

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BARBARA CELUPPI MARQUES

**CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE MILHO TRANSGÊNICO E
CONVENCIONAL E ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E
TECNOLÓGICAS**

CURITIBA

2014

BARBARA CELUPPI MARQUES

**CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE MILHO TRANSGÊNICO E
CONVENCIONAL E ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E
TECNOLÓGICAS**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutora em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof. Dr^a. Regina Maria Matos Jorge

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

CURITIBA

2014

M357c

Marques, Barbara Celuppi

Cinética de hidratação de grãos de milho transgênico e convencional e estudo de suas propriedades físico-químicas e tecnológicas/ Barbara Celuppi Marques. – Curitiba, 2014.

127f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, 2014.

Orientador: Regina Maria Matos Jorge – Co-orientador: Luiz Mário de Matos Jorge.

Bibliografia: p. 118-127.

1. Milho - Hidratação - Modelos matemáticos. 2. Água - Absorção. 3. Difusão. 4. Análise térmica. 5. Sólidos - Solubilidade . I. Universidade Federal do Paraná. II. Jorge, Regina Maria Matos. III. Jorge, Luiz Mário de Matos . IV. Título.

CDD: 633.150724

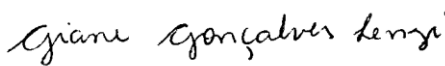
BARBARA CELUPPI MARQUES

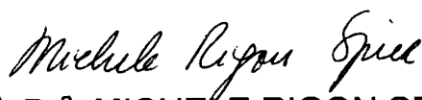
**CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE MILHO
TRANSGÊNICO E CONVENCIONAL E ESTUDO DE SUAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TECNOLÓGICAS**


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:


Orientadora: Prof.^a Dr.^a REGINA MARIA MATOS JORGE
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. PAULO ROBERTO PARAÍSO
Centro de Tecnologia, UEM


Prof.^a Dr.^a GIANE GONÇALVES LENZI
Campus Ponta Grossa, UTFPR


Prof.^a Dr.^a MICHELE RIGON SPIER
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. ÁLVARO LUIZ MATHIAS
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 27 de outubro de 2014.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela realização deste doutorado, por toda a capacitação e por guiar meus caminhos.

Ao meu marido Sérgio, com quem sempre posso contar, pelo carinho, ajuda e apoio em todos os momentos.

A minha orientadora Regina Maria Matos Jorge por toda orientação, dedicação e compreensão durante este período.

Ao meu co-orientador Luiz Mario de Matos Jorge por todas as sugestões e contribuição na elaboração deste trabalho.

Aos professores da Pós-graduação em Engenharia de Alimentos (PPGEAL), ao técnico do laboratório Marcelo Zadorecki pelos auxílios nas análises e ao secretário da Pós-graduação Paulo R. Krainski.

Aos professores membros das bancas avaliadoras Dr. Paulo R. Paraíso, Dr^a. Giane G. Lenzi, Dr^a. Michele R. Spier, Dr. Álvaro L. Mathias, Dr^a. Rosemary H. Ribani pelas contribuições e correções neste trabalho.

Aos amigos e colegas da Pós-Graduação por toda ajuda e companheirismo em especial a Paula V. Guedes, Flávia D. Montanuci, Thaisa C. Volpe e Mariana B. Egea.

À Aline F. Fracasso pela amizade e apoio desde o início deste projeto.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos - PPGEAL da Universidade Federal do Paraná.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

Ao Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) e ao Instituto Agrônomo de Campinas (IAC/APTA) pelo fornecimento das amostras de milho.

RESUMO

A hidratação precede a moagem úmida para posterior moagem e extração dos principais componentes do grão de milho. Com a entrada dos milhos transgênicos no mercado de alimentação, surge a necessidade de avaliar o comportamento destes grãos. Por isto, a hidratação do grão de milho transgênico semidentado 2B587 Hx e sua isolinha convencional 2B587, cedidos pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC/APTA) da safra de 2012, foram comparadas com outras três amostras transgênicas de diferentes texturas de endosperma como o dentado DKB 240PRO, semiduro DKB 390PRO e duro DKB 245PRO cedidos pelo Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) da safra de 2012. Para o estudo da hidratação foi utilizado o modelo empírico de Peleg e o modelo fenomenológico de parâmetros concentrados considerando volume constante e geometria esférica. Os experimentos de hidratação foram realizados nas temperaturas de hidratação de 40, 50, 60 e 67 °C para avaliar o efeito da temperatura na absorção de água dos grãos. Análises complementares como a composição química das amostras, microscopia eletrônica de varredura, análises térmicas, mudanças na textura do grão durante a hidratação e mudanças nas propriedades da água de hidratação (pH e os sólidos solúveis totais) também foram realizadas. Em geral as concentrações mássicas de equilíbrio foram maiores para os milhos dentados e semidentados (0,4577-0,4615 g/cm³) e menores para os milhos semiduros e duros (0,4311-0,4340 g/cm³). O modelo de Peleg e de Parâmetros concentrados foram capazes de representar as principais características do processo de hidratação. Porém, o modelo de Peleg representou o período inicial de absorção de água de grãos com menores desvios em relação ao modelo de parâmetros concentrados. O aumento da temperatura aumenta a velocidade de hidratação dos cultivares e os grãos alcançam condições de equilíbrio em tempos menores. As energias de ativação (E_a) para a hidratação foram obtidas pela equação de Arrhenius, indicando que o cultivar DKB 240PRO foi o mais afetado pela temperatura. A força de deformação requerida nos ensaios de textura, para os cinco cultivares, em tempos prolongados de hidratação não apresentou diferença significativa ($p < 0,05$), mesmo com variação de temperatura. O milho transgênico 2B587 Hx apresentou diferenças na composição química e foi menos sensível à temperatura em comparação à sua isolinha convencional 2B587 conforme sugerido pelas análises térmicas. Em média, a velocidade de hidratação do milho convencional 2B587 foi 9 % maior em relação ao milho transgênico 2B587 Hx de acordo com a constante k_1 do modelo de Peleg. Do mesmo modo, os valores dos coeficientes de difusividade (K_s) do milho convencional 2B587 foram em média 7% maiores que o milho transgênico em temperaturas acima de 40 °C, sugerindo tempos de hidratação menores para o cultivar convencional. Os sólidos solúveis liberados na água de hidratação foram influenciados pela temperatura e foram representados por um modelo cinético de ordem zero, por isso a escolha de temperatura é apropriada para minimizar esta liberação. A temperatura que mostrou-se favorável para a hidratação dos grãos é de 40 °C para o cultivar DKB 240PRO, de 50 °C para os cultivares 2B587 e 2B587 Hx e de 60 °C para os cultivares DKB 390PRO e DKB 245PRO.

Palavras-Chave: Modelos matemáticos, absorção de água, coeficiente de difusão, textura, TG - DSC, sólidos solúveis, MEV.

ABSTRACT

Hydration precedes wet milling process for grinding and subsequent extraction of the main components of corn grain. With the entry of transgenic corn in feed market, the need arises to evaluate the behavior of these grains. Therefore, the hydration of transgenic variety semident 2B587 Hx and its conventional isogenic variety 2B587 obtained by Agronomic Institute of Campinas (IAC/APTA) program from the 2012 winter corn crops, were compared with other three transgenic corn samples of different endosperm textures dent DKB 240PRO, semi-flint DKB 390PRO and flint DKB 245PRO provided by Agronomic Institute of Paraná (IAPAR) from the 2012 summer corn crops. For the grains hydration study was used the empirical Peleg model and the phenomenological concentrated parameters model considering constant volume and spherical geometry. The experiments of hydration were conducted at soaking temperatures of 40, 50, 60 and 67 °C to evaluate the effect of temperature on water uptake of the grains. Additional analyses such as the samples chemical composition, thermal analysis, scanning electron microscopy, changes in the texture of the grain during hydration and changes in properties of soaking water (pH and total soluble solids) were also performed. In general, the equilibrium mass concentrations were greater for dent and semi-dent corns (0.4577 to 0.4615 g/cm³) and lower for semi-flint and flint corns (0.4311 to 0.4340 g/cm³). Peleg model and concentrated parameters model were able of representing the main characteristics of the hydration process. However, the Peleg model represented the initial water absorption of grains with smaller deviations than the concentrated parameters model. Increasing the temperature, increases the rate of cultivars hydration and the grains reach equilibrium conditions in shorter times. The activation energies (E_a) for the hydration were obtained by the Arrhenius equation, indicating that the cultivar DKB 240PRO was greatly affected by temperature. The deformation force required for tests of texture, for the five cultivars, in prolonged periods of hydration showed no significant difference ($p < 0.05$), even with temperature variation. Transgenic corn 2B587 Hx showed differences in chemical composition and was less sensitive to temperature compared to its conventional isogenic 2B587 as suggest by thermal analyzes. On average, the rate of hydration of conventional corn 2B587 was 9% higher compared to transgenic corn 2B587 Hx according to the Peleg constant k_1 . Similarly, the values of diffusivity coefficient (K_s) of conventional corn 2B587 was averaged 7% higher than the transgenic corn at temperatures above 40 °C, suggesting shorting hydration times for conventional cultivar. The soluble solids released into hydration water were influenced by temperature and were representing by a zero-order kinetic model, so the choice of temperature is appropriate to minimize this release. The temperature which may be favorable for hydration of the grains is 40 °C for cultivar DKB 240PRO, 50 °C for cultivars 2B587 and 2B587 Hx and 60 °C for cultivars DKB 390PRO and DKB 245PRO.

Keywords: Mathematical models, water absorption, diffusion coefficient, texture, TG - DSC, soluble solids, SEM.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - ESTRUTURA DO MILHO. FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2014).	23
FIGURA 2.2 - TIPOS DE GRÃOS DE MILHO. FONTE: PAES (2006).	25
FIGURA 2.3 - IMAGENS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (a) ENDOSPERMA FARINÁCEO (b) ENDOSPERMA VÍTREO DO MILHO. FONTE: PINEDA-GOMES, ROSALES-RIVERA E RODRÍGUEZ-GARCÍA, 2012.	26
FIGURA 2.4 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE MOAGEM ÚMIDA DE MILHO. FONTE: LOPES FILHO (1997).	31
FIGURA 2.5 - TAXA DE TRANSFERÊNCIA DE ÁGUA INICIAL (R) <i>VERSUS</i> TEMPO (T) NA HIDRATAÇÃO DE GRÃO DE MILHO PARA TEMPERATURA DE QUEBRA (T_{bre}) NO GRÁFICO R -T E T_{GEL} DO TERMOGRAMA DSC (T_{DSC}). FONTE: SAĞOL, TURHAN E SAYAR (2006).	35
FIGURA 3.1 - BANHO TERMOSTÁTICO UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS.	57
FIGURA 3.2 – TEXTURÔMETRO	60
FIGURA 4.1 – MILHOS DE CULTIVARES DKB 240PRO, DKB 245PRO, DKB 390PRO, 2B587 E 2B587 Hx UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS.	62
FIGURA 4.2 - MUDANÇAS NAS TEXTURAS DOS CINCO CULTIVARES DE MILHO DURANTE A HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE: A) 40 °C E B) 67 °C.	67
FIGURA 4.3 - ANÁLISE DE TG-DSC PARA O MILHO 2B587: (A) TG E (B) DSC.	69
FIGURA 4.4 - ANÁLISE DE TG-DSC PARA O MILHO 2B587 Hx, A) TG E B) DSC.	71
FIGURA 4.5 - ANÁLISE DE TG-DSC PARA O MILHO DKB 240PRO, A) TG E B) DSC.	73
FIGURA 4.6 - ANÁLISE DE TG-DSC PARA O MILHO DKB 390PRO, A) TG E B) DSC.	75
FIGURA 4.7 - ANÁLISE DE TG-DSC PARA O MILHO DKB 245PRO, A) TG E B) DSC.	76
FIGURA 4.8 - IMAGEM POR MEV DO PERICARPO DO MILHO 2B587.	78
FIGURA 4.9 - IMAGEM POR MEV DO PERICARPO DO MILHO 2B587 Hx.	78
FIGURA 4.10 - IMAGEM POR MEV DO PERICARPO DO MILHO DKB 240PRO.	79
FIGURA 4.11- IMAGEM POR MEV DO PERICARPO DO MILHO DKB 390PRO.	79
FIGURA 4.12 - IMAGEM POR MEV DO PERICARPO DO MILHO DKB 245PRO.	80
FIGURA 4.13 - IMAGEM DA SUPERFÍCIE DO MILHO 2B587 POR MEV (A) GRÃO DE MILHO INTEIRO (AUMENTO DE 21 X) E INDICAÇÃO DAS ZONAS I, II E III ENVOLVENDO TRÊS PARTES DO MILHO, (B)-(D) IMAGENS DA SUPERFÍCIE DE CADA REGIÃO I, II E III (AUMENTO DE 270 X).	82
FIGURA 4.14 - IMAGEM DA SUPERFÍCIE DO MILHO 2B587 Hx POR MEV (A) GRÃO DE MILHO INTEIRO (AUMENTO DE 21 X) E INDICAÇÃO DAS ZONAS I, II E III ENVOLVENDO TRÊS PARTES DO MILHO, (B)-(D) IMAGENS DA SUPERFÍCIE DE CADA REGIÃO I, II E III (AUMENTO DE 270 X).	83
FIGURA 4.15 - IMAGEM DA SUPERFÍCIE DO MILHO DKB 240PRO POR MEV (A) GRÃO DE MILHO INTEIRO (AUMENTO DE 21 X) E INDICAÇÃO DAS ZONAS I, II E III ENVOLVENDO TRÊS PARTES DO MILHO, (B)-(D) IMAGENS DA SUPERFÍCIE DE CADA REGIÃO I, II E III (AUMENTO DE 270 X).	84
FIGURA 4.16 - IMAGEM DA SUPERFÍCIE DO MILHO DKB 390PRO POR MEV (A) GRÃO DE MILHO INTEIRO (AUMENTO DE 21 X) E INDICAÇÃO DAS ZONAS I, II E III ENVOLVENDO TRÊS PARTES DO MILHO, (B)-(D) IMAGENS DA SUPERFÍCIE DE CADA REGIÃO I, II E III (AUMENTO DE 270 X).	85

FIGURA 4.17 - IMAGEM DA SUPERFÍCIE DO MILHO DKB 245PRO POR MEV (A) GRÃO DE MILHO INTEIRO (AUMENTO DE 21 X) E INDICAÇÃO DAS ZONAS I, II E III ENVOLVENDO TRÊS PARTES DO MILHO, (B)-(D) IMAGENS DA SUPERFÍCIE DE CADA REGIÃO I, II E III (AUMENTO DE 270 X).....	86
FIGURA 4.18 – CONCENTRAÇÃO MÁSSICA (ρ_A) DO MILHO DKB 240PRO ORIGINAIS E DUPLICATAS DURANTE A HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 40, 50, 60 e 67°C.	88
FIGURA 4.19 - CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS CULTIVARES (A) DKB 240PRO, (B) DKB 390PRO, (C) DKB 245PRO, (D) 2B587, (E) 2B587 Hx DURANTE A HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 40, 50, 60 E 67 °C.	90
FIGURA 4.20 - AJUSTE DO MODELO DE PELEG PARA OS CULTIVARES (A) DKB 240PRO, (B) DKB 390PRO, (C) DKB 245PRO, (D) 2B587, (E) 2B587 Hx DE MILHOS EM CADA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO.....	91
FIGURA 4.21 – OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS k_0 E E' DA EQUAÇÃO 4.2 PARA O CULTIVAR 2B587.	93
FIGURA 4.22 - SIMULAÇÃO DO MODELO DE PELEG PARA OS CULTIVARES (A) DKB 240PRO, (B) DKB 390PRO, (C) DKB 245PRO, (D) 2B587, (E) 2B587 Hx NAS TEMPERATURAS DE 40, 50, 60 E 67 °C.	96
FIGURA 4.23- INFLUÊNCIA DA UMIDADE EM BASE ÚMIDA NA DENSIDADE DO MILHO 2B587..	97
FIGURA 4.24 - SIMULAÇÃO DO MODELO DE PARÂMETROS CONCENTRADOS PARA OS CULTIVARES (A) DKB 240PRO, (B) DKB 390PRO, (C) DKB 245PRO, (D) 2B587, (E) 2B587 Hx NAS TEMPERATURAS DE 40, 50, 60 e 67 °C.....	98
FIGURA 4.25 - OBTENÇÃO DO PARÂMETRO K_S POR REGRESSÃO LINEAR PARA OS CULTIVARES (A) DKB 240PRO, (B) DKB 245PRO, (C) DKB 390PRO, (D) 2B587 E (E) 2B587 Hx EM CADA TEMPERATURA.	101
FIGURA 4.26 - CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DOS MILHOS DKB 240PRO E DKB 245PRO NA TEMPERATURA DE 67 °C.	103
FIGURA 4.27 - RELAÇÃO DE K_S COM A TEMPERATURA.	104
FIGURA 4.28 – OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS K_0 E E' DA EQUAÇÃO 4.3 PARA OS CINCO CULTIVARES.	105
FIGURA 4.29 – DESVIOS DOS MODELOS GENERALIZADOS EM RELAÇÃO AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA OS CULTIVARES (A) DKB 240PRO, (B) DKB 390PRO, (C) DKB 245PRO, (D) 2B587 E (E) 2B587 Hx.	108
FIGURA 4.30 - TEMPO DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS CULTIVARES.	110
FIGURA 4.31 - LIBERAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS NA ÁGUA DE HIDRATAÇÃO DOS CULTIVARES (A) 2B587 E (B) 2B587 Hx NAS TEMPERATURAS DE 40, 50, 60 E 67 °C.	111
FIGURA 4.32 - ACOMPANHAMENTO DO pH NA ÁGUA DE HIDRATAÇÃO DOS CULTIVARES (A) 2B587 E (B) 2B587 Hx DURANTE HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 40, 50, 60 E 67 °C..	112
FIGURA 4.33 - RELAÇÃO DE k_{ds} COM A TEMPERATURA PELA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS.....	113
FIGURA 4.34 – DESVIOS DO MODELO CINÉTICO DE ORDEM ZERO GENERALIZADO PARA OS CULTIVARES (A) 2B587 E (B) 2B587 Hx.....	115

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – ÁREA PLANTADA COM OS PRINCIPAIS PRODUTOS AGRÍCOLAS (1.000ha.) ENTRE 1998-2010. MUNDO.....	19
TABELA 2.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA MÉDIA DO GRÃO DE MILHO E SEUS COMPONENTES ..	24
TABELA 2.2 - PROCESSOS QUE UTILIZAM A HIDRATAÇÃO DO GRÃO DE MILHO	29
TABELA 2.3 - CONSTANTES k_1 e k_2 DO MODELO DE PELEG PARA DIFERENTES GRÃOS.....	40
TABELA 2.4 - VALORES DAS CONSTANTES k_1 e k_2 DA EQUAÇÃO DE PELEG e R^2 PARA OS GRÃOS DE MILHO E FEIJÃO-CAUPI DE SOBUKOLA e ABAYOMI (2011).....	43
TABELA 2.5 - VALORES DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA A HIDRATAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE GRÃOS NA LITERATURA.....	52
TABELA 4.1 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICA MÉDIA DOS CULTIVARES DKB 240PRO, DKB 390PRO E DKB 245PRO.....	63
TABELA 4.2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO MILHO CONVENCIONAL 2B587 E TRANSGÊNICO 2B587 Hx.....	64
TABELA 4.3 - COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MILHO 2B587 COM A LITERATURA.....	65
TABELA 4.4 - COMPARAÇÃO DOS ESTÁGIOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS CULTIVARES.....	77
TABELA 4.5 - ESPESSURA DO PERICARPO PARA OS CINCO CULTIVARES ESTUDADOS.....	80
TABELA 4.6 - ANÁLISE DA MICRO-COMPOSIÇÃO POR EDS EM TRÊS REGIÕES DA SUPERFÍCIE DOS MILHOS.....	87
TABELA 4.7 - CONSTANTES k_1 e k_2 DO MODELO DE PELEG PARA OS CINCO CULTIVARES DE MILHOS NAS QUATRO TEMPERATURAS DE HIDRATAÇÃO.....	92
TABELA 4.8 – PARÂMETROS k_0 E E' DA EQUAÇÃO 2.12 COM SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2).....	94
TABELA 4.9 - VALORES DAS CONCENTRAÇÕES MÁSSICAS DE EQUILÍBRIO ENCONTRADAS PARA OS CINCO CULTIVARES DE MILHOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	100
TABELA 4.10 – VALORES DOS PARÂMETROS K_s DOS CULTIVARES E SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2) EM CADA TEMPERATURA.....	102
TABELA 4.11 - PARÂMETROS K_0 E E' DA EQUAÇÃO 2.11 COM OS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2).....	105
TABELA 4.12 - DESVIOS QUADRÁTICOS DO MODELO DE PARÂMETROS CONCENTRADOS GENERALIZADO PARA OS CINCO CULTIVARES NAS QUATRO TEMPERATURAS.....	107
TABELA 4.13 - DESVIOS QUADRÁTICOS DO MODELO DE PELEG GENERALIZADO PARA OS CINCO CULTIVARES NAS QUATRO TEMPERATURAS.....	107

TABELA 4.14 - TEMPO DE EQUILÍBRIO PARA OS CINCO CULTIVARES DE MILHO NAS DIFERENTES TEMPERATURAS.....	109
TABELA 4.15 - VALORES DOS CONTEÚDOS DE SÓLIDOS SOLÚVEIS E DO pH NA ÁGUA DE IMERSÃO DOS CULTIVARES NO TEMPO DE 1710 MINUTOS.....	112
TABELA 4.16 – VALORES DAS CONSTANTES k_{ds} COM SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÕES.....	113
TABELA 4.17 – PARÂMETROS c E E' DA EQUAÇÃO 4.5 COM SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO.....	114
TABELA 4.18 - DESVIOS QUADRÁTICOS DO MODELO CINÉTICO DE ORDEM ZERO GENERALIZADO PARA A LIBERAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS DOS CULTIVARES 2B587 E 2B587 Hx.....	114

NOMENCLATURA

A	Área superficial do grão (cm^2)
K_0	Parâmetro pré-exponencial da equação de Arrhenius (cm/min)
E'	Parâmetro da equação de Arrhenius (K^{-1})
K_s	Coefficiente de transferência de massa aparente (cm/min)
X_{bs}	Umidade em base seca (g/g)
X_{bs0}	Umidade inicial em base seca (g/g)
X_{bu}	Umidade em base úmida (g/g)
MU	Massa do grão úmido (g)
MS	Massa do grão seco (g)
r_o	Raio inicial do grão (cm)
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
t	Tempo (min)
t_{eq}	Tempo de equilíbrio (min)
V	Volume do grão (cm^3)
F	Força de deformação (N)
Φ^2	Desvio quadrático
n	Número de dados recolhidos da hidratação
k	Constante de Singh e Kulshrestha (min^{-1})
k_1	Parâmetro do modelo de Peleg ($\text{min. g}/\text{g}$)
k_2	Parâmetro do modelo de Peleg (g/g)
k_3	Constante de Pilosof, Boquet e Bartholomai (adim)
k_4	Constante de Pilosof, Boquet e Bartholomai (min)
kr	Constante do modelo cinético de primeira ordem (min^{-1})
k_5	Constante do modelo sigmoidal (min^{-1})
τ	Tempo de hidratação do modelo sigmoidal (min)
R^2	Coefficiente de determinação
N_A	Fluxo mássico de água para dentro do grão ($\text{g}/\text{min.cm}^2$)
ρ_A	Concentração mássica de água no grão (g/cm^3)
ρ_{Ao}	Concentração mássica inicial de água no grão (g/cm^3)
ρ_{Aeq}	Concentração mássica de água no grão no equilíbrio (g/cm^3)
ρ_{milho}	Densidade do grão (g/cm^3)
k_{ds}	Constante da taxa de liberação de sólidos solúveis (min^{-1})

M_{ds}	Sólidos solúveis liberados (°Brix)
c	Constante da equação de Arrhenius
k_0	Constante da equação de Arrhenius (g/gmin)
R	Constante universal dos gases (kJ/molK)

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVOS	22
1.1.1	Objetivo Geral.....	22
1.1.2	Objetivos Específicos.....	22
2	REVISÃO DE LITERATURA	23
2.1	Composição Química do Milho e suas Partes.....	23
2.2	Características Físicas do Grão de Milho.....	25
2.3	Grãos de Milho Transgênicos	27
2.4	Processamento do Milho.....	29
2.4.1	Processo de Moagem a Seco	29
2.4.2	Processo de Moagem Úmida.....	29
2.4.4	Nixtamalização ou Cozimento Alcalino	32
2.5	Absorção de Água dos Grãos	32
2.6	Análises Térmicas.....	37
2.7	Modelagem Matemática da Absorção de Água por Imersão.....	38
2.7.1	Modelos Empíricos de Hidratação	38
2.7.1.1	Modelo de Singh e Kulshrestha de Hidratação	38
2.7.1.2	Modelo de Peleg de Hidratação.....	39
2.7.1.3	Modelo de Pilosof, Boquet e Bartholomai de Hidratação	44
2.7.1.4	Modelo Cinético de Primeira Ordem de Hidratação	44
2.7.1.5	Modelo Sigmoidal de Hidratação	45
2.7.2	Modelos Fenomenológicos de Hidratação	45
2.7.2.1	Modelo de Parâmetros Distribuídos de Hidratação.....	46
2.7.2.2	Modelo de Parâmetros Concentrados de Hidratação	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1	Matéria Prima.....	53
3.2	Equipamentos	53
3.3	Análises na Matéria-Prima <i>In Natura</i>	54
3.3.1	Composição Centesimal dos Grãos.....	54
3.3.1.1	Umidade	54
3.3.1.2	Proteínas.....	54
3.3.1.4	Cinzas.....	55

3.3.1.5 Fibras Brutas.....	55
3.3.1.6 Carboidratos	55
3.3.2 Análises Térmicas das Amostras <i>In Natura</i> por TG-DSC	55
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) das Amostras <i>In Natura</i>	56
3. 4 Hidratação dos Grãos de Milho por Imersão.....	57
3.4.1 Análise da Água Durante a Hidratação.....	59
3.4.1.1 Modelo Cinético de Ordem Zero para a Liberação de Sólidos Solúveis na Água de Hidratação.	59
3.4.2 Análise da Textura Durante a Hidratação	60
3.5 Análises Estatísticas do Ajuste dos Modelos Matemáticos Utilizados nos Experimentos	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1 Caracterização dos Grãos.....	62
4.1.1 Caracterização Físico-Química.....	62
4.1.2. Análise Textural	65
4.1.3 Análises Termogravimétricas por TG-DSC.....	67
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	77
4.2 - Análise da Qualidade dos Dados Experimentais para a Hidratação dos Grãos de Milhos.....	87
4.3 Cinética da Hidratação dos grãos	88
4.3.1 Aplicação dos Modelos Matemáticos.....	88
4.3.1.1 Comportamento dos Parâmetros do Modelo de Peleg	89
4.3.1.2 Comportamento dos Parâmetros do Modelo de Parâmetros Concentrados	97
4.3.2 Modelos Generalizados.	106
4.3.3 Influência do Cultivar sobre os Tempos de Equilíbrio	109
4.4 Cinética da Liberação de Sólidos Solúveis na Água de Hidratação.....	110
4.4.1 Modelo Cinético de Ordem Zero Generalizado para a Liberação de Sólidos Solúveis	114
5. CONCLUSÕES	116
REFERÊNCIAS	118

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o terceiro maior produtor de milho, ficando atrás somente da China e dos Estados Unidos (CIMilho, 2012). No Brasil as principais regiões produtoras estão localizadas no norte do Paraná, no Triângulo Mineiro, no oeste de São Paulo e Vale do Taquari e no Rio Grande do Sul (ABIMILHO, 2011). O milho tem sido o produto alimentar muito produzido no mundo, conforme mostrado na Tabela 1.1.

TABELA 1.1 – ÁREA PLANTADA COM OS PRINCIPAIS PRODUTOS AGRÍCOLAS (1.000ha.) ENTRE 1998-2010. MUNDO.

Ano	Trigo	Arroz	Milho	Soja	Sorgo	Milheto
1998	220.107	151.698	138.816	70.985	42.908	36.473
1999	213.338	156.807	137.220	72.053	41.574	36.072
2000	215.437	154.060	137.005	74.368	40.936	37.101
2001	214.611	151.944	137.486	76.804	43.445	34.974
2002	213.816	147.626	137.300	78.964	41.034	33.035
2003	207.699	148.508	144.721	83.637	44.306	37.556
2004	216.926	150.553	147.528	91.593	40.509	34.131
2005	219.743	154.944	147.472	92.520	46.268	35.484
2006	211.836	155.250	148.410	95.276	42.947	36.071
2007	216.705	154.986	158.234	90.132	44.374	35.659
2008	222.789	157.655	161.203	96.441	45.019	36.857
2009	224.845	158.368	158.842	99.372	40.303	33.698
2010	216.975	153.652	161.908	102.387	40.509	35.127

Fonte: FAO *apud* CIMilho (2012).

No Paraná, o milho tem apresentado ganho de produtividade, sendo que a produtividade do milho primeira safra aumentou de 7.568 quilos por hectares em 2010 para 7.714 quilos por hectares em 2011 (CIMilho, 2011).

As cultivares biotecnológicas ou transgênicas também tem apresentado crescimento de área cultivada acumulada de 1996 a 2010, sendo que o Brasil, um propulsor de crescimento da América Latina, bateu o recorde alcançando 4 milhões

de hectares (ISAAA, 2010). Além disto, no Brasil na safra de 2013/14 foram disponibilizados 253 cultivares transgênicas e 214 cultivares convencionais, sendo que pela primeira vez o número de cultivares transgênicas foi maior que em relação aos cultivares convencionais (CRUZ, PEREIRA FILHO e QUEIROZ, 2014).

A hidratação do milho está presente em seu processamento na indústria principalmente na separação de seus componentes principais como amido, proteína (glúten), fibras e germe (LOPES FILHO, RAMOS e ROMERO, 2006). A hidratação é uma etapa que influencia no subsequente processamento e qualidade do produto final. Por isso, a modelagem da transferência de massa dos grãos durante a hidratação tem recebido considerável atenção (TURHAN, SAYAR e GUNASEKARAN, 2002). Na hidratação, o milho é mantido imerso na água de hidratação para proporcionar amolecimento do milho e desta forma obter maciez suficiente para auxiliar a separação dos seus componentes (RAUSCH e BELYEA, 2006).

Os modelos matemáticos que têm sido utilizados no estudo da hidratação de grãos podem ser empíricos (PELEG, 1988; SINGH e KULSHRESTHA, 1987; PILOSOFF, BOQUET e BARTHOLOMAI, 1985) e fenomenológicos (NICOLIN *et al.*, 2012; OMOTO *et al.*, 2009; BECKER, 1960). Os modelos fenomenológicos são baseados em leis e teorias e permitem a compreensão do transporte de água no alimento através da análise matemática dos dados obtidos experimentalmente durante a hidratação. Já os modelos empíricos são obtidos de correlação matemática dos dados experimentais e geralmente são de fácil aplicação.

Nos processos de hidratação assim como nos projetos de equipamentos é de importância prática predizer o ganho de umidade do produto em função do tempo e temperatura. Para isto, é necessária a disponibilidade de dados de difusividade de umidade para a variedade considerada (SEYRAM-GÜRTAS, AK e EVRANUS, 2001). Os coeficientes de transferência de massa durante a hidratação de grãos têm sido determinados através do ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais de umidade em função do tempo em várias faixas de temperatura (PINEDA-GÓMEZ, ROSALES-RIVERA e RODRÍGUEZ-GARCÍA, 2012).

Os modelos para o estudos da hidratação neste trabalho foram o modelo fenomenológico de Omoto *et al.* (2009) e o modelo empírico de Peleg (1988). Estes modelos foram escolhidos por não necessitarem de complexas técnicas

computacionais de resolução, e por obterem adequada descrição da absorção de água dos grãos que tem sido estudado na literatura.

Vários trabalhos na literatura são voltados para o estudo de hidratação de milhos convencionais (BOTELHO *et al.*, 2013; SOBUKOLA e ABAYOMI, 2011; ADDO, BART-PLANGE e DZISI, 2006; HAROS, VIOLLAZ e SUAREZ, 1995). Porém, poucas informações envolvem as caracterizações físico-químicas e o comportamento cinético de absorção de água dos milhos transgênicos nos processos de hidratação. Portanto, este trabalho tem como principal objetivo verificar o efeito da transgenia nas características de absorção de água dos grãos de milho. Além disto, foram avaliados os desempenhos de grãos de milhos transgênicos de diferentes texturas de endosperma no processo de hidratação emulando ambiente industrial. Também foi realizada a caracterização físico-química dos grãos de milhos estudados.

Durante a realização deste trabalho houve as seguintes publicações e submissões:

I – Em periódico

MARQUES, B. C., JORGE, L. M. M., JORGE, R. M. M. Hydration kinetics, physicochemical composition, and textural changes of transgenic corn kernels of flint, semi-flint, and dent varieties. **Food Science and Technology**, v. 34, n. 1, p. 88-93, 2014. (Publicado).

II – Em congresso Científico

MARQUES, B. C., JORGE, L. M. M., JORGE, R. M. M. Cinética de hidratação e da liberação de sólidos solúveis do milho geneticamente modificado e sua isolinha. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ). 2014. (Publicado).

MARQUES, B. C., JORGE, L. M. M., JORGE, R. M. M. Análise da cinética de absorção de água em grãos de milho dentado (DKB 240PRO). Maceió, AL, XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP), 2013. (Publicado).

MARQUES, B. C., SILVA, G. V. da, BARATTO, R., RIBANI, R. H., JORGE, L. M. M., JORGE, R. M. M. Cinética de hidratação de grãos de milho convencional PRE 22S11 e transgênico BG 7049 H. Búzios, RJ, XIX COBEQ, 2012. (Publicado).

