da solução de maceração era medido e conforme esperado a menor quantidade de

solução absorvida foi no tratamento de 5h (300ml) não havendo diferenças entre os demais tratamentos (absorção de 430ml), o que confirma os resultados dos testes de hidratação da primeira etapa do experimento e os resultados de McKinney (1994) de que a partir de 12h de maceração há estabilização na hidratação dos germes.

Após as moagens podia-se observar visualmente que no tratamento convencional com 36h, 0,2% de SO_2 + 0,55% de ácido láctico e no tratamento de 5h com 1,0% de ácido láctico + 0,2% de SO_2 , havia liberação de amido na solução de maceração tornando-a mais leitosa e proporcionando melhores condições de recuperação do germe devido sua maior flutuação sem a necessidade de adição de amido. Para o tempo de 5h, a liberação de amido foi visualmente menor que no tratamento convencional, porém, é provável que o maior teor de ácido láctico (1%) presente no tratamento de 5h tenha aumentado a densidade da solução de maceração, proporcionando condições de recuperação dos germes sem adição de amido para a correção da densidade da massa (Manzoni, 2000). Nos demais tratamentos devido à ausência de SO_2 não houve liberação do amido, sendo necessário adicionar 150g de amido à massa no momento de recuperação dos germes.

A Figura 17 mostra o aspecto das massas após moagem. Na foto A (tratamento convencional) a massa é homogênea, houve liberação do amido, na foto B (tratamento de 5h com 0,2% do SO_2 e 1,0% do ácido) é uma situação intermediária onde ocorre suficiente liberação de

amido para haver flutuação dos germes, porém há ainda pedaços de grãos de milho onde não houve liberação do amido e a massa se mostra pouco homogênea, e na foto C (tratamento de 12h sem produtos químicos) a massa apresenta-se em duas fases bem distintas: líquida onde a água de maceração é um pouco turva devido a alguma liberação de amido, e sólida que corresponde aos grãos moídos onde não ocorreu liberação de amido, o mesmo aspecto apresentavam as massas dos tratamentos de 24h e 36h onde não foi adicionado o SO₂.

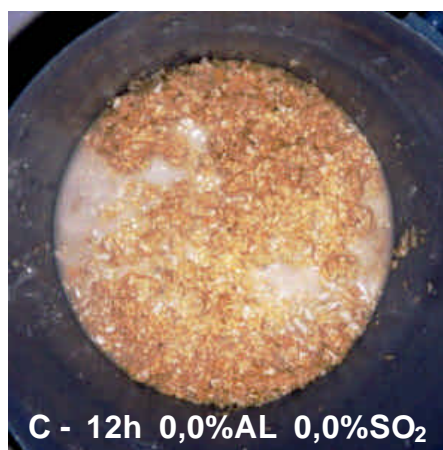


Figura 17 – Aspecto das massas de grãos após moagem

Tabela 8 – Rendimento de germes, porcentagem de danificação e teor de óleo do germe.

SO ₂ (%)	A L* (%)	Tempo (h)	Rendimento (%)	Danificação (%)	Teor de óleo (% no germe)	Teor de óleo (% no grão)
0,2	1,0	5	8,60 A	25,42 A	39,20 AB	3,38 A
0,0	0,0	12	6,99 C	19,46 AB	36,59 B	2,54 B
0,0	0,55	24	8,00 AB	18,26 B	43,04 AB	3,46 A
0,0	0,0	36	7,24 BC	15,96 B	44,15 A	3,19 AB
0,2	0,55	36	7,59 BC	8,87 C	44,28 A	3,36 A

* ácido láctico

Tempo (h) = tempo de maceração em horas

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

Teor de óleo % no germe = massa de óleo do germe em relação à massa seca do germe

