

Difusividades da Água, Dióxido de Enxofre e Ácido Lático em Grãos de Milho Durante a Maceração para o Processo de Moagem Úmida

Water, Sulfur Dioxide and Lactic Acid Difusivities in Corn Grains During Steeping for Wet Milling

AUTORES AUTHORS

✉ José Francisco LOPES FILHO
Augusto Pumacahua RAMOS
Javier Telis ROMERO

Departamento de Engenharia e Tecnologia
de Alimentos – DETA
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – IBILCE
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” – UNESP
Rua Cristóvão Colombo, 2265
Jardim Nazareth – CEP 15054-000
São José do Rio Preto, SP
e-mail: lopes@ibilce.unesp.br

RESUMO

As absorções da água, do dióxido de enxofre (SO₂) e do ácido lático em grãos de milho foram monitoradas durante a etapa de maceração do processo de moagem úmida com o objetivo de determinar seus coeficientes efetivos de difusão (D_{ef}) e as energias de ativação (E_a). Os grãos foram macerados a 45, 55 e 65 °C em tubos de ensaio contendo solução com 0,20% de SO₂ e 0,55% de ácido lático, por 12 horas. Em intervalos de tempo de 1 hora, amostras eram coletadas para determinação da umidade e concentrações de SO₂ e ácido lático no interior dos grãos. Os coeficientes efetivos de difusão foram obtidos considerando a segunda lei de Fick para placa plana com difusão unidirecional em regime transiente e resistência externa desprezível. As energias de ativação foram determinadas através de equações do tipo Arrhenius. Os resultados demonstram que a absorção da água cresceu exponencialmente com o tempo de maceração para as três temperaturas até atingir o equilíbrio em torno de 40% de umidade (base úmida, b.u.). A concentração de SO₂ e ácido lático atingiram um máximo entre 3 e 4 horas de maceração. O aumento da temperatura de 45 para 65 °C promoveu também o aumento nas difusões da água, do SO₂ e do ácido lático. Os coeficientes de difusão foram 0,8; 1,3 e 1,7 x 10⁻¹⁰ m²/s para água, 1,6; 2,6 x 10⁻¹¹ e 1,13 x 10⁻¹⁰ m²/s para o SO₂, e 1,6; 4,5 x 10⁻¹¹ e 3,12 x 10⁻¹⁰ m²/s para o ácido lático respectivamente nas temperaturas de 45, 55 e 65 °C. As energias de ativação foram de 33,8; 86,6 e 132,3 kJ/mol para a água, SO₂ e ácido lático respectivamente.

SUMMARY

Water, sulfur dioxide (SO₂) and lactic acid absorption data on corn grains were collected during steeping of wet milling process to determine effective diffusion coefficients (D_{ef}) and activation energies (E_a). Corn grains were steeped at 45, 55 and 65 °C in solution with 0.20% SO₂ and 0.55% lactic acid for 12 hours. Every hour samples were collected to measure moisture content, SO₂ and lactic acid concentrations inside the grains. To determine effective diffusion coefficients second Fick's law, applied to a plate for unidirectional situation in transient condition and no external resistance, was considered. The results shown that water absorption increased as exponential function of steeping time up to around 40% moisture (wet base, w.b.). SO₂ and lactic acid concentrations reached a maximum between 3 and 4 steeping hours. As temperature increased from 45 to 65 °C the diffusions of water, SO₂ and lactic acid also increased. D_{ef} values were 0.8; 1.3 and 1.7 x 10⁻¹⁰ m²/s for water; 1.6; 2.6 x 10⁻¹¹ and 1.13 x 10⁻¹⁰ m²/s for SO₂, and 1.6; 4.5 x 10⁻¹¹ and 3.12 x 10⁻¹⁰ m²/s for lactic acid at 45, 55 and 65 °C, respectively. E_a values were 33.8, 86.6 e 132.3 kJ/mol for water, SO₂ and lactic acid respectively.

PALAVRAS-CHAVE KEY WORDS

Milho; Difusividade; Moagem úmida; Energia de ativação.

Corn; Diffusivity; Wet milling; Activation energy.

1. INTRODUÇÃO

O processo industrial de moagem úmida é o segundo maior setor de consumo de grãos de milho no país após a alimentação animal, utilizando-se aproximadamente de 15% da produção total (ABIMILHO, 2004). As transformações químicas, bioquímicas e operações mecânicas envolvidas separam o grão de milho em frações relativamente puras: germe, fibra, amido e proteína (glúten) (SINGH *et al.*, 1997). O procedimento pode ser dividido em seis etapas principais: maceração, primeira moagem, separação do germe, segunda moagem, separação das fibras e separação glúten-amido. A primeira etapa, a maceração, é a mais importante, pois nela acontecem os fenômenos químicos e bioquímicos que preparam os grãos para serem moídos com maior eficiência. Os fenômenos mais importantes, nesta etapa, são a hidratação dos grãos, a ativação de proteases e reações de quebra das redes de proteínas que envolvem os grânulos de amido dentro do endosperma. Para que isto aconteça é imprescindível que ocorra a difusão de três componentes para o interior do grão: água, dióxido de enxofre (SO₂) e ácido lático. Assim, na maceração os grãos são imersos em solução com 0,20% de SO₂ e 0,55% de ácido lático à temperatura entre 50 e 55 °C e pH 3,9 a 4,1 por 24 a 36h (ROUSHDI *et al.*, 1981; MAY, 1987; ECKHOFF, 1989; LOPES FILHO 1996; MANZONI, 2000).