MARQUES, B. C.; COSTA, E. B.; RIZZO-DOMINGUES, R. C. P.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Estudo da cinética da hidratação de grãos de trigo. Vassouras, RJ, XXXV ENEMP, 2011. (Publicado).

MARQUES, B. C.; BARATTO, R.; SILVA, G. V. da; RIBANI, R. H.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Estudo da cinética de hidratação de grãos de milho transgênico BG 7049H. Vassoura, RJ, XXXV ENEMP, 2011. (Publicado).

FRACASSO, A. F.; MARQUES, B. C., ZANONCINE, B.; PINTO, H.; MARTELLI, L. B.; JORGE, L. M. M.; RIBANI, R. H.; JORGE, R. M. M. Estudo da cinética da hidratação de soja transgênica. Foz do Iguaçu, Pr, XVIII COBEQ, 2010. (Publicado).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho de cultivares de milhos transgênicos e convencionais durante a hidratação para a moagem úmida, emulando as condições industriais.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterização centesimal e termoestabilidade das amostras *in natura* para relacionar com o fenômeno de hidratação;
- Estudar o efeito da temperatura no processo de hidratação;
- Avaliar a capacidade dos modelos matemáticos em descrever o comportamento experimental de absorção de água dos cultivares;
- Estudar as alterações estruturais durante a hidratação tal como avaliar a mudança de textura (dureza) dos grãos;

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo são apresentados os estudos sobre as características do milho, principais processamentos, aspectos da hidratação de grãos e modelagem matemática de hidratação por imersão disponível na literatura consultada.

2.1 Composição Química do Milho e suas Partes

O milho (*Zea mays L.*) é principalmente uma boa fonte de energia, pela sua quantidade de carboidratos. Entretanto, há baixa quantidade de dois aminoácidos essenciais, lisina e triptofano. O óleo do milho é altamente poliinsaturado e rico em ácido linolênico sendo, portanto uma boa fonte de ácido graxo essencial (WHITE e LAWRENCE, 2003).

As principais proteínas do milho são a zeína e prolamina, constituindo quase metade da proteína total e outra proteína denominada de glutelina. O grão contém o teor de vitamina B₁ parecida com a de outros cereais, possuindo também vitamina E (α -tocoferol). O milho amarelo é uma boa fonte de caroteno (precursor da vitamina A) e xantofila (JONES e AMOS, 1956; WHITE e LAWRENCE, 2003).

O grão de milho é composto de quatro partes principais sendo elas: ponta, pericarpo (casca), germe e endosperma, conforme indica a Figura 2.1.

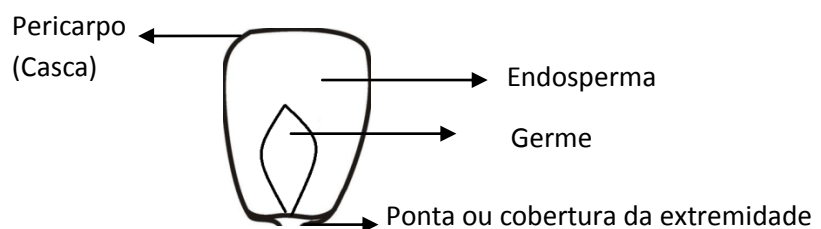


FIGURA 2.1 - ESTRUTURA DO MILHO. FONTE: ELABORADO PELA AUTORA (2014).

A composição química média de cada estrutura do milho encontra-se na Tabela 2.1. O pericarpo contém elevado conteúdo de fibra bruta, aproximadamente 67 % de hemicelulose, 23 % de celulose e 0,1 % de lignina (PAES, 2006) e corresponde a 5,3% do grão total.

O endosperma corresponde a maior parte do grão (82,3 %) e é composto basicamente de amido (quase 86%), além de aproximadamente 10 % de proteína. O

restante consiste de pequena quantidade de óleo, minerais e constituintes traços (CRA, 2006). Dentre os minerais estão os sais de cálcio, magnésio, fósforo, alumínio, ferro, sódio, potássio e cloro (JUGENHEIMER, 1976).

Os carotenoides são substâncias lipídicas que conferem cor aos grãos de milho e estão presentes no endosperma, especificamente, na camada de aleurona e no endosperma vítreo (PAES, 2006). Os principais carotenoides presentes no endosperma do milho são os carotenos (α -caroteno, β -caroteno) e xantofilas (β -criptoxantina, zeaxantina, luteína) (OLIVEIRA e RODRIGUEZ-AMAYA, 2007; WHITE e LAWRENCE, 2003).

De acordo com a Tabela 2.1 o germe ou embrião contém em sua composição 34,5 % do lipídeo total e também possui elevado teor de proteínas (18,8 %). O embrião ocupa 11,5 % do grão.

A ponta que é a parte de ligação entre o grão e a espiga equivale a 0,8 % do grão. Sua composição é essencialmente de material lignocelulósico (PAES, 2006).

TABELA 2.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA MÉDIA DO GRÃO DE MILHO E SEUS COMPONENTES

Fração	Grão (%)	Amido (%)	Proteína (%)	Lipídios (%)	Açúcares (%)	Cinza (%)
Grão inteiro		71,5	10,3	4,8	2,0	1,4
Endosperma	82,3	86,4	9,4	0,8	0,6	0,3
Embrião	11,5	8,2	18,8	34,5	10,8	10,1
Pericarpo	5,3	7,3	3,7	1,0	0,3	0,8
Ponta	0,8	5,3	9,1	3,8	1,6	1,6

Fonte: TOSELLO (1987).

Apesar da existência de tabelas de composição químicas conhecidas e padronizadas do milho, estabelecido pela média destes valores e publicado em tabelas de composição de alimentos, existem diferenças significativas nestes valores. Levantamentos da EMBRAPA/CNPISA mostram que os valores de óleo podem variar de 2,87 a 6,87 %, de proteína bruta variam de 7,18 a 13,66 % e valor calórico apresenta valores de 3211 a 3567 Kcal/Kg (LIMA, 2001). As variações podem ocorrer devido a diferentes variedades de milho, tipo de solo e fatores climáticos.

2.2 Características Físicas do Grão de Milho

Existem variedades (subespécies *Zea mays*) de milho e as principais comerciais são: a) dentado (*Zea mays indentata*), b) duro (*Zea mays indurata*), c) farináceo (*Zea mays amylacea*) e d) pipoca (*Zea mays everta*), que são apresentados na Figura 2.2. Estes tipos se diferenciam pela forma e o tamanho dos grãos, definidos pela estrutura do endosperma e o tamanho do germe. Os milhos duros diferem dos farináceos e dentados na relação de endosperma vítreo/endosperma farináceo. Nos milhos dentados, o endosperma farináceo se concentra na região central do grão entre a ponta e o extremo superior. Enquanto que nas laterais dessa faixa e no verso do grão está localizado o endosperma vítreo. Entretanto, durante a secagem, ocorre o encolhimento do endosperma que se concentra na parte superior do grão, o que o caracteriza como dentado (PAES, 2006).

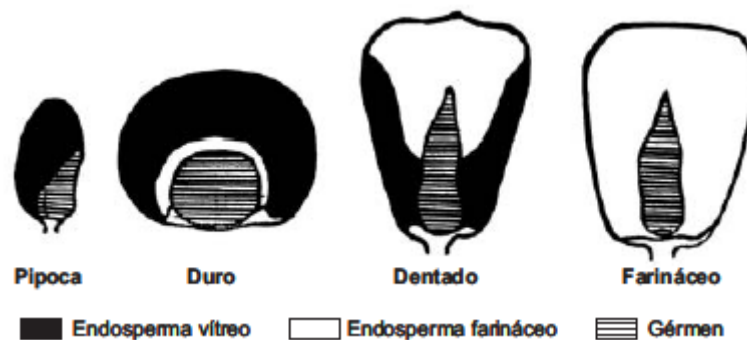


FIGURA 2.2 - TIPOS DE GRÃOS DE MILHO. FONTE: PAES (2006).

O milho duro possui volume contínuo de endosperma vítreo que resulta em grãos lisos e mais arredondados, com uma aparência dura e vítrea. Nos grãos do tipo farináceo, existe a mesma indentação do milho dentado, porém o endosperma é completamente farináceo, resultando em uma aparência opaca. Os grãos de milho-pipoca possuem pericarpo mais espesso, com o endosperma predominantemente vítreo, porém os grãos possuem menor tamanho e formato mais arredondado (PAES, 2006). Também existem tipos intermediários como os semiduros e semidentados, com características entre o dentado e duro.

Os endospermas vítreos e farináceos possuem características diferentes. O endosperma vítreo ou translúcido é muito compacto e sem espaços vagos. Os grãos

de amido são fortemente comprimidos, de forma poliédrica, e se mantêm unidos através de uma matriz protéica. Nesta matriz ocorre a presença de corpos protéicos identificados como corpos de zeína. Enquanto que, no endosperma farináceo ou opaco, os grãos de amido são esféricos e a matriz protéica não contém corpos protéicos, ocorrendo assim espaços vagos (HOSENEY, 1991). Os grânulos de amido no endosperma farináceo do milho são caracterizados pelos formatos esféricos, como revela o MEV da Figura 2.3(a). A Figura 2.3(b) também mostra os grânulos de amido no endosperma vítreo, nos quais o formato poliédrico é predominante (PINEDA-GOMES, ROSALES-RIVERA e RODRÍGUEZ-GARCÍA, 2012).

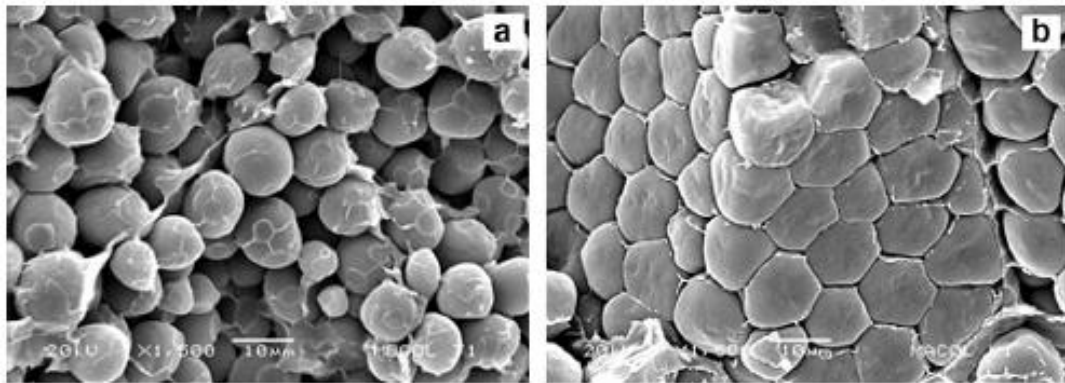


FIGURA 2.3 - IMAGENS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (a) ENDOSPERMA FARINÁCEO (b) ENDOSPERMA VÍTREO DO MILHO. FONTE: PINEDA-GOMES, ROSALES-RIVERA E RODRÍGUEZ-GARCÍA, 2012.

No mercado ocorre predominância de grãos semiduros (53,82%) e duros (25,47%), enquanto que os dentados são minorias (5,7%) (CRUZ, PEREIRA FILHO e SILVA, 2011). A indústria que utiliza o processo de moagem úmida prefere grãos de aparência mais dura ao invés dos de aparência mais macias, uma vez que estes são mais susceptíveis a quebra e, portanto, perda de rendimento. No entanto, esta generalização não é adequada, uma vez que a cada dia surge no mercado novas variedades de grãos que podem se comportar de maneira diferente em determinada condição de processo, por possuírem características físico-químicas particulares (MUSSOLINI, 2009).

As moléculas de carboidratos possuem hidroxilas livres para reagir e o amido distingue-se entre os carboidratos por ocorrer em partículas características denominadas grânulos. Os grânulos de amido são compostos de dois polímeros: um

polissacarídeo linear, chamado de amilose, e um polissacarídeos ramificado, chamado de amilopectina que estão dispostos de modo radial. Os grânulos de amido de milho, mesmo originados de uma mesma fonte, possuem formas mistas, sendo que algumas são quase esféricas, outras, angulares e outras, recortadas (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010). O amido de milho contém usualmente 20-30 % de amilose e 70-80 % de amilopectina (GÁSPAR *et al.*, 2005).

2.3 Grãos de Milho Transgênicos

O avanço da biotecnologia vegetal do milho proporcionou o desenvolvimento dos chamados organismos geneticamente modificados (OGM's), conhecidos também como plantas transgênicas. Estas plantas têm sido adotadas rapidamente pelos agricultores pela maior flexibilidade no manejo da cultura, redução na quantidade de defensivos agrícolas utilizados como herbicidas, inseticidas, maior produtividade por área e maior retorno econômico (MAGALHÃES *et al.*, 2002). As plantas geneticamente modificadas estão em plena expansão. Estas colheitas ganham importância não somente como matéria-prima na indústria e ingredientes em alimentos, mas também aumentam sua entrada no mercado de alimentação (HUPFER *et al.*, 1999). No entanto, alguns países proíbem o cultivo de milhos transgênicos como a Alemanha, a França e a Grécia (VIEGAS, 2009).

Comparações entre as colheitas geneticamente modificadas e a não modificadas permitem avaliar se a modificação tem produzido efeitos não desejados, tanto diretos ou indiretos. Algumas comparações que podem ser feitas envolvem mudanças na composição de nutrientes e produção de toxinas, embora não tenha sido encontrada diferença significativa entre as colheitas com relação a riscos a saúde (RAJASEKARAN, JACKS e FINLEY, 2002).

A área cultivada acumulada das variedades biotecnológicas de milho ultrapassou 1 bilhão de hectares de 1996 a 2010, sendo que os cinco países em desenvolvimento líderes em cultivares transgênicas são a China e a Índia na Ásia, o Brasil e a Argentina na América Latina e a África do Sul no continente africano (ISAAA, 2010).

Os Estados Unidos e a Argentina utilizam a tecnologia dos milhos transgênicos há cerca de uma década. Já o Brasil entrou para o grupo que produz milhos transgênicos apenas em 2007 com a aprovação de milhos produzidos pela

Monsanto e Syngenta. A realização da aprovação foi feita pela Comissão Técnica Nacional de Biossegurança (CTNBio) do Ministério da Ciência e Tecnologia (PIONEER, 2008).

A bactéria gram-positiva *Bacillus thuringiensis*, encontrada no solo, forma uma proteína em forma de cristal, denominada de Cry. Esta bactéria foi descoberta em 1901 devido a uma epidemia de mortalidade em larvas do bicho-da-seda que ocorreu no Japão. O pesquisador Berliner conseguiu isolar e caracterizar esta bactéria em 1911, denominando-a de *Bacillus* (por sua forma cilíndrica) *thuringiensis* (em homenagem a região Alemã da Turíngia) e em 1954 seu modo de ação foi descoberto. Estas proteínas são produzidas pela bactéria durante a fase de esporulação e são tóxicas a algumas espécies de pestes (PIONEER, 2008).

Através da engenharia genética, o gene que codifica a proteína Cry quando isolado, pode ser modificado em laboratório e inserido no genoma da planta do milho. O OGM com tecnologia Bt com incorporação do gene da proteína Cry controla bem a infestação de pestes da ordem lepidóptera como a lagarta-do-cartucho e a broca-da-cana (PAZZI *et al.*, 2006, PIONEER, 2008).

Na safra atual, as cultivares transgênicas no mercado brasileiro são resultantes de cinco eventos transgênicos para o controle de lagartas: o evento TC 1507, marca Herculex I ®; o evento MON 810, marca YieldGard ®; o evento MON 89034, marca YieldGard VTPRO ®; o evento BT11, marca Agrisure TL ®; o evento MIR162, marca TL VIP ® (CRUZ, PEREIRA FILHO e QUEIROZ, 2014).

García-Lara *et al.* (2004) verificaram que os componentes da parede celular no pericarpo do milho têm um papel significativo na resistência de pestes e que os genótipos resistentes a pestes apresentaram alto conteúdo de ácido fenólico no pericarpo. Os componentes com ligação cruzada podem contribuir para a resistência de pragas do milho pela fortificação da parede celular do pericarpo do grão. George *et al.* (2004) compararam a composição de milhos transgênicos e convencionais cultivados em oito diferentes regiões dos Estados Unidos da América e da Argentina. Os autores verificaram que o conteúdo nutricional do milho transgênico foi comparável ao híbrido de milho controle não transgênico e de variedades de milhos convencionais. Lundry *et al.* (2013) realizaram a análise da composição de um grão de milho transgênico e do seu híbrido isogênico convencional e 14 híbridos convencionais de referências, cultivados em diferentes locais dos Estados Unidos da América. Algumas diferenças observadas nos componentes do grão transgênico e

do grão convencional foram avaliadas em contexto da variabilidade natural para os componentes tais como ácido esteárico, ácido oléico, ácido linolênico, ácido araquídico, ácido eicosanóico e vitamina B₁.

2.4 Processamento do Milho

O milho tem sua importância econômica caracterizada pelas diversas formas de sua utilização, que vão desde a alimentação animal até a indústria de alta tecnologia, como a produção de filmes e embalagens biodegradáveis. Cerca de 70 % da produção mundial é destinada a alimentação animal e em países desenvolvidos este percentual pode chegar a 85 %. Em termos gerais, apenas 15 % de toda produção mundial destina-se ao consumo humano, de forma direta ou indireta (PAES, 2006).

2.4.1 Processo de Moagem a Seco

No processo de moagem a seco, o milho limpo e seco é degerminado e separado em endosperma e germe. O endosperma é moído e classificado de acordo com seu tamanho em: “grits”, sêmolas, farinhas, fubás, cremes. O germe é separado para a obtenção do óleo (ABIMILHO, 2011).

Os grãos de milho são hidratados em processamentos como moagem úmida, nixtamalização e malteação conforme mostra a Tabela 2.2.

TABELA 2.2 - PROCESSOS QUE UTILIZAM A HIDRATAÇÃO DO GRÃO DE MILHO

Processo	Temperatura Utilizada (°C)	Solução	Produtos Obtidos
Moagem úmida	45-55	Dióxido de Enxofre (SO ₂) e Ácido Lático	Amido, germe, proteína, fibras e óleo
Malteação	20-30	Água destilada	Obtenção de Malte e Enzimas
Cozimento Alcalino	70-100	Hidróxido de Cálcio	Tacos, tortilhas

2.4.2 Processo de Moagem Úmida

No processo a úmido, o milho limpo e seco é macerado (hidratado) e visa principalmente à obtenção do amido puro e outros subprodutos como germe, proteína (glúten), fibras e óleo. A moagem úmida é o segundo maior setor de consumo do grão de milho no país seguido da alimentação animal. O Fluxograma simplificado do processo industrial de moagem úmida é mostrado na Figura 2.4. As etapas principais em hidratação consistem em maceração, primeira moagem, separação do germe, segunda moagem, separação das fibras e separação glúten-amido (LOPES FILHO, RAMOS e ROMERO, 2006). Na moagem seca e úmida, 65-70% do milho é convertido em produtos finais primários e o restante do milho é utilizado para a alimentação animal (WHITE e LAWRENCE, 2003).

Na maceração do processo de moagem úmida os grãos são imersos em uma solução de água com 0,1 a 0,2% de dióxido de enxofre (SO_2) e 0,55% de ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) em temperaturas entre 45 e 55° C. O dióxido de enxofre solubiliza e dispersa a matriz de proteína que está ligada aos grãos de amido, auxiliando a separação destes componentes. Sua ação consiste da reação com as proteínas, rompendo as pontes dissulfídicas, além de ter a função de inibir o crescimento microbiano. O ácido láctico auxilia o amolecimento do grão e facilita a entrada do dióxido de enxofre. Os grãos ficam imersos nesta solução por períodos de tempos que podem variar de 24 a 60 horas para auxiliar a separar o amido e a proteína (LOPES FILHO RAMOS e ROMERO, 2006, PÉREZ, HAROS e SUAREZ, 2001). Manente (2003) verificou que o germe do milho obtido na solução utilizada na maceração convencional contendo 0,2% de SO_2 e 0,55 % de ácido láctico apresentou melhor aparência, menor danificação e menor porção de fibra.

Os grãos incham apreciavelmente durante a maceração. Eles contêm 40% a 50% de umidade quando os grãos estão completamente amolecidos. Deste modo, a casca fica mais solta e a separação de seus componentes torna-se mais fácil. Ao término da maceração, a água contém muita proteína solúvel, açúcares e minerais (FREEMAN, ABDULLAH e BOCAN, 1975). A água de maceração é então evaporada para concentrar os nutrientes e este extrato rico em proteínas pode ser utilizado como meio de cultivo para o crescimento de microorganismo que irão produzir enzimas, antibióticos e outros produtos de fermentação. No entanto, a maior parte é combinada com as fibras e o glúten para a preparação de ração animal (CRA, 2006).

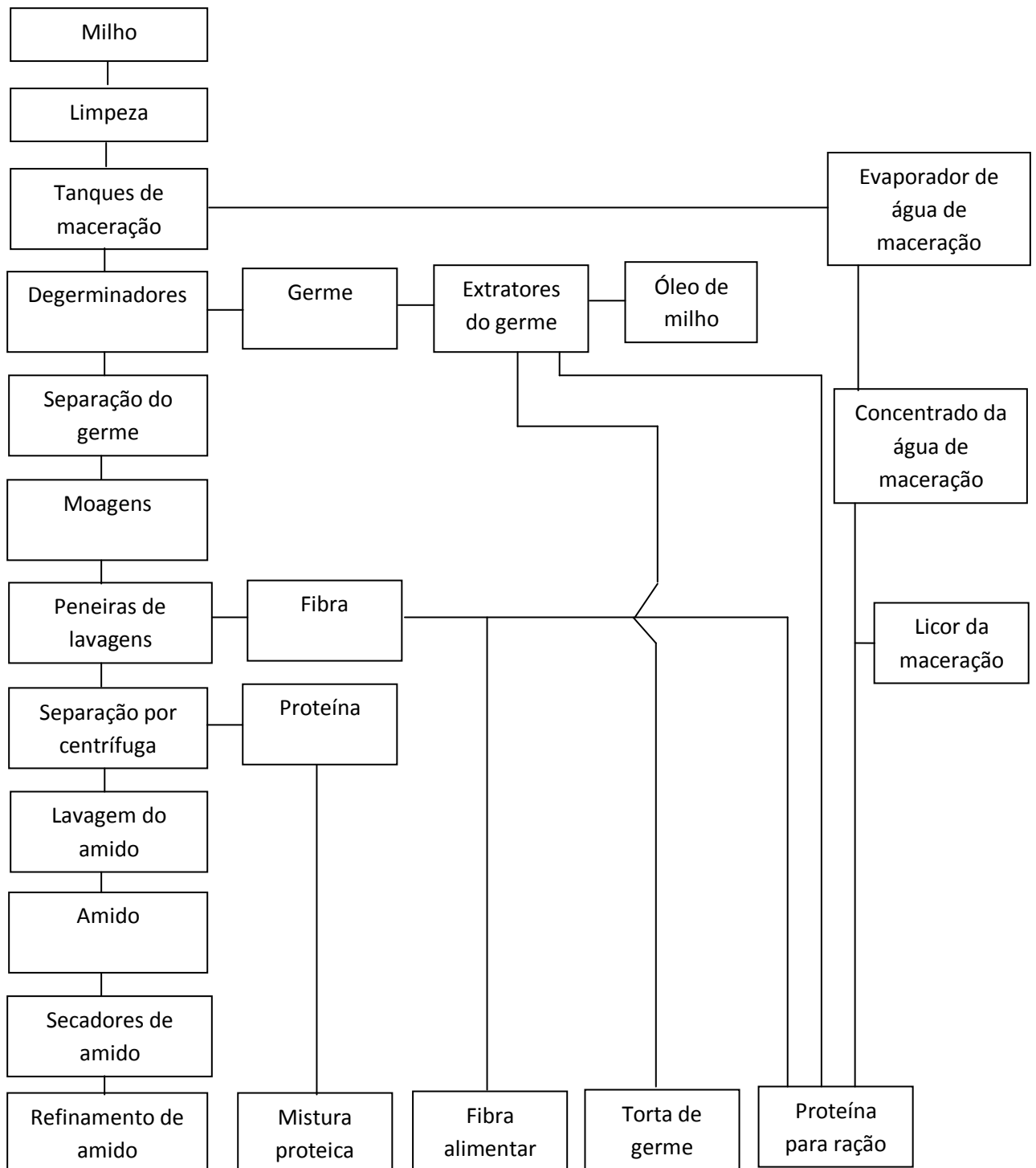


FIGURA 2.4 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE MOAGEM ÚMIDA DE MILHO. FONTE: LOPES FILHO (1997).

2.4.3 Malteação

A hidratação do milho em temperaturas de 20 a 30 °C é a primeira etapa para a obtenção do malte, seguida da germinação e secagem (GROSSMANN, MANDARINO e YABU, 1998). Na hidratação, o teor de umidade do grão é elevado a

níveis de 40-45 % de umidade, condição necessária à germinação (EVANGELISTA *et al.*, 2005).

2.4.4 Nixtamalização ou Cozimento Alcalino

A nixtamalização ou cozimento alcalino teve origem na América Central, estendendo-se para países da América do Norte. Este método consiste em cozinhar o milho em solução de água e hidróxido de cálcio em temperaturas de 70-100 °C, durante 30 a 45 minutos. Posteriormente, os grãos permanecem nesta solução por mais 12 a 16 horas, para alcançar valores de umidade na faixa de 40-50 %. Com a farinha obtida do cozimento alcalino são obtidos produtos como tortilhas, tacos, entre outros (RUIZ-GUTIERREZ *et al.*, 2010; WHITE e LAWRENCE, 2003). O teor de minerais no grão de milho é aumentado no tratamento termo-alcalino (PINEDA-GÓMEZ, ROSALES-RIVERA e RODRÍGUEZ-GARCÍA, 2012).

Álcalis e ácidos provocam remoção parcial do pericarpo do milho e por isso a cutícula cerosa que envolve o endosperma torna-se mais permeável à entrada de água (SINGH *et al.*, 1997; HAROS e SUÁREZ, 1999).

2.5 Absorção de Água dos Grãos

A etapa de hidratação altera a textura, reduzindo substancialmente a dureza devido ao aumento de conteúdo de umidade. Várias pesquisas foram realizadas sobre a mudança de textura durante a hidratação de grãos como feijão (ABU-GHANNAM, 1998), grão de bico (GOWEN *et al.*, 2007) e lentilha (JOSHI *et al.*, 2010). Abu-Ghannam (1998) observou que a força de cisalhamento do grão de feijão diminuiu com o aumento de umidade e que mudanças na dureza após certo tempo permanecem praticamente constantes, embora continue ocorrendo absorção de água. A Força de cisalhamento aplicada no grão diminuiu até alcançar um valor de equilíbrio médio de 33 ± 2 N nas temperaturas de 20, 30, 40 e 60 °C.

Joshi *et al.* (2010) compararam a hidratação de três variedades de lentilhas nas temperaturas de 20, 50 e 85 °C. Neste estudo, verificaram que na temperatura de 20 °C, a maior capacidade de hidratação de uma variedade de lentilha pode ser atribuída às propriedades de poro, tal como alta permeabilidade, baixa tortuosidade e maior comprimento característico. Enquanto que em temperaturas mais altas como

50 e 85 °C pode estar relacionada à maior área superficial por volume e ao maior teor de proteína. Também foi verificado que a dureza do grão durante a hidratação foi mais influenciada pela quantidade de água absorvida e temperatura da solução de imersão do que pelo tamanho e massa do grão.

De acordo com Zhang *et al.* (2009) a textura dos grãos de milho dependem da proporção do endosperma farináceo/vítreo e da adesão da matriz de proteínas próximos das moléculas de amido, e verificaram que grãos mais macios ao final do processo de hidratação para a moagem úmida obtiveram maiores rendimentos de amido.

Durante a embebição também ocorrem perdas de sólidos solúveis que podem interferir na caracterização da absorção de água dos grãos. Abu-Ghannam e Mackenna (1997) verificaram que o feijão em altas temperaturas como 60 °C possui conteúdo de umidade de equilíbrio menor que em temperaturas mais baixas como 20 °C devido à ocorrência de perda de sólidos solúveis.

A taxa de hidratação depende da permeabilidade do grão que é influenciada pela morfologia, composição, estrutura, conteúdo de umidade inicial, temperatura de embebição e pela complexa interação entre os mesmos (BEWLEY e BLACK, 1994). Por isso, é importante conhecer a cinética da hidratação para estimar o tempo e o ganho de umidade desejado para obter um produto final de melhor qualidade, sendo que os modelos matemáticos são ferramentas úteis para estas previsões.

A absorção de água dos grãos durante o processo de hidratação depende principalmente do binômio tempo-temperatura. Com o aumento de tempo do processo de hidratação, a água absorvida aumenta e esta velocidade de absorção se intensifica com o aumento da temperatura (SOPADE e OBEKPA, 1990).

A entrada de água ocorre preferencialmente pelo embrião do milho durante a fase inicial de embebição, devido à modificação estrutural que há no revestimento do grão próximo à radícula. Enquanto que no endosperma a entrada é mais lenta, uma vez que o pericarpo (casca) não possui modificação estrutural para permitir uma rápida absorção (BEWLEY e BLACK, 1994; RUAN, LITCHFIELD e ECKHOFF, 1992). Por outro lado, Ramos *et al.* (2004) envernizou partes específicas da superfície do grão de milho e verificou que a difusão de água ocorre principalmente pelo pericarpo (casca) e não através da ponta, embora a entrada pela ponta também seja significativa.

Segundo Pilosof, Boquet e Bartholomai (1985), as proteínas isoladas podem absorver mais água que o amido. Entretanto, o conteúdo de gordura é o principal componente que pode limitar a absorção (SOPADE e OBEKPA, 1990). A proteína é o principal componente de absorção de água, embora outros componentes como mucilagens, celulose, amido e substâncias pécnicas contribuam para este fenômeno. Embora a composição química tenha influência na capacidade de absorção de água, esta relação é possivelmente complexa ou, pelo menos, não linear (SOPADE, AJISEGIRI e BADAU, 1992).

Marques *et al.* (2012) observaram que o grão de milho semiduro transgênicos de cultivar BG 7049 H apresentou coeficientes de difusão (K_s) maiores em relação ao grão semiduro convencional de cultivar PRE 22S11, com diferenças médias de 24,88 %. Este fato pode ser atribuído ao maior teor de proteína encontrado no cultivar convencional PRE 22S11, sugerindo endosperma mais compacto e com maior dificuldade de entrada de água.

A difusão de água no interior dos grãos resulta em um aumento de volume que pode ocorrer nas diferentes dimensões características dos grãos (BAYRAN, KAYA, ÖNER, 2004), sendo que este fenômeno é muito influenciado pela temperatura a que este processo é submetido.

Ruan, Litchfield e Eckhoff (1992) hidrataram os grãos de milho por 36 horas e verificaram que após 5,5 horas de hidratação do grão de milho em solução aquosa de ácido láctico a 0,55 %, a expansão do volume foi de aproximadamente 11 % para a temperatura de 53 °C, enquanto que para uma temperatura menor como 25 °C foi de menos de 4 %. Este fato pode ter ocorrido devido ao efeito de expansão térmica proporcionado pelas altas temperaturas do processo que auxilia na diminuição da densidade e abre espaços para a absorção de água.

Botelho *et al.* (2013) verificou que a danificação mecânica do grão é outro fator que exerce influência na taxa de absorção dos grãos de milho. Para isto, realizou estudos de hidratação de milho em solução de 0,2 % de dióxido de enxofre e 0,55 % de ácido láctico em diferentes temperaturas por um período de 12 horas. Neste estudo, verificou que não foi possível distinguir variações no teor de umidade de equilíbrio nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C em grãos com alto nível de danificação mecânica. Porém, na temperatura de 70 °C foi possível distinguir a variação do teor de água absorvida das demais temperaturas durante todo o

processo, independente do nível de danificação mecânica do grão e, portanto a gelatinização do amido pode ter ocorrido entre 60 e 70 °C.

Ratnayake e Jackson (2006) estudaram o comportamento dos grânulos de amido do milho em solução de água em diferentes temperaturas e verificaram que a ruptura completa destes grânulos e consequente formação de solução gelatinizada não ocorriam em temperaturas abaixo de 70 °C.

Sağol, Turhan e Sayar (2006) relacionaram a taxa de transferência de água (R) no grão durante a hidratação com a temperatura (T) para diferentes tipos de grãos de trigo, milho e arroz. Foi verificado que a temperatura de quebra apresentada no gráfico (R-T) estava próxima aos valores da temperatura de gelatinização apresentadas em DSC para cada amostra. A Figura 2.4 mostra que para uma amostra de milho utilizada no experimento, a temperatura de quebra de 70 °C foi próxima à temperatura de gelatinização do amido em DSC que foi de 65 °C. Os autores verificaram que o método de ponto de quebra possui a vantagem de ser menos invasivo e por isso mantém o amido mais intacto no grão do que os métodos *in vitro* e consiste em observar mudança abrupta nas propriedades de transporte de água acima da temperatura de gelatinização do grão.

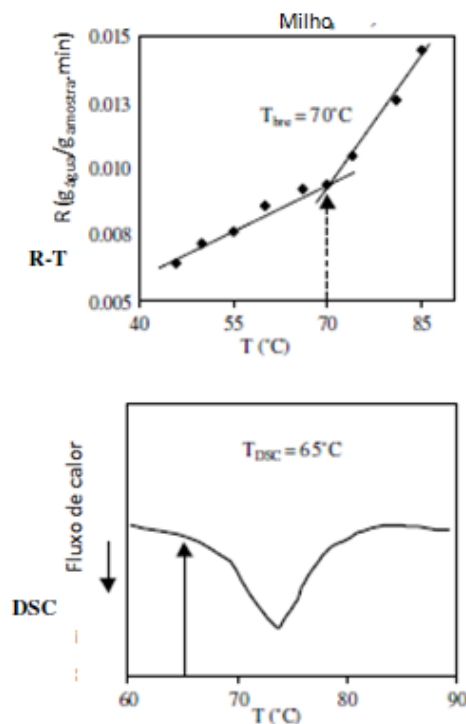


FIGURA 2.5 - TAXA DE TRANSFERÊNCIA DE ÁGUA INICIAL (R) VERSUS TEMPO (T) NA HIDRATAÇÃO DE GRÃO DE MILHO PARA TEMPERATURA DE QUEBRA (T_{bre}) NO GRÁFICO R-T E T_{GEL} DO TERMOGRAMA DSC (T_{DSC}). FONTE: SAĞOL, TURHAN E SAYAR (2006).