Teor de óleo % no grão = massa de óleo do germe em relação à massa seca do grão

Os resultados de rendimento de germes, danificação e teor de óleo no germe são apresentados na Tabela 8. O teor de óleo é expresso de duas formas: massa de óleo obtida em relação à massa seca dos germes e massa de óleo obtida em relação à massa seca dos grãos de milho. Observa-se que os rendimentos de germe estão próximos aos valores reportados na literatura que estão na faixa de 6,33% a 7,00% (Lopes Filho, 1996; Singh e Eckhoff, 1996b; Du et al., 1996; e Du et al., 1999). Manzoni (2000) obteve 6,96% de rendimento do germe em maceração convencional para o híbrido XL 606, safra 96/97, e determinou que a adição de ácido láctico (0,5%) provocou um aumento significativo de 1,4% nesse rendimento provavelmente devido ao aumento da densidade da solução de maceração. Estes resultados confirmam os obtidos por Lopes Filho et al. (1997) que afirmaram que o ácido láctico ajuda a

liberação do amido do endosperma após a primeira moagem, facilitando a recuperação do germe por flutuação, uma vez que a maceração em presença deste produziu um material com maior densidade (10-12 Bé) quando comparada com a maceração sem o ácido (7-9 Bé). Este efeito do ácido também foi observado no presente trabalho.

As médias de danificação dos germes são decorrentes dos tratamentos utilizados, no tratamento convencional, 8,87%, está próximo do valor reportado por Lopes Filho (1996) que foi de 9,4%, e acima do reportado por Manzoni (2000), 4,31%. Nos outros tratamentos, onde se reduziu o tempo de maceração, ou não se adicionou o SO₂ e o ácido láctico, foram encontrados valores bem mais altos (15,96% a 25,42%). As médias destes tratamentos também podem estar refletindo em parte a não quantificação do teor de fibra no germe.

Os teores de óleo obtidos no presente trabalho, entre 2,56% a 3,38% da massa seca dos grãos do milho ou 36,59% a 44,28% da massa seca de germe, estão muito próximos dos teores reportados na literatura. Singh et al. (1997) determinaram teores de óleo no germe entre 2,85% e 4,99% da massa seca dos grãos de milho de 18 híbridos. Manzoni (2000) determinou valores que variaram de 40,07% a 48,91% da massa seca dos germes, e Singh et al. (2000) reportam valores de 35,12% a 44,94% de óleo na massa seca de germe.

4.6. Efeitos do ácido láctico e do SO₂ no rendimento e qualidade do germe

Conforme os resultados apresentados nas Tabelas 8 e 9, o maior rendimento de germe observado no tempo de 5h de maceração é devido em parte ao alto teor de fibra agregado a ele. Mas Pérez et al. (2001) monitorando o teor de sólidos totais na água de maceração com 0,25% de SO₂ e 0,5% de ácido láctico encontrou os seguintes resultados: 1,2% em 8h e 5,1% após 40h de maceração. Como a maior parte dos sólidos totais saem do germe (Krochta et al., 1981), acredita-se que os germes extraídos no tempo de 5h de maceração contenham uma maior quantidade de açúcares, bases e proteínas, que os germes extraídos durante a maceração convencional. Portanto, são germes mais densos que os extraídos após 36h. Assim, este resultado é mascarado pela “contaminação” da fibra aderida ao germe e pela maior densidade dos germes.

Tabela 9 - Rendimento de germes

SO ₂ (%)	AL* (%)	Tempo (h)	Rendimento (%)	Adição de amido (g)
0,2	1,0	5	8,60 A	0
0,0	0,55	24	8,00 AB	150
0,2	0,55	36	7,59 BC	0
0,0	0,0	36	7,24 BC	150
0,0	0,0	12	6,99 C	150

* ácido láctico

Tempo (h) = tempo de maceração em horas

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

Para este tempo de maceração (5h), houve suficiente liberação de amido e não foi necessária sua adição para recuperar o germe da massa. Outro fator positivo que contribui para a recuperação é o maior teor de ácido láctico neste tratamento (1,0%) contribuindo também para aumentar a densidade da massa e facilitar a recuperação conforme relatado por Manzoni (2000).

O material moído neste tempo de maceração (5h) apresentava grãos duros, solução de maceração turva devido a liberação parcial do amido após a moagem, muitos pedaços de endosperma ainda duros, fibra aderida ao germe, e muitos germes quebrados como indicou o grau de danificação.

No tratamento em 12h sem ácido láctico e SO_2 , os grãos apresentavam-se mais duros que em 5h contendo 0,2% de SO_2 + 1,0% do ácido. Após a moagem no liquidificador industrial (blender) a massa de grãos apresentava-se em duas fases bem distintas, uma líquida minimamente turva devido a pouca liberação de amido e outra sólida composta de grãos, germes, pericarpo, pedaços de grãos e de germes (Figura 17). A hidratação no tratamento de 12h foi maior que no tratamento de 5h, porém devido a ausência de ácido láctico e SO_2 na solução de maceração, não houve amaciamento das paredes celulares que ligam o germe ao endosperma dificultando assim a sua liberação, tendo como consequência um menor rendimento em relação ao tratamento de 5h de maceração.