A hidratação dos grãos, nestas condições, é um estágio importante que determina a qualidade dos subprodutos (germe, proteína, fibra e amido), pois com o amolecimento das partes do grão, ocorrem melhora na difusão dos outros dois solutos e ativação de enzimas, além de favorecer o processo físico de moagem. O ácido lático proporciona maior rapidez de difusão do SO₂, além de produzir maior amolecimento interno do grão e o SO₂, que age como sanitizante, tem a principal função de reagir com proteínas rompendo as pontes dissulfídicas, liberando os grânulos de amido. Estudos feitos por LING DU *et al.* (1996) mostraram que a utilização de outros ácidos orgânicos na solução de hidratação como o cítrico, o ascórbico e o acético, também melhoram o rendimento e a qualidade dos produtos finais. Para otimizar a moagem úmida do milho é essencial o entendimento dos mecanismos de absorção de água, SO₂ e ácido lático pelos grãos de milho durante a maceração. Vários estudos foram realizados neste sentido, incluindo a determinação do efeito do SO₂ e do ácido lático nas taxas de hidratação e a variação de volume e massa dos grãos durante a maceração (FAN *et al.*, 1962; FAN *et al.*, 1965; ROUSHDI *et al.*, 1981; HAROS *et al.*, 1995; VERMA & PRASAD, 1999; BISS & COGAN, 1996). HAROS *et al.* (1995) estudaram os efeitos da temperatura e do SO₂ na hidratação dos grãos e confirmaram suas influências nas taxas de absorção de água, solubilização e quebra das redes de proteína. De acordo com VERMA & PRASAD (1999) a difusividade da água em grãos de milho é diretamente proporcional a temperatura. Já as difusividades do SO₂ e ácido lático, além da temperatura, também dependem das condições do meio como pK e pH (BISS & COGAN, 1996). MUTHUKUMARAPPAN & GUNASEKARAN (1990) estudaram a difusividade do vapor d'água no milho para três geometrias (placa plana, cilindro e esfera) utilizando o modelo proposto por CRANK (1975), e concluíram que o modelo da placa plana representava melhor o fenômeno. Poucas informações estão

disponíveis na literatura sobre as difusões do SO₂ e do ácido lático no milho durante a maceração. Os resultados deste estudo são importantes para um melhor entendimento do mecanismo de difusão dos componentes da solução para os grãos de milho. Poderão ser usados na simulação do processo e na identificação das melhores condições de tempo e temperatura para a maceração. Assim, o objetivo deste trabalho foi determinar as difusividades efetivas da água, do SO₂ e do ácido lático no milho (semiduro zêneca 8392) durante a maceração em solução de 0,55% de ácido lático e 0,20% de SO₂ nas temperaturas de 45, 55 e 65 °C.

2. METODOLOGIA

Matéria prima. O milho utilizado para o estudo foi o híbrido zêneca 8392 colhido mecanicamente da safra 98/99, produzido na região de São José do Rio Preto, estado de São Paulo. No laboratório impurezas maiores foram separadas pela passagem dos grãos em peneira de 7 mm e impurezas de granulometria menor, como pedaços de grãos, grãos pequenos e outros materiais estranhos, foram retiradas manualmente. Após a limpeza o milho foi colocado em sacos plásticos de 20 kg e armazenado em câmara fria a 5 °C e 55% UR até o início dos testes. Para os testes, as amostras foram retiradas e colocadas no ambiente para estabilização da temperatura por aproximadamente 12 horas.

Maceração dos grãos. Amostras de 24g de milho foram colocadas em tubos de ensaio com tampa rosqueável contendo 75ml de solução com 0,20% de SO₂ e 0,55% de ácido lático. Para que as concentrações na solução tivessem uma variação mínima, a proporção de produto:solução (1:3) foi usada, a partir da referência da maceração convencional, onde a proporção é normalmente de 1:2. Para a modelagem, as concentrações foram consideradas constantes ao longo do processo. A solução foi obtida adicionando-se 11ml de ácido lático e 5.9g de metabissulfito de sódio em 2000ml de água destilada. Os tubos foram cheios completamente para evitar passagem do SO₂ para o espaço vazio e fechados hermeticamente. A maceração foi realizada por 12 horas nas temperaturas de 45, 55 e 65 °C, mantidas em cada teste imergindo os tubos num banho termostático (FANEM modelo 146). Os tubos eram movimentados a cada 20 minutos para homogeneização da solução de maceração. Esse procedimento foi seguido, conforme observações obtidas em testes preliminares.