Sayar, Turhan e Köksel (2011) estudaram a hidratação de grão de bico de cultivar Er imersos em água nas temperaturas de 20, 30, 50, 70, 85 e 100 °C, juntamente com análise da temperatura de gelatinização do amido da amostra realizada em DSC. Neste estudo foi determinada a liberação de sólidos solúveis na hidratação e verificou-se que a perda de sólidos aumenta linearmente com o tempo. Um modelo cinético de ordem zero foi ajustado aos dados experimentais para a obtenção da constante da taxa de sólidos solúveis liberados. Os valores das taxas determinadas foram relacionados com a temperatura através da Equação de Arrhenius. O gráfico exibiu duas linhas lineares nas temperaturas de 20, 30 e 50 e outra em 70, 85 e 100 °C cruzando em 61 °C. Verificou-se que a temperatura de quebra do gráfico de Arrhenius ($\ln(k_{ds}) - 1/T$) pode estar relacionada com a temperatura de gelatinização do amido da amostra que foi próxima a temperatura de gelatinização do amido realizada em DSC sendo esta de 60 °C. Posteriormente, os parâmetros da Equação de Arrhenius foram ajustados acima e abaixo da temperatura de gelatinização ($T_{quebra} = 61$ °C) do grão. Foi obtido E_a de 59,5 e 22,6 KJ/mol acima e abaixo da temperatura de gelatinização, respectivamente.

Bayram, Kaya e Öner (2004) estudaram mudanças na água de imersão da soja durante a hidratação nas temperaturas de 30, 50 e 70 °C. Para isto, foram realizadas análises como o pH (para medir os compostos ácidos dissolvidos), absorvância (para medir a turbidez e determinadas substâncias como amido e compostos iônicos), condutividade (para medir minerais e compostos iônicos) e conteúdo de sólido solúveis (como °Brix, para medir os compostos orgânicos e inorgânicos solúveis). A temperatura e o tempo tiveram efeito significativo em todos os resultados ($p < 0,05$). Com o aumento da temperatura de imersão de 30 para 70 °C, houve diminuição dos valores de pH e aumento do conteúdo de sólidos solúveis, da condutividade e absorvância. No entanto, em 70 °C, os valores de absorvâncias permaneceram entre as outras duas temperaturas e isto pode ser devido à gelatinização do amido e proteína que pode ter ocorrido após a temperatura de 50 °C. Por isso, os autores verificaram que com o aumento de temperatura aumentou a liberação de minerais, vitaminas e compostos ácidos, mas não aumentou a liberação de amido e proteína devido à gelatinização na estrutura da soja.

A água de imersão para o processo de moagem úmida dos grãos de milhos pode conter frações aniônicas (ex. ácidos orgânicos), frações neutras (ex.

carboidratos) e frações catiônicas (ex. minerais) devido à liberação de compostos pelo grão (HULL *et al.*, 1996). De acordo com Sayar *et al.* (2011) informações sobre a liberação de sólidos solúveis pode ser um indicador da qualidade dos produtos secos, hidratados e hidratados/cozidos.

2.6 Análises Térmicas

A análise térmica por Termogravimetria (TG) fornece as curvas de variação de massa da amostra em função da temperatura. De acordo com Ionashiro (2012) esta análise pode fornecer informações sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição dos resíduos.

A termogravimetria derivada (DTG) consiste em um método no qual são obtidas curvas que correspondem a derivada primeira da curva TG (IONASHIRO, 2012). As curvas derivadas DTG representam a velocidade de perda em peso fornecida em % / min. Os picos permitem a melhor visualização dos eventos de decomposição e o máximo sinal representa a temperatura na qual a mudança foi mais rápida (PINEDA-GÓMEZ *et al.* 2011).

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) mede a diferença de energia fornecida à amostra e um material de referência em função da temperatura com programação controlada da temperatura. Esta técnica permite acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transição de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estrutura cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor. Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (IONASHIRO, 2012).

Pineda-Gomez *et al.* (2011) realizaram análise térmica no endosperma do milho branco por TG em temperaturas de 25 a 800 °C para verificar o estabilidade térmica das farinhas produzidas por tratamento térmico-alcálico. Os autores verificaram que a decomposição da amostra ocorreu entre as temperaturas 178,70 e 627,76 °C. Surducan, Neamtu e Surducan (2009) em estudos do processo de

absorção por microondas dos grãos de milho realizaram análises térmicas simultâneas por TG-DSC do endosperma de um milho duro em temperaturas de 25 a 350 °C. Os autores verificaram que a principal perda de massa foi iniciada ao redor de 270 °C. O comportamento térmico do amido de milho também tem sido analisada por análises térmicas como no estudo de Aggarwall e Dollimore (1998), Beninca *et al.* (2008) e Othman, Azahari e Ismail (2011) com aumento de temperaturas até 600 °C.

2.7 Modelagem Matemática da Absorção de Água por Imersão

A hidratação de grãos usualmente apresenta uma rápida absorção de água no início seguido por uma absorção mais lenta nos tempos posteriores. A absorção de água ocorre devido ao gradiente de concentração entre a água do grão e da solução, que promovem a força motriz para a entrada de água, porém a taxa de absorção depende principalmente da permeabilidade do grão (BEWLEY e BLACK, 1994). Vários modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para descrever estas curvas. Estes modelos podem ser empíricos ou fenomenológicos.

2.7.1 Modelos Empíricos de Hidratação

Os modelos empíricos são obtidos através de correlação matemática de dados experimentais, resultando geralmente em equações mais simples e de fácil aplicação. Estes modelos tem se ajustado adequadamente as curvas de hidratação dos produtos estudados.

2.7.1.1 Modelo de Singh e Kulshrestha de Hidratação

Singh e Kulshrestha (1987) propuseram um modelo para descrever a absorção de água de grãos de soja e ghandu (*Cajanus cajan*), (EQUAÇÃO 2.1) com ótimo ajuste aos dados experimentais ($R^2 = 0,99$).

$$\frac{X_{eq} - X(t)}{X_{eq} - X_0} = \frac{1}{kt + 1} \quad (2.1)$$

Onde, X_{eq} é a umidade em base seca no equilíbrio, X_0 é a umidade em base seca no início do processo, k é a taxa de absorção de água e t é o tempo.

2.7.1.2 Modelo de Peleg de Hidratação

Peleg (1988) desenvolveu um modelo empírico, não exponencial e com dois parâmetros, para o ajuste das curvas de absorção de leite em pó e arroz, conforme a Equação 2.2 e obteve R^2 de 0,95 a 0,99.

$$X_{bs}(t) = X_{bso} + \frac{t}{(k_1 + k_2 t)} \quad (2.2)$$

Onde, X_{bs} é a umidade em base seca, k_1 e k_2 são as constantes do modelo de Peleg (1988).

A Equação 2.2 do Modelo de Peleg pode ser linearizada resultando na Equação 2.3 e desta forma os parâmetros k_1 e k_2 podem ser obtidos por meio de regressão linear.

$$\frac{t}{X_{bs}(t) - X_{bso}} = k_1 + k_2 t \quad (2.3)$$

Segundo Turhan, Sayar e Gunasekaran (2002), a constante k_1 do modelo de Peleg está relacionada com a taxa de transferência de massa e quanto menor seu valor maior a taxa de absorção inicial de água do grão.

O modelo proposto por Peleg (1988) também descreveu adequadamente dados de hidratação de diversos alimentos como milho, milheto, sorgo (SOPADE, AJISEGIRI e BADAU, 1992), soja, feijão-caupi (SOPADE e OBEKPA, 1990), trigo

(MASKAN, 2002), feijão (RESENDE e CORRÊA, 2007), grãos-de-bico (PRASAD, VAIRAGAR e BERA, 2010), arroz (BOTELHO *et al.*, 2010), soja transgênica (FRACASSO *et al.*, 2010). Os valores das constantes k_1 e k_2 obtidos para estes alimentos são mostrados na Tabela 2.3.

TABELA 2.3 - CONSTANTES k_1 e k_2 DO MODELO DE PELEG PARA DIFERENTES GRÃOS.

Grão	T (°C)	k_1 (min.g/g)	k_2 (g/g)	R ²	Referências
Milho	10	544,8	2,97	0,9843	Sopade, Ajisegiri e Badau (1992)
	30	303,0	1,97	0,9822	
	50	233,4	1,69	0,9861	
Milheto	10	96,00	1,66	0,9899	Sopade, Ajisegiri e Badau (1992)
	30	76,80	1,48	0,9974	
	50	41,22	1,54	0,9912	
Sorgo	10	46,68	1,15	0,9989	Sopade Ajisegiri e Badau (1992)
	30	41,64	1,02	0,9969	
	50	22,08	1,05	0,9905	
Soja	2	152,4	0,851	0,9612	Sopade e Obekpa (1990)
	25	92,40	0,579	0,9916	
	40	54,00	0,592	0,9973	
Feijão-caupi	2	55,20	0,664	0,9977	Sopade e Obekpa (1990)
	25	44,94	0,600	0,9968	
	40	18,42	0,610	0,9988	
Trigo	20	200,27	2,91	0,995	Maskan (2002)
	30	194,12	1,94	0,987	
	50	151,41	1,44	0,989	
	70	97,99	0,76	0,989	
Feijão	20	31,82	0,7867	0,9997	Resende e Corrêa (2007)
	30	24,72	0,7793	0,9985	
	40	20,09	0,7600	0,9983	
	50	22,33	0,7359	0,9990	
Grão de bico	40	2392,8	75,57	0,995	Prasad, Vairagar e Bera (2010)
	50	1389,6	83,54	0,994	
	60	1147,8	86,61	0,991	
Arroz	35	1216,9	1,98	0,983	Botelho <i>et al.</i> (2010)
	45	692,94	1,33	0,971	
	55	409,62	1,06	0,980	
	75	68,28	1,01	0,991	

Soja		25	56,35	0,80	0,877	continuação
Transgênica		35	65,56	0,675	0,784	Fracasso <i>et al.</i> (2010)
		45	35,64	0,58	0,912	
		65	22,73	0,566	0,956	
Feijão –						
Caupi	GC	25	15,4	0,79	0,99	Kaptso <i>et al.</i> (2008)
		35	11,0	0,81	0,99	
		45	4,47	0,84	1,00	
	WC	25	35,7	0,72	0,99	Kaptso <i>et al.</i> (2008)
		35	20,1	0,72	1,00	
		45	14,9	0,73	1,00	
Amendoim Bambara	WB	25	217	0,82	0,99	Kaptso <i>et al.</i> (2008)
		35	175	1,05	0,99	
		45	141,9	1,00	0,99	
	BB	25	648	0,70	0,86	Kaptso <i>et al.</i> (2008)
		35	126	1,02	0,99	
		45	92,6	0,97	0,99	

Sopade, Ajisehiri e Badau (1992) verificaram que quanto menor o parâmetro k_2 da equação de Peleg maior a capacidade de absorção de água pelo produto. Os autores verificaram que o sorgo absorveu mais água, o milho em segundo e o milho absorveu a menor quantidade. Os valores médios de k_2 obtidos para o sorgo foi de 1,07, o milho foi de 1,56 e para o milho foi de 2,21. Foi observado que a constante k_2 foi praticamente constante nas três temperaturas, somente para o milho que k_2 diferiu na temperatura de 10 °C em relação às demais temperaturas. Já os valores de k_1 diminuiram com a temperatura.

Sopade e Obekpa (1990) estudaram a hidratação da soja e feijão-caupi nas temperaturas de 2, 25 e 40 °C e verificaram que k_1 variou com a temperatura enquanto k_2 não foi relativamente afetado. Os autores verificaram que a constante k_2 pode servir como parâmetro que caracteriza o alimento no processo de hidratação e obtiveram a média destes valores em três temperaturas para os alimentos estudados.

Maskan (2002) verificou que tanto k_1 quanto k_2 foram influenciados pela temperatura de imersão no estudo da hidratação do trigo (Variedade *Triticum aestivum*) nas temperaturas de 20, 30, 50 e 70 °C. O modelo de Peleg obteve

representação adequada da cinética de absorção de água na faixa de temperatura estudada.

Resende e Corrêa (2007) verificaram que a taxa de absorção de água do feijão aumentou com a elevação da temperatura de embebição e o modelo de Peleg foi capaz de representar a cinética do fenômeno. Os autores verificaram que as constantes k_1 e k_2 variaram em função da temperatura.

Prasad, Vairagar e Bera (2010) observaram um aumento significativo em k_2 com a variação da temperatura de 40 °C para 60 °C, relacionado com a diminuição da capacidade de absorção de água do grão de bico com a elevação da temperatura.

Botelho *et al.* (2010) realizaram estudo da hidratação do arroz em temperaturas de 35, 45, 55, 75 °C e verificaram que tanto k_1 quanto k_2 decresceram numa relação quadrática em relação à temperatura de imersão.

Fracasso *et al.* (2010) estudaram a cinética de hidratação da soja transgênica (BRS 225 RR) nas temperaturas de 25, 35, 45 e 65 °C e verificou-se que k_1 apresentou uma grande influência da temperatura enquanto k_2 não variou significativamente.

Kaptso *et al.* (2008) estudaram a hidratação de feijão-caupi de variedades GC e WC e amendoim bambara de variedades WB e BB em temperaturas de 25, 35 e 45 °C. No estudo deste processo através do modelo de Peleg, os autores verificaram que a constante k_1 do modelo apresentou efeito da temperatura e da variedade e k_2 variou significativamente com a variedade mas não com a temperatura e estes valores são apresentados na Tabela 2.3.

Jideani e Mpotokwana (2009) estudaram a hidratação de 5 variedades de amendoim *bambara* nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C. Os autores verificaram que as variedades, a temperatura e o tempo tiveram influência na taxa de absorção de água. Os valores de k_1 diminuíram com a elevação da temperatura indicando aumento da velocidade inicial de hidratação em função da temperatura. Já os valores de k_2 aumentaram com a elevação da temperatura de 25 a 75 °C indicando que a capacidade de absorção diminuiu com a temperatura. Na temperatura de 100 °C os valores de k_2 foram significativamente menores em relação às demais temperaturas, indicando que a umidade de equilíbrio foi maior nesta temperatura. Este fato pode ser atribuído à quebra celular e rompimento dos tecidos dos grãos de *bambara* cozidas em 100 °C.

Montanuci, Jorge e Jorge (2013) estudaram a hidratação de 5 cultivares de cevada nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35 °C. Neste estudo foi verificado que a temperatura teve efeito na hidratação dos grãos e as constantes de Peleg k_1 e k_2 diminuíram com a temperatura de hidratação. O modelo de Peleg obteve bom ajuste aos dados de hidratação da cevada representando adequadamente o processo. Também foi observado neste estudo que a menor liberação de sólidos solúveis foi de 28,60 % na temperatura de 10 °C. Com a variação da temperatura de 10 °C a 35 °C foi observado um aumento médio de 6,86 % de sólidos liberados em todos os cultivares de cevada.

A Tabela 2.4 mostra os valores dos parâmetros k_1 e k_2 encontrados por Sobukola e Abayomi (2011) para diferentes variedades de milho e feijão-caupi durante a hidratação em solução de água nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Observou-se que o comportamento de k_1 com o aumento da temperatura não seguiu a mesma tendência para todas as variedades. Os valores de k_2 variaram com a temperatura, sendo que para o milho estes valores variaram de 32,0 e 57,7, enquanto que para os grãos de feijão-caupi ficaram entre 13,0 e 39,4 em temperaturas de 25 a 45 °C.

TABELA 2.4 - VALORES DAS CONSTANTES k_1 e k_2 DA EQUAÇÃO DE PELEG e R^2 PARA OS GRÃOS DE MILHO E FEIJÃO-CAUPI DE SOBUKOLA e ABAYOMI (2011).

Grãos	Temperatura (°C)	k_1 (min.g/g)	k_2 (g/g)	R^2	
Milho	MSV	25	91,91±0,21	0,953	
		35	65,78±0,14	0,974	
		45	85,33±0,19	0,953	
	A8W	25	112,50±0,26	57,72±0,10	0,969
		35	117,70±0,12	40,90±0,05	0,986
		45	113,85±0,23	41,14±0,09	0,954
	19W	25	61,62±0,14	31,95±0,05	0,971
		35	72,84±0,31	42,86±0,17	0,923
		45	82,12±0,31	57,20±0,19	0,954
19CY	25	62,58±0,19	47,50±0,07	0,974	
	35	62,05±0,19	36,25±0,05	0,983	
	45	57,73±0,11	38,50±0,04	0,975	
Feijão-caupi 19C	25	6,17±0,01	13,00±0,00	0,999	
	35	6,12±0,01	13,50±0,00	0,999	
	45	6,69±0,01	13,83±0,01	0,999	

				continuação
14C	25	13,99±0,03	17,19±0,01	0,995
	35	11,67±0,04	17,59±0,02	0,990
	45	7,85±0,03	23,32±0,01	0,997
12C ₁	25	14,01±0,04	16,86±0,01	0,992
	35	11,95±0,03	17,73±0,01	0,996
	45	8,89±0,07	20,50±0,03	0,983
12C ₂	25	24,17±0,38	39,38±0,14	0,871
	35	6,04±0,03	19,06±0,01	0,995
	45	9,09±0,05	18,25±0,01	0,999

2.7.1.3 Modelo de Pilosof, Boquet e Bartholomai de Hidratação

O modelo desenvolvido por Pilosof, Boquet e Bartholomai (1985) consiste da Equação 2.4.

$$X(t) = X_0 + \frac{k_3 t}{k_4 + t} \quad (2.4)$$

Onde, k_3 e k_4 são constantes do modelo, $X(t)$ é a umidade em base seca no tempo t , e X_0 é a umidade em base seca inicial.

2.7.1.4 Modelo Cinético de Primeira Ordem de Hidratação

O modelo cinético de primeira ordem (KROKIDA e MARINOS-KOURIS, 2003; GOWEN *et al.*, 2007) consiste na Equação 2.5.

$$X = X_{eq} + (X_0 - X_{eq})e^{-k_r t} \quad (2.5)$$

Este modelo possui três parâmetros (X_{eq} , X_0 e k_r), sendo k_r a constante da taxa de hidratação.

2.7.1.5 Modelo Sigmoidal de Hidratação

Alguns alimentos podem apresentar uma curva no formato sigmoidal durante a hidratação ao invés de típicas curvas hiperbólicas exibidas na hidratação de outros produtos na literatura (KAPTSO *et al.*, 2008). Estes produtos podem apresentar uma fase *lag* inicial, caracterizada por uma absorção de água mais lenta no início do processo como o feijão *adzuki* estudado por Oliveira *et al.* (2013) e alguns cultivares de feijão-caupi e amendoim *bambara* estudados por Kaptso *et al.* (2008). Seyhan-Gürtas, Ak e Evranus (2001) estudaram a hidratação de lentilhas, feijão e grão-de-bico em temperaturas de 15 a 40 °C. Os autores verificaram que algumas variedades de feijão apresentaram fase *lag* nas curvas de hidratação nas temperaturas de 15 e 25° C. Segundo Kaptso *et al.* (2008) esta fase *lag* pode ser uma consequência da estrutura da casca, que faz resistência ao fluxo de entrada de água e o formato destas curvas de absorção provavelmente reflete o grau de dureza da casca no grão. De acordo com Oliveira *et al.* (2013) o aumento de temperatura diminui esta fase lag, pois a hidratação se torna mais rápida, reduzindo a resistência ao fluxo de água. Para estes grãos o modelo sigmoidal representado pela Equação 2.6 tem apresentado adequado ajuste aos dados experimentais de hidratação (OLIVEIRA *et al.*, 2013; KAPTSO *et al.* 2008).

$$X(t) = \frac{X_{eq}}{1 + \exp [-k_5 \cdot (t - \tau)]} \quad (2.6)$$

Onde $X(t)$ é conteúdo de umidade dos grãos em função do tempo de imersão, t ; X_{eq} é o conteúdo de umidade de equilíbrio e k_5 é a constante da taxa de hidratação. O tempo de hidratação, τ (descreve a função no ponto de inflexão e esta relacionado à fase *lag*) é definido como o tempo necessário para alcançar metade da saturação (50%) dos grãos.

2.7.2 Modelos Fenomenológicos de Hidratação

Os modelos fenomenológicos consideram as etapas elementares de transferência de massa por difusão e/ou convecção. Estes modelos podem ser de

parâmetros concentrados ou distribuídos e, geralmente, representam as principais tendências do processo, mesmo fora das condições experimentais em que foram validados (COUTINHO *et al.*, 2007).

2.7.2.1 Modelo de Parâmetros Distribuídos de Hidratação

Os modelos de parâmetros distribuídos normalmente representam variações espaciais das propriedades físicas no sistema. Entretanto, é difícil medir os perfis de umidade no interior dos grãos, o que dificulta a validação dos modelos de parâmetros distribuídos e limita a sua utilização (COUTINHO *et al.*, 2007).

Modelos baseados na segunda lei de Fick (BECKER, 1960; HSU, 1983a, BELLO *et al.*, 2010) têm sido usadas para descrever a absorção de água de grãos na literatura. Geralmente os modelos para a hidratação de grãos consideram geometrias de placa infinita, cilindro infinito, ou esfera (MANENTE, 2003).

O Coeficiente de difusão é considerado como efetivo ou aparente, pois os modelos utilizados para o ajuste aos dados experimentais não são rigorosamente representativos dos diversos mecanismos que prevalecem no transporte de água em produtos alimentícios (ROCA *et al.*, 2008).

Becker (1959, 1960) primeiramente desenvolveu a análise quantitativa da difusão de água durante a hidratação, desenvolvendo um modelo matemático simplificado baseado na equação de difusão de Fick. Este modelo foi desenvolvido para grãos de formato arbitrário, considerando coeficiente de difusividade constante e que representou o período inicial de absorção de água do trigo.

Haros, Viollaz e Suárez (1995) utilizaram o modelo de Becker (1959) para a hidratação de três variedades de milho (dentado, semidentado e duro) em solução de SO₂, considerando-os partículas esféricas. As hidratações foram realizadas em temperaturas de 45, 55 e 65 °C para um período de 36 horas de hidratação e verificaram que o modelo foi válido nas primeiras oito horas do processo. Os autores encontraram valores de umidade de saturação médios de 66 a 68 % para milhos duros e semidentado (b. s.) nas três temperaturas estudadas e de 79 % para o milho dentado.

Hsu (1983a) foi um dos primeiros modelos de parâmetros distribuídos, que considerou o coeficiente de difusão variando exponencialmente com a umidade.

Para isto, partiu de um balanço de massa diferencial num grão de soja, admitindo forma esférica com diâmetro constante resultando em uma equação diferencial parcial resolvida numericamente. Em outro estudo, Hsu (1983b) verificou que a influência da temperatura na difusividade de água na soja segue a equação de Arrhenius. O modelo obteve boa representação dos dados experimentais de hidratação.

Nicolin *et al.* (2012) desenvolveram um modelo de parâmetros distribuídos seguindo uma abordagem semelhante ao utilizado por Hsu, também considerando que o coeficiente varia exponencialmente com o conteúdo de umidade. No modelo foi incluído a variação do volume do grão de soja durante a hidratação, que foi representado por uma relação do raio *versus* tempo obtido por Coutinho (2006). Posteriormente, este modelo foi validado no processo de hidratação dos grãos de soja nas temperaturas de 10 a 50 °C.

Bello *et al.* (2010) desenvolveram um modelo de difusão baseado na lei de Fick para o arroz incluindo a variação de volume e assumindo geometria esférica. Foi considerado que o coeficiente de transferência de massa é em função da concentração de água. Também admitiu-se que o aumento de volume é uniforme e sua magnitude é igual ao ganho de volume de água. O modelo foi ajustado aos dados experimentais nas temperaturas de 25, 45, 55 e 65 °C. A descrição do modelo foi adequada nas temperaturas de 25 a 55 °C, porém na temperatura de 65 °C houve discrepância entre os valores experimentais e preditos, que pode ser devido ao fato que parte do amido tornou-se gelatinizado aumentando a capacidade de retenção de água nos grãos.

Pineda-Gómez, Rosales-Rivera e Rodríguez-García (2012) incluíram no modelo de difusão baseado na lei de Fick o efeito da gelatinização do amido. Na equação foi considerado que a difusão da substância no grão pode ser imobilizada por uma reação química de primeira ordem e que o grão é de geometria esférica. O modelo foi validado no estudo da hidratação do milho em solução contendo diferentes concentrações de hidróxido de cálcio. As previsões do modelo representaram adequadamente os valores experimentais com R^2 variando de 0,967 a 0,988.

Perez, Tanaka e Uchino (2012) modelaram a transferência de água na hidratação do arroz em temperaturas de 25 a 55 °C, considerando o aumento de volume do grão. Para este estudo, foi utilizado o software COMSOL Multiphysics

4.0a (COMSOL Inc.) utilizando princípios de análise de elemento finito realizado em três dimensões (3D). O coeficiente de difusão foi descrito em função do conteúdo de umidade e temperatura de imersão. A modelagem também pretendia estudar o desenvolvimento de tensão interna que levam a propagação da quebra no grão durante a hidratação. Verificou-se que a tensão interna diminuiu com o aumento da temperatura de imersão. O modelo possuiu boa concordância com os dados experimentais de hidratação dos grãos de arroz.

Montanuci *et al.* (2014) modelaram a transferência de calor e de massa no processo de hidratação de grãos de cevada utilizando o software Comsol Multiphysics 4.3a. Para isto, o modelo foi resolvido utilizando o método de elemento finito, considerando geometria tridimensional e propriedades termofísicas dependente do conteúdo de umidade. O modelo foi validado com os dados experimentais nas temperaturas de 10, 15, 20 e 25 °C e foi verificado que o modelo representou adequadamente o processo de hidratação dos grãos de cevada.

2.7.2.2 Modelo de Parâmetros Concentrados de Hidratação

Os modelos de parâmetros concentrados não contemplam variações espaciais das propriedades físicas no sistema. Coutinho *et al.* (2005) desenvolveram e validaram um modelo de parâmetros concentrados na hidratação de grãos de soja nas temperaturas de 10, 15, 20, 30, 42 e 49 °C. O modelo foi obtido a partir de um balanço de massa para a água contida no grão de soja, contemplando a variação do diâmetro dos grãos e considerando os grãos de soja com formato esférico. A relação da variação do diâmetro ao longo do tempo foi obtida experimentalmente e é independente da temperatura de hidratação.

Posteriormente, Coutinho *et al.* (2007) desenvolveram outro modelo fenomenológico de parâmetros concentrados baseado em balanço de massa em regime transiente para a soja. Neste modelo admitiu-se que a variação de volume é diretamente proporcional a variação de massa ao longo da hidratação. Além disto, foi considerado que o coeficiente de transferência de massa aparente varia exponencialmente com a concentração de água na soja. Este modelo possui dois parâmetros que foram estimados através do ajuste do modelo aos dados

experimentais da hidratação da soja. O modelo proposto foi adequado e verificou-se que o coeficiente de transferência de massa aparente depende da temperatura, apresentando variações significativas.

Omoto *et al.* (2009) desenvolveram um modelo de parâmetros concentrados partindo de um balanço de massa em regime transiente para os grãos, obtendo bom ajuste às curvas de hidratação. Para isto partiu de um balanço de massa em regime transiente para o grão, no qual foi igualado o fluxo mássico (N_A) com o acúmulo de água no grão, segundo a Equação 2.7.

$$\frac{d(\rho_A V)}{dt} = N_A A \quad (2.7)$$

Onde V representa o volume do grão, ρ_A é a concentração mássica de água no grão e A é a área superficial do grão.

Para o cálculo do fluxo de massa, admitiu-se que a concentração de água no grão se mantivesse uniforme em cada instante de tempo e que o fluxo mássico é proporcional a diferença de concentração entre as duas fases (potencial hídrico), conforme indicado pela Equação 2.8.

$$N_A = K_s (\rho_{Aeq} - \rho_A) \quad (2.8)$$

Sendo K_s o coeficiente de transferência de massa, ρ_{Aeq} a concentração mássica de água no equilíbrio e ρ_A a concentração média interna do grão.

Para o desenvolvimento do modelo também foi considerado geometria esférica e volume constante. Portanto, substituindo a Equação 2.8 na Equação 2.7, obtém-se o modelo de parâmetros concentrados, conforme representado na Equação 2.9. A Equação fornecida por Omoto *et al.* (2009) possui dois parâmetros ajustáveis, sendo eles K_s e ρ_{Aeq} .

$$\frac{d(\rho_A)}{dt} = \frac{3K_s}{r_0} (\rho_{Aeq} - \rho_A) \quad (2.9)$$

Integrando-se a Equação 2.9 e admitindo-se como condição inicial que em $t=0$ a concentração é uniforme e conhecida e $\rho_A = \rho_{A0}$, obtém-se a forma analítica da

Equação 2.9 conforme apresentado na Equação 2.10. Deste modo, o parâmetro K_s do modelo pode ser obtido através de regressão linear, utilizando-se dados experimentais da concentração de água dos grãos no equilíbrio (ρ_{Aeq}).

$$\ln\left(\frac{\rho_{Aeq} - \rho_A}{\rho_{Aeq} - \rho_A}\right) = -\frac{3K_s}{r_0}t \quad (2.10)$$

O modelo de Omoto *et al.* (2009) representou as principais tendências do processo de hidratação das ervilhas com desvios inferiores a 5 % nas diferentes temperaturas estudadas. O parâmetro K_s (coeficiente efetivo de transferência de massa) apresentou influência da temperatura e foi representado adequadamente pela equação de Arrhenius, obtendo-se $K_s = 182,8 \cdot \exp(-3521/T)$. Já a concentração mássica no equilíbrio (ρ_{Aeq}) permaneceu praticamente constante com a variação da temperatura, obtendo-se um valor médio de $0,53 \text{ g/cm}^3$. Os autores também verificaram que a densidade dos grãos de ervilha permaneceu praticamente constante ao longo da hidratação e foi independente da temperatura.

Fracasso (2011) comparou a hidratação de grãos de sojas transgênicas e convencionais em temperaturas de 25° , 35° , 45° , 55° e 65° C . Foi verificado que os coeficientes de difusividade aparente (K_s) obtidos pelo modelo de Omoto *et al.* (2009) para três cultivares transgênicos foram em média 28,85 % maior em comparação com o K_s médio para os três cultivares convencionais utilizados.

2.8 Energia de Ativação

Vários trabalhos na literatura verificaram que a relação do coeficiente de transferência de massa com a temperatura pode ser representada pela equação de Arrhenius conforme apresentado na Equação 2.11 (BOTELHO *et al.*, 2010; RESENDE e CORRÊA, 2007; RESIO *et al.*, 2003; LOPES FILHO, RAMOS e ROMERO, 2006; SEYHAN-GURTAS, AK E EVRANUZ, 2001). A Equação de Arrhenius permite estimar a energia de ativação (E_a) no processo de hidratação dos produtos estudados e na Tabela 2.6 são apresentados alguns destes valores encontrados para diferentes tipos de grãos na literatura.

$$K_s = K_0 \exp\left(\frac{-E'}{T}\right) \quad (2.11)$$

Onde K_0 é uma constante, $E'=E_a/R$ sendo E_a a energia de ativação e R a constante universal dos gases (8,31 kJ/mol).

A constante k_1 do modelo de Peleg que está relacionada com a taxa de absorção de água é inversamente proporcional ao aumento da temperatura (TURHAN *et al.*, 2002). A dependência de $1/k_1$ com a temperatura podem ser descrita pela equação de Arrhenius conforme mostrado na Equação 2.12 (SOPADE, AJISEGIRIB e BADAU, 1992; MASKAN, 2002). Os valores de Energia de Ativação obtidos por Sopade, Ajisegirib e Badau, 1992; Maskan, 2002 e Shafaei, Masoumi, Roshan, 2014 mostrados na Tabela 2.7 foram obtidos relacionando $1/k_1$ com a temperatura.

$$\frac{1}{k_1} = k_0 \exp(-E'T) \quad (2.12)$$

Onde k_0 é uma constante, $E'=E_a/R$ sendo E_a a energia de ativação e R a constante universal dos gases (8,31 kJ/mol).

TABELA 2.5 - VALORES DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA A HIDRATAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE GRÃOS NA LITERATURA.

Grão	Variedade	E_a (kJ/mol)	Temperaturas (°C)	Referências
Feijão	Vermelho	6,748	20-50	Resende e Corrêa (2007)
Amaranto		32,1	30-60	Resio <i>et al.</i> (2003)
Milho	Zêneca 8392	33,8	45-65	Lopes Filho, Ramos e Romero (2006)
Arroz	IRGA 424	33,2	35-75	Botelho <i>et al.</i> (2010)
Lentilha	Pul	39,7	15-40	Seyhan-Gurtas, Ak e Evranuz (2001).
Grão-de bico	Kuşbaşı	48,6	15-40	Seyhan-Gurtas, Ak e Evranuz (2001).
	Koçbaşı	49,8		
Feijão	Battal	41,9	15-40	Seyhan-Gurtas, Ak e Evranuz (2001).
	Dermason	40,4		
	Horoz	33,6		
	Şeker	50,8		
Trigo		11979	20-70	Maskan (2002)
Milho Branco	Mango Jos.	16230	10-50	Sopade, Ajisegirib e Badau (1992)
Grão-de-bico	Chico	301,28	5-45	Shafaei, Masoumi, Roshan (2014)
Feijão	Mahali Khomein	86,77	5-45	Shafaei, Masoumi, Roshan (2014)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matéria Prima

Para analisar a influência da transgenia no processo de hidratação foram utilizadas amostras de milhos transgênicos semidentados cv. 2B587 Hx e sua isolinha convencional cv. 2B587. As amostras foram obtidas em experimentos conduzidos pelo Programa Milho do Instituto Agronômico de Campinas (IAC/APTA) na safrinha 2012, no município de Cândido Mota. O milho transgênico e sua isolinha convencional foram cultivados em mesmas condições para minimizar os efeitos ambientais e permitir a avaliação do efeito da transgenia nos grãos.