A quantidade de germes recuperados no tratamento de 24h evidencia a ação do ácido láctico na sua liberação, no amaciamento da parede celular que liga o endosperma ao germe. Conforme relatou Watson (1984), são necessárias 24h para haver o amaciamento desta parede celular. Em 24 horas de maceração, com a adição de 0,55% de ácido láctico foi suficiente para haver liberação do germe, porém, sem SO₂ não houve flutuação, uma vez que não houve liberação do amido. O nível de danificação de 18,26% deveu-se principalmente à ausência do SO₂, evidenciando que a adição do SO₂ foi fundamental para haver amolecimento do grão e liberação do amido conforme relataram Cox et al. (1944), Krochta et al. (1981) e Haros et al. (1999).

No tratamento convencional (36h, 0,2% de SO₂ e 0,55% de ácido láctico) não houve necessidade de adição de amido ao material moído, mas observou-se que no tratamento de 36h sem a adição do SO₂ ou ácido láctico não houve liberação suficiente de amido, a densidade da massa não foi suficiente para haver flutuação dos germes e foi preciso adicionar amido. O rendimento dos germes foi igual nos dois tratamentos. Eles estavam igualmente hidratados e é provável que o tempo de hidratação (36h) seja suficiente para promover um amaciamento nas paredes celulares facilitando a separação do germe do endosperma.

Observando-se os germes de milho obtidos pelo processo úmido nas cinco diferentes condições de maceração que apresentaram melhores resultados de hidratação na primeira parte deste estudo, a

saber, 5h de maceração com adição de 0,2% SO₂ e 1,0% ácido láctico, 12h sem adição de produtos químicos, 24h com adição de 0,55% de ácido láctico, 36h sem adição de produtos químicos e maceração convencional (36h; 0,2% SO₂; 0,55% ácido láctico), verifica-se nitidamente que os germes do tratamento convencional são os que apresentam melhor aparência, menor danificação e menor porção de fibra.

Todos os outros tratamentos resultaram em danos físicos e presença de fibra agregada ao germe. Os germes obtidos após 12h de maceração em água (sem químicos) são os de qualidade inferior. É sabido que tanto o ácido láctico quanto o SO₂ facilitam o processo de separação dos componentes do grão. Neste tratamento a ausência dos dois componentes foi a principal causa da baixa qualidade. A falta do SO₂ não permitiu a liberação do amido do endosperma que é essencial para o ajuste da densidade da massa favorecendo a flutuação dos germes e a falta do ácido dificultou a separação ou deslocamento do germe do endosperma da semente.

Dos demais tratamentos obteve-se germes de qualidade intermediária sendo que em dois tratamentos (5h e 24h) o ácido estava presente. Estes resultados indicam que a degerminação deve ocorrer quando o germe atingir um mínimo de hidratação (~50% b.u.) e que sua danificação e contaminação pela fração de fibra são reduzidas quando o ácido láctico e o SO₂ são usados na solução de maceração.

As porcentagens de danificação, que são os pedaços de germes retidos na peneira 16 e fundo, em relação a massa seca total de germes recuperados estão relacionados na Tabela 10.

No tratamento de 5h não havia sido atingido o equilíbrio na hidratação o que contribuiu para o aumento dos danos ao germe durante a moagem. No caso do tratamento com 12h de maceração sem adição do ácido láctico verifica-se que a umidade de equilíbrio foi atingida, no entanto a falta do ácido não proporcionou a elasticidade adequada que minimizasse os danos. O resultado do tratamento convencional de 36h mostra que há necessidade de maior tempo de hidratação e adição do SO₂ e do ácido para minimizar os danos.

Tabela 10 - Danificação dos germes em função das condições de maceração

SO ₂ (%)	AL* (%)	Tempo (h)	Danificação** (%)
0,2	1,0	5	25,42 A
0,0	0,0	12	19,46 AB
0,0	0,55	24	18,26 BC
0,0	0,0	36	15,96 BC
0,2	0,55	36	8,87 C

* ácido láctico

** Percentagem de germes danificados em relação a massa seca de germes recuperados

Tempo (h) = tempo de maceração em horas

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

Verifica-se na Tabela 11, que existe um aumento gradual no teor de óleo a partir do tratamento de 12h sem produtos químicos até o tratamento convencional, e que há diferença estatística entre os teores de óleo deste tratamento (12h) e os dois tratamentos de 36h, convencional e sem SO₂ e ácido láctico.