Teor de umidade. Em intervalos de tempo de 1 hora, até o total de 12 horas, um tubo era retirado, resfriado em água corrente e aberto para a drenagem da solução que era reservada em recipiente fechado para posterior determinação das concentrações do ácido e do SO₂. Os grãos úmidos eram colocados sobre papel toalha para a retirada da umidade superficial, pesados em balança semi-analítica e colocados em uma estufa com circulação de ar a 50 °C durante 12 horas. A umidade foi determinada após este período pelo método da estufa a 103 °C /72h (AACC, 2002) e expressa em base seca (b.s.).

Concentração de SO₂ e ácido lático. As determinações das concentrações de ácido lático e de SO₂ na solução drenada dos tubos foram feitas por titulação, com solução de iodo e solução de hidróxido de sódio, respectivamente, para o SO₂ e o ácido lático segundo YAPTENCO (1988). Mediante um simples balanço de massa dos componentes do sistema solução/milho, sem troca de massa com o exterior, determinaram-se as concentrações dos dois componentes nos grãos de milho. Os resultados foram expressos em ppm para o SO₂ e em porcentagem para o ácido lático.

Modelo Matemático. Para a análise das difusividades foi utilizado o modelo da placa plana infinita, considerando que este foi o melhor resultado obtido no estudo sobre difusão do vapor d'água realizado por MUTHUKUMARAPPAN & GUNASEKARAN (1990). O grão de milho consistiu da fase sólida (β) de espessura 2L imersa numa solução de maceração (fase líquida ou γ), com difusão em ambas as faces da placa. A espessura média 2L foi determinada, medindo-se as espessuras de 100 grãos de milho com um paquímetro. A segunda lei de Fick aplicada para esta situação é expressa como:

$$\frac{\partial C_{\beta}}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 C_{\beta}}{\partial z^2} \quad (1)$$

Onde: C_{β} é a concentração média do soluto no milho, [ML⁻³], t o tempo de maceração, [T],

D_{ef} o coeficiente efetivo de difusão, [L²T⁻¹] e z a espessura característica do grão de milho, [L].

Para a solução da eq.1 as seguintes condições foram respeitadas:

Condição inicial:

$$t = 0 \quad 0 < z < L \quad C_{\beta} = C_{\beta 0} = 0 \quad (2)$$

Onde $C_{\beta 0}$ é a concentração inicial do soluto no grão de milho, [ML⁻³].

Condição de contorno 1: existe uma relação de equilíbrio sólido-fluido que é análoga ao da lei de Henry introduzindo o coeficiente de partição K_p .

$$t > 0 \quad z = 0 \quad C_{\beta} = K_p C_{\gamma} \quad (3)$$

Onde C_{γ} é a concentração média de soluto na solução, [ML⁻³].

Condição de contorno 2: ao longo da maceração a concentração dos solutos aumentam no interior dos grãos até atingir (no centro da placa plana) uma concentração finita.

$$t > 0 \quad z = L \quad C_{\beta} = \text{finito} \quad (4)$$

Com as equações de 1 a 4, considerando o grão de milho inicialmente livre de SO₂ e ácido lático e utilizando a relação entre os volumes do grão e da solução (denominada de volumes limitados) dada por:

$$\alpha = \frac{V_{\beta}}{V_{\gamma} K_p} \quad (5)$$

Onde V_{β} é o volume dos grãos de milho, [L³] e V_{γ} o volume da solução no tempo t, [L³].

determinou-se os coeficientes de difusão do SO₂ e do ácido lático.

A solução analítica da eq. (1) com as condições de contorno e o valor de alfa da eq. (5) é apresentada por CRANK (1975):

$$\frac{C_{\beta} - C_{\beta 0}}{C_{\beta \infty} - C_{\beta 0}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2\lambda_n^2} \exp\left[-\frac{D_{ef}\lambda_n^2 t}{L^2}\right] \quad (6)$$

$$\tan(\lambda_n) = -\alpha\lambda_n \quad \text{para } n = 1, 2, \dots \quad (7)$$

sendo: C_{β} , $C_{\beta 0}$ e $C_{\beta \infty}$ as concentrações médias, iniciais e infinitas de massa absorvida pelos grãos de milho (p/v), L a metade da espessura do grão de milho (cm), α a constante de volumes limitados e λ_n as raízes da equação.

Considerando valores do coeficiente de partição maiores que zero, tem-se, pela eq. (5) que os valores de alfa (α) tendem a um valor finito ou pequeno. Por outro lado, considerando que o coeficiente de partição tende a zero, alfa (α) tenderá ao infinito. Neste caso as raízes da eq. (7) serão:

$$\lambda_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \quad \text{para } n = 0, 1, 2, \dots \quad (8)$$

de modo que a solução da eq. (1) fica:

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

A eq. (9) foi utilizada para determinar o coeficiente de difusão da água, considerando que sua concentração na solução permanece constante ao longo do tempo de maceração.