Também foram utilizadas amostras de grãos de milhos transgênicos de diferentes texturas de endosperma sendo do tipo duro cultivar DKB 245PRO, semiduro cv. DKB 390PRO e dentado cv. DKB 240PRO, cedidas pelo Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR) provenientes da safra de 2012. Os cinco cultivares foram estocados em temperaturas de 5 °C.

3.2 Equipamentos

- 1) Estufa de secagem da marca Quimis modelo Q317B242, Brasil, para a secagem das amostras de milho e ajustada para a temperatura de 105 °C +/- 5 °C;
- 2) Banho termostático Dubnoff Mod. 304, Nova Ética, Brasil;
- 3) Balança Analítica –Balança Eletrônica, Bioprecisa, FA-2104N, Brasil, com precisão de 4 casas decimais para a pesagem dos grãos;
- 4) Refratômetro RL3, PZOG Warszawa;
- 5) pHmetro XL25, Fisher Scientific, Estados Unidos da América;
- 6) Texturômetro CT3, Brookfield, Estados Unidos da América;
- 7) MEV: Vega 3, Tescan, República Tcheca;
- 8) TG-DSC: Netzsch sta 449F3, Alemanha;

3.3 Análises na Matéria-Prima *In Natura*

Análises de composição química, termogravimétricas (TG-DSC), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foram realizadas nas amostras *in natura*.

3.3.1 Composição Centesimal dos Grãos

Foram realizadas análises da composição centesimal nos grãos de milho de cada cultivar nos laboratórios de química analítica da Universidade Federal do Paraná. As fibras brutas para os cultivares 2B587 e 2B587 Hx foram determinadas no laboratório do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA).

3.3.1.1 Umidade

A umidade das amostras foi realizada conforme método 925.09 da AOAC (AOAC, 1995). E os resultados para as composições das amostras foram expressas em base seca.

3.3.1.2 Proteínas

O teor de nitrogênio total das amostras foi determinado pelo método micro-*Kjeldahl* segundo metodologia 920.87 da AOAC (AOAC, 1995). O fator 6,25 foi empregado para a conversão do nitrogênio detectado em proteína bruta.

3.3.1.3 Lipídios

O teor de lipídeos das amostras foi avaliado em aparelho *Soxhlet* tendo como solvente o éter etílico, conforme técnica 920.85 da AOAC (AOAC, 1995).

3.3.1.4 Cinzas

O teor de cinzas foi determinado após incineração da amostra em forno mufla a 550° C, segundo o método 923.03 descrito pela AOAC (AOAC, 1995).

3.3.1.5 Fibras Brutas

As fibras brutas determinadas para os cultivares 2B587 e 2B587 Hx foram realizadas conforme procedimentos do Instituto Adolfo Lutz (2008).

3.3.1.6 Carboidratos

Os carboidratos foram calculados por diferença, ou seja, subtraindo-se de 100% a soma dos valores dos demais componente determinados na composição centesimal.

Os resultados da composição química dos cultivares de milho foram comparados pelo teste de Tukey em nível de 5 % de probabilidade ($p < 0,05$).

3.3.2 Análises Térmicas das Amostras *In Natura* por TG-DSC

Análises simultâneas de TG-DSC foram realizadas nas amostras dos grãos de milhos *in natura* em equipamento Netzsch sta 449F3 no laboratório do instituto de tecnologia para o desenvolvimento (LACTEC). As análises foram baseadas em metodologia de Pineda-Gómez *et al.* (2011) com alteração da velocidade do gás. Para isto, utilizou-se uma fatia do endosperma dos grãos sem o pericarpo numa porção de 10 mg. Uma panelinha vazia foi utilizada como referência. O aquecimento se realizou controladamente de 25 a 800 °C numa velocidade de 20 °C/min, em atmosfera de nitrogênio. As amostras de milho foram submetidas a análises térmicas para examinar se a transgenia possui algum efeito no comportamento térmico dos grãos e avaliar a estabilidade térmica dos cultivares. A estabilidade térmica foi baseada na temperatura apresentada pelo primeiro pico detectado no gráfico de DTG no qual ocorreu a primeira importante perda de massa das amostras.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) das Amostras *In Natura*

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Além disto, outra característica deste equipamento é a aparência tridimensional da imagem da amostra, resultado da grande profundidade de campo. O microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmite o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação e neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidas são utilizadas para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

A microanálise eletrônica mede os raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. Os espectros de raios-X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica com exceção do hidrogênio. O detector por dispersão de energia (EDS) capta estes raios-X característicos (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

Análise da espessura do pericarpo e da caracterização da superfície dos grãos de milho foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (Vega 3, Tescan), equipado com espectrômetro de energia dispersiva de raios-X no laboratório do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), Curitiba, Pr. Foi depositado metal na superfície das amostras, estas então foram colocadas em suporte de alumínio e fixadas com fitas dupla face de carbono. Para a realização das análises foi utilizada energia do feixe de elétron de 20kV e pressão na câmara de 5.10^{-2} Pa. Análises de micro-composição da superfície do grão foram realizadas por meio do espectrômetro por dispersão de energia.

3. 4 Hidratação dos Grãos de Milho por Imersão

Os experimentos foram baseados na metodologia de Manente (2003) e os procedimentos foram realizados conforme as sequencias listadas abaixo:

- 1) Os grãos de milho foram limpos em peneiras de 7 mm e também manualmente para retirar grãos pequenos e quebrados
- 2) Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 40, 50, 60 e 67 °C +/- 1 °C, que são abaixo da temperatura de gelatinização do amido que é de aproximadamente 70 °C. Para isto, utilizou-se banho termostático, conforme mostrado na Figura 3.1, com agitação de 70 rpm.



FIGURA 3.1 - BANHO TERMOSTÁTICO UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS.

- 3) Amostras de 160 g de grãos de milho foram adicionadas em frascos herméticos de 500 ml contendo 300 ml de solução com 0,2 % de dióxido de enxofre (SO_2) e 0,55 % de ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), referente à moagem úmida. A solução foi obtida adicionando-se 11 ml de ácido láctico e 5,9 g de metabissulfito de sódio em 2000 ml de água destilada segundo procedimento de Lopes Filho, Ramos e Romero (2006).
- 4) A amostragem foi realizada em tempos pré-determinados de 0, 10, 30, 50, 70, 100, 120, 180, 270, 360, 450, 510, 810, 960, 1110, 1260, 1410, 1560 e 1710 minutos. Em seguida, foi removida a água superficial das amostras com papel toalha encaminhando-se a amostra para a análise da densidade e da umidade. O tempo de 1710 minutos foi suficiente para obter a umidade de

equilíbrio dos grãos nas quatro temperaturas. Os ensaios foram realizados em duplicata.

- 5) Uma parte da amostra foi destinada para a determinação da densidade do grão de milho (ρ_{milho}). Para isto, 18 grãos foram pesados e transferidos para uma proveta graduada de 25 ml contendo 15 ml de água destilada. O volume deslocado pela imersão dos grãos foi utilizado no cálculo da densidade do milho. Para isto, foi dividida a massa dos grãos pelo volume de água deslocado na proveta.
- 6) Outra parte foi utilizada para a determinação da umidade em base úmida (X_{bu}), de acordo com a Equação 3.1, medindo-se o peso da amostra de milho antes (Massa úmida- MU) e depois (Massa seca - MS) da secagem pelo método clássico de secagem em estufa a 105 °C por 24 h ou até peso constante (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

$$X_{bu} = \frac{MU - MS}{MU} \quad (3.1)$$

A concentração mássica de água no milho (ρ_A) foi calculada a partir da Equação 3.2, através dos valores encontrados de X_{bu} e a densidade dos grãos de milho (ρ_{milho}).

$$\rho_A = X_{bu} \cdot \rho_{milho} \quad (3.2)$$

- 7) Os ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais foram realizados a partir do ajuste linear dos modelos de Peleg e de parâmetros concentrados linearizados.
- 8) Para a obtenção do raio dos grãos (r), o valor obtido do volume deslocado na proveta graduada foi dividido pelo número dos grãos na proveta para obter o volume médio de um grão. Com isto, foi calculado o raio dos grãos considerando-os partículas esféricas ($r=(3V/4\pi)^{1/3}$).

3.4.1 Análise da Água Durante a Hidratação

Para avaliar o efeito da transgenia nos grãos durante a hidratação também foi realizada análise do pH e dos sólidos solúveis (°Brix) na água de imersão das amostras 2B587 e 2B587 Hx. As análises foram baseadas em procedimentos realizados por Bayram, Kaya e Öner (2004). Para isto, alíquotas da água de imersão dos milhos foram retiradas em tempos pré-determinados mantendo-se a proporção água/produto e as análises foram realizadas com as alíquotas em temperatura de 25 °C. A análise do pH foi realizado por meio de um pHmetro (XL25, Fischer Scientific) e para determinação dos sólidos solúveis utilizou-se refratômetro (RL3, PZOG warszawa). As análises foram realizadas em duplicatas.

3.4.1.1 Modelo Cinético de Ordem Zero para a Liberação de Sólidos Solúveis na Água de Hidratação.

A perda de sólidos liberados pelos grãos durante a hidratação foi avaliada pela determinação da quantidade de sólidos solúveis na água por meio de um refratômetro e foi descrita como a interação de água com moléculas hidrofílicas dentro da matriz do grão, liberando algumas delas na água do processo. Por isto o fenômeno de liberação de sólidos foi avaliado com a abordagem da cinética de reação. A equação cinética utilizada para a liberação de sólidos foi o modelo de ordem zero, conforme indicada na Equação 3.3 (SAYAR, TURHAN e KÖKSEL, 2011).

$$\frac{dM_{ds}}{dt} = k_{ds} \quad (3.3)$$

Integrando e rearranjando a Equação 3.3 foi obtida a Equação 3.4.

$$M_{ds} = k_{ds}t \quad (3.4)$$

Onde k_{ds} é a constante da taxa de liberação de sólidos, t é o tempo e M_{ds} é a quantidade de sólidos liberados.

3.4.2 Análise da Textura Durante a Hidratação

A textura (dureza) dos grãos foi avaliada durante a hidratação por meio de um analisador de textura (CT3, Brookfield) conforme mostrado na Figura 3.2. O analisador de textura foi calibrado com força de 2 kg (Joshi *et al*, 2010) e “probe” de 6 mm de diâmetro e 35 mm de largura. Também foram utilizados os valores dos parâmetros: “target value” de 1,5 mm e “test speed” de 2 mm/s. Estas condições de análise foram realizadas segundo recomendações do fabricante do equipamento para medição de textura de grãos de milho.

Amostras de vinte e cinco grãos de milho foram retiradas dos frascos em tempos pré-determinados da hidratação, iniciando no tempo de 10 minutos. Posteriormente as amostras foram secas em papel toalha para a análise de textura. A dureza de cada grão corresponde ao pico da curva força-deformação gerada pelo analisador de textura. A orientação dos grãos foi mantida constante durante os experimentos, sendo a deformação realizada na região central do endosperma do milho. Os valores reportados são a média das medidas em cada tempo de amostragem.



FIGURA 3.2 – TEXTURÔMETRO

3.5 Análises Estatísticas do Ajuste dos Modelos Matemáticos Utilizados nos Experimentos

Para avaliar a qualidade dos ajustes do modelo aos dados experimentais serão considerados os coeficientes de determinação (R^2) e os desvios quadráticos em relação aos dados originais. Os desvios quadráticos dos modelos matemáticos foram calculados conforme apresentado na Equação 3.5. Quanto menores os valores dos desvios, melhor a representatividade do modelo.

$$\phi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Y_{Amo}^i - \hat{Y}_{Aexp}^i)^2}{n} \quad (3.5)$$

Onde, \hat{Y}_{Aexp}^i é o valor observado experimentalmente, Y_{Amo}^i é o valor estimado pelo modelo, n é o número de amostras analisadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Grãos

Para estas análises foram utilizados 3 variedades de milho transgênicos de diferentes texturas sendo eles: dentado cv. DKB 240PRO, semiduro cv. DKB 390PRO, duro cv. DKB 245PRO provenientes da safra de 2012. Além dos milhos semidentados transgênicos 2B587 Hx e sua isolinha convencional 2B587 provenientes da safrinha de 2012, conforme apresentados na Figura 4.1.



FIGURA 4.1 – MILHOS DE CULTIVARES DKB 240PRO, DKB 245PRO, DKB 390PRO, 2B587 E 2B587 Hx UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS.

4.1.1 Caracterização Físico-Química.

As composições químicas média dos milhos DKB 240PRO, DKB 390PRO e DKB 245PRO são apresentada na Tabela 4.1. Os milhos semiduros DKB 390PRO e duros DKB 245PRO não apresentaram diferença significativa em sua composição química, exceto no teor de umidade. Com relação ao tamanho, o milho duro e semiduro apresentaram raios maiores em relação ao dentado DKB 240PRO. O milho DKB 240PRO apresentou diferença significativa no teor de umidade,

proteínas, lipídeos e carboidratos em relação aos outros dois milhos. No entanto o teor de cinzas não variou significativamente para os três milhos.

TABELA 4.1 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICA MÉDIA DOS CULTIVARES DKB 240PRO, DKB 390PRO E DKB 245PRO.

Propriedades	DKB 240PRO	DKB 390PRO	DKB 245PRO
Umidade (%)	12,9 ^a ±0,01	11,0 ^c ±0,01	11,4 ^b ±0,01
Proteína (%)	8,49 ^a ±0,05	7,52 ^b ±0,20	7,62 ^b ±0,13
Lipídeos (%)	3,48 ^b ±0,05	4,32 ^a ±0,08	4,28 ^a ±0,02
Cinzas (%)	1,08 ^a ±0,01	1,01 ^a ±0,01	1,08 ^a ±0,06
Carboidratos (%)	74,0 ^b ±0,06	76,1 ^a ±0,14	75,6 ^a ±0,10
Cor	Amarelo	Amarelo Alaranjado	Alaranjado
Textura do grão	Dentado	Semiduro	Duro
Raio inicial (cm)	0,39 ^b ±0,01	0,40 ^a ±0,01	0,40 ^a ±0,01

^{a,b,c} -Médias em cada linha com mesma letra subscrita não apresentam diferença significativa ($p < 0,05$). Carboidratos % = 100 - (umidade % + proteína % + lipídeos % + cinzas %).

A Tabela 4.2 mostra a composição química média do milho transgênico 2B587 Hx e de sua isolinha convencional 2B587 com os respectivos desvios padrão. Os carboidratos para estes dois cultivares foram calculados por diferença (carboidratos %= 100 - [umidade % + proteína % + lipídeos % + cinzas % + fibras brutas %]). O milho 2B587 Hx e o 2B587 não apresentaram diferença significativa com relação ao conteúdo de umidade, proteína e lipídeos. Porém, apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) na quantidade de cinzas, fibras brutas e carboidratos.

Balieiro Neto *et al.* (2011) verificaram em seus estudos que as diferenças nas composições químicas entre o milho transgênico e sua isolinha convencional foram diretamente relacionadas ao nível de infestação por pragas e a resistência natural do híbrido convencional de origem. Os autores verificaram que no primeiro ano em que os danos provocados pelas condições ambientais e infestação de insetos na lavoura foram altos, houve diferença na composição química das amostras de milho transgênicas e suas isolinhas convencionais. No entanto, no segundo ano de colheita em que os danos causados pelas infestações de insetos foram menores a composição entre as amostras analisadas foram equivalentes. No trabalho de

Balieiro-Neto *et al.* (2011) foram estudadas duas variedades de milhos transgênicas com suas respectivas isolinhas e foi observado que no primeiro ano uma variedade transgênica apresentou menor teor de fibras e maior teor de carboidratos não fibrosos em relação a sua isolinha convencional. Já a outra variedade transgênica apresentou maior teor de Ca e K em relação a sua isolinha convencional no primeiro ano. Estas tendências também foram observadas no milho transgênico 2B587 Hx que apresentou maior quantidade de carboidratos e cinzas e menor quantidade de fibras brutas em relação ao milho convencional 2B587.

TABELA 4.2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO MILHO CONVENCIONAL 2B587 E TRANSGÊNICO 2B587 Hx.

Propriedades	2B587 ^(C)	2B587 Hx ^(T)
Umidade (%)	11,4 ^a ±0,00	11,1 ^a ±0,00
Proteína(%)	7,50 ^a ±0,16	7,74 ^a ±0,05
Lipídeos(%)	3,89 ^a ±0,18	3,79 ^a ±0,02
Cinzas(%)	0,96 ^b ±0,01	1,08 ^a ±0,02
Fibras brutas (%)	1,51 ^a ±0,04	1,00 ^b ±0,10
Carboidratos (%)	74,7 ^b ±0,07	75,3 ^a ±0,04
Cor	Amarelo/Alaranjado	Amarelo/Alaranjado
Textura Grão	Semidentado	Semidentado
Raio inicial médio (cm)	0,37 ^a ±0,00	0,37 ^a ±0,00

^{a,b} -Médias em cada linha com mesma letra subscrita não apresentam diferença significativa (p<0,05). ^(C) Convencional ^(T) Transgênico.

Carboidratos %= 100 – (umidade % + proteína % + lipídeos % + cinzas % + fibras brutas %).

Mussolini (2009) realizou a composição química de híbridos de milho da safra de 2006/2007 produzidos nas cidades de Cruzália e Pedrinhas Paulista, estado de São Paulo, fornecidas pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). A Tabela 4.3 apresenta a comparação da composição química do milho convencional 2B587 realizado por Mussolini (2009) e ao obtido no presente trabalho. Observou-se que os valores obtidos foram próximos aos da literatura. Algumas diferenças nas composições podem ser devido a diferentes condições ambientais e solo, uma vez

que as amostras são de diferentes regiões sendo que a amostra do presente trabalho é de origem do município de Cândido Mota/SP.

TABELA 4.3 - COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MILHO 2B587 COM A LITERATURA.

Propriedades	2B587	2B587 (Mussolini, 2009)
Umidade (%)	11,4±0,00	10,80±0,27
Proteína (%)	7,50±0,16	9,06±0,08
Lipídeos (%)	3,89±0,18	3,23±0,12
Cinzas (%)	0,96±0,01	1,26±0,05
Fibras Brutas (%)	1,51±0,04	1,25±1,01
Carboidratos (%)	74,7±0,07	74,4±1,53

Carboidratos %= 100 – (umidade % + proteína % + lipídeos % + cinzas % + fibras brutas %).

4.1.2. Análise Textural

Na Figura 4.2 pode-se observar o comportamento da variação de textura dos cinco cultivares estudados. Na temperatura de 40 °C da Figura 4.2(A) verificou-se que a força requerida para a deformação do endosperma dos milhos 2B587 e 2B587 Hx diminui de forma mais lenta que os outros três cultivares durante a hidratação. Estes dois cultivares alcançaram condições de equilíbrio mais próximo de 24 horas, indicando endosperma mais compacto em relação aos demais milhos. Observa-se que na temperatura de 40 °C (Figura 4.2 (A)) os cultivares duro DKB 245PRO, semiduro DKB 390PRO e dentado DKB 240PRO não apresentaram diferença significativa na diminuição da textura durante a hidratação. No início, no tempo de 10 minutos, a força requerida para o cisalhamento dos cultivares 2B587 e 2B587 Hx foi em média de 175 N e a força requerida para os cultivares DKB 240PRO, DKB 390PRO e DKB 390PRO foi em média de 160 N.

Com a elevação da temperatura de 40 °C para 67 °C (Figura 4.2 (B)) pode-se observar que os cinco cultivares obtiveram menores força de deformação no início do processo em relação à temperatura de 40°C, sendo que nesta temperatura a

absorção de água é mais rápida. No tempo de 10 minutos, as forças requeridas para o cisalhamento para os cinco cultivares foram de 151, 153, 153, 160, 139 N para os cultivares 2B587, 2B587 Hx, DKB 390PRO, DKB 245PRO e DKB 240PRO, respectivamente. Além disto, o milho dentado DKB 240PRO apresentou menores forças de cisalhamento na temperatura de 67 °C em relação aos outros quatro cultivares. Porém, esta diferença diminuiu ao longo da hidratação e a partir de 270 minutos não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre as cinco variedades. Nesta temperatura pode ter ocorrido gelatinização incompleta do amido. O amido gelatinizado forma uma matriz de amido amorfo, enquanto que o amido nativo são descontinuidades que atuam como pontos fracos onde a fratura é mais provável de ocorrer (KARKLE *et al.*, 2012). O milho dentado pode ter requerido menor força de deformação no início do processo, devido à presença de mais regiões de pontos fracos comparados com os outros quatro milhos.

À medida que a água é distribuída no grão a força requerida diminui até alcançar um valor de equilíbrio (ABU-GHANNAM, 1998). A força de deformação requerida para os milhos DKB 240PRO, DKB 390PRO e DKB 245PRO diminuiu até o valor de $31 \pm 0,6$ N depois de certo tempo de hidratação nas duas temperaturas.

A força de deformação de equilíbrio requerida para o milho convencional 2B587 e o transgênico 2B587 Hx nas duas temperaturas obteve média de $33 \pm 0,1$ N. Observou-se que a força final requerida para os cinco cultivares não diferiram significativamente nas duas temperaturas estudadas ($p < 0,05$).

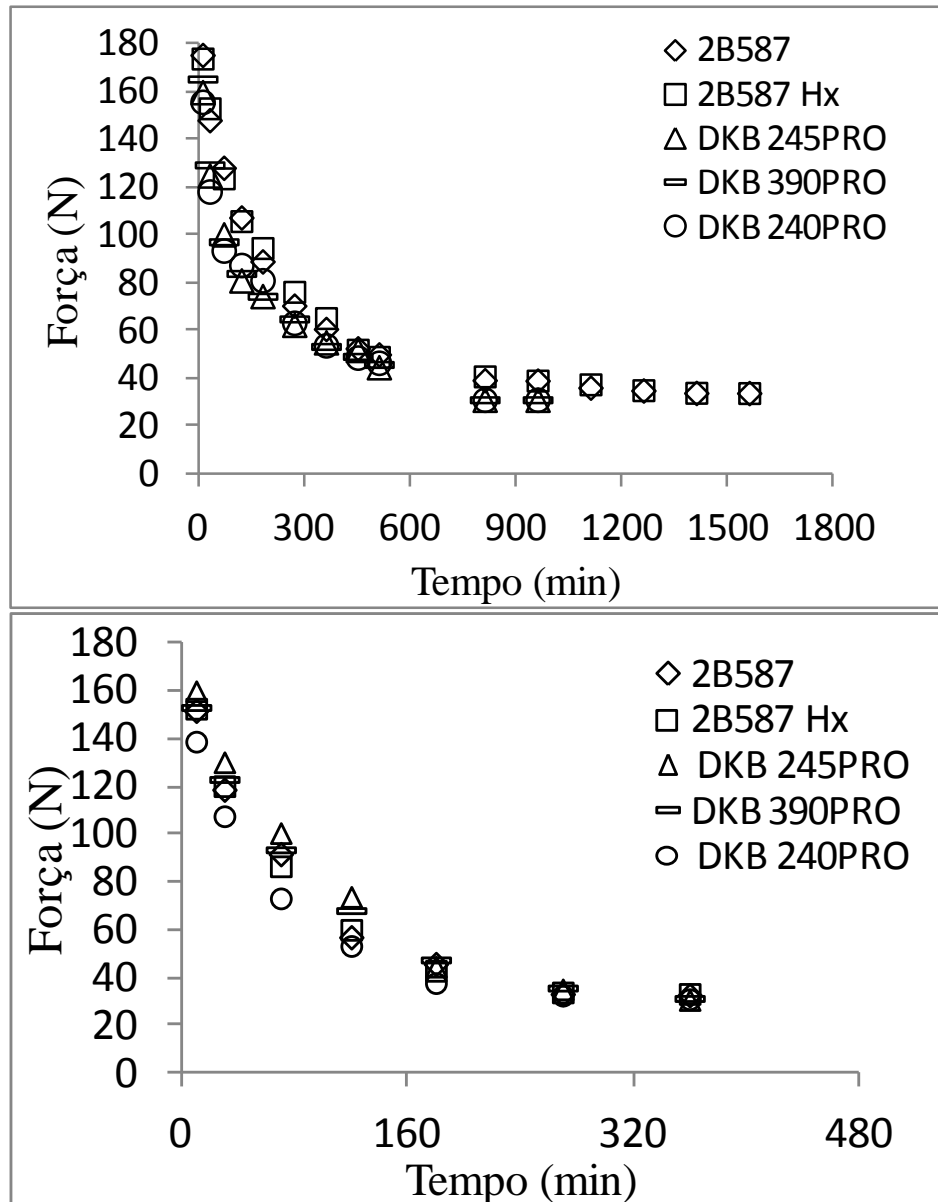


FIGURA 4.2 - MUDANÇAS NAS TEXTURAS DOS CINCO CULTIVARES DE MILHO DURANTE A HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE: A) 40 °C E B) 67 °C.

4.1.3 Análises Termogravimétricas por TG-DSC

A Figura 4.3 mostra as análises simultâneas de TG-DSC para o milho convencional 2B587, onde a derivada da curva de perda de massa (TG) é representada pela linha em verde, a curva da termogravimetria derivada (DTG) é a linha descontínua em vermelho e a curva da calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a linha em azul. O processo de pirólise do milho convencional 2B587 pode ser dividido em três estágios baseado na curva de DTG da Figura 4.3 (A).

No primeiro estágio observou-se perda de massa de 25 °C até aproximadamente 200 °C. Uma típica perda de massa ocorreu de 25 a 100 °C relativa à perda de umidade da amostra e de 100 °C até 200 °C também ocorre uma lenta perda de massa. O resultado da análise simultânea de DSC apresentado na Figura 4.3 (B) mostra um pico endotérmico nesta faixa de temperatura em 102 °C atribuído à desidratação.

O segundo estágio ocorre após 200°C e vai até aproximadamente 260 °C, apresentando um pico na temperatura de 208 °C. Neste estágio ocorre uma rápida perda de massa de 1,62 % conforme mostra a análise de TG, Figura 4.3 (A). A análise simultânea de DSC, Figura 4.3 (B), apresenta um pico endotérmico na temperatura de 208 °C. Os autores Othman, Azahari e Ismail (2011) verificaram que o amido de milho passou por uma série de mudanças irreversíveis em sua estrutura. Os mesmos autores também verificaram que ocorreu um pico na curva de DTG na temperatura de 200 °C, portanto próximo ao pico verificado neste trabalho, atribuindo o evento térmico à eliminação do grupo polihidroxil do amido acompanhada pela despolimerização e decomposição deste.

O terceiro e principal estágio ocorre a partir da temperatura de 260 °C até o final. Neste estágio observa-se na curva de TG uma acentuada perda de massa correspondente a 53,91 %. De acordo com Aggarwal e Dollimore (1998) esta fase esta relacionada à completa quebra do amido. A análise simultânea de DSC mostra um ombro exotérmico na temperatura de 323 °C correspondente a decomposição do amido. Segundo Aggarwal e Dollimore (1998) e Jiang *et al.* (2010) os produtos voláteis liberados nesta principal etapa de decomposição podem ser principalmente água ligada, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). Com o aumento da temperatura a amostra continua perdendo massa restando 4,35 % da amostra inicial na temperatura de 795,9 °C. O último grande evento exotérmico com pico na temperatura de 622 °C pode ser atribuído à degradação da matéria orgânica para gerar as cinzas.

Os picos da curva de DTG na Figura 4.3 (A) indicam a velocidade de degradação e a análise mostra dois eventos principais de decomposição, sendo que o primeiro pico ocorreu na temperatura de 208 °C. A máxima taxa de decomposição ocorreu em 306 °C, obtendo também um pico adicional na temperatura de 316°C com velocidade de 45,46 %/min. Este pico duplo pode ser devido à decomposição do amido em dois passos sobrepostos relacionado com a complexidade das reações

desta etapa principal e que não foram detectados pelo gráfico do TG este fato também foi observado no amido de milho estudado por Aggarwal e Dollimore (1998) e no amido de cassava estudado por Janković (2013).

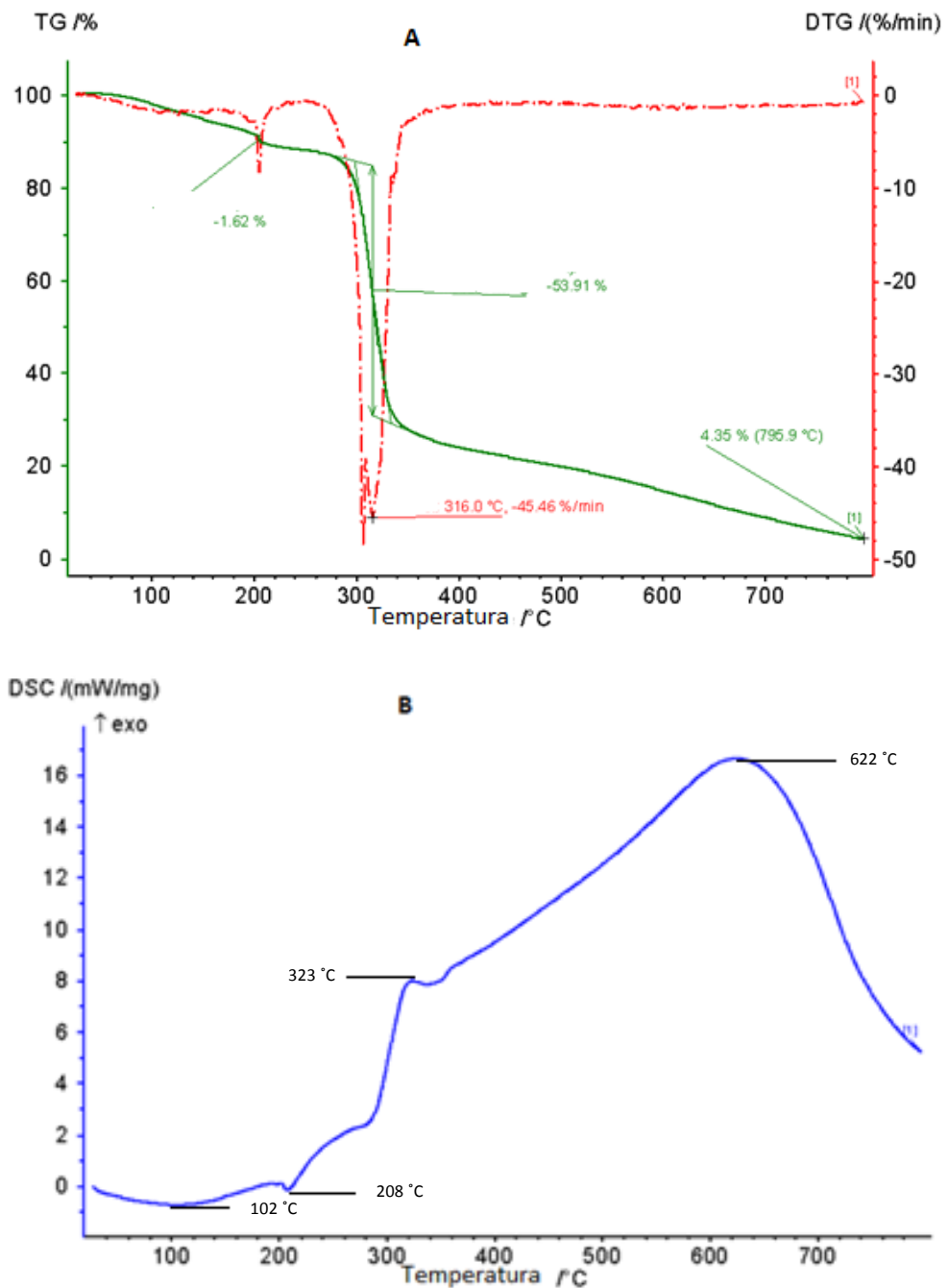


FIGURA 4.3 - ANÁLISE DE TG-DSC PARA O MILHO 2B587: (A) TG E (B) DSC.

A partir dos resultados de DTG da Figura 4.4 (A) pode-se observar que o milho transgênico 2B587 Hx apresentou dois estágios de decomposição. O primeiro estágio corresponde à desidratação da amostra de 25 até aproximadamente 260 °C,

ocorrendo também um pouco de perda de massa (Othman, Azahari e Ismail, 2011). Nesta faixa de temperatura, a análise simultânea do DSC da Figura 4.4 (B) apresenta um pico endotérmico em 92 °C relacionado à desidratação da amostra.

O segundo estágio ocorre a partir da temperatura de 260 °C até o final da análise em 795,9 °C. Neste estágio, se observa uma acentuada degradação da amostra com perda de massa de 55,35 %. O pico no gráfico de DTG indica que a máxima taxa de degradação ocorreu na temperatura de 312 °C. Os resultados obtidos neste trabalho concordam com os obtidos por Aggarwal e Dollimore (1998) que registraram o início da degradação de amido em temperaturas próximas a 250 °C. De forma similar, Beninca *et al.* (2008) em seus estudos para amido de milho verificaram uma perda de massa acentuada a partir de 300 °C atribuindo este evento a decomposição da amilose e da amilopectina do amido. De acordo com Aggarwal e Dollimore (1998) e Jiang *et al.* (2010) os principais produtos voláteis liberados nesta principal etapa consistem de água ligada, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). Neste estágio, a análise simultânea de DSC mostra um pico endotérmico na temperatura de 280 °C relacionado à decomposição do amido. Com a elevação da temperatura continua ocorrendo perda de massa e ao final da análise resta uma massa residual de 5,76 %, na temperatura de 795,9 °C. A análise de DSC, Figura 4.4 (B), mostra um pico exotérmico em 630 °C associado ao processo de degradação da matéria orgânica.