Em 5h de maceração, apesar de não ter atingido o equilíbrio na hidratação, a presença de 1,0% do ácido e 0,2% do SO₂ na água de maceração proporcionou um amaciamento dos tecidos celulares que ligam o germe ao endosperma, facilitando sua separação e proporcionando recuperação de óleo estatisticamente igual ao tratamento convencional. No tratamento de 12h de maceração, atingiu-se o equilíbrio na hidratação, no entanto, a ausência dos produtos químicos e o pouco tempo de maceração tiveram como consequência uma menor recuperação de óleo que no tratamento convencional.

Tabela 11 - Teor de óleo em função das condições de maceração

SO ₂ (%)	AL* (%)	Tempo (h)	Teor de óleo (% do germe)
0,2	0,55	36	44,28 A
0,0	0,0	36	44,14 A
0,0	0,55	24	43,04 AB
0,2	1,0	5	39,20 AB
0,0	0,0	12	36,59 B

* ácido láctico

Tempo (h) = tempo de maceração em horas

A, B, (coluna), médias com as mesmas letras nas colunas indicam que não existe diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade

Em 24h, com 0,55% do ácido e sem SO₂ na água de maceração verificou-se recuperação de óleo no mesmo nível que no tratamento convencional que continha 0,55% do ácido e 0,2% de SO₂. Portanto, não se verificou efeito do SO₂ na recuperação de óleo.

No tratamento de 36h sem adição de ácido láctico nem SO₂ o teor de óleo foi estatisticamente igual ao tratamento convencional, isto se deve, provavelmente, ao tempo de maceração, proporcionando amaciamento celular e facilitando a retirada do germe.

Observando-se os teores de óleo obtidos nos tratamentos de 5h e no convencional, indica que é possível retirar os germes em 5h de maceração conforme relatou Watson (1984). No entanto, haverá maiores dificuldades para separação do pericarpo ainda ligado firmemente ao germe pelo pedúnculo como foi observado neste trabalho. A presença de fibra na massa do germe obtida no tratamento de 5h, teve pouco efeito sobre o teor de óleo, pois o pericarpo tem em média apenas 2% de óleo (Singh et al., 2000).

Entre os tratamentos que continham ácido láctico e o tratamento de 36h sem o ácido, onde houve tempo para amaciamento celular, apresentaram altos teores de óleo. Portanto, o tempo de maceração favoreceu a recuperação de óleo.

5. CONCLUSÕES

1. Nas primeiras duas horas de maceração o ácido láctico dificultou a hidratação do germe, porém, a ação do ácido no germe durante a maceração proporcionou maior hidratação no tempo de 24 horas.
2. O SO₂ dificultou a hidratação do germe no tempo de 5 horas quando sua concentração era 0,2%, excetuando-se o tratamento com 0,2% do SO₂ e 1,0% do ácido. No tempo de 24 horas observa-se dificuldade de hidratação devida ao SO₂.
3. Em 36 horas de maceração não foram observadas diferenças significativas no teor de umidade dos germes entre os tratamentos.
4. As difusividades da água no germe variaram de 1,4396 a 1,9952 x 10⁻⁶cm²/s mostrando que o germe se hidratou numa taxa até 10 vezes maior que as taxas de hidratação para o grão inteiro relatadas na literatura.

5. O SO_2 amolece os grãos e libera amido facilitando a recuperação do germe.
6. O tempo de maceração favoreceu a recuperação do óleo.
7. A degerminação deve ocorrer quando o germe atingir teor de umidade próximo de 50% b.u..
8. O teor de danificação é reduzido quando o ácido láctico e o SO_2 são usados na solução de maceração.

6. Sugestões para pesquisa

1. Verificar o valor nutricional do germe obtido em diferentes tempos de maceração.
2. Verificar os efeitos do ácido láctico e do SO₂ no interior do germe durante a maceração.
3. Estudar as diferenças estruturais e composição química de híbridos de milho que apresentam comportamentos distintos em relação à presença do ácido láctico e SO₂ na solução de maceração.
4. Verificar os efeitos do ácido láctico e do SO₂ na hidratação do germe e no amaciamento de paredes celulares em altas concentrações no início da maceração objetivando a retirada precoce do germe.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC -AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTRY, Approved Methods of the AACC, 2000.