As seguintes suposições são necessárias para a utilização das eqs. 6 a 8:

- no tempo t = 0 a superfície do grão está em equilíbrio com o ambiente;
- a composição do grão é homogênea com relação à difusividade;
- o grão de milho entra em equilíbrio com a solução ao final da maceração;
- a concentração de solutos é constante durante o processo de hidratação;
- o processo de difusão envolve somente transferência de massa da solução ao milho;
- a difusividade efetiva depende somente da entrada de solutos no grão;
- o processo é isotérmico;
- os solutos difundem somente pelos lados planos;
- o efeito de incremento de volume é desprezado;
- o grão de milho em todas os testes têm a mesma característica.

Os dados experimentais foram ajustados ao modelo matemático através do software Origin v3.5 pelo método dos quadrados mínimos, otimizado pelo algoritmo de MARQUARDT (1963) com valores para n de 0 a 5. A energia de ativação para

a difusão da água, SO₂ e ácido lático foi calculada pela equação de Arrhenius:

$$\ln D_{ef} = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

onde E_a é a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

Difusividade efetiva. A difusividade efetiva da água foi determinada pela eq. (9), e do SO₂ e ácido lático das eqs. (5), (6) e (7). Em todas as determinações, os cinco primeiros termos da série foram considerados, porque a partir do quinto termo os valores eram insignificantes comparados aos anteriores. O tempo de maceração de 5 horas foi considerado na análise, pois a partir deste período verificou-se a estabilização das concentrações.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Absorção de água. Durante a hidratação dos grãos, observou-se que a água difunde rapidamente durante as primeiras horas de maceração, devido ao gradiente existente no sistema. Por exemplo, na absorção mais lenta ocorrida à temperatura de 45 °C, a umidade (28,11%) duplicou nas primeiras 2 horas e triplicou nas 10 horas seguintes. A Figura 1 mostra o comportamento da hidratação, ao longo do tempo, para as três temperaturas, onde é observado que para a maior temperatura (65 °C) a taxa de absorção foi maior, com a tendência de se igualarem ao final de 12 horas.

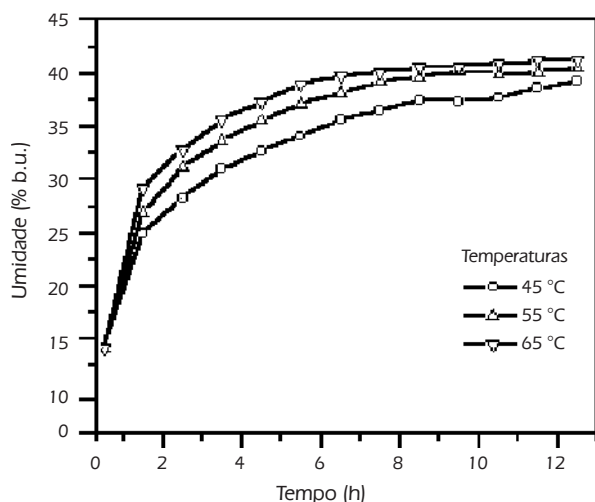


FIGURA 1. Umidades dos grãos de milho durante 12 horas de maceração em três temperaturas.

Absorção do SO₂. Nas primeiras 4 horas, a absorção do SO₂ também foi maior para a temperatura de 65 °C, entretanto foi a 45 °C, que se obteve a maior absorção, atingindo-se um máximo de concentração de 2119 ppm, após 9 horas. Para 55 e 65 °C os valores máximos foram similares e atingiram 1883 ppm após 7 horas e 1884 ppm após 3 horas, respectivamente (Tabela 1 e Figura 2). Observa-se que estes valores foram atingidos em

tempos diferentes e que prevaleceu a maior taxa de difusão nas primeiras horas para a temperatura de 65 °C. Ao contrário do que se esperava, a maior concentração foi atingida a 45 °C, após um maior período de maceração. Assim o tempo, e não a temperatura, foi o fator mais importante para a difusão do SO₂. Uma possível explicação é que com o passar do tempo, há maior amolecimento dos grãos, assim como outras transformações estruturais (atividade de proteases, etc), favorecendo a entrada do SO₂. FAN *et al.* (1965) realizaram um estudo de hidratação do milho em solução com SO₂ e afirmaram que, com o passar do tempo, ocorre maior difusão devido à desintegração de proteínas, diminuindo a resistência à transferência de massa. Nesta linha de raciocínio, o resultado do presente estudo reforça a tese desses autores, de que transformações na membrana semipermeável do grão aumentam sua porosidade, favorecendo a difusão do SO₂. Após atingir um valor máximo, os resultados mostram uma pequena queda no nível de SO₂, o que indica seu consumo através de interações com a estrutura do grão, principalmente com as redes de proteínas. Estas interações são caracterizadas pela reação do SO₂ com as pontes dissulfídicas das proteínas (proteína -S-S- proteína) formando S-sulfonatos e grupos tiol.