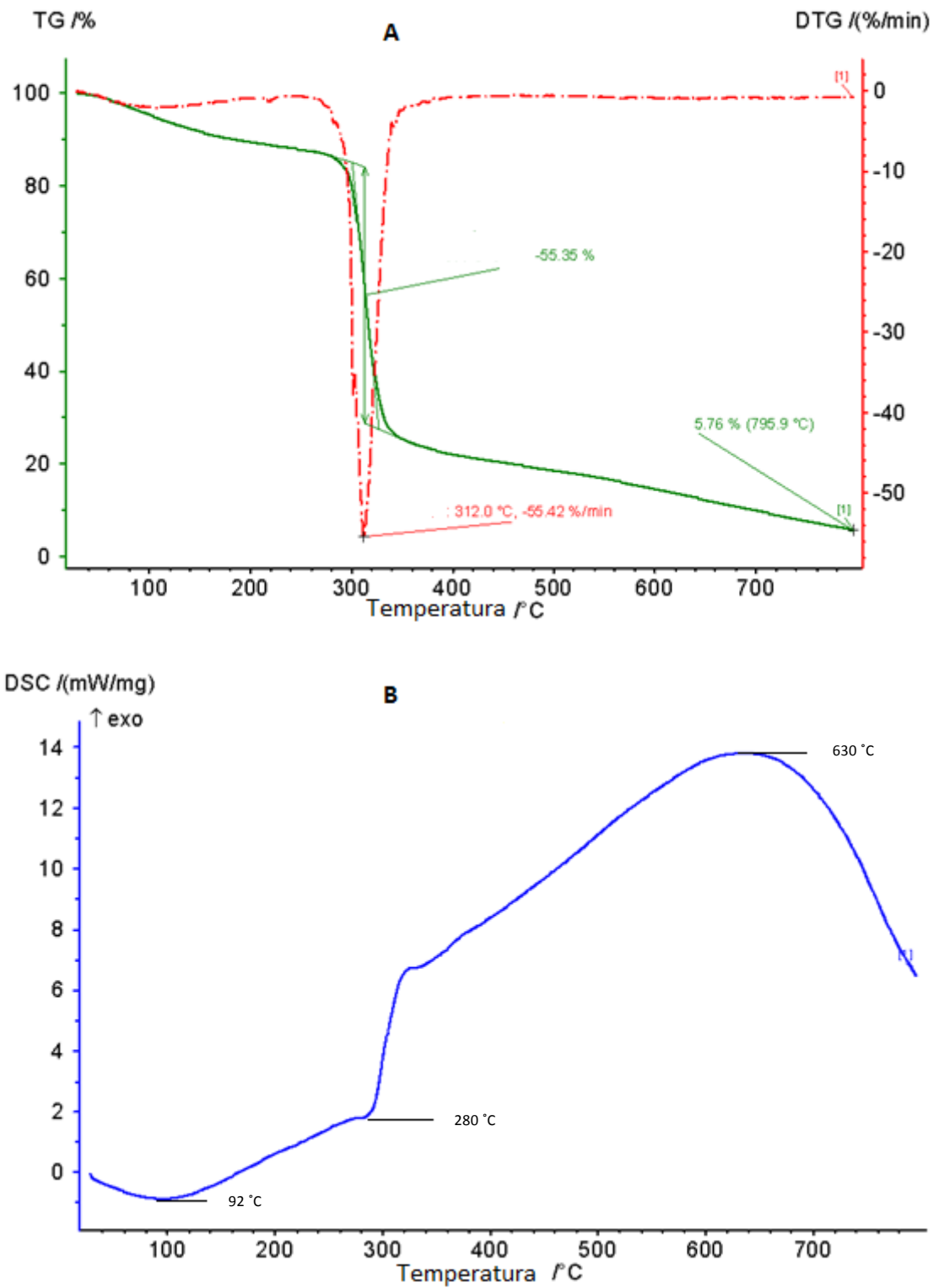


FIGURA 4.4 - ANÁLISE DE TG-DSC PARA O MILHO 2B587 Hx, A) TG E B) DSC.

Na Figura 4.5 são mostradas as análises de TG (A) e DSC (B) do milho transgênico dentado DKB 240PRO. Com base no gráfico de DTG, verificou-se a ocorrência de três estágios de decomposição registrados nas temperaturas de 25-180, 180-260 e 260-795,9 °C.

No primeiro estágio ocorre perda de umidade e pouca perda de massa do milho na faixa de 25 °C até aproximadamente 180 °C. A análise simultânea do DSC da Figura 4.5 (B) mostra um pico endotérmico na temperatura de 87 °C relacionado à desidratação da amostra.

O segundo estágio ocorre entre 180 e 260 °C e na curva de TG observa-se rápida perda de massa de 0,65 %. Pela curva de DTG na Figura 4.5 (A) pode-se observar que a rápida perda de massa obteve pico na temperatura de 188 °C. Nesta faixa de temperatura, a curva de DSC apresentou um pico endotérmico em 193 °C que pode ser referente à degradação do amido. A temperatura de início de degradação de 188 °C foi menor ao encontrado por Othman, Azahari e Ismail (2011) de 200 °C, que pode ser devido a diferenças nos teores de amilose e amilopectina entre os cultivares conforme relatado por Liu *et al.* (2009), que verificou diferenças na temperatura do início da degradação do amido em cultivares que continham diferentes teores de amilose e amilopectina.

Após 260 °C inicia o terceiro estágio no qual ocorre a máxima taxa de degradação com perda de massa de 56,69 % relacionada à completa degradação do amido. A análise de DTG mostra que a máxima taxa de decomposição (61,46 %/min) ocorre em 309 °C. Posteriormente a massa continua diminuindo resultando em massa residual de 7,20 % a uma temperatura de 795,9 °C. A análise simultânea de DSC mostrou um pico exotérmico na temperatura de 571 °C relacionado à degradação da matéria orgânica.

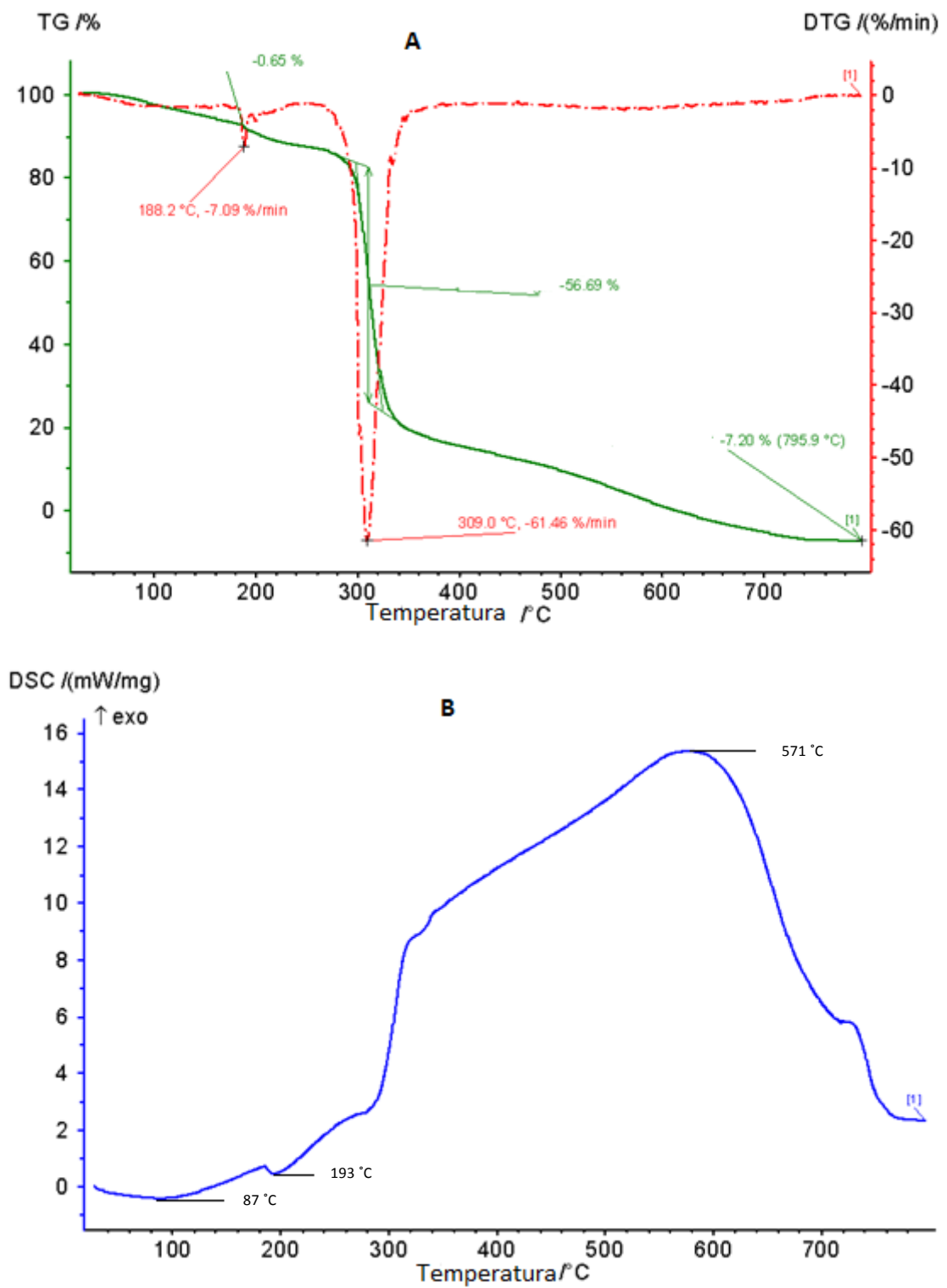


FIGURA 4.5 - ANÁLISE DE TG-DSC PARA O MILHO DKB 240PRO, A) TG E B) DSC.

Na Figura 4.6 e 4.7 são mostradas as análises de TG-DSC dos milhos transgênicos duros DKB 390PRO e semiduros DKB 245PRO respectivamente, que obtiveram curvas de TG muito similares entre si. Baseado nos gráficos de DTG das Figuras 4.6 (A) e 4.7 (A) pode-se observar que ocorre uma importante perda de massa para os dois milhos e apresentaram dois estágios de degradação. No primeiro estágio ocorre perda de umidade e pouca perda de massa de 25 até aproximadamente 260 °C para os dois cultivares.

Após 260 °C ocorreu o segundo estágio no qual se iniciou uma rápida degradação com perda de massa de 57,78 % e de 53,57 % para os milhos DKB 390PRO e DKB 245PRO, respectivamente. Posteriormente a massa continua diminuindo fornecendo massa residual para o milho DKB 390PRO de 3,22 % e para o milho DKB 245PRO foi de 3,39 % na temperatura de 795,9 °C. O gráfico DTG apresenta um pico na temperatura de 309,8 °C para o milho DKB 390PRO e em 310,4 °C para o milho DKB 245PRO, respectivamente.

Nas análises simultâneas do DSC do milho DKB 390PRO foi obtido um pico endotérmico em 89 °C devido à desidratação e um pico exotérmico na temperatura de 601 °C relacionado à degradação da matéria orgânica.

Para o milho DKB 245PRO a curva do DSC apresenta um pico endotérmico na temperatura de 89 °C relacionado à desidratação e um ombro exotérmico na temperatura de 325 °C relacionado à decomposição do amido. Posteriormente apresenta um pico exotérmico na temperatura de 614 °C relacionado à degradação da matéria orgânica.

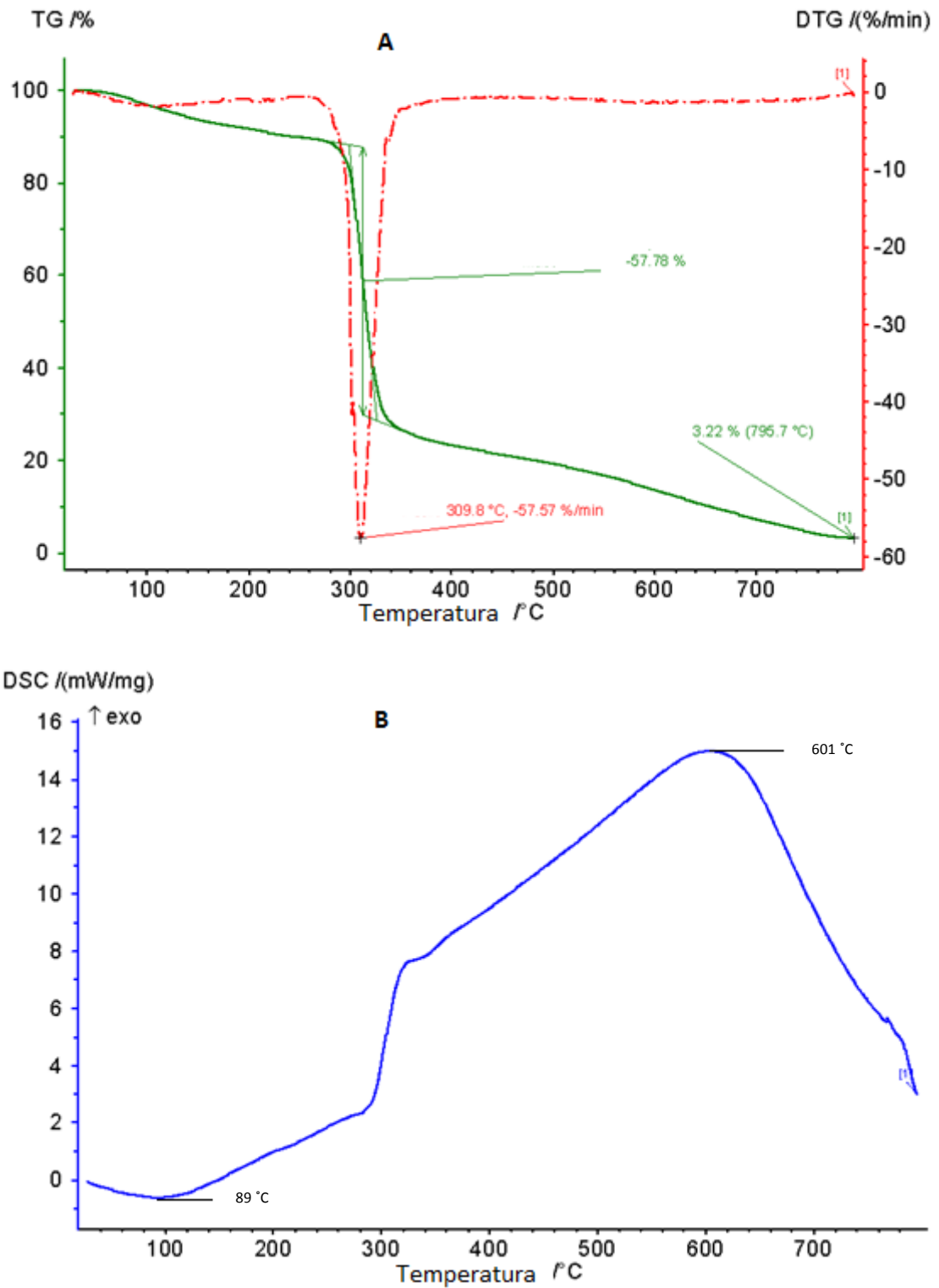


FIGURA 4.6 - ANÁLISE DE TG-DSC PARA O MILHO DKB 390PRO, A) TG E B) DSC.

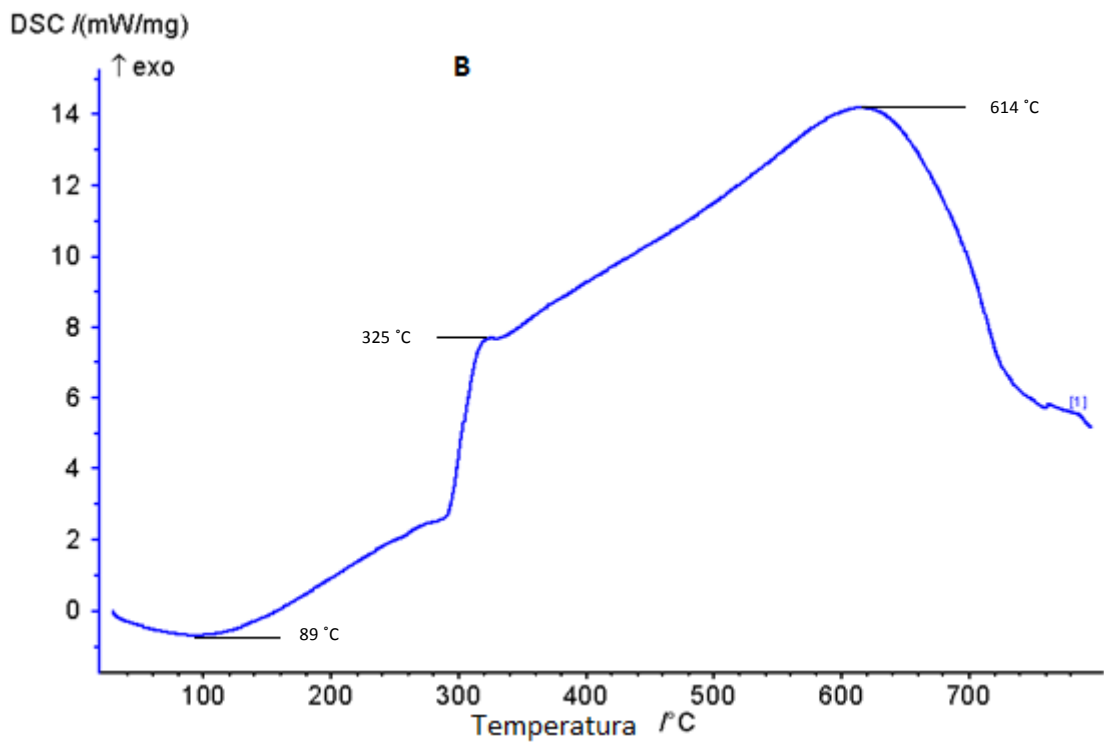
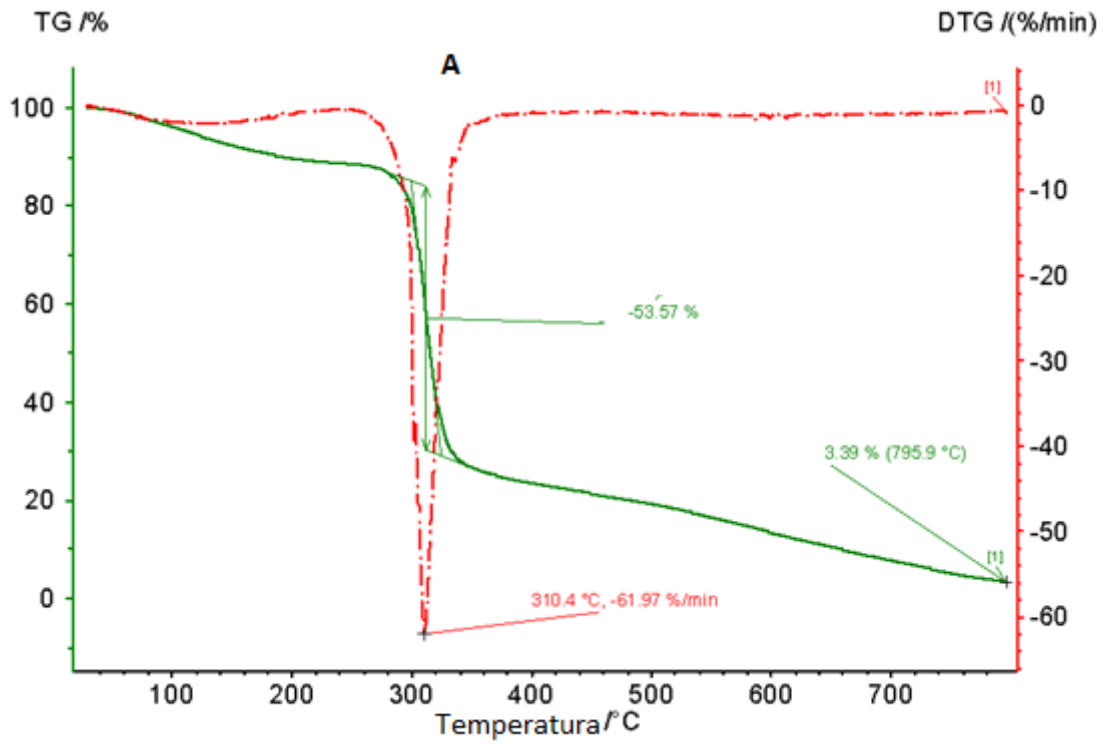


FIGURA 4.7 - ANÁLISE DE TG-DSC PARA O MILHO DKB 245PRO, A) TG E B) DSC.

A Tabela 4.4 mostra a perda de massa para cada faixa de temperatura, em que observou-se que os cultivares 2B587 e DKB 240PRO apresentaram 3 estágios de degradação, enquanto os cultivares 2B587 Hx, DKB 245PRO e DKB 390PRO apresentaram 2 estágios de degradação térmica.

TABELA 4.4 - COMPARAÇÃO DOS ESTÁGIOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS CULTIVARES.

Cultivar	Figura	Estágio 1	Estágio 2	Perda de massa (%)	Estágio 3	Perda de massa (%)
		Faixa de Temperatura (°C)	Faixa de Temperatura (°C)		Faixa de Temperatura (°C)	
2B587	4.3	25-200	200-260	-1,62	260-795,9	-53,91
2B587 Hx	4.4	25-260	260-795,9	-55,35	nt	nt
DKB 240PRO	4.5	25-180	180-260	-7,09	260-795,9	-56,69
DKB 390PRO	4.6	25-260	260-795,9	-57,78	nt	nt
DKB 245PRO	4.7	25-260	260-795,9	-53,57	nt	nt

De acordo com os dados das faixas de temperatura de degradação apresentados na Tabela 4.4, verificou-se que os cultivares DKB 240PRO e 2B587 iniciaram uma importante degradação da amostra em temperaturas mais baixas em relação aos demais cultivares. Este fato sugere que os cultivares DKB 240PRO e 2B587 são mais sensíveis à temperatura e que, portanto, a mudança nesta variável pode exercer maior efeito sobre os coeficientes de difusão destes cultivares.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A espessura do pericarpo que envolve o endosperma dos cinco cultivares estudados foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura. Nas Figuras de 4.8 a 4.12 são mostrados as análises ultraestruturais dos pericarpos de cada amostra de milho após fratura destes com técnica de congelamento e fratura por cisalhamento. As imagens destas eletromicrografias apresentam aumento de 270x. Nas imagens foram obtidas medidas de duas estruturas do pericarpo de cada milho, uma da estrutura de espessura mais fina e outra incluindo as duas partes das estruturas do pericarpo.

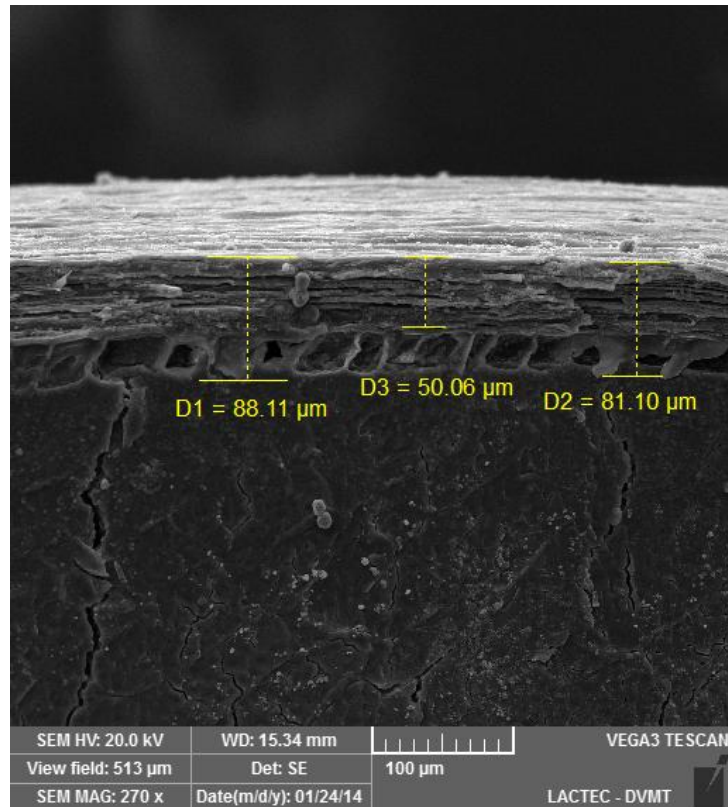


FIGURA 4.8 - IMAGEM POR MEV DO PERICARPO DO MILHO 2B587.

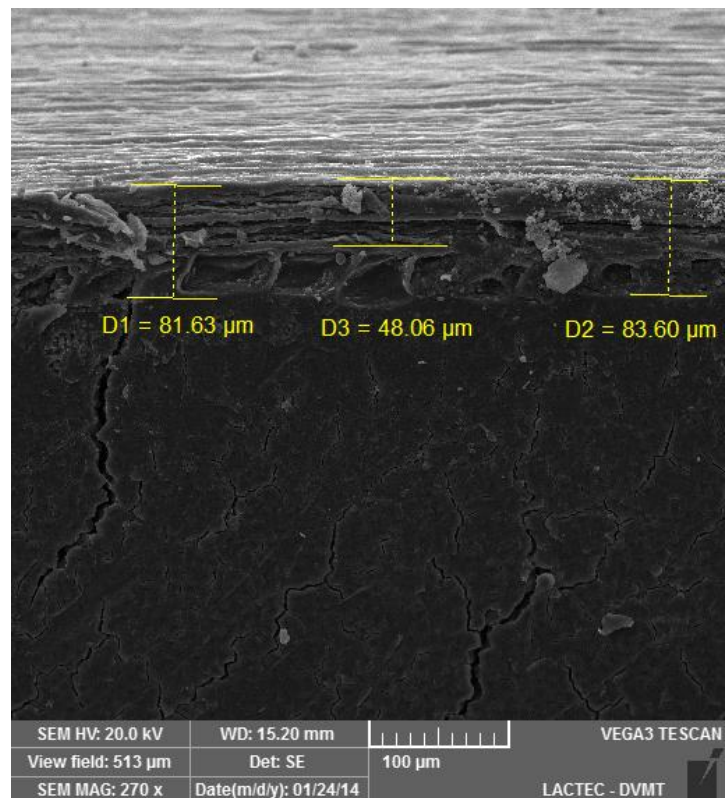


FIGURA 4.9 - IMAGEM POR MEV DO PERICARPO DO MILHO 2B587 Hx.

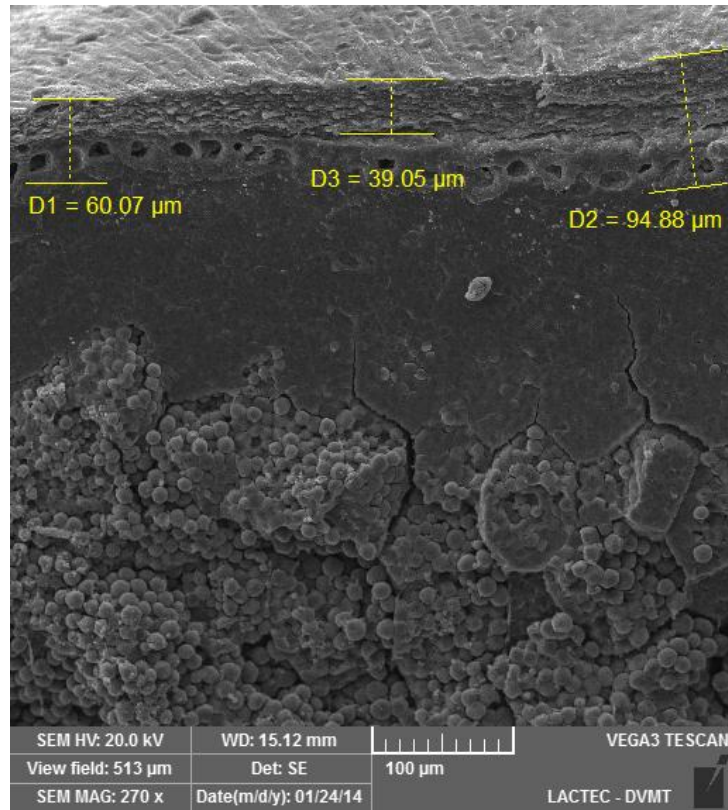


FIGURA 4.10 - IMAGEM POR MEV DO PERICARPO DO MILHO DKB 240PRO.

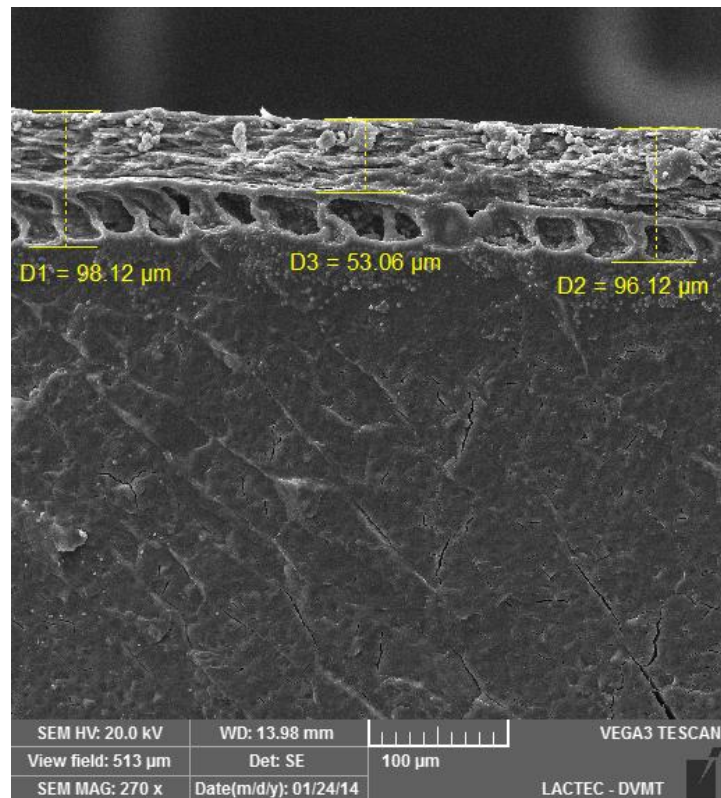


FIGURA 4.11- IMAGEM POR MEV DO PERICARPO DO MILHO DKB 390PRO.

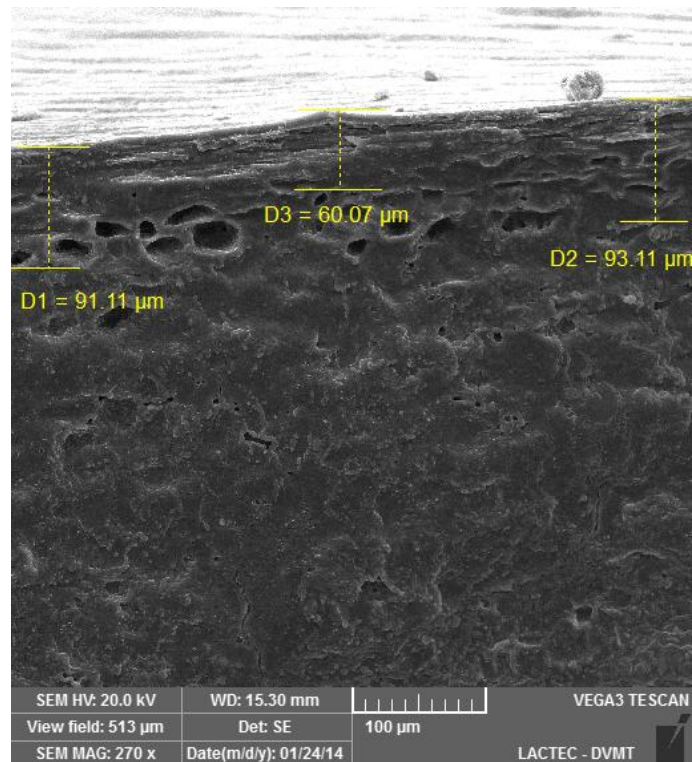


FIGURA 4.12 - IMAGEM POR MEV DO PERICARPO DO MILHO DKB 245PRO.

Na Tabela 4.5 são mostrados os valores dos diâmetros de espessura menor (D_3) do pericarpo do grão de cada milho e de espessura maior na qual foi feita uma média dos diâmetros D_1 e D_2 . A espessura das duas estruturas do pericarpo em conjunto não apresentou variação significativa ($p < 0,05$) entre os milhos e os valores variaram de 77,41 a 97,11 μm . Estes valores estão próximos ao de Helm e Zuber (1970) que encontraram espessuras do pericarpo para seis híbridos de milho com valores de 71,0 a 90,3 μm sem variação significativa entre as variedades. Para a menor estrutura da espessura dos pericarpos dos cinco milhos estudados foram encontrados valores variando de 39,05 a 60,07 μm , conforme mostrado na Tabela 4.5.

TABELA 4.5 - ESPESSURA DO PERICARPO PARA OS CINCO CULTIVARES ESTUDADOS.