ABIMILHO. –Associação Brasileira das Industrias Moageiras de Milho. Estatísticas. Disponível em: <<http://www.abimilho.com.br>>. Acesso em: abril 2002.

ALVAREZ, H. Tecnologia enzimática para produção de hidrolisados a partir da mandioca, p. 3. Centro de Raízes Tropicais, Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 1997

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

BENSON, G. O., PEARCE, R. B. Corn Perspective and Culture. Page 3 in: **Corn chemistry and technology**. 2. ed. Stanley^a Watson and Paul E. Ramstad, eds. AACC: St Paul, MN. 1987.

BISS R. & COGAN U. The significance of insoluble protein solubilization in corn steeping. **Cereal Chemistry** vol. 65(4), p. 281-284, 1988.

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

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

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra 2000/2001. Quinto levantamento – julho/2002. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/politica_agricola/safra/avalia5.html>. Acesso em: agosto 2002.

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.

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

DAILEY, O. Jr. Effect of lactic acid on protein solubilization and starch yield in corn wet-mill steeping: a study of hybrid effects. **Cereal Chemistry** vol. 79(2), p. 257-260, 2002.

DU, I.; LI, B.; LOPES-FILHO, J. F.; DANIELS, R. C.; ECKHOFF, S. R. Effect of selected organic and inorganic acids on corn wet-Milling yields. **Cereal Chemistry** vol. 73(1), p. 96-98, 1996.

DU, I.; RAUSCH, K. D.; YANG, P.; URIYO E. A. M.; SMALL A. D.; TMBLESON, M. E.; FAUBION, J. M.; ECKHOFF S. R. Comparison of alkali and conventional corn wet-milling: 1-kg procedures. **Cereal Chemistry** vol. 76(5), p. 811-815, 1999.

EARP, C.F.; McSONOUGH, C.M.; ROONEY, L.W. Changes in the microstructure of the corn kernel during the wet milling steeping process. Washington, DC: **Progress report to the corn refiners association**. 1985.

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

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.; 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.; TSO C. C. Wet-milling of corn using gaseous SO₂ addition before steeping and the effect of lactic acid on steeping. **Cereal Chemistry** v. 68, p. 248-251, 1991.

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.

ECKHOFF S. R.; JAYASENA W. V.; SPILLMAN C. K. Wet milling of maize grits. **Cereal Chemistry** vol. 70(3), p. 257-259, 1993.

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

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

FANCELLI, A. L.; LIMA, U. A. Milho: Produção, pré-processamento, e transformação agroindustrial. São Paulo, SP (Série extensão agroindustrial, v. 5). Secretaria da Indústria, Comércio e Ciência do Estado de São Paulo. p. 8, 1982.

FAO – Food and Agriculture Organization. Disponível em: <<http://www.fao.org>> . Acesso em: setembro 2002.

FERNANDES, V.G. **Co-produtos de comercialização do milho**. Mogi Guaçu, SP. 1998. Mimeografado.

FERNANDES, V.G. **Preços de amidos e co-produtos** [mensagem pessoal] recebida por <pmanente@terra.com.br> em 12 de jun. de 2002.

FERRATO, F.H.S.; JUNQUEIRA, T.C.J.; LOPES FILHO, J.F. Hidratação do germe, endosperma e grão do milho em função da temperatura e concentrações de ácido láctico e dióxido de enxofre na água de maceração. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, XXVI, 1997, Campina Grande, PB.

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 SO₂ na água de maceração. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, XVI, 1998, Rio de Janeiro, RJ.

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 SO₂ on the rates of water absorption of three maize hybrids. **Journal of Food Engineering** v.25 p. 473-482, 1995.

HAROS, M; SUAREZ, C. Effect of drying, initial moisture and variety in corn wet milling. **Journal of Food Engineering** v.34 p. 473-481, 1997.

HAROS, M.; SUÁREZ, C. Effect of chemical pretreatments and lactic acid on the rate of water absorption and starch yield in corn wet-milling. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.76, n.5, p.783-787, 1999.