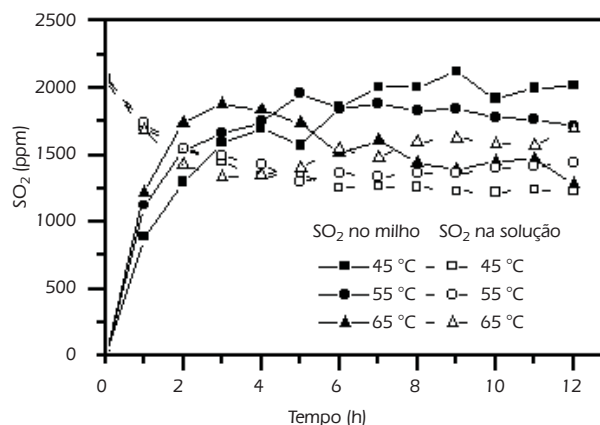


FIGURA 2. Concentrações de SO₂ nos grãos de milho e na solução durante 12 horas de maceração em três temperaturas.

Absorção do ácido lático. A Tabela 1 e Figura 3 mostram valores e o comportamento da absorção do ácido lático pelos grãos de milho. Os máximos valores de concentração, no interior do grão, foram atingidos após 4 horas de maceração a 65 °C, correspondente a 8496 ppm e após 6 horas nas temperaturas de 45 e 55 °C, correspondentes a 7933 ppm e 8053 ppm, respectivamente. Após estes períodos, verifica-se um leve declínio sugerindo que o ácido lático interagiu com estruturas do grão. Uma das funções do ácido é de que ele melhora a solubilização das proteínas, provavelmente pela modificação do pH do meio, e auxilia no amolecimento do grão (ROUSHDI *et al.* 1981; ECKHOFF 1989; ECKHOFF & TSO 1991). Os resultados mostraram que o aumento da temperatura favoreceu a absorção do ácido. Resultados similares foram obtidas por BISS & COGAN (1996) e por ECKHOFF & OKOS (1990), com estudos realizados sobre absorção do SO₂ e ácido lático.

TABELA 1. Umidade e concentrações de SO₂ e ácido lático nos grãos de milho após 12 horas de maceração em solução de 0,20% de SO₂ e 0,55% de ácido lático.

Tempo (horas)	Umidades (%b.u.)			SO ₂ (ppm)			Ácido lático (ppm)		
	45 °C	55 °C	65 °C	45 °C	55 °C	65 °C	45 °C	55 °C	65 °C
0	14,1	14,1	14,1	0	0	0	0	0	0
1	24,71	26,81	29,07	894	1128	1222	4232	5532	6206
2	28,11	30,92	32,65	1298	1545	1740	5503	6940	7802
3	30,85	34,44	35,50	1589	1656	1884	6943	7143	8336
4	32,54	35,39	37,15	1696	1752	1838	7445	7417	8496
5	33,96	37,00	38,82	1573	1962	1740	7620	7722	8179
6	35,51	37,87	39,62	1855	1845	1517	7933	8053	7345
7	36,32	39,04	39,99	2006	1883	1608	7249	7237	7619
8	37,33	39,49	40,40	2009	1838	1443	7583	7411	6955
9	37,22	40,07	40,51	2119	1837	1394	7572	7448	6587
10	37,56	39,85	40,81	1920	1778	1451	7618	7084	6815
11	38,44	40,02	41,02	1998	1762	1470	7603	6937	6353
12	39,12	40,46	41,16	2019	1715	1287	7335	6697	5755

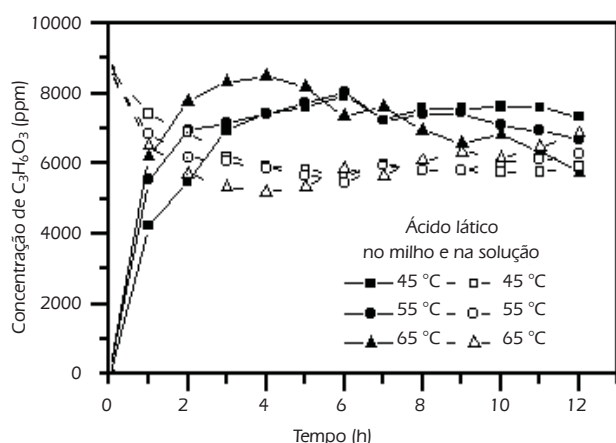


FIGURA 3. Concentrações de ácido lático nos grãos de milho e na solução durante 12 horas de maceração em três temperaturas.