Cultivar	Espessura Menor (μm)	Espessura maior (μm)
2B587	50,06	84,60
2B587 Hx	48,06	82,62
DKB 240PRO	39,05	77,41
DKB 390PRO	53,06	97,11
DKB 245PRO	60,07	92,11

4.1.4.1 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Nas Figuras 4.13 a 4.17 podem-se observar as micrografias da superfície exterior do pericarpo dos cinco cultivares geradas pelo MEV onde é possível identificar três regiões de diferentes morfologias no grão. As Figuras de 4.13 a 4.17 (A) mostram os grãos inteiros dos milhos com aumento de 21 x indicando três regiões de diferentes morfologias do grão representadas pela Zona I que engloba a ponta, Zona II que cobre o germe e Zona III que cobre o endosperma. Esta abordagem concorda ao observado por Gutiérrez-Cortez *et al.* (2010) em seu estudo de grão de milho. Nestas três regiões as estruturas não são uniformes e em cada uma destas regiões foi aplicado o MEV com aumento de 270 x conforme mostrado nas imagens (B), (C) e (D) das Figuras 4.13 a 4.17, para obtenção das análises de micro-composição por espectroscopia de dispersão de energia em cada região. A diferença na morfologia da zona I entre o milho 2B587 na imagem (B) da Figura 4.13 e do milho 2B587 Hx na imagem (B) da Figura 4.14 pode ser devido à presença de uma película proveniente da retirada do sabugo que permaneceu ao redor da ponta do milho 2B587, conforme observado na imagem (A) Figura 4.13.

Pode-se observar que alguns grãos apresentaram microfissuras na superfície conforme indicado na Figura 4.16 (B). Também foi possível visualizar alguns poros na superfície da região do germe e do endosperma conforme indicado nas Figuras 4.17 (C) e (D). As fissuras/quebras podem ocorrer no endosperma vítreo durante a secagem dos grãos de milho em áreas com gradiente de umidade alto e baixo conteúdo de umidade. Em muitos casos, as quebras podem se propagar de regiões próximas da superfície para o centro (SONG e LITCHFIELD, 1994). Também podem ocorrer algumas fissuras durante a colheita e transporte dos grãos de milhos (GUSTIN *et al.*, 2013). Entre os cultivares observaram-se diferenças na morfologia da Zona I que é a região que engloba a ponta do grão de milho e que pode também entre outros fatores influenciar a absorção de água dos grãos como de acordo com Bewley e Black (1994) que relatou que a taxa de hidratação pode ser influenciada morfologia, composição, estrutura, conteúdo de umidade inicial, temperatura de embebição e pela complexa interação entre os mesmos.

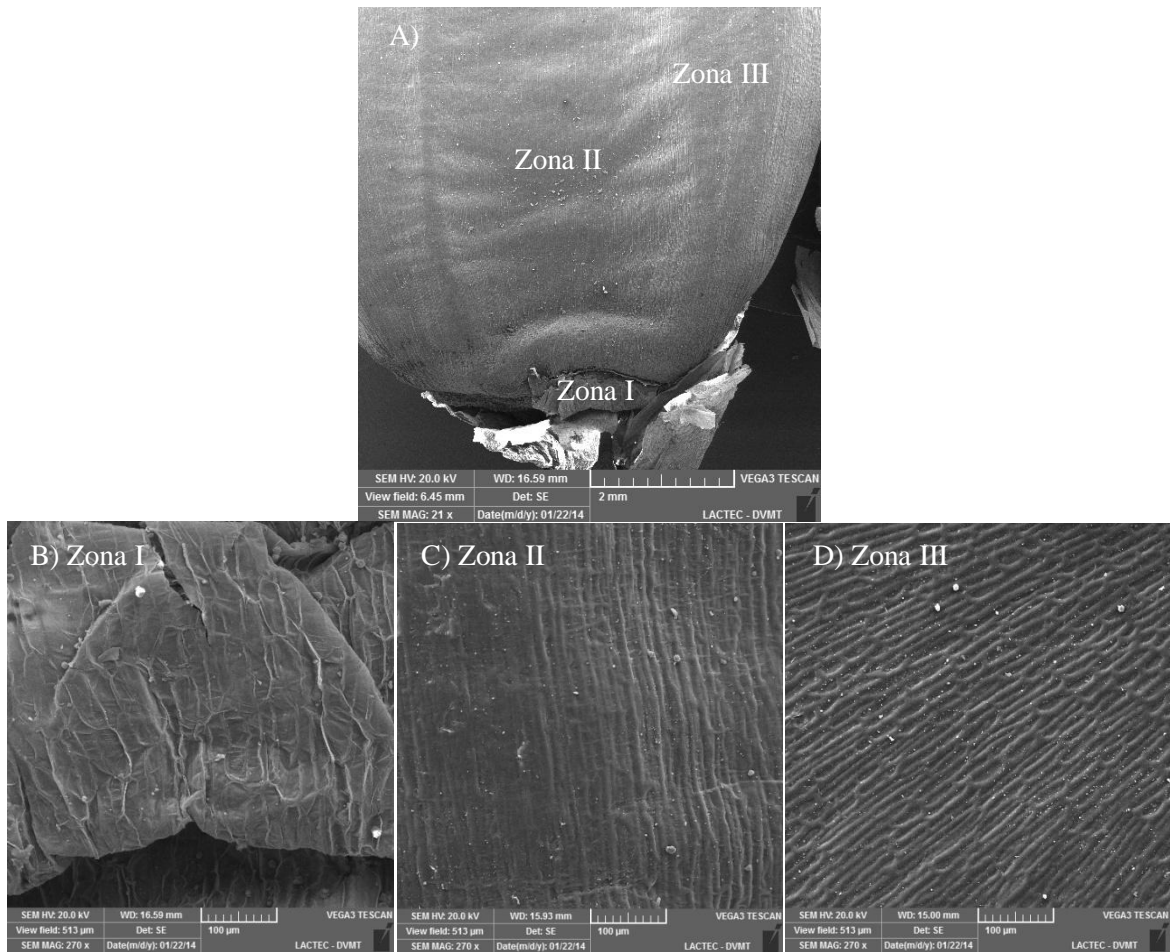


FIGURA 4.13 - IMAGEM DA SUPERFÍCIE DO MILHO 2B587 POR MEV (A) GRÃO DE MILHO INTEIRO (AUMENTO DE 21 X) E INDICAÇÃO DAS ZONAS I, II E III ENVOLVENDO TRÊS PARTES DO MILHO, (B)-(D) IMAGENS DA SUPERFÍCIE DE CADA REGIÃO I, II E III (AUMENTO DE 270 X).

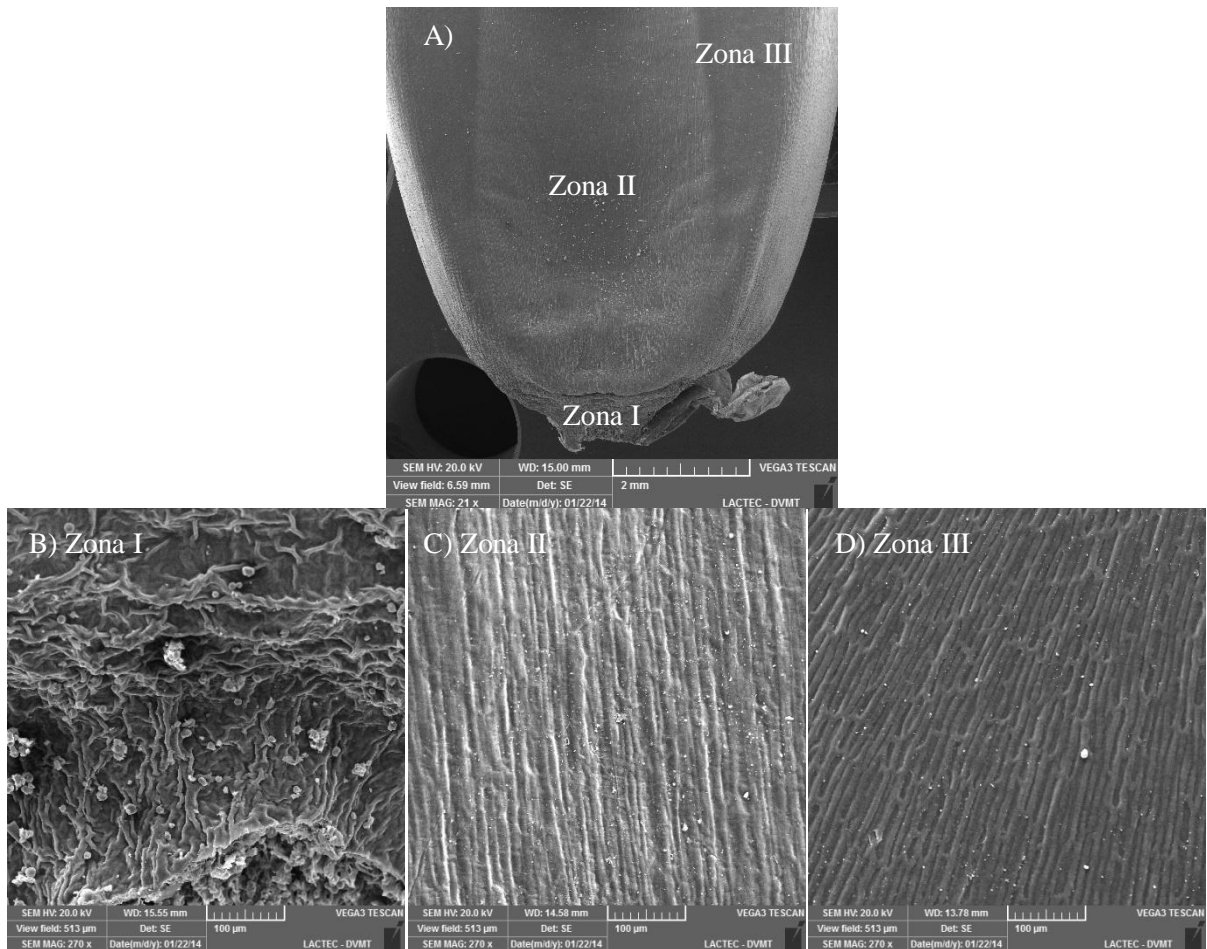


FIGURA 4.14 - IMAGEM DA SUPERFÍCIE DO MILHO 2B587 Hx POR MEV (A) GRÃO DE MILHO INTEIRO (AUMENTO DE 21 X) E INDICAÇÃO DAS ZONAS I, II E III ENVOLVENDO TRÊS PARTES DO MILHO, (B)-(D) IMAGENS DA SUPERFÍCIE DE CADA REGIÃO I, II E III (AUMENTO DE 270 X).

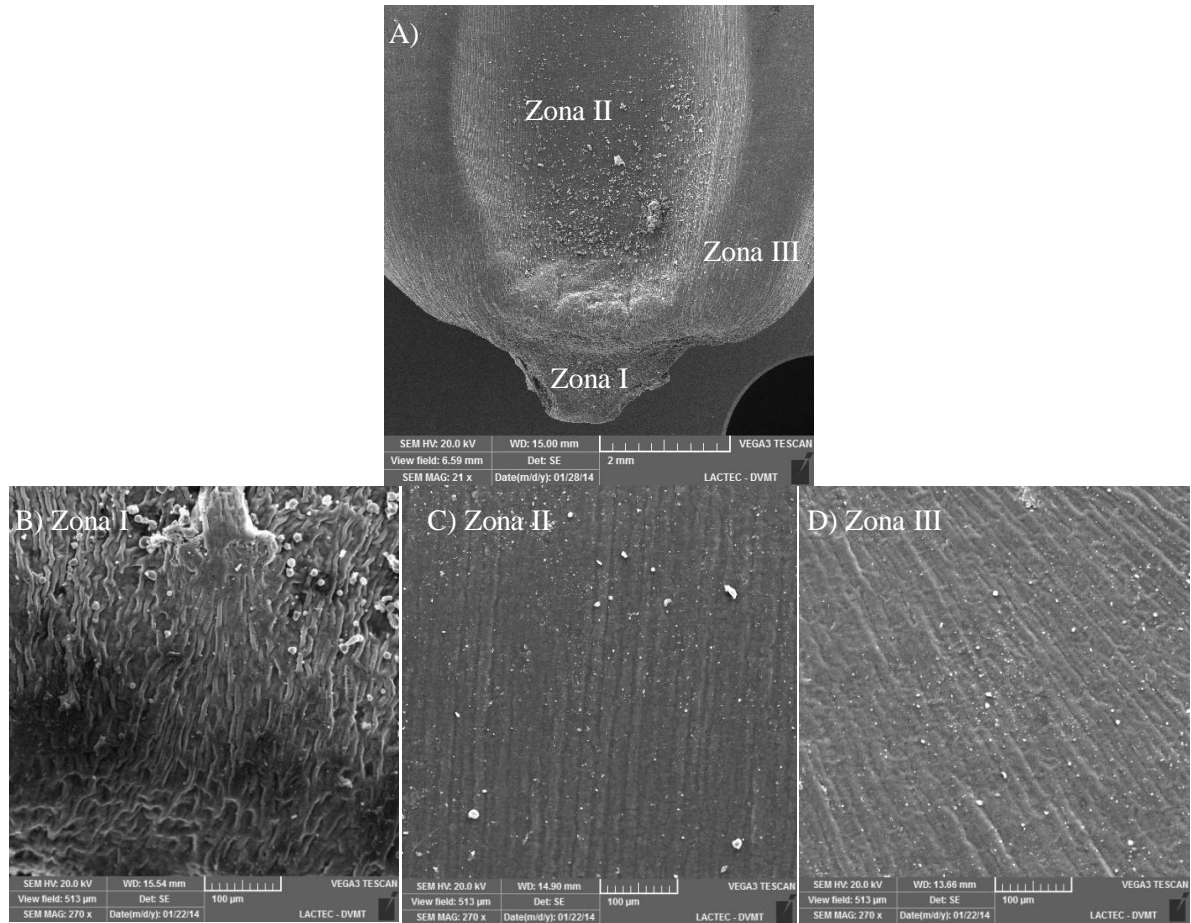


FIGURA 4.15 - IMAGEM DA SUPERFÍCIE DO MILHO DKB 240PRO POR MEV (A) GRÃO DE MILHO INTEIRO (AUMENTO DE 21 X) E INDICAÇÃO DAS ZONAS I, II E III ENVOLVENDO TRÊS PARTES DO MILHO, (B)-(D) IMAGENS DA SUPERFÍCIE DE CADA REGIÃO I, II E III (AUMENTO DE 270 X).

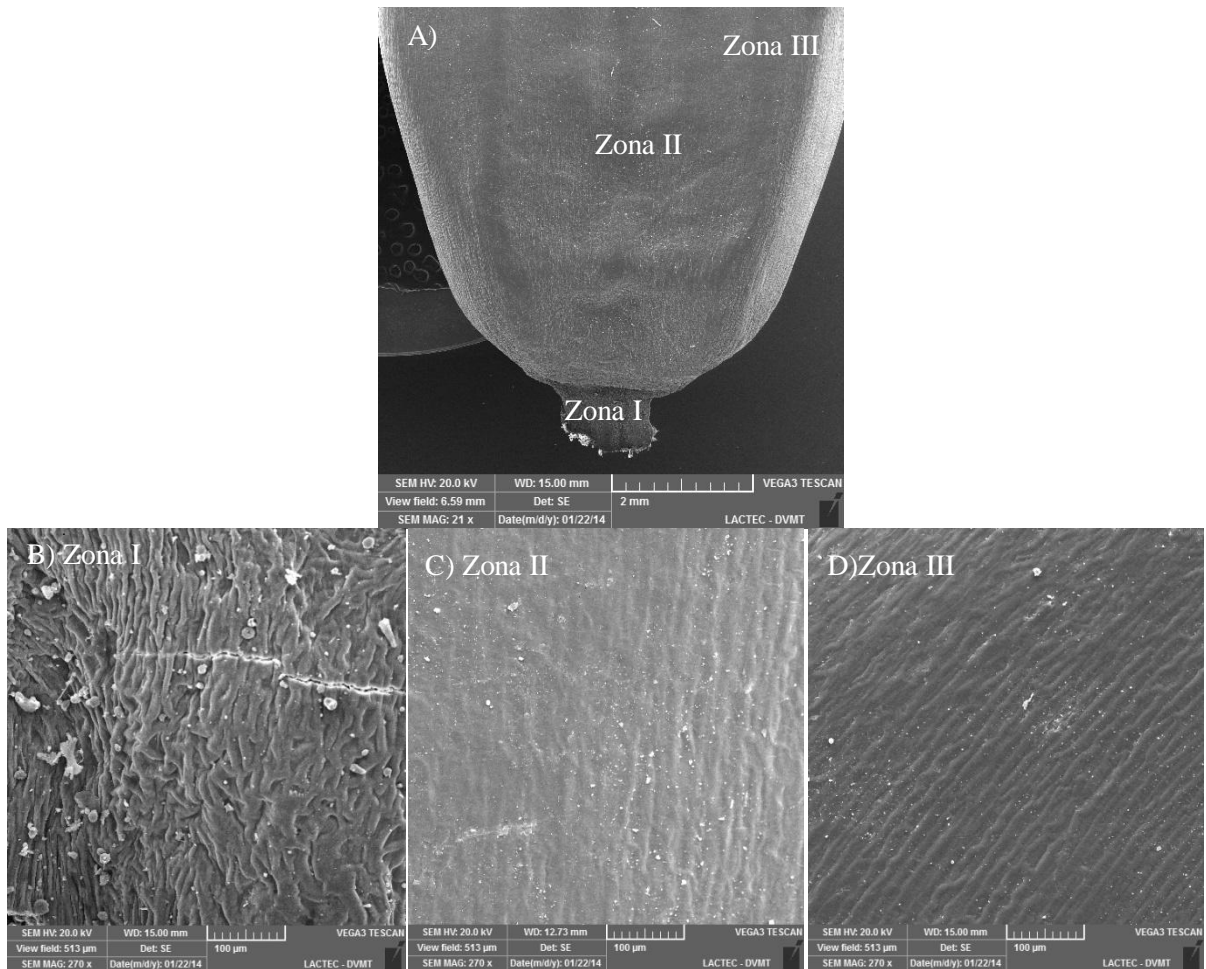


FIGURA 4.16 - IMAGEM DA SUPERFÍCIE DO MILHO DKB 390PRO POR MEV (A) GRÃO DE MILHO INTEIRO (AUMENTO DE 21 X) E INDICAÇÃO DAS ZONAS I, II E III ENVOLVENDO TRÊS PARTES DO MILHO, (B)-(D) IMAGENS DA SUPERFÍCIE DE CADA REGIÃO I, II E III (AUMENTO DE 270 X).

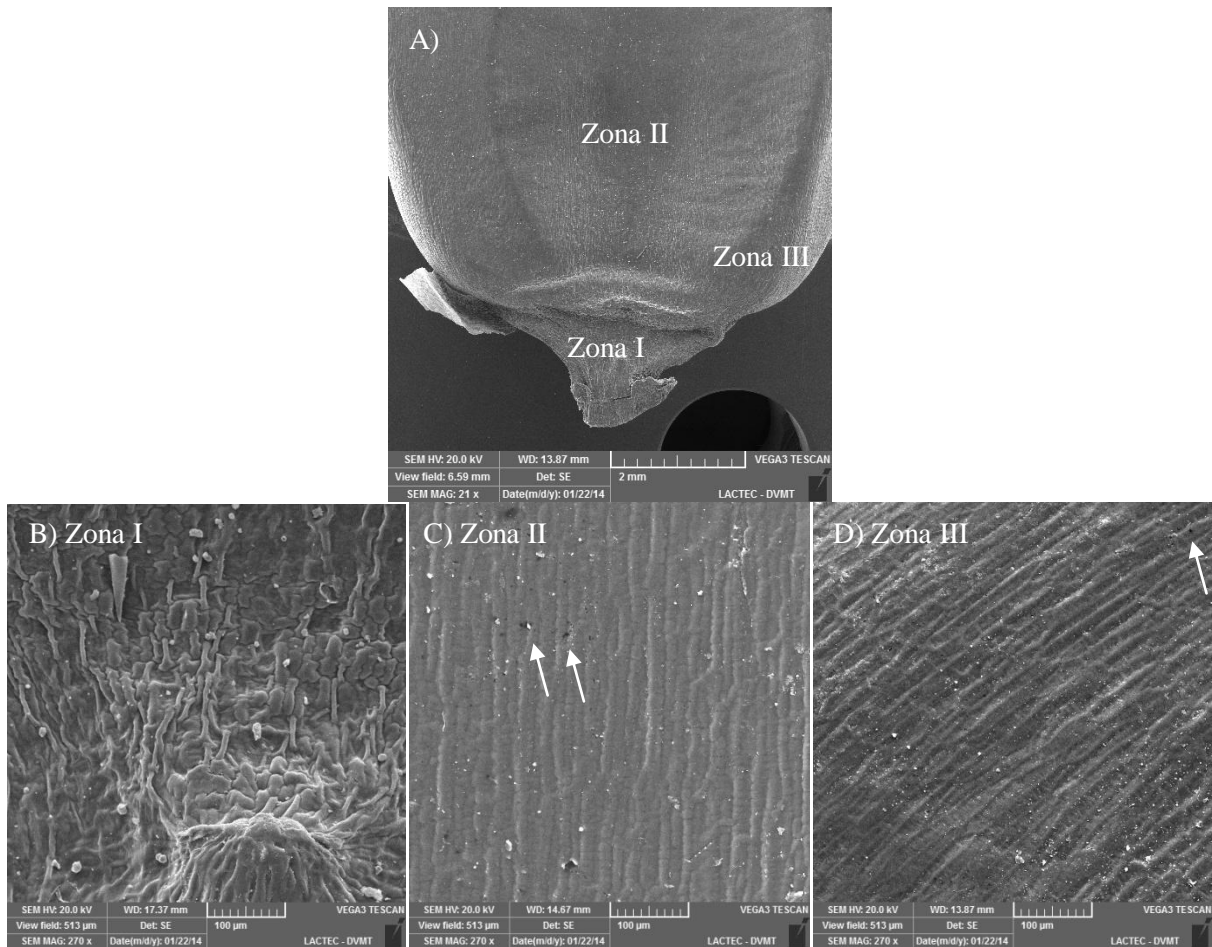


FIGURA 4.17 - IMAGEM DA SUPERFÍCIE DO MILHO DKB 245PRO POR MEV (A) GRÃO DE MILHO INTEIRO (AUMENTO DE 21 X) E INDICAÇÃO DAS ZONAS I, II E III ENVOLVENDO TRÊS PARTES DO MILHO, (B)-(D) IMAGENS DA SUPERFÍCIE DE CADA REGIÃO I, II E III (AUMENTO DE 270 X).

Na Tabela 4.6 são mostrados os resultados obtidos da análise de micro-composição para as três zonas de cada milho. Observou-se que nas zonas I, II e III as composições de carbono (C) e oxigênio (O) entre os milhos 2B587 e 2B587 Hx foram mais próximas variando entre 0,2 a 5,2 %. Já o teor de potássio (K) do milho transgênico 2B587 Hx foi maior em relação ao milho convencional 2B587 apresentando diferenças de 25% na Zona I e 100% nas Zonas II e III. Balieiro Neto *et al.* (2011) também verificou que o teor de potássio (K) de uma variedade de milho geneticamente modificado foi maior em relação a sua isolinha convencional, apresentando teores de 0,844 % e 0,754 %, respectivamente. Enquanto que outra variedade de milho geneticamente modificada estudada por Balieiro Neto *et al.* (2011) apresentou teor de potássio semelhante a sua isolinha convencional com

valores de 1,002 e 1,004 %, respectivamente. No entanto, no segundo ano de estudo, os autores verificaram que o teor de potássio entre as variedades de milho geneticamente modificado e não geneticamente modificados foram equivalentes.

Para os cinco cultivares as diferenças de C e O foram maiores na Zona I entre os cultivares DKB 240PRO e 2B587 com diferenças de 11 e 19 % para o C e O, respectivamente. Já para o teor de K as diferenças entre os cinco cultivares foram maiores principalmente nas Zonas II e III. O milho DKB 390PRO apresentou maior teor de K na Zona II com valor de 1,9 % e o milho DKB 245PRO apresentando maior teor de K na Zona III com valor de 0,5%. O conhecimento do teor de minerais presentes nos grãos é de interesse devido ao grande consumo do milho pelas pessoas (BRESSANI *et al.*, 1990).

TABELA 4.6 - ANÁLISE DA MICRO-COMPOSIÇÃO POR EDS EM TRÊS REGIÕES DA SUPERFÍCIE DOS MILHOS.

Cultivar	Zona I			Zona II			Zona III		
	C %	O %	K %	C %	O %	K %	C %	O %	K %
2B587	55,4±0,2	44,1±0,2	0,40±0,0	55,9±0,4	43,3±0,4	0,80±0,0	55,2±0,3	44,7±0,3	0,10±0,0
2B587 Hx	58,3±0,3	41,2±0,3	0,50±0,0	54,2±0,7	44,1±0,7	1,60±0,1	55,8±0,4	44,0±0,4	0,20±0,0
DKB 240PRO	62,8±0,2	36,9±0,2	0,30±0,0	54,0±0,2	45,7±0,2	0,30±0,0	54,9±0,4	44,8±0,4	0,30±0,0
DKB 390PRO	60,6±0,2	38,9±0,2	0,50±0,0	52,4±0,9	45,6±0,9	1,90±0,2	54,2±0,3	45,4±0,3	0,40±0,0
DKB 245PRO	58,6±0,2	41,1±0,2	0,30±0,0	53,2±0,2	46,3±0,2	0,50±0,0	53,8±0,2	45,7±0,2	0,50±0,0

4.2 - Análise da Qualidade dos Dados Experimentais para a Hidratação dos Grãos de Milhos

Os experimentos de hidratação dos grãos de milhos foram realizados em duplicatas para avaliar a precisão dos ensaios. Na Figura 4.18 são mostrados os valores originais e as duplicatas dos ensaios realizados para o milho dentado DKB 240 PRO nas temperaturas de 40, 50, 60 e 67 °C. Observa-se que as duplicatas obtiveram o mesmo comportamento das amostras originais, apresentando desvio quadrático médio (ϕ^2) de $5,59 \cdot 10^{-5}$, demonstrando que o método empregado na obtenção das cinéticas foi adequado. Os demais cultivares apresentaram

comportamento semelhante. Portanto os resultados que serão apresentados consistem da média dos valores obtidos dos dados originais e das duplicatas.

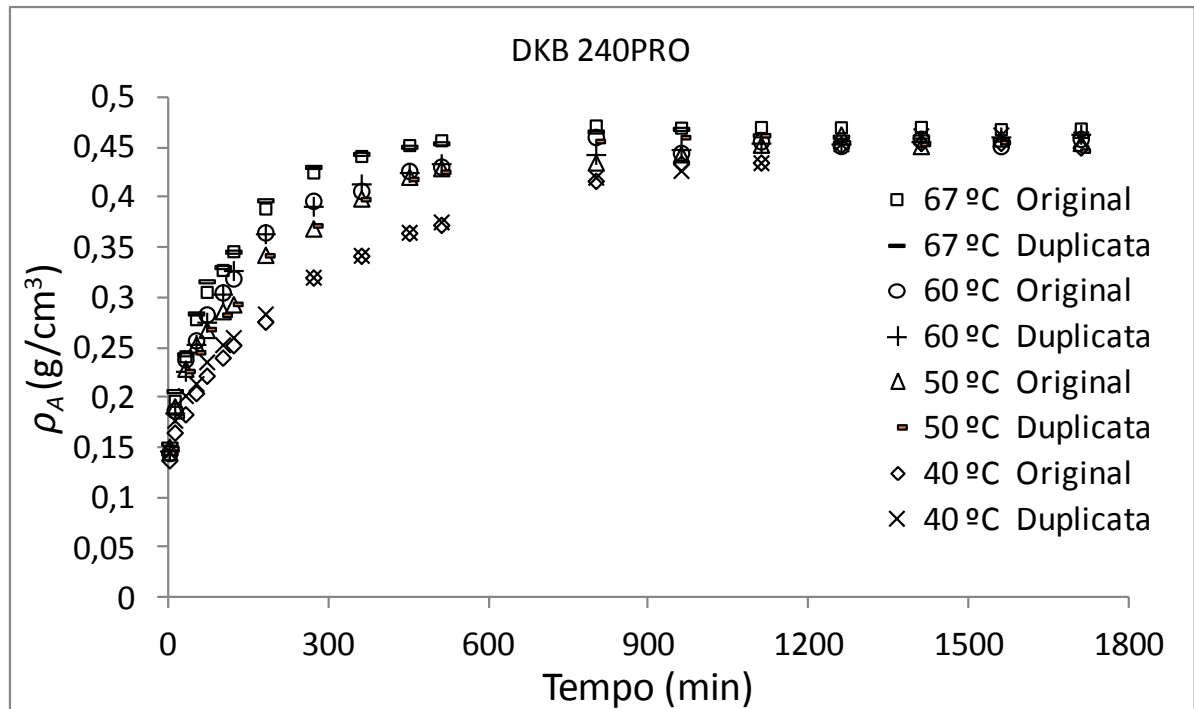


FIGURA 4.18 – CONCENTRAÇÃO MÁSSICA (ρ_A) DO MILHO DKB 240PRO ORIGINAIS E DUPLICATAS DURANTE A HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 40, 50, 60 e 67°C.

4.3 Cinética da Hidratação dos grãos

4.3.1 Aplicação dos Modelos Matemáticos

Foram aplicados o modelo empíricos de Peleg (1988) e o modelo fenomenológico de parâmetros concentrados de Omoto *et al.* (2009) no estudo da absorção de água dos grãos de milhos.

4.3.1.1 Comportamento dos Parâmetros do Modelo de Peleg

O modelo de Peleg foi utilizado no estudo da hidratação dos grãos de milho sendo também útil para identificar as condições favoráveis no processo de hidratação dos grãos (JIDEANI e MPOTOKWANA, 2009). Para a determinação da umidade em base seca (X_{bs}) dos grãos durante a hidratação foi utilizada a Equação 4.1.

$$X_{bs} = \frac{MU - MS}{MS} \quad (4.1)$$

A Figura 4.19 mostra a cinética do conteúdo de umidade em base seca dos grãos de milho durante a hidratação. O formato das curvas obtidas é típico da absorção de água de produtos agrícolas, no início a absorção de água aumenta rapidamente e a velocidade diminui à medida que se aproxima do conteúdo de umidade de equilíbrio. Este fato pode ser atribuído à rápida absorção de água pelos vasos capilares da camada externa do pericarpo. Outro fator ao qual pode ser atribuído a alta taxa de absorção inicial pode ser devido ao alto gradiente entre os vários tecidos do grão e o meio externo (BELLO, TOLABA e SUÁREZ, 2004; BOTELHO *et al.*, 2013). A temperatura tem efeito na velocidade inicial de hidratação diminuindo o tempo em que o grão alcança o conteúdo de umidade de equilíbrio.

A umidade inicial média em base seca para os cinco cultivares de milho foi de 0,1414, 0,1496, 0,1465, 0,1228 e 0,1465 g/g para os milhos 2B587, 2B587 Hx, DKB 240PRO, DKB 390PRO e DKB 245PRO, respectivamente.

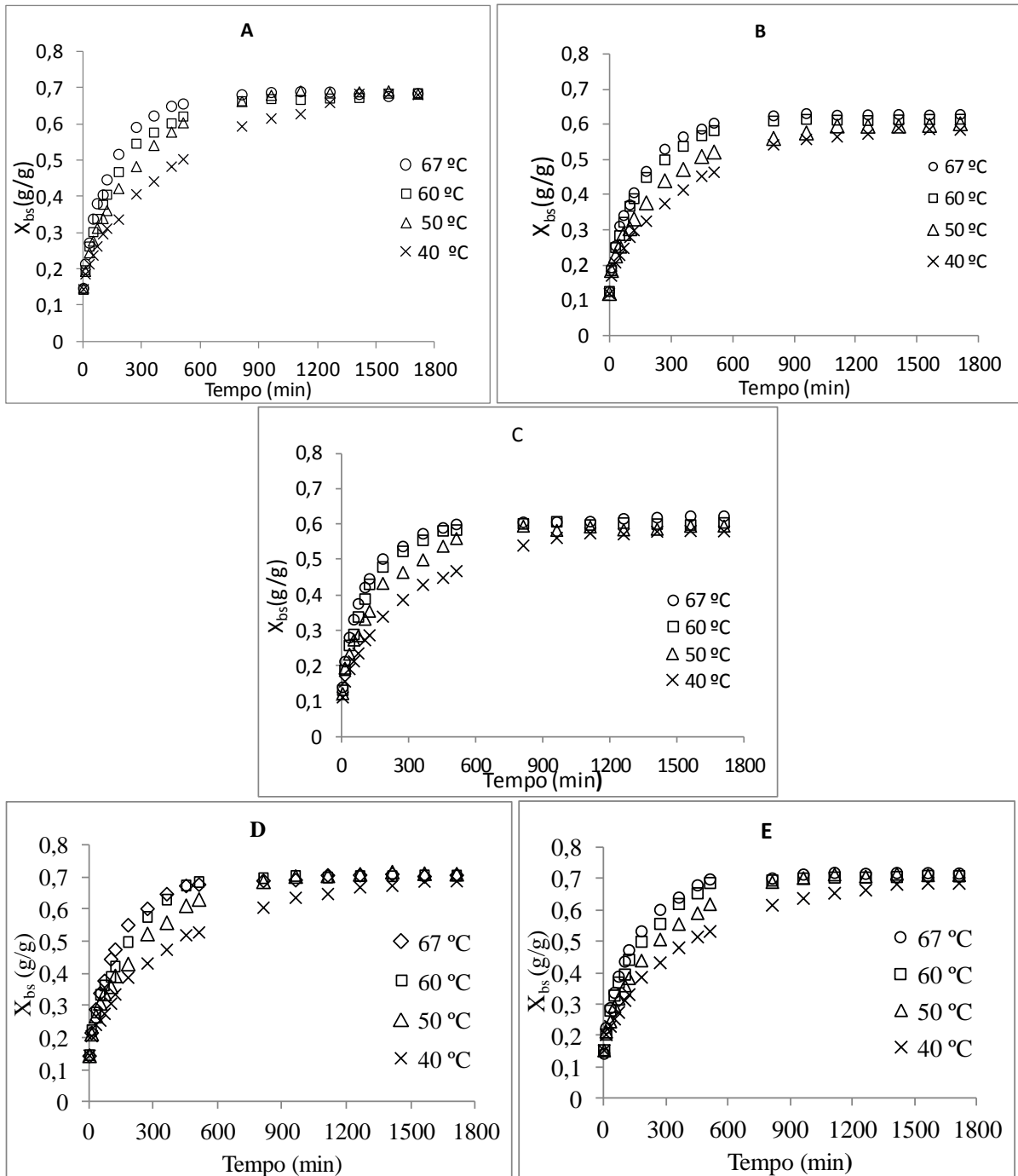


FIGURA 4.19 - CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS CULTIVARES (A) DKB 240PRO, (B) DKB 390PRO, (C) DKB 245PRO, (D) 2B587, (E) 2B587 Hx DURANTE A HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 40, 50, 60 E 67 °C.