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

KROCHTA, J. M.; LOOK, K. T.; WONG, L.G. Modification of corn wet-milling steeping conditions to reduce energy consumption. **Journal of food processing and preservation**, v 5, p. 39-47. 1981.

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., BURIK P., TUMBLESON M.E., ECKHOFF Intermittent milling and dynamic steeping process for corn starch recovery. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.74, n.5, p.633-638, 1997.

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

MANSONI, J. M. S. **Influência 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.

MANSONI, J. M. S., KRONKA S.N., LOPES FILHO, J.F. Effect of steeping conditions (sulfur dioxide, lactic acid and temperature) on starch yield, starch quality, and germ quality from Intermittent Milling and Dynamic Steeping Process (IMDS) for a Brazilian corn hybrid. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v.79, n.1, p.120-124, 2002.

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.

MCKINNEY, J.C. Moisture Content in the endosperm and germ of corn during steeping. Trabalho apresentado em aula da disciplina Ag E 396 do Departamento de Engenharia Agrícola da The University of Illinois at Champaign-Urbana, 1994.

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

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

NOVAES, R. F. O Milho como Matéria Prima, p. 472-505 em : **Cultura e Adubação do Milho**. Editor: Instituto Brasileiro de Potassa, São Paulo, 1966 .

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

PARK, D. L. Effect of processing on aflatoxin, **Mycotoxins and food safety advances in experimental medicine and biology**, vol. 504, p. 173-179, 2002

PÉREZ, O.E.; M. HAROS, C. SUAREZ Corn Steeping: influence of time and lactic acid on isolation and thermal properties of starch. **Journal of Food Engineering** v.48; p. 251-256; 2001.

RAMOS, A. P. **Influência da temperatura na absorção de água, dióxido de enxofre e ácido láctico durante a maceração do milho no processo de moagem úmida. 2001**. 92 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 .

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

ROUSHDI, M.; GHALI, Y.; HASSANEAN, A. Factors improving steeping process of corn grains, part III. Conditions favoring lactic acid formation during corn stepping and its effect. **Starch/Starke**, v. 33, p. 49-52, 1981.

RUAN, R.; LITCHFIELD, B. J.; ECKHOFF S. R. Simultaneous and nondestructive measurement of transient moisture profiles and structural changes in corn kernels during steeping using microscopic nuclear magnetic resonance imaging. **Cereal Chemistry** vol. 69(6), p. 600-606, 1992.

RYU, D.; JACKSON L.S., BULLERMAN L.B. Effects of processing on zearalenone, **Mycotoxins and food safety advances in experimental medicine and biology**, vol. 504, p. 205-216, 2002

SAUNDERS, D.S.; MEREDITH, F.I.; VOSS, K.A. Control of fumonisin: Effects of processing, **Environmental health perspectives**, vol.109: p333-336 suppl. 2001.

SHANDERA D.L.; PARKHURST A. M.; JACKSON D. S. . Interactions on sulfur dioxide, lactic acid, and temperature during simulated corn wet milling. **Cereal Chemistry** vol. 72(4), p. 373-378, 1995.

SINGH, V.; ECKHOFF, S. R. Wet milling of corn – A review of laboratory-scale and pilot plant-scale procedures. **Cereal Chemistry** vol. 73 (6), p. 659-667, 1996a.

SINGH, V.; ECKHOFF, S. R. Effect of soak time, soak temperature, and lactic acid on germ recovery parameters . **Cereal Chemistry** vol. 73 (6), p. 712-720, 1996b.

SINGH, V.; HAKEN, A. E.; NIU, Y. X., ZOU, S. H., ECKHOFF, S. R. Hybrid dependent effect of lactic acid on corn starch yields. **Cereal Chemistry** vol. 74 (3), p. 249-253, 1997.

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.

SINGH, V.; MOREAU, R. A.; HICKS, K. B.; ECKHOFF, S. R. Effect of alternative milling techniques on the yield and composition of corn germ oil and corn fiber oil. **Cereal Chemistry** vol. 78 (1), p. 46-49, 2000.

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

THOMAS, D. J. & ATWELL, W. A. Starches, Practical Guide for the Food Industry. Page 6. Ed. Eagan Press, St. Paul, MN, 1997.

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

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

WANG D.; ECKHOFF, S. R. Effect of broken corn levels on water absorption and steepwater characteristics. **Cereal Chemistry** vol. 77 (5), p. 525-528, 2000.