Difusividades efetivas. O ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos, para a determinação das difusividades, foi realizado considerando as 5 primeiras horas de maceração, em razão das taxas positivas de absorção neste período. Os valores das difusividades efetivas (D_{ef}), de alfa e coeficientes de determinação dos ajustes (R^2) são apresentados na Tabela 2. O melhor ajuste dos dados ao modelo da eq. 6 para a determinação de D_{ef} foi para a absorção de água com R^2 acima de 0,99. As difusividades da água variaram de $0,8 \times 10^{-10}$ a $1,7 \times 10^{-10}$ m²/s, crescentes em função do aumento da temperatura (Figura 4). MUTHUKUMARAPPAN & GUNASEKARAN (1990) determinaram as difusividades de vapor d'água através da equação de CRANK (1975) em duas variedades de milho (K6400 e Dekalb 547) e encontraram valores $2,2 \times 10^{-10}$ a $12,0 \times 10^{-10}$ m²/s para temperaturas de 25

a 40 °C e umidades relativas do ar de 75 a 95%. VERMA & PRASAD (1999) considerando os grãos de milho como sendo uma esfera, determinaram a difusividade da água (milho variedade Kisan) durante a hidratação de 15 gramas de grãos em tubos de ensaio de 50 ml. O tempo de hidratação foi relativamente curto de 1 a 15 minutos e temperaturas de 30 a 90 °C. Os valores variaram de $1,1 \times 10^{-10}$ a $1,14 \times 10^{-11}$ m²/s. Com a mesma metodologia, HAROS *et al.* (1995) determinaram a difusividade da água na maceração de três tipos de milho (mole, semiduro e duro) em solução de 0,25% de SO₂ por 48 horas. As difusividades para o tipo semiduro ou semiduro variaram de $2,5 \times 10^{-10}$ a $7,3 \times 10^{-10}$ m²/s para temperaturas de 45 e 65 °C, respectivamente. Observa-se que em todos estudos, a ordem de grandeza dos valores foi a mesma e que os maiores valores foram para temperaturas mais elevadas.

TABELA 2. Coeficientes de difusão da água, SO₂ e ácido lático.

Componente	T (°C)	D_{ef} (m ² /s)	R^2	α
Água	45	$0,8 \times 10^{-10}$	0,994	∞
	55	$1,3 \times 10^{-10}$	0,996	∞
	65	$1,7 \times 10^{-10}$	0,994	∞
SO ₂	45	$1,6 \times 10^{-11}$	0,858	0,1754
	55	$2,6 \times 10^{-11}$	0,823	0,1142
	65	$1,13 \times 10^{-10}$	0,932	0,2508
Ácido lático	45	$1,6 \times 10^{-11}$	0,860	0,1668
	55	$4,5 \times 10^{-11}$	0,924	0,1984
	65	$3,12 \times 10^{-10}$	0,917	0,2781

T = Temperatura, °C.

D_{ef} = Coeficiente efetivo de difusão, m²/s.

R^2 = coeficiente de determinação.

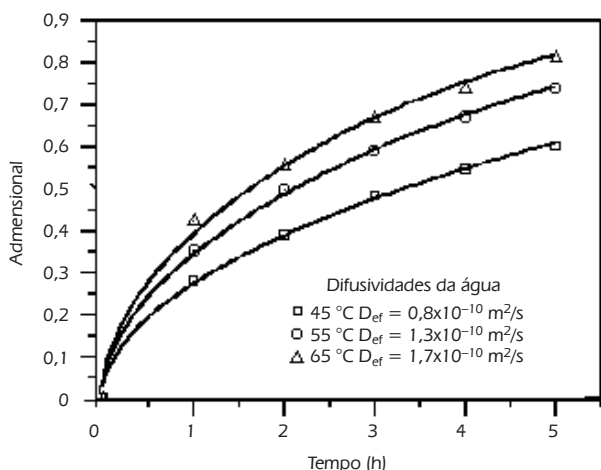


FIGURA 4. Umidade adimensional em função do tempo.

As difusividades do SO₂ variaram entre 1,6x10⁻¹¹ a 1,13x10⁻¹⁰ m²/s (Figura 5), que são da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados por FAN *et al.* (1965) em estudo de hidratação de três variedades de milho em solução contendo 0,3% de SO₂. ECKHOFF & OKOS (1990), utilizando o modelo cilíndrico fornecido por GEANKOPOLIS (1983) na modelagem do fenômeno, verificaram que a difusão do SO₂ gasoso nos grãos é três ordens de grandeza maior que para o SO₂ em solução, com valores entre 1,0x10⁻⁸ a 2,0x10⁻⁸ m²/s.

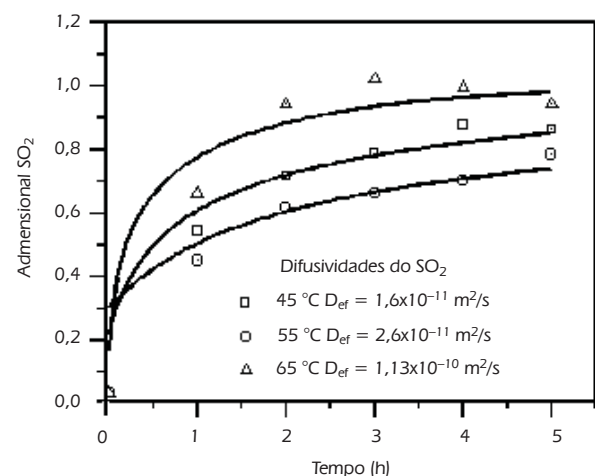


FIGURA 5. Concentrações adimensionais de SO₂ em função do tempo de maceração.