O gráfico $t/(X_{bs}(t)-X_{bs0})$ versus t obtido a partir da Equação 2.3 permitiu a determinação das constantes k_1 e k_2 do modelo de Peleg por meio de regressão linear para cada temperatura, conforme mostrado na Figura 4.20. Os valores obtidos de k_1 e k_2 são mostrados na Tabela 4.7 e observou-se que os valores de R^2

variaram de 0,985 a 0,999 indicando adequado ajuste do modelo aos dados experimentais.

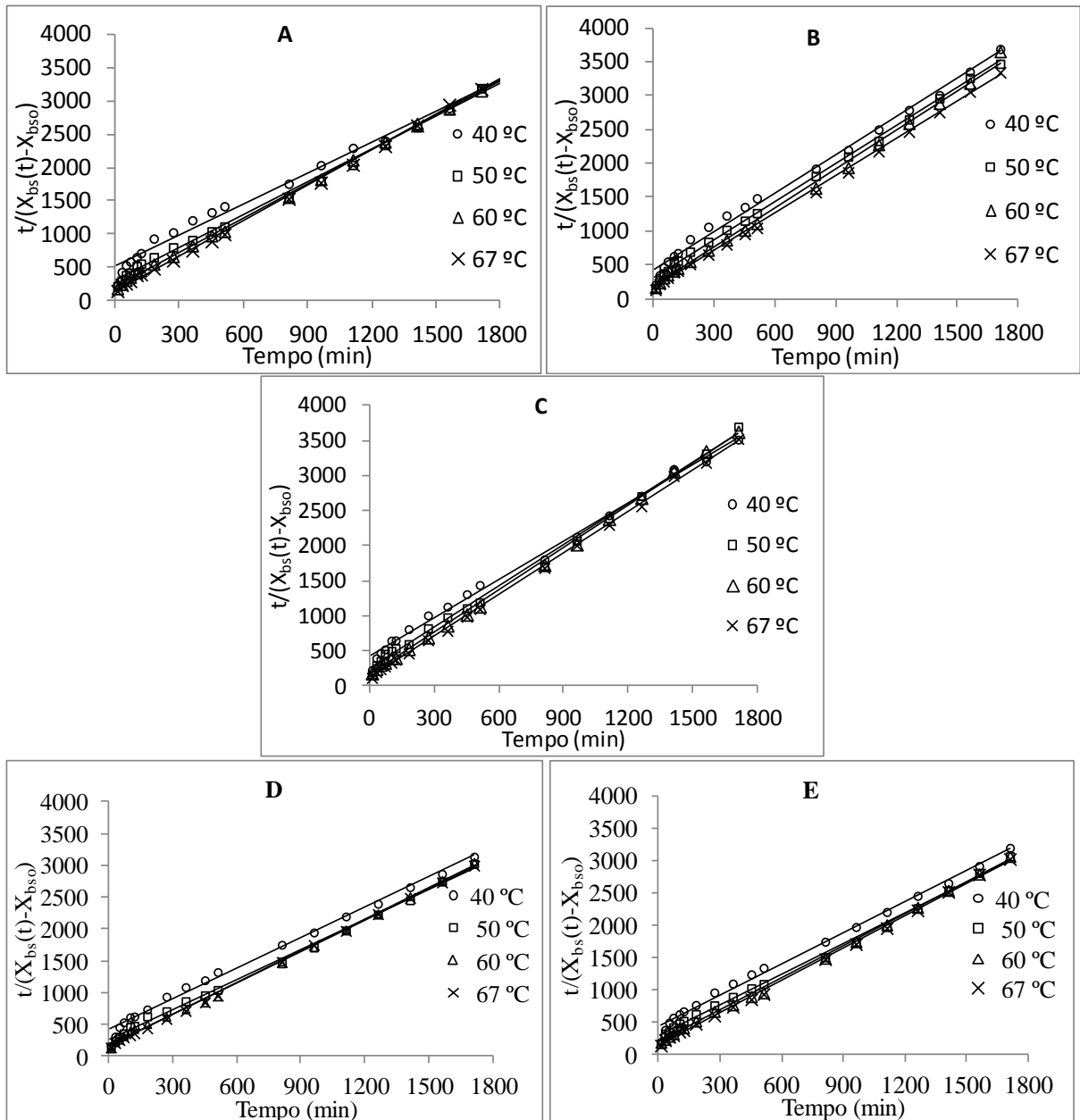


FIGURA 4.20 - AJUSTE DO MODELO DE PELEG PARA OS CULTIVARES (A) DKB 240PRO, (B) DKB 390PRO, (C) DKB 245PRO, (D) 2B587, (E) 2B587 Hx DE MILHOS EM CADA TEMPERATURA DE HIDRATAÇÃO.

TABELA 4.7 - CONSTANTES k_1 E k_2 DO MODELO DE PELEG PARA OS CINCO CULTIVARES DE MILHOS NAS QUATRO TEMPERATURAS DE HIDRATAÇÃO.

Cultivar	Temperatura (°C)	k_1 (min.g/g)	k_2 (g/g)	R ²
2B587	40	405,23	1,613	0,991
	50	247,66	1,588	0,997
	60	168,33	1,657	0,998
	67	141,47	1,677	0,999
2B587 H _x	40	429,5	1,614	0,992
	50	283,9	1,577	0,996
	60	186,9	1,657	0,999
	67	149,5	1,661	0,999
DKB 240PRO	40	509,9	1,562	0,985
	50	301,6	1,631	0,996
	60	215,7	1,711	0,999
	67	157,9	1,731	0,998
DKB 390PRO	40	423,49	1,916	0,996
	50	288,19	1,914	0,998
	60	174,85	1,906	0,999
	67	155,03	1,868	0,999
DKB 245PRO	40	385,55	1,958	0,995
	50	243,15	1,951	0,997
	60	148,36	1,949	0,998
	67	135,39	1,996	0,999

k_1 taxa inicial de absorção de água min. g/g, k_2 Conteúdo de umidade no equilíbrio g/g.

A constante k_1 esta relacionada com a taxa de transferência de massa e quanto menores seus valores maiores serão as taxas iniciais de absorção de água (TURHAN, SAYAR E GUNASEKARAN, 2002). Os valores de k_1 dos cinco cultivares diminuíram com o aumento de temperatura, indicando aumento da velocidade inicial de absorção em função da temperatura. Este comportamento é comumente observado em estudos de hidratação de grãos na literatura (RESENDE e CORRÊA, 2007; BOTELHO *et al.* 2010).

Os valores de k_1 para o milho 2B587 foram menores em relação ao milho 2B587 H_x com diferenças significativas nas temperaturas de 50 e 60 °C ($p < 0,05$), as diferenças médias nas quatro temperaturas foram de 9%. Deste modo, verificou-se que a velocidade inicial de absorção de água do milho convencional foi em média 9 % mais rápida que o milho transgênico. Dentre os cinco cultivares, os valores de k_1 foram maiores para o milho DKB 240PRO indicando que a velocidade inicial de hidratação foi menor para este milho nas quatro temperaturas. Já o milho

DKB 245PRO obteve os menores valores das constantes k_1 indicando que este último hidratou mais rapidamente em relação aos demais cultivares na faixa de temperatura estudada. A diferença média dos valores das constantes k_1 em relação aos cultivares variaram de 0,78 % (2B587 Hx e DKB 240PRO) a 29,8 % (DKB 245PRO e DKB 240PRO).

A dependência de $1/k_1$ com a temperatura foi descrita pela equação de Arrhenius (EQUAÇÃO 4.2) que foi obtida linearizando a Equação 2.12. Deste modo, as constantes k_0 e E' foram obtidas por regressão linear para cada cultivar. A Figura 4.21 mostra o ajuste para o cultivar 2B587 e este procedimento foi realizado também para os demais cultivares. Os valores dos parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 4.8 e pode-se observar que os valores dos coeficientes de determinação (R^2) variaram de 0,9766 a 0,9989 indicando um ajuste adequado.

$$\ln \frac{1}{k_1} = \ln k_0 + (-E') \frac{1}{T} \quad (4.2)$$

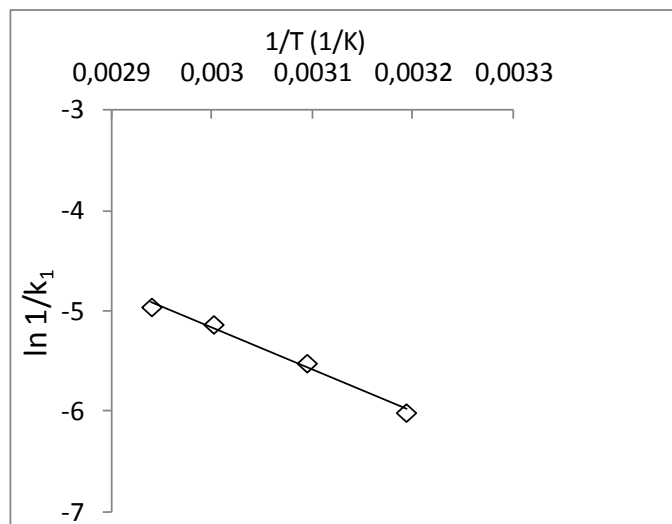


FIGURA 4.21 – OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS k_0 E E' DA EQUAÇÃO 4.2 PARA O CULTIVAR 2B587.

Através do parâmetro E' foram obtidos os valores de energia de ativação (E_a), sendo $E' = E_a/R$ e R é a constante universal dos gases e igual a 8,31 kJ/mol.K. Os valores de energia de ativação (E_a) foram de 37,5; 35,9; 34,5; 35,0; 34,8 kJ/mol para

os cultivares DKB 240PRO, DKB 245PRO, DKB 390PRO, 2B587 Hx, 2B587, respectivamente. O milho DKB 240PRO apresentou maior E_a enquanto os demais grãos apresentaram E_a mais próximas. Os valores de E_a encontrados foram menores do que os encontrado por Sopade, Ajisegirib e Badau (1992) que obtiveram valor de 16230 kJ/mol para o milho branco. A diferença pode estar associada à variedade e a diferentes condições experimentais do estudo tais como a solução de imersão dos grãos de milho branco que foram realizadas em água destilada.

TABELA 4.8 – PARÂMETROS k_0 E E' DA EQUAÇÃO 2.12 COM SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2).

Cultivar	k_0 (g/gmin)	E'	R^2
2B587	1674,5	4193,8	0,9897
2B587 Hx	1620,7	4212,1	0,9989
DKB 240PRO	3686,4	4516,7	0,9941
DKB 390PRO	1392,7	4160,1	0,9835
DKB 245PRO	2635,9	4322,7	0,9766

A constante k_2 está relacionada à máxima capacidade de absorção de água e quanto menor este valor maior a capacidade de absorção de água no equilíbrio (TURHAN, SAYAR e GUNASEKARAN, 2002). Para o milho DKB 240PRO, os valores de k_2 aumentaram significativamente nas temperaturas de 40 a 60 °C ($p < 0,05$) e em 67 °C ocorreu um ligeiro aumento em relação à temperatura de 60 °C. Sobukola e Abayomi (2011) também verificaram aumento de k_2 na faixa de temperaturas de 25 a 45 °C na hidratação de alguns cultivares de milhos estudados. O aumento de k_2 com a temperatura podem ser devido ao aumento da liberação de sólidos solúveis ao invés da quantidade final de água absorvida em altas temperaturas (ABU-GHANNAM e MACKENNA, 1997). Alguns autores também indicam que os valores de k_2 podem mudar se a estrutura ou outras propriedades são modificadas pela temperatura durante a hidratação (GARCÍA-PASCUAL *et al.* 2005; LOPEZ *et al.*, 1995 *apud* MOREIRA *et al.*, 2008). Portanto, temperaturas de hidratação mais próximas de 40 °C podem ser mais apropriadas para este cultivar DKB 240PRO.

Os valores das constantes k_2 para os milhos DKB 245PRO, DKB 390PRO, 2B587 e 2B587 Hx não apresentaram diferença significativa com a variação da temperatura. Os valores de k_2 para o milho DKB 390PRO diminuíram com o aumento de temperatura, indicando aumento da capacidade de absorção de água no equilíbrio. Para o milho DKB 245PRO a constante k_2 diminuiu até a temperatura de 60 °C e posteriormente aumentou em 67 °C. Os valores de k_2 para os milhos 2B587 e 2B587 Hx diminuíram com a elevação da temperatura de 40 para 50 °C e posteriormente aumentaram em temperaturas mais altas como de 60 e 67 °C.

Os valores médios da constante k_2 obtidos nas quatro temperaturas para os cultivares foram de $k_2 = 1,901$ e $k_2 = 1,963$, $k_2 = 1,659$, $k_2 = 1,634$, $k_2 = 1,627$ para os milhos semiduros DKB 390PRO e duros DKB 245PRO, dentados DKB 240PRO, 2B587 e 2B587 Hx, respectivamente. Os milhos DKB 240PRO, 2B587 e 2B587 Hx obtiveram menores valores de k_2 , indicando maior capacidade de absorção de água para estes três cultivares em relação aos milhos DKB 245PRO e DKB 390PRO.

Com os valores de k_1 e k_2 obtidos foram feitas as simulações dos conteúdos de umidade durante a hidratação nas quatro temperaturas para cada milho, conforme mostra a Figura 4.22. Observou-se que as previsões do modelo apresentaram boa concordância com os pontos experimentais de hidratação dos dois milhos.

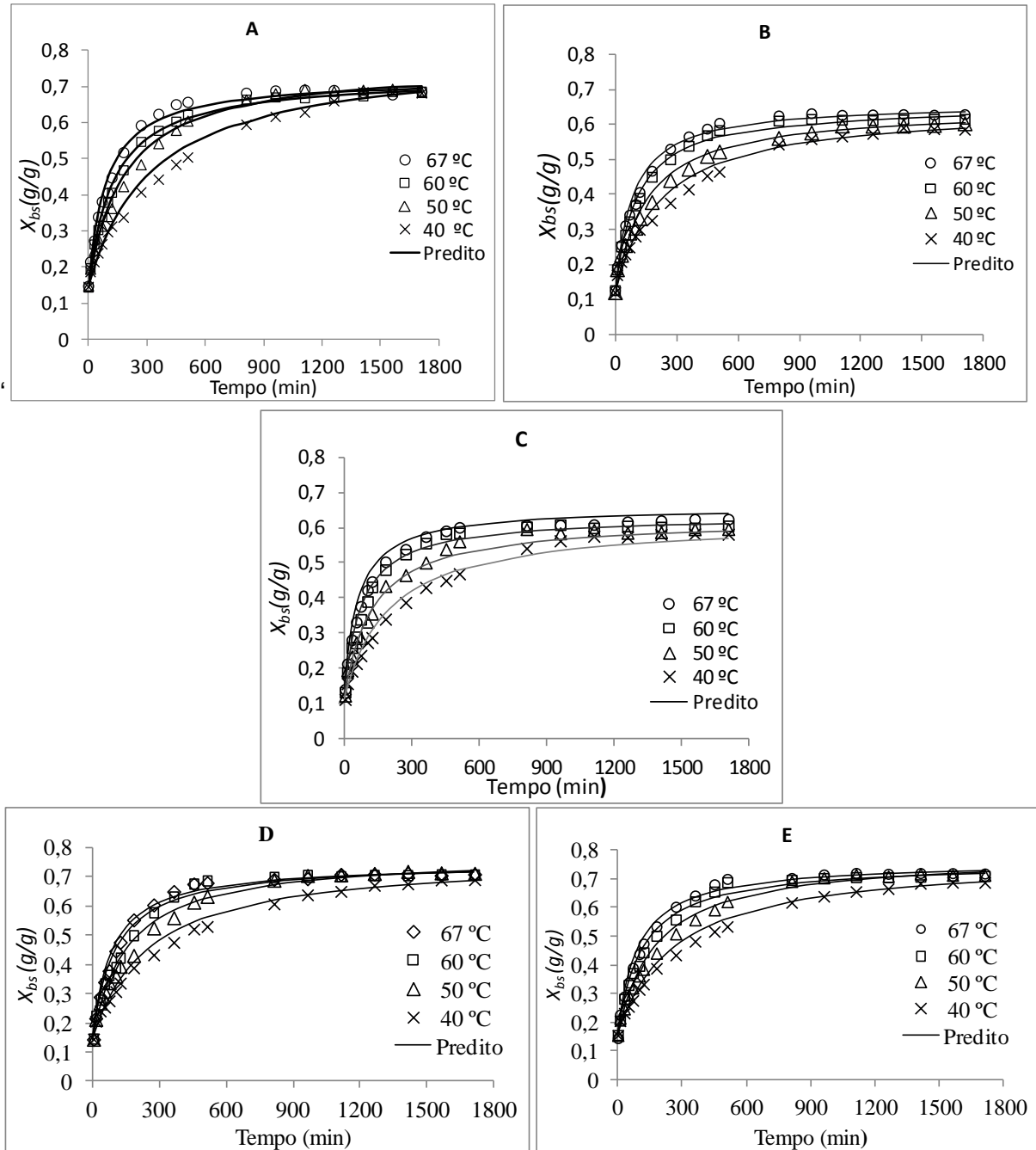


FIGURA 4.22 - SIMULAÇÃO DO MODELO DE PELEG PARA OS CULTIVARES (A) DKB 240PRO, (B) DKB 390PRO, (C) DKB 245PRO, (D) 2B587, (E) 2B587 Hx NAS TEMPERATURAS DE 40, 50, 60 E 67 °C.

4.3.1.2 Comportamento dos Parâmetros do Modelo de Parâmetros Concentrados

Pela Figura 4.23 pode-se observar que a densidade do milho (ρ_{milho}) convencional 2B587 permanece praticamente constante com o aumento do conteúdo de umidade ($X_{b,u.}$) e os valores apresentados no gráfico são a média das densidades obtida nas quatro temperaturas de hidratação. Os outros quatro milhos também apresentaram este comportamento e os valores médios da densidade obtida para os cultivares foram de 1,11 g/cm³, 1,11 g/cm³, 1,12 g/cm³, 1,14 g/cm³, 1,13 g/cm³ para o milho 2B587, 2B587 Hx, DKB 240PRO, DKB 390PRO, DKB 245PRO, respectivamente.

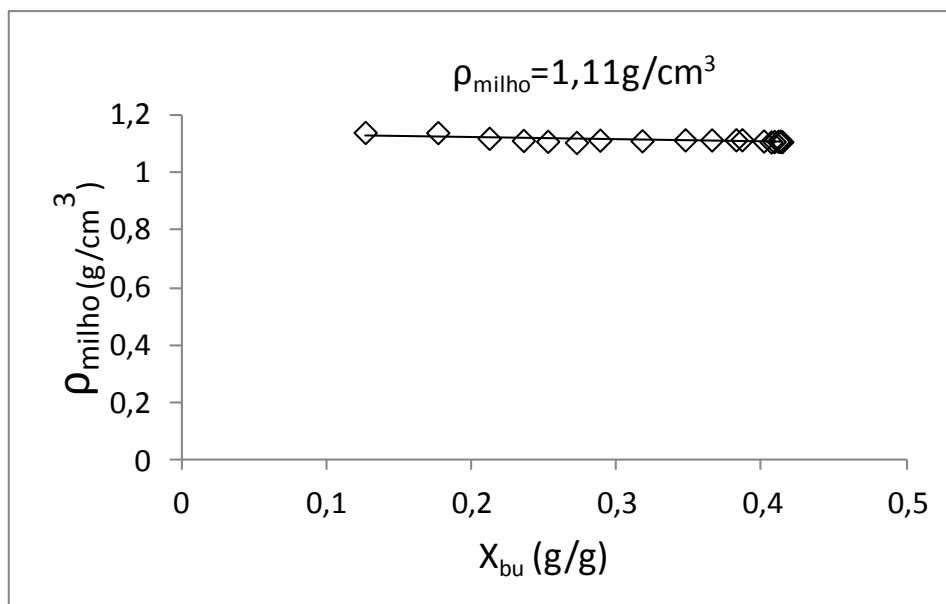


FIGURA 4.23- INFLUÊNCIA DA UMIDADE EM BASE ÚMIDA NA DENSIDADE DO MILHO 2B587.

A Figura 4.24 mostra a cinética das concentrações mássicas de água dos cinco cultivares de milhos durante a hidratação. Pode-se observar que no início a absorção de água é rápida e tende a diminuir até atingir o equilíbrio. Também pode-se observar que a velocidade de absorção de água aumentou com a elevação da temperatura. As linhas contínuas na Figura 4.24 representam os resultados gerados pelo modelo matemático de parâmetros concentrados durante a hidratação.

Verificou-se que o modelo representou adequadamente os dados experimentais com desvio quadrático (Φ^2) máximos de 0,00071.

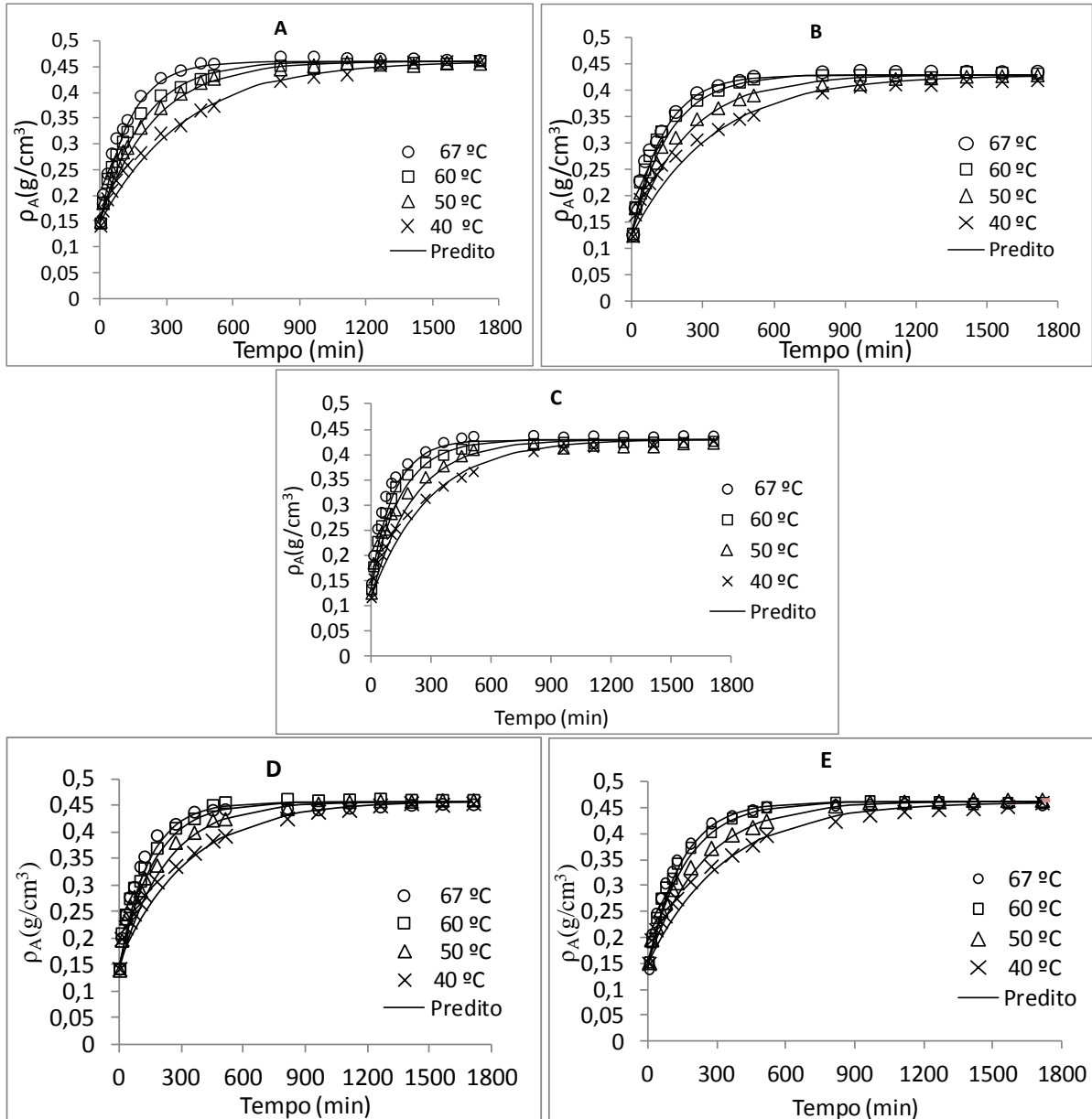


FIGURA 4.24 - SIMULAÇÃO DO MODELO DE PARÂMETROS CONCENTRADOS PARA OS CULTIVARES (A) DKB 240PRO, (B) DKB 390PRO, (C) DKB 245PRO, (D) 2B587, (E) 2B587 Hx NAS TEMPERATURAS DE 40, 50, 60 e 67 °C.

As concentrações mássicas de equilíbrio (ρ_{Aeq}) obtidas são mostradas na Tabela 4.9 para cada cultivar e temperatura de hidratação. Verificou-se que a temperatura não apresentou influência significativa na quantidade de água absorvida

para cada variedade. Com relação aos três milhos transgênicos, as concentrações mássicas de equilíbrio médias dos milhos dentados DKB 240PRO, semiduros DKB 390PRO e duros DKB 245PRO foram de 0,4615, 0,4311 e 0,4340 g/cm³, respectivamente. A proteína é o principal componente que absorve água no grão, embora os outros componentes químicos também contribuam para este fenômeno. Além disto, grãos menores podem ter maior capacidade de absorção de água devido ao aumento da área superficial para absorção. Por outro lado, o conteúdo de gordura é o principal componente que pode limitar a absorção (JOSHI *et al.*, 2010; SOPADE, AJISEGIRI e BADAU, 1992; SOPADE e OBEKPA, 1990). Por isto, a maior capacidade de absorção de água do milho DKB 240PRO em relação aos milhos DKB 390PRO e DKB 245PRO pode ser devido ao alto teor de proteína, baixa quantidade de lipídeos e carboidratos. De acordo com Sopade, Ajisegiri e Badau (1992) o alto teor de proteína, baixo teor de carboidrato e lipídeos presente no grão de sorgo em comparação do milheto foram também apontadas como possíveis responsáveis pela alta capacidade de absorção de água pelo sorgo. Sopade e Obekpa (1990) relataram que quanto menor é o grão, maior sua capacidade de absorção devido ao aumento da área superficial para absorção. Este fato também foi observado para o milho dentado DKB 240PRO que foi menor e absorveu mais água.

O milho dentado DKB 240PRO apresentou maior quantidade de água absorvida nas temperaturas de 40 a 67 °C com diferença significativa dos cultivares DKB 390PRO e DKB 245PRO ($p < 0,05$).

Observou-se, que a temperatura não apresentou influência significativa nas concentrações mássicas de equilíbrio (ρ_{Aeq}) para o milho transgênico 2B587 Hx e sua isolinha convencional 2B587 (TABELA 4.9) e o milho 2B587 obteve valor médio de 0,4577 g/cm³ e para o milho 2B587 Hx foi de 0,4614 g/cm³.

Os milhos semidentados 2B587 e 2B587 Hx alcançaram concentrações mássicas de equilíbrio (ρ_{Aeq}) maiores em relação aos dos milhos duros DKB 245PRO e semiduros DKB 390PRO, apesar de conterem teores de proteínas e carboidratos próximos entre eles. Para esta comparação utilizou-se o cálculo de carboidratos para os milhos 2B587 e 2B587 Hx como carboidratos % = 100 - [umidade % + proteína % + lipídeos % + cinzas %]. Portanto, o menor tamanho dos cultivares 2B587 e 2B587 Hx pode ter sido o principal responsável pela maior capacidade de absorção de água em relação aos milhos DKB 245PRO e DKB 390PRO.

TABELA 4.9 - VALORES DAS CONCENTRAÇÕES MÁSSICAS DE EQUILÍBRIO ENCONTRADAS PARA OS CINCO CULTIVARES DE MILHOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Temperatura (°C)	DKB 240PRO ρ_{Aeq} (g/cm ³)	DKB 390PRO ρ_{Aeq} (g/cm ³)	DKB 245PRO ρ_{Aeq} (g/cm ³)	2B587 ρ_{Aeq} (g/cm ³)	2B587 Hx ρ_{Aeq} (g/cm ³)
40	0,4627 ±0,0021	0,4219 ±0,0001	0,4309 ±0,0043	0,4550 ±0,0002	0,4610 ±0,0038
50	0,4610 ±0,0031	0,4321 ±0,0004	0,4312 ±0,0006	0,4614 ±0,0059	0,4665 ±0,0024
60	0,4610 ±0,0020	0,4336 ±0,0051	0,4320 ±0,0001	0,4614 ±0,0025	0,4611 ±0,0024
67	0,4613 ±0,0001	0,4371 ±0,0012	0,4420 ±0,0021	0,4531 ±0,0039	0,4570 ±0,0021

A Equação 2.10 foi ajustada aos dados experimentais de hidratação em cada temperatura para a obtenção do parâmetro K_s (coeficiente de difusão), que foi obtido por meio de regressão linear, conforme mostra a Figura 4.25. Para isto, foi utilizada a concentração mássica de equilíbrio média obtida experimentalmente para cada cultivar: 0,4615 g/cm³, 0,4311 g/cm³, 0,4340 g/cm³, 0,4577g/cm³, 0,4614 g/cm³ para os cultivares DKB 240PRO, DKB 390PRO, DKB 245PRO, 2B587, 2B587 Hx, respectivamente.

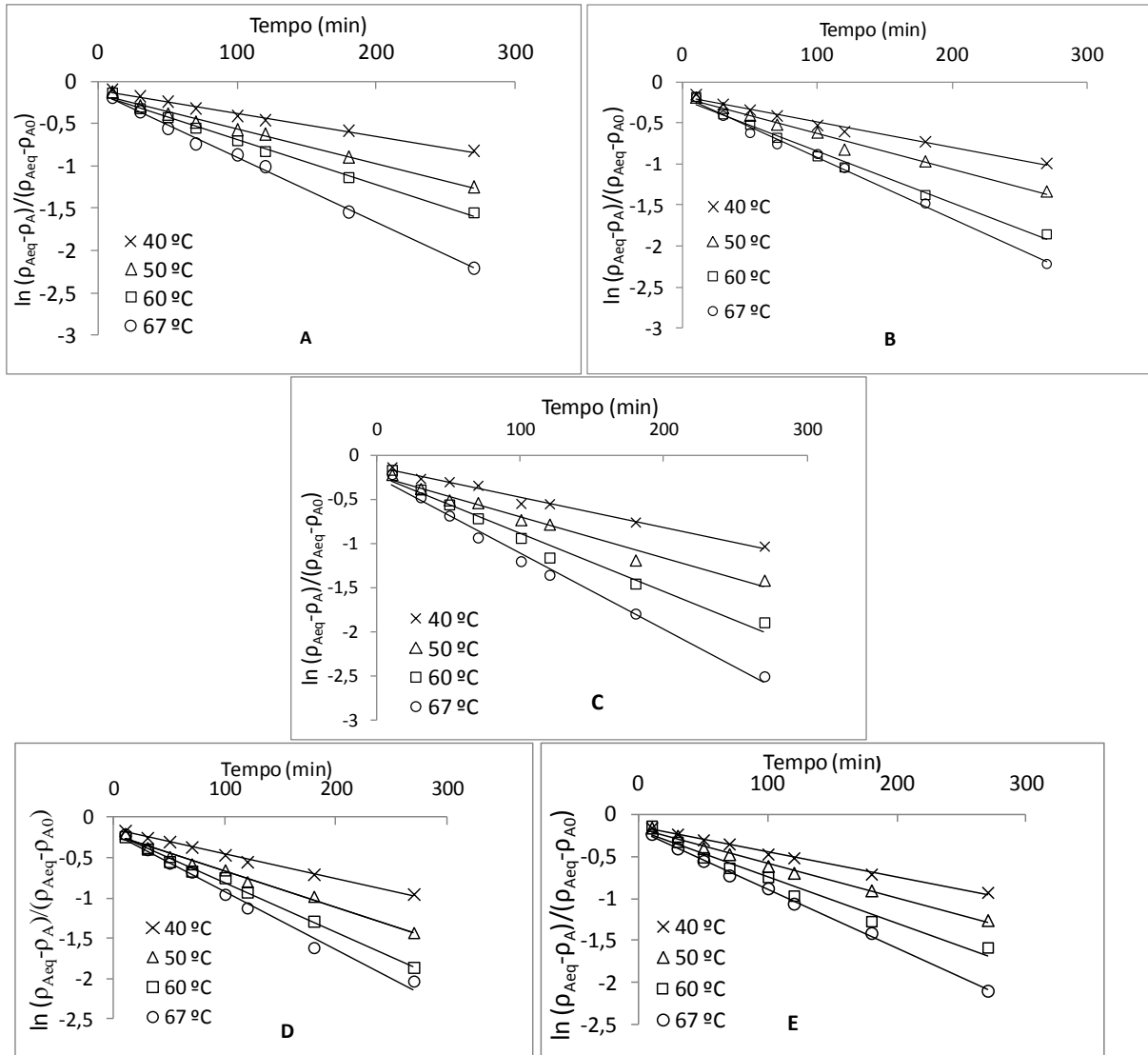


FIGURA 4.25 - OBTENÇÃO DO PARÂMETRO K_s POR REGRESSÃO LINEAR PARA OS CULTIVARES (A) DKB 240PRO, (B) DKB 390PRO, (C) DKB 245PRO, (D) 2B587 E (E) 2B587 Hx EM CADA TEMPERATURA.