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

WATSON, S. A. Structure and Composition Page 53-65 in: **Corn chemistry and technology**. 2. Ed. Stanley A. Watson and Paul E. Ramstad, eds. AACC: St Paul, MN, 1987.

WEBER, E. J. Lipids of the Kernel page 311-316 in: **Corn chemistry and technology**. 2. Ed. Stanley A. Watson and Paul E. Ramstad, eds. AACC: St Paul, MN, 1987.

YAPTENCO, K. F. **Performance evaluation of a laboratory scale steep battery for corn wet milling**. Illinois, 1993. 186 f. Thesis (Master of Science in Agricultural Engineering). Agriculture Engineering Department – University of Illinois, Urbana,Champaign.

ANEXOS

Anexo A

Quadro de análise de variância para estudo dos efeitos do dióxido de enxofre (D) e do ácido láctico(A) na hidratação do germe no tempo de 60 minutos de maceração

Causas da Variação		S.Q.	Q.M.	
L				
Dióxido de Enxofre	2	43,5282	21,7641	2,7429 ^{NS}
Ácido Láctico	2	81,4531	40,7265	5,1327*
D X A	4	27,7707	6,9427	0,8750 ^{NS}

^{NS} - Não significativo (P>0,05)

* - significativo (P<0,05)

** - significativo (P<0,01)

Anexo B

Quadro de análise de variância para estudo dos efeitos do dióxido de enxofre (D) e do ácido láctico(A) na hidratação do germe no tempo de 120 minutos de maceração

Causas da Variação		S.Q.	Q.M.	
L				
Dióxido de Enxofre	2	10,9031	5,4516	0,6290 ^{NS}
Ácido Láctico	2	78,8769	39,4385	4,5507*
D X A	4	25,0870	6,2717	0,7237 ^{NS}

^{NS} - Não significativo (P>0,05)

* - significativo (P<0,05)

** - significativo (P<0,01)

Anexo C

Desdobramento da interação AxD, para estudo dos efeitos do dióxido de enxofre (D) em cada nível de ácido láctico (A), e do ácido láctico em cada nível de dióxido de enxofre na hidratação do germe no tempo de 24 h de maceração

Causas da Variação		S.Q.	Q.M.	
L				
Dióxido de Enxofre d. A ₁	2	185,6428	92,8214	11,0578**
Dióxido de Enxofre d. A ₂	2	86,1924	43,0962	5,1350*
Dióxido de Enxofre d. A ₃	2	224,9816	112,4809	13,4010**
Ácido Láctico d. D ₁	2	306,0700	153,0350	18,2310**
Ácido Láctico d. D ₂	2	75,0580	37,5290	4,4708*
Ácido Láctico d. D ₃	2	123,5772	61,7886	7,3608*

^{NS} - Não significativo (P>0,05)

* - significativo (P<0,05)

** - significativo (P<0,01)

Anexo D

Desdobramento da interação AxD, para estudo dos efeitos do dióxido de enxofre (D) em cada nível de ácido láctico (A), e do ácido láctico em cada nível de dióxido de enxofre na hidratação do germe no tempo de 5 h de maceração

Causas da Variação		S.Q.	Q.M.	
L				
Dióxido de Enxofre d. A ₁	2	78,2593	39,1297	10,7900**
Dióxido de Enxofre d. A ₂	2	59,3932	29,6966	8,1888**
Dióxido de Enxofre d. A ₃	2	31,8660	15,9330	4,3935*
Ácido Láctico d. D ₁	2	25,5793	12,7897	3,5267 ^{NS}
Ácido Láctico d. D ₂	2	14,2693	7,1346	1,9674 ^{NS}
Ácido Láctico d. D ₃	2	93,5409	46,7705	12,8969**

^{NS} - Não significativo (P>0,05)

* - significativo (P<0,05)

** - significativo (P<0,01)

Anexo E

Quadro de análise de variância para estudo dos efeitos do dióxido de enxofre (D) e do ácido láctico(A) na difusividade efetiva da água no germe durante a hidratação

Causas da Variação	L	S.Q.	Q.M.	F
Dióxido de Enxofre	2	0,1116	0,0558	3,3791 ^{NS}
Ácido Láctico	2	0,3166	0,1583	9,5830 ^{**}
D X A	4	0,0206	0,0051	0,3111 ^{NS}

^{NS} - Não significativo ($P > 0,05$)

* - significativo ($P < 0,05$)

** - significativo ($P < 0,01$)

Anexo F

Médias dos teores de umidade dos germes (% base seca) durante a hidratação (0 a 36h) em diferentes soluções de ácido láctico (AL) e dióxido de enxofre (SO₂).