As difusividades do ácido láctico determinadas neste trabalho foram de 1,6x10⁻¹¹ a 3,12x10⁻¹⁰ m²/s (Figura 6), menores que a difusividade do SO₂ para temperaturas maiores, apesar de estarem na mesma ordem de grandeza. Isto pode ser devido ao maior tamanho das moléculas do ácido, comparadas com as do SO₂.

Os resultados de difusividades dos componentes da solução de maceração mostraram que o modelo da lei de Fick, aplicado à placa plana utilizado na análise, foi adequado e que há influência da temperatura na taxa de absorção de cada componente.

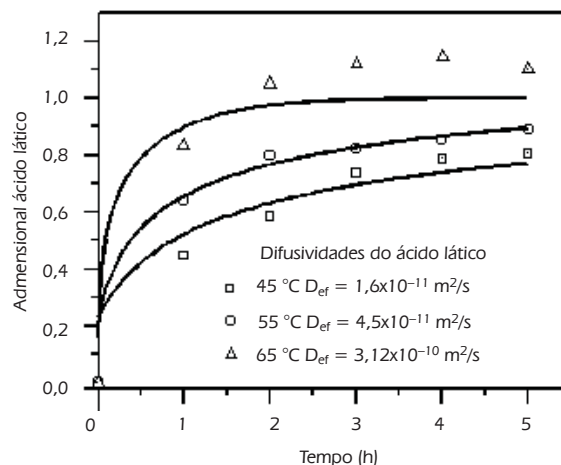


FIGURA 6. Concentrações adimensionais de ácido láctico em função do tempo de maceração.

Energias de ativação. Plotando-se as difusividades efetivas da água, do SO₂ e do ácido láctico em função do inverso da temperatura absoluta (Figura 7) e considerando a eq. (10) do tipo Arrhenius, obtiveram-se as seguintes equações:

$$D_{ef} = 0.2907 e^{\frac{4061.5271}{T}} \quad (R^2 = 0.9892) \quad (11)$$

$$D_{ef} = 2.3 \times 10^{-7} e^{\frac{10413.0068}{T}} \quad (R^2 = 0.9096) \quad (12)$$

$$D_{ef} = 7.3 \times 10^{-14} e^{\frac{15909.3941}{T}} \quad (R^2 = 0.9818) \quad (13)$$

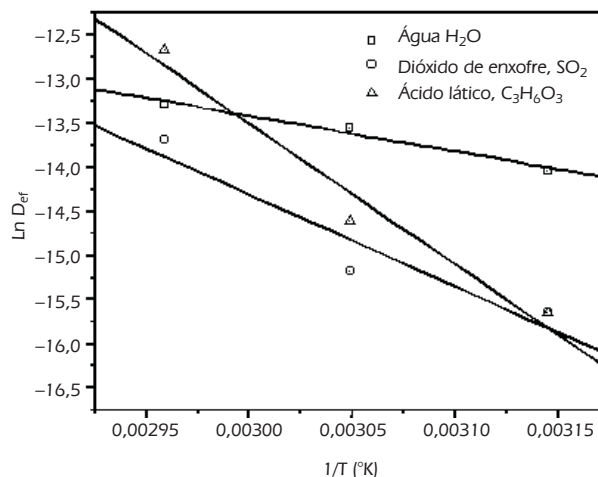


FIGURA 7. Difusividades em função do inverso da temperatura absoluta.

Destas equações foram encontrados os valores de 33,8; 86,57 e 132,3 kJ/mol para as energias de ativação de difusão da água, do SO₂ e do ácido láctico, respectivamente. Segundo CREMASCO (1998), a energia de ativação difusional varia com o tamanho molecular do componente, da ligação entre os materiais e dos movimentos intersticiais da matriz onde ocorre o processo. Os pesos moleculares dos componentes considerados