Teores (%)	AL	0,0	0,55	1,0	0,0	0,55	1,0	0,0	0,55	1,0
	SO ₂	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
TEMPO (s)	0	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4
	600	24,5	23,1	22,2	22,1	21,1	20,4	20,1	23,4	21,4
	1200	28,3	27,6	24,6	27,3	23,3	28,3	25,2	25,8	26,4
	1800	31,4	30,53	33,0	33,6	32,9	29,6	30,5	31,4	33,3
	2700	46,0	37,6	38,0	44,0	41,3	39,3	38,1	38,8	39,0
	3600	50,1	46,2	44,7	47,0	43,0	41,6	46,2	39,7	44,6
	4500	52,5	53,1	47,4	51,5	50,0	51,0	51,0	53,0	46,8
	5400	58,5	52,5	54,4	56,1	53,4	48,6	54,4	51,8	55,1
	6300	58,1	60,5	61,8	60,9	58,4	51,7	60,7	59,6	61,6
	7200	70,2	66,1	63,6	67,2	68,0	62,7	65,5	65,4	63,3
	10800	79,0	77,6	77,9	79,2	79,0	81,1	80,9	79,9	79,6
	18000	90,6	93,4	95,7	99,1	99,2	95,9	92,7	91,9	100,6
	28800	101,4	106,7	107,0	106,8	105,3	101,8	102,7	99,3	103,6
	43200	103,7	109,1	116,9	109,6	116,4	108,8	108,0	108,4	109,2
	86400	110,4	125,7	125,5	121,5	116,5	112,9	109,1	119,9	112,1
	129600	117,2	115,9	118,3	122,8	117,4	115,7	114,3	119,3	112,8

Anexo G

Valores do erro (E) na determinação dos coeficientes de difusividade da água no germe e valores do desvio padrão (D) no cálculo das raízes das médias dos quadrados dos desvios em cada tratamento

SO ₂ %	ácido lático %	Tempo de maceração (h)	E (cm ² /s)	D (%Ubs)
0,0	0,0	12	$1,3676 \times 10^{-7}$	0,08607
	0,55	8	$1,2597 \times 10^{-7}$	0,08864
	1,0	8	$1,5314 \times 10^{-7}$	0,09941
0,1	0,0	5	$2,0166 \times 10^{-7}$	0,09294
	0,55	8	$1,8500 \times 10^{-7}$	0,12269
	1,0	8	$1,9400 \times 10^{-7}$	0,09095
0,2	0,0	8	$1,7690 \times 10^{-7}$	0,12778
	0,55	12	$1,2595 \times 10^{-7}$	0,09172
	1,0	12	$1,4074 \times 10^{-7}$	0,00915

Ubs = umidade em base seca

Anexo H

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 Erlenmeyer
 - 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 SO₂ no frasco Erlenmeyer.
3. Titular com solução de iodo imediatamente. Repetir a titulação 2 a 3 vezes se forem necessários.
4. Calcule o SO₂ da amostra mediante a fórmula:

$$SO_2(ppm) = \frac{N_{I_2} \times V_{I_2} \times 32030}{V_{amostra}}$$

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 Erlenmeyer de 250 ml:

100 ml de água destilada

3 gotas de fenoftaleína 1%

2. Colocar 10 ml da amostra no frasco Erlenmeyer.
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:

$$C_g \text{ } C_3H_6O_3(ppm_g) = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot 0.9}{V_g} \times 10000$$

Referências:

YAPTENCO, K. F. **Performance evaluation of a laboratory scale steep battery for corn wet milling**. Illinois, 1993. 186 f. Thesis (Master of Science in Agricultural Engineering). Agriculture Engineering Department – University of Illinois, Urbana,Champaign.

Anexo I

Preparação dos reagentes para a determinação de dióxido de enxofre.

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 tiosulfato 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 Erlenmeyer

100 ml de água destilada

5 ml 0.1N de tiosulfato 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 sulfúrico 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

nato de sódio

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.