neste estudo são diferentes e correspondem a 18, 80 e 90 g/mol para a água, SO₂ e ácido lático respectivamente. Observa-se, portanto uma coerência nos resultados encontrados, pois maior energia de ativação foi necessária para a difusão do componente de maior peso molecular, o ácido lático. As energias de ativação para a água foram inferiores aos resultados obtidos por FAN *et al.* (1965) (45,6 a 48,5 kJ/mol) e superiores aos resultados de CHARAN & PRASAD (1996) (16,3 a 21,7 kJ/mol) e por MUTHUKUMARAPPAN & GUNASEKARAN (1990) (15,1 a 21,7 kJ/mol). No entanto os valores encontram-se na faixa de 28 a 38 kJ/mol obtidos por HAROS *et al.* (1995). Estas variações podem ser explicadas pelas diferentes condições experimentais de cada estudo, pois para condições semelhantes ao presente trabalho, HAROS *et al.* (1995) produziram resultados semelhantes. Para as energias de ativação do SO₂, encontram-se na literatura valores de 30,9 kJ/mol (ECKHOFF, 1989) e 18,9 kJ/mol (HIKITA, 1978), inferiores a 86,57 kJ/mol obtido no presente. As condições experimentais diferentes também são as principais causas da discrepância. Por exemplo, ECKHOFF (1989) considerou a difusão do SO₂ gasoso, não em solução, e observou uma difusão mais rápida, sendo portanto necessário menor energia para o processo. Para o ácido lático não há informações na literatura para comparações, entretanto considerando os valores apresentados e discutidos anteriormente e o maior peso molecular deste componente, o valor de 132,3 kJ/mol está compatível com o esperado e mostra uma maior limitação para a difusividade deste componente.

4. CONCLUSÕES

O modelo matemático da lei de Fick aplicado para placa plana representou satisfatoriamente, pelo coeficiente de determinação (R²), o fenômeno da difusão de água durante a maceração dos grãos de milho. A difusividade efetiva da água aumentou com a temperatura de maceração correspondente aos valores de 0,8x10⁻¹⁰ (R² = 0,99), 1,3x10⁻¹⁰ (R² = 0,98) e 1,7x10⁻¹⁰ (R² = 0,94) m²/s, para 45, 55 e 65 °C respectivamente. A difusividade efetiva (D_{ef}) do dióxido de enxofre (SO₂) foi de 1,6x10⁻¹¹ (R² = 0,86), 2,6x10⁻¹¹ (R² = 0,82) e 1,13x10⁻¹⁰ (R² = 0,93) m²/s para as temperaturas de maceração de 45 °C, 55 °C e 65 °C respectivamente. O coeficiente efetivo de difusão (D_{ef}) do ácido lático (C₃H₆O₃) foi de 1,6x10⁻¹¹ (R² = 0,86), 4,5x10⁻¹¹ (R² = 0,92) e 3,12x10⁻¹⁰ (R² = 0,92) m²/s para as temperaturas de maceração de 45 °C, 55 °C e 65 °C respectivamente. A energia de ativação foi de 33,8, 86,57 e 132,3 KJ/mol para a água, SO₂ e ácido lático respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC – AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTRY, Approved Methods of the AACC, No. 44-15A. 2002.

ABIMILHO – Associação Brasileira das Indústrias Moageiras de Milho. Estatísticas. Disponível em: <<http://www.abimilho.com.br>>. Acesso em: setembro 2004.

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

CHARAN, R.; PRASAD, S. Moisture diffusion during hydration of maize. **Journal of Food Science and Technology**, v. 33(5) p. 383-388, 1996.

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

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. Editora da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1998.

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

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

ECKHOFF, S. R.; 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.

FAN, L. T.; *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.

FAN, L. T.; *et al.* Volume increase of kernels of corn and sorghum accompanying absorption of liquid water. **Biotech. Bioeng.** v. 4, p. 311-322, 1962.

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

HAROS, M. *et al.* 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.

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

LING DU, B. L.; *et al.* Effect of Selected Organic and Inorganic Acids on Corn Wet-Milling Yields. **Cereal chemistry**, v. 73(1), p. 96-98, 1996.

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

MANZONI, M. S. J. **Influência da temperatura, níveis de dióxido de enxofre e ácido lático durante a maceração dinâmica e moagem intermitente para obtenção de subprodutos de milho**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, UNESP, S. J. Rio Preto, SP, 108 p., 2000.

MARQUARDT. **Algoritmo**. Utilizado no programa computacional Origin, versão 3.5. Copyright 1991-1994. Microcal software, inc., 1963.

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

MUTHUKUMARAPPAN, K.; GUNASEKARAN S. Vapor Diffusivity and Higrscopic Expansion of Corn Kernels during Adsorption. **Transaction of the ASAE**, v. 33(5), September-October 1990.

ROUSHDI, M.; *et al.* Role of lactic acid in corn steeping and its relation with starch isolation. **Starch/Stärke**. V. 33, p. 426-428, 1981.

SINGH, V.; *et al.* Hybrid dependent effect of lactic acid on corn starch yields. **Cereal chemistry**, v. 74 (3), p. 249-253, 1997.

VERMA, R. C.; PRASAD, S. Kinetics of Absorption of Water by Maize Grains. **Journal of Food Engineering**, v. 39, p. 395-400, 1999.

YAPTENCO, K. F. **Performance evaluation of a laboratory scale steep battery for corn wet milling**. Dissertação (Master of Science in Agricultural Engineering). Department of Agricultural Engineering, University of Illinois, 99 p., 1988.