Os valores dos coeficientes de difusão (K_s) obtidos nas quatro temperaturas para os cinco cultivares de milho com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) são apresentados na Tabela 4.10. Os valores de R^2 variaram de 0,969 a 0,996, indicando bom ajuste do modelo aos dados experimentais. Os valores de K_s aumentaram com a elevação da temperatura indicando aumento da velocidade inicial de absorção de água dos grãos em temperaturas mais altas.

TABELA 4.10 – VALORES DOS PARÂMETROS K_s DOS CULTIVARES E SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2) EM CADA TEMPERATURA.

Cultivar	Temperatura (°C)	K_s (cm/min)	R^2
2B587	40	0,00037	0,996
	50	0,00056	0,988
	60	0,00077	0,996
	67	0,00092	0,986
2B587 Hx	40	0,00037	0,994
	50	0,00053	0,994
	60	0,00069	0,971
	67	0,00088	0,998
DKB 240PRO	40	0,00034	0,969
	50	0,00052	0,991
	60	0,00071	0,994
	67	0,00099	0,996
DKB 390PRO	40	0,00039	0,981
	50	0,00059	0,988
	60	0,00086	0,989
	67	0,00102	0,991
DKB 245PRO	40	0,00043	0,986
	50	0,00062	0,977
	60	0,00088	0,976
	67	0,00115	0,989

O milho dentado DKB 240PRO apresentou menores coeficientes de difusão (K_s) e maior concentração mássica de equilíbrio em relação aos cultivares duro DKB 245PRO e semiduro DKB 390PRO. A Figura 4.26 mostra a cinética de hidratação do milho dentado e duro na temperatura de 67 °C. Pode-se observar que no início do processo o milho dentado DKB 240PRO absorveu menor quantidade de água nos tempos de 30 a 120 minutos, após este período, seu nível de água aumenta mais que o milho duro DKB 245PRO. A proteína pode ser o principal fator responsável por este comportamento, o milho dentado contém maior quantidade de proteína o que pode indicar um endosperma mais compacto e, portanto com maior dificuldade na difusão da água. No entanto, após o período de 120 minutos, a proteína e o menor tamanho do grão dentado podem ter contribuído para o aumento da capacidade de absorção de água do grão.

O milho convencional 2B587 obteve mesmo valor de K_s na temperatura de 40°C em relação ao milho transgênico 2B587 Hx. Com a elevação da temperatura

até 67°C os valores de K_s foram maiores para o milho convencional 2B587 com diferença média de 7 % em relação ao transgênico 2B587 Hx.

As diferenças médias dos K_s obtidos nas quatro temperaturas para os cinco cultivares de milho variaram de 2 % (2B587 e DKB 240PRO) a 20% (DKB 240PRO e DKB 245PRO).

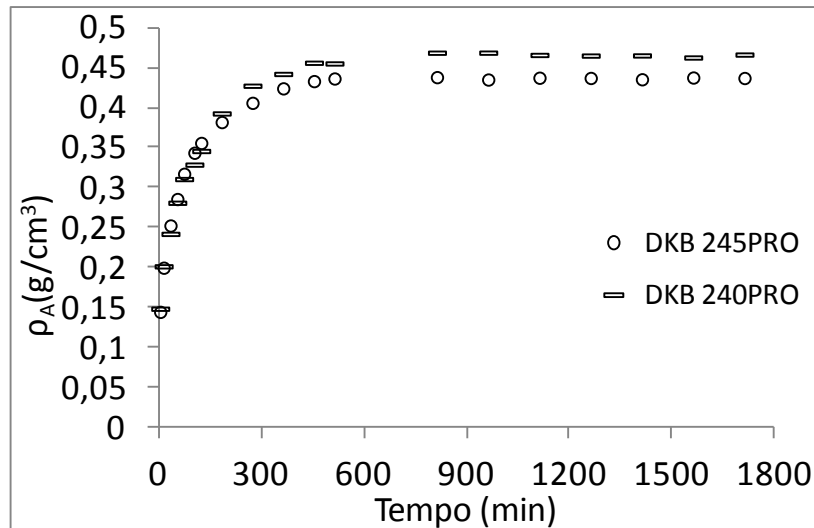


FIGURA 4.26 - CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO DOS MILHOS DKB 240PRO E DKB 245PRO NA TEMPERATURA DE 67 °C.

O comportamento de K_s com a variação da temperatura é exponencial e esta de acordo com o comportamento da Equação 2.11 com os parâmetros ajustados, conforme mostrado na Figura 4.27, confirmando que o modelo utilizado para relacionar K_s com a temperatura é adequado para representar o processo de hidratação dos grãos.

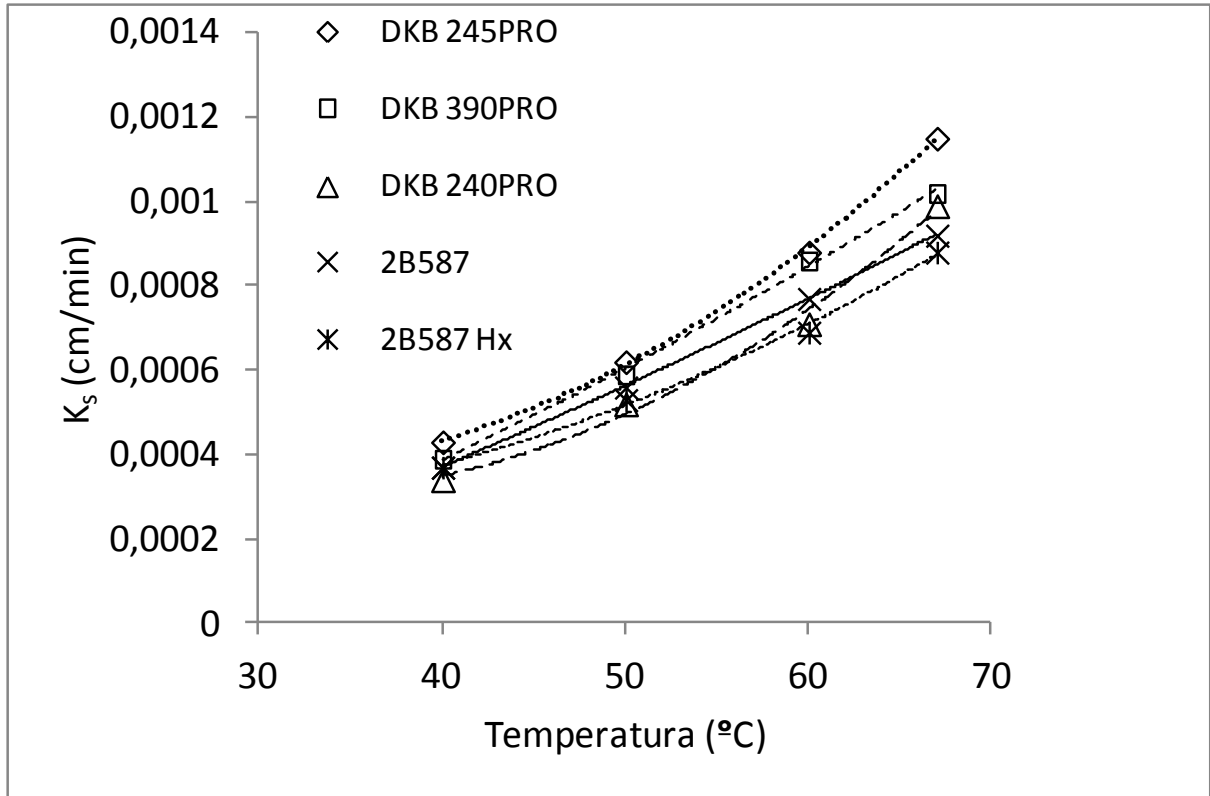


FIGURA 4.27 - RELAÇÃO DE K_s COM A TEMPERATURA.

A influência da temperatura sobre o coeficiente de transferência de massa (K_s) pode ser relacionado quantitativamente pela equação de Arrhenius, conforme mostrado na Equação 2.11. A Equação 2.11 pode ser linearizada, resultando então na Equação 4.3.

$$\ln K_s = \ln K_o - E' \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

Os valores obtidos de K_s foram relacionados com a temperatura através da equação de Arrhenius conforme mostra a Figura 4.28. Por meio de regressão linear foram obtidos os Parâmetros K_o e E' que são apresentados na Tabela 4.11 obtendo-se adequado ajuste aos dados experimentais com R^2 de 0,994 e 0,999.

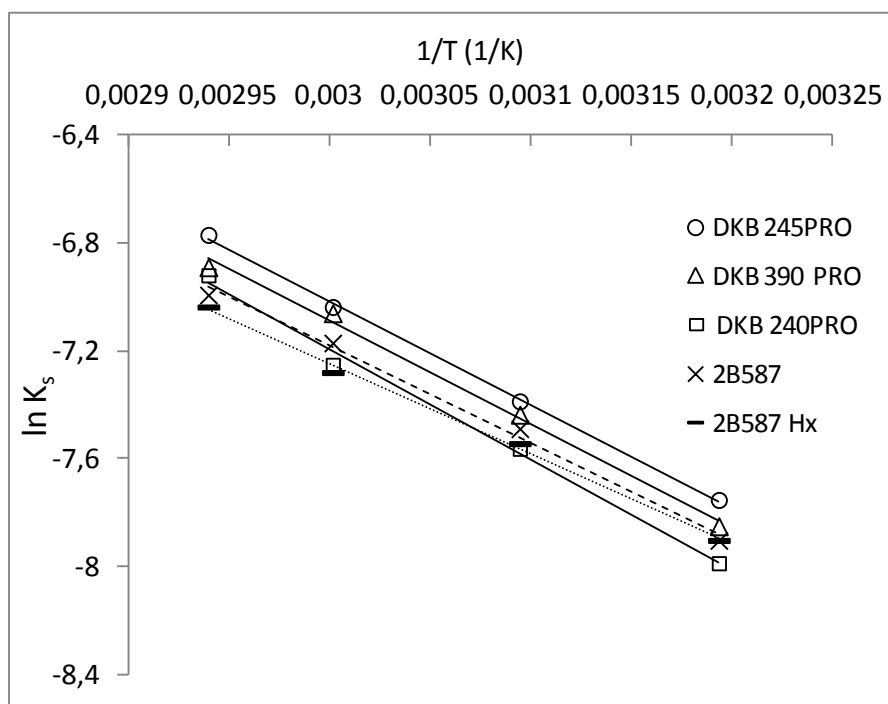


FIGURA 4.28 – OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS K_0 E E' DA EQUAÇÃO 4.3 PARA OS CINCO CULTIVARES.

TABELA 4.11 - PARÂMETROS K_0 E E' DA EQUAÇÃO 2.11 COM OS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2).

Cultivar	K_0 (cm/min)	E' (1/K)	R^2
2B587	37,31	3600,1	0,994
2B587 Hx	16,37	3347,7	0,997
DKB 240PRO	164,5	4099,0	0,994
DKB 390PRO	86,67	3849,7	0,995
DKB 245PRO	95,14	3856,5	0,999

Por meio de E' foram calculados os valores de energia de ativação (E_a) que foram de 34,0; 32,0; 32,0; 29,9; 27,8 kJ/mol para os milhos DKB 240PRO, DKB 390PRO, DKB 245PRO, 2B587 e 2B587 Hx, respectivamente. O alto valor de energia de ativação pode indicar que os grãos experimentam uma grande mudança e os coeficientes de difusão são mais sensíveis à temperatura de hidratação (MASKAN, 2002; JIDEANI e MPOTOKWANA, 2009). Os resultados sugerem que o aumento da temperatura de hidratação obteve maior influência no comportamento de absorção do grão DKB 240PRO em relação aos outros quatro cultivares. Os

valores de E_a encontrados para os cultivares estudados estão de acordo aos obtidos por Lopes Filho, Ramos e Romero (2006) que relataram valor de 33,8 kJ/mol para o milho Zêneca 8392.

Os valores de energia de ativação obtidos pelo modelo de parâmetros concentrados foram diferentes em relação aos obtidos pelo modelo de Peleg e estas diferenças podem ter ocorrido devido ao fato de um modelo ser fenomenológico e o outro empírico.

4.3.2 Modelos Generalizados.

Para a obtenção do modelo generalizado de Parâmetros concentrados (EQUAÇÃO 2.9) foram utilizados os parâmetros K_s calculados a partir da Equação 4.3. Também foram utilizados os valores médios de ρ_{Aeq} experimentais obtidos nas quatro temperaturas. Para a obtenção do modelo de Peleg generalizado (EQUAÇÃO 2.2) foram utilizados os valores de k_1 calculados a partir da Equação 4.2 e os valores médios de k_2 . Estes procedimentos para os dois modelos foram realizados para cada cultivar. Apesar de k_2 não ser constante com a mudança de temperatura para todos os grãos na literatura, alguns autores utilizam o valor médio para equação de Peleg resultante (SOPADE *et al.*, 1992 para o milho; JIDEANI e MPOTOKWANA, 2009 para o amendoim bambara). As Tabelas 4.12 e 4.13 mostram os desvios quadráticos do modelo de parâmetros concentrados e de Peleg generalizados para os cinco cultivares.

Na Figura 4.29 são mostrados os resultados da simulação do modelo de parâmetros concentrados juntamente com os resultados do modelo de Peleg nas quatro temperaturas de hidratação para cada cultivar. Para a realização deste gráfico, os resultados das umidades (b.s) fornecidas pelo modelo de Peleg foram convertidos para concentração mássica (ρ_A) conforme a resposta fornecida pelo modelo de Parâmetros concentrados. O modelo de parâmetros concentrado apresentou melhor ajuste para o cultivar DKB 240PRO ($\Phi^2=3,5 \cdot 10^{-4}$) em relação aos demais cultivares. Enquanto o modelo de Peleg ajustou melhor para o cultivar DKB 245PRO ($\Phi^2=2,6 \cdot 10^{-4}$). Observou-se que o modelo de Peleg obteve desvios de 10 % da absorção de água dos grãos no início do processo em relação ao modelo

de Parâmetros concentrados que obteve desvios de 20 % e este desvio maior do modelo fenomenológico pode ser devido à falta de uniformidade biológica da estrutura - regiões com maiores e menores capacidade de hidratação, ou mesmo, praticamente impermeável.

TABELA 4.12 - DESVIOS QUADRÁTICOS DO MODELO DE PARÂMETROS CONCENTRADOS GENERALIZADO PARA OS CINCO CULTIVARES NAS QUATRO TEMPERATURAS.

Temperatura (°C)	DKB 240PRO ϕ^2	DKB 390PRO ϕ^2	DKB 245PRO ϕ^2	2B587 ϕ^2	2B587 Hx ϕ^2
40	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$
50	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
60	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
67	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$
Média	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$

TABELA 4.13 - DESVIOS QUADRÁTICOS DO MODELO DE PELEG GENERALIZADO PARA OS CINCO CULTIVARES NAS QUATRO TEMPERATURAS.

Temperatura (°C)	DKB 240PRO ϕ^2	DKB 390PRO ϕ^2	DKB 245PRO ϕ^2	2B587 ϕ^2	2B587 Hx ϕ^2
40	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
50	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
60	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
67	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
Média	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$

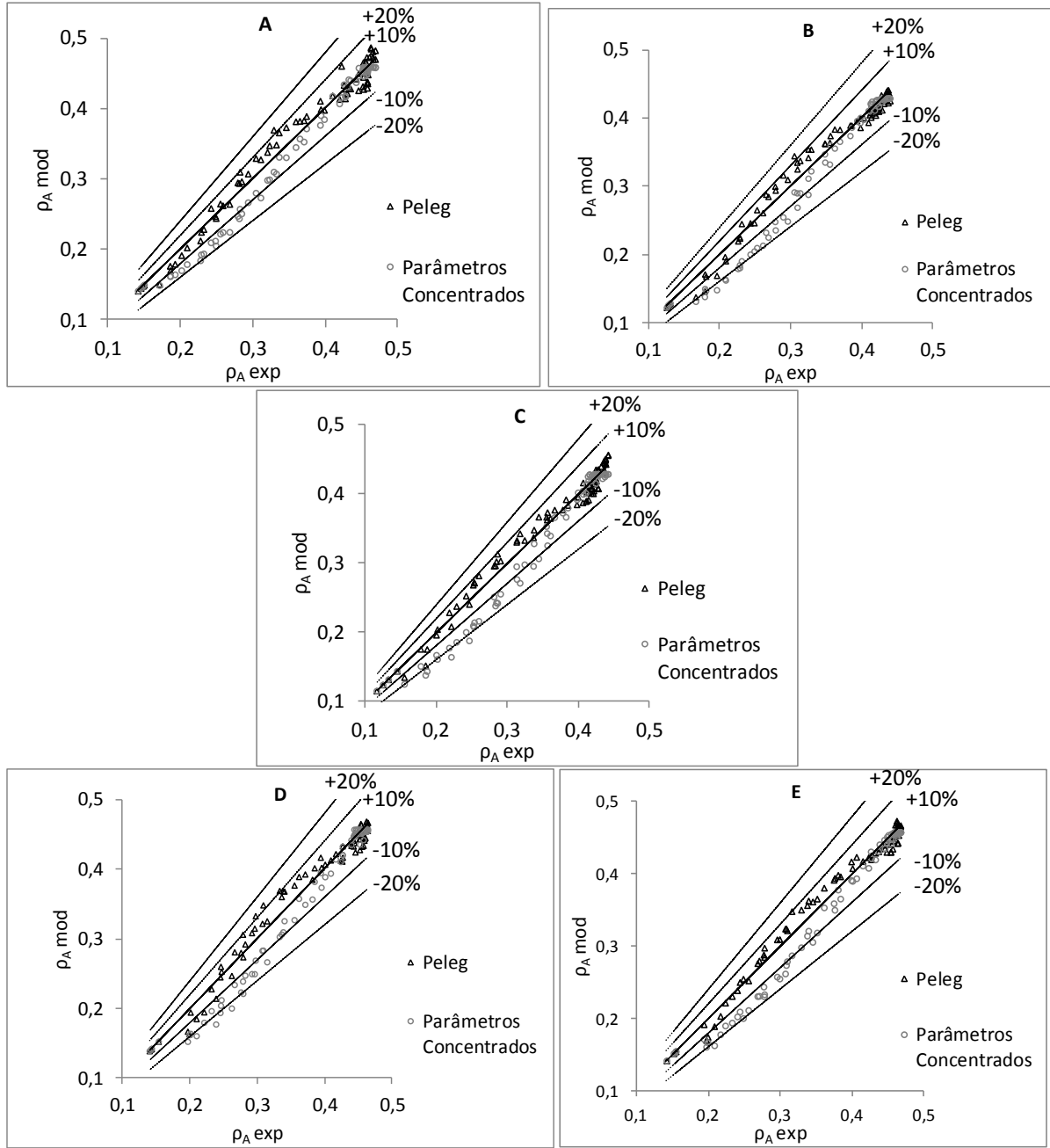


FIGURA 4.29 – DESVIOS DOS MODELOS GENERALIZADOS EM RELAÇÃO AOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA OS CULTIVARES (A) DKB 240PRO, (B) DKB 390PRO, (C) DKB 245PRO, (D) 2B587 E (E) 2B587 Hx.

4.3.3 Influência do Cultivar sobre os Tempos de Equilíbrio

Definindo-se o tempo para os grãos alcançarem a condição de equilíbrio (t_{eq}) como aquele no qual a umidade dos grãos atingem 99 % da umidade de equilíbrio ($\rho_A = 0,99 \cdot \rho_{Aeq}$), então a Equação 2.10 pode ser reescrita na forma da Equação 4.4.

$$t_{eq} = \frac{r_0}{3K_s} \ln \left(\frac{100(\rho_{Aeq} - \rho_{A0})}{\rho_{Aeq}} \right) \quad (4.4)$$

Os tempos teóricos em que os grãos alcançaram condições de equilíbrio são mostrados na Tabela 4.14. Os tempos foram obtidos admitindo os valores médios das concentrações mássicas de equilíbrio (ρ_{Aeq}) nas quatro temperaturas e $K_s = K_0 \cdot \exp(-E'/T)$. As diferenças médias nos tempos em que os cultivares alcançam condições de equilíbrio nas quatro temperaturas variaram entre 5 % (2B587 Hx x DKB 240PRO) a 15 % (DKB 245PRO x DKB 240PRO).

TABELA 4.14 - TEMPO DE EQUILÍBRIO PARA OS CINCO CULTIVARES DE MILHO NAS DIFERENTES TEMPERATURAS.

Temperatura (°C)	2B587 t_{eq} (min)	2B587 Hx t_{eq} (min)	DKB 240PRO t_{eq} (min)	DKB 390PRO t_{eq} (min)	DKB 245PRO t_{eq} (min)
40	1348,8	1414,9	1698,2	1467,7	1357,2
50	948,6	1013,9	1067,3	971,51	920,82
60	687,6	733,8	753,26	684,87	633,52
67	571,9	622,6	565,19	544,36	495,84

A Figura 4.30 mostra os tempos de equilíbrio em função da temperatura para os cinco cultivares de milhos. Observa-se uma diminuição exponencial nos valores dos tempos obtidos com a elevação da temperatura de 40 para 67 °C. Pode-se observar que com a elevação da temperatura os tempos de equilíbrio dos milhos se aproximam mais entre si. Este fato pode estar em conformidade ao citado por Joshi *et al.* (2010) em que a permeabilidade do pericarpo aumenta com a elevação da temperatura tornando a absorção de água mais rápida pelo grão em relação as

temperaturas mais baixas. Além disto, em temperaturas mais elevadas a composição química, a estrutura de poro e as propriedades físicas possuem fraca influência na absorção de água.

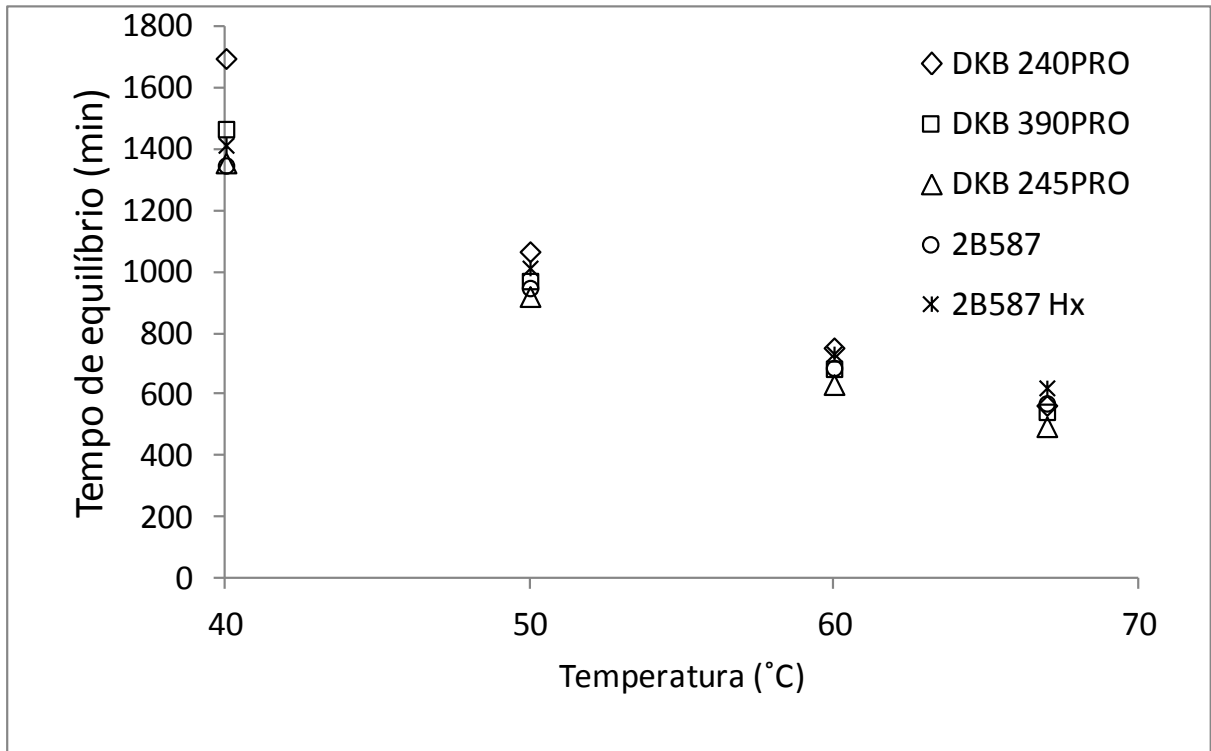


FIGURA 4.30 - TEMPO DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS CULTIVARES.

4.4 Cinética da Liberação de Sólidos Solúveis na Água de Hidratação

A Figura 4.31 mostra a liberação de sólidos solúveis do milho transgênico 2B587 Hx e convencional 2B587. Os valores obtidos nas quatro temperaturas foram semelhantes entre os dois cultivares. A concentração inicial média da solução foi de 0,6 Brix. Observou-se que após 120 minutos a liberação de sólidos solúveis apresentou aumento crescente em função do tempo de hidratação. No início do processo até o tempo de 120 minutos pode ter ocorrido resistência da casca para a liberação dos sólidos solúveis. De acordo com Hull *et al.* (1996) a água de hidratação no processamento do milho para a moagem úmida pode conter

carboidratos, aminoácidos, peptídeos, ácidos orgânicos, metais pesados (predominantemente Ferro), íons inorgânicos.

Pela Tabela 4.15 pode-se observar que nas temperaturas de 40 e 50 °C o conteúdo de sólidos solúveis no tempo de 1710 minutos alcançou valor médio de 3,4 para os dois cultivares. Com a elevação da temperatura para 60 e 67 °C houve aumento do conteúdo de sólidos solúveis a partir de 120 minutos e no tempo de 1710 minutos passou para uma média de 5,6 para estes dois milhos.

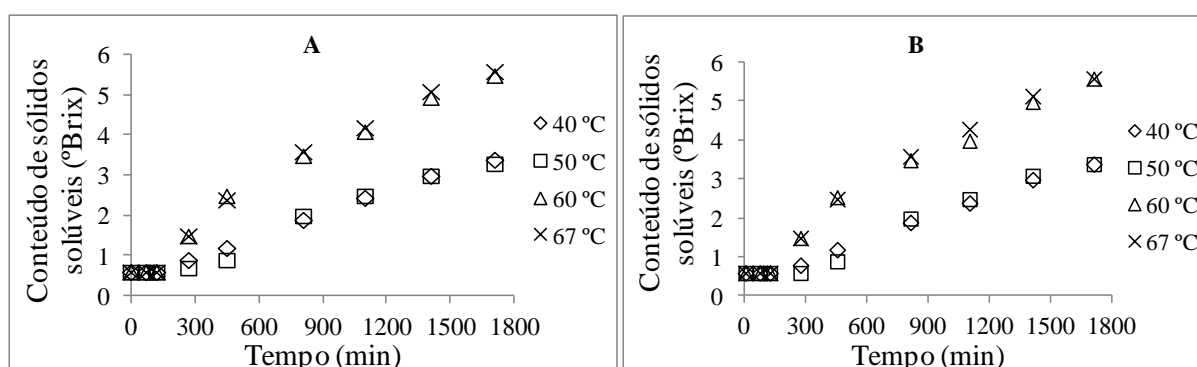


FIGURA 4.31 - LIBERAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS NA ÁGUA DE HIDRATAÇÃO DOS CULTIVARES (A) 2B587 E (B) 2B587 Hx NAS TEMPERATURAS DE 40, 50, 60 E 67 °C.

Durante a hidratação também foi realizado o acompanhamento do pH dos dois milhos (pH inicial médio da solução foi de 2,71). Observou-se que a liberação de compostos básicos na água de imersão aumentaram no início até aproximarem-se de valores de equilíbrio conforme mostrado na Figura 4.32 para os dois cultivares. De acordo com Hull *et al* (1996) os compostos básicos liberados na água de hidratação no processo de moagem podem ser os minerais. Observou-se que na temperatura de 67 °C os valores de pH foram acentuadamente maiores em relação às demais temperaturas ao longo da hidratação dos dois grãos. Na Tabela 4.15 são mostrados os valores de pH obtidos para os milhos 2B587 e 2B587 Hx nas quatro temperaturas em 1710 minutos. O milho 2B587 liberou mais compostos básicos em relação ao transgênico 2B587 Hx ao longo do processo e no tempo de 1710 minutos pode-se observar que a diferença entre os dois milhos foi de 1,1, 3,6, 2,4 e 3,4 % nas temperaturas de 40, 50, 60 e 67 °C, respectivamente.

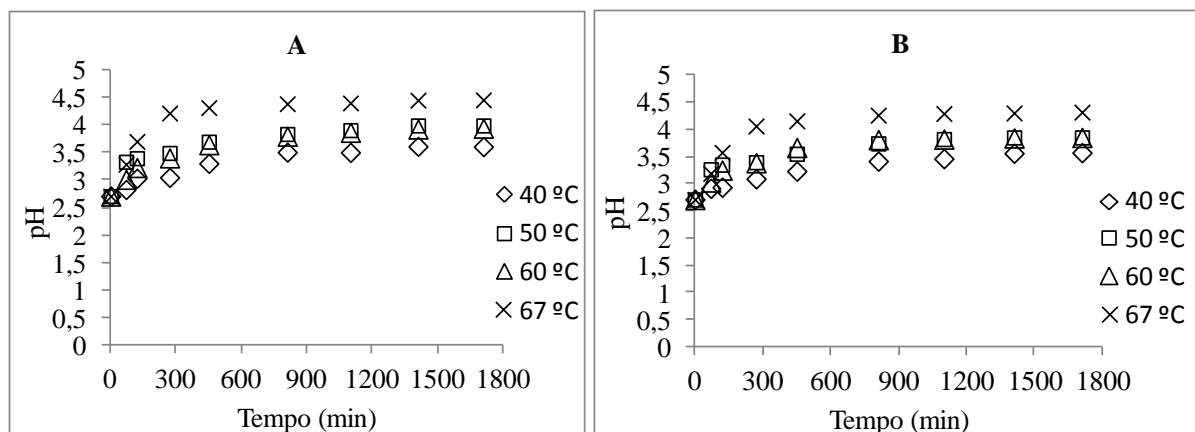


FIGURA 4.32 - ACOMPANHAMENTO DO pH NA ÁGUA DE HIDRATAÇÃO DOS CULTIVARES (A) 2B587 E (B) 2B587 Hx DURANTE HIDRATAÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 40, 50, 60 E 67 °C.

TABELA 4.15 - VALORES DOS CONTEÚDOS DE SÓLIDOS SOLÚVEIS E DO pH NA ÁGUA DE IMERSÃO DOS CULTIVARES NO TEMPO DE 1710 MINUTOS.

Propriedades na água de imersão	40 °C		50 °C		60 °C		67 °C	
	2B587	2B587 Hx	2B587	2B587 Hx	2B587	2B587 Hx	2B587	2B587 Hx
Sólidos solúveis (°Brix)	3,4	3,4	3,4	3,3	5,5	5,6	5,6	5,6
pH	3,61	3,57	3,99	3,85	3,94	3,85	4,46	4,31

Para a avaliação da taxa da liberação de sólidos solúveis para os resultados apresentados na Figura 4.31 foi utilizado o modelo cinético de ordem zero descrito pela Equação 3.4. Os valores de k_{ds} obtidos nas quatro temperaturas para cada cultivar estão apresentados na Tabela 4.16, com R^2 variando de 0,9337 a 0,9891, indicando adequado ajuste. Observou-se que a taxa de liberação de sólidos solúveis apresentou forte influência da temperatura com a variação de 50 para 60 °C.

TABELA 4.16 – VALORES DAS CONSTANTES k_{ds} COM SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÕES.

Temperatura (°C)	2B587		2B587 Hx	
	k_{ds}	R^2	k_{ds}	R^2
40	0,0017	0,9864	0,0017	0,9891
50	0,0019	0,9446	0,0019	0,9782
60	0,0029	0,9337	0,0030	0,9419
67	0,0030	0,9696	0,0030	0,9643

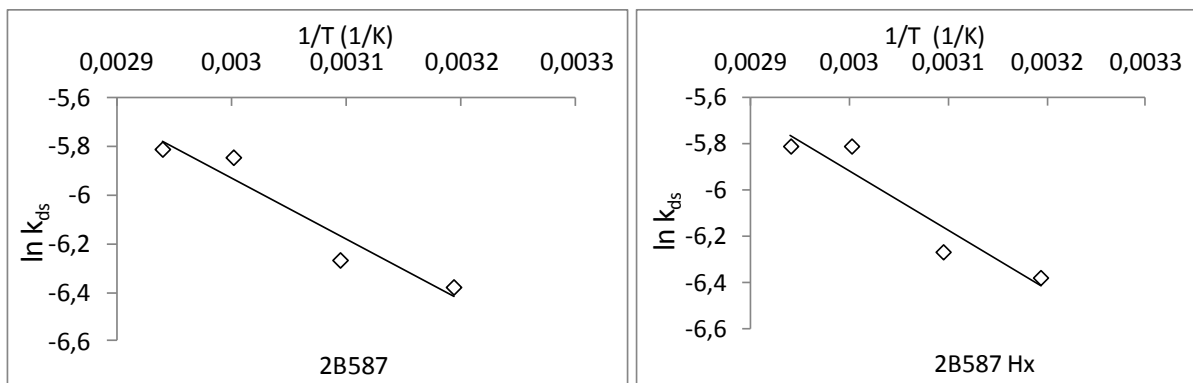
Os valores de k_{ds} foram relacionados com a temperatura de acordo com a Equação de *Arrhenius* conforme a Equação 4.5 (SAYAR, TURHAN e KÖKSEL, 2011).

$$k_{ds} = c \exp\left(-\frac{E'}{T}\right) \quad (4.5)$$

Onde c é uma constante, $E' = E_a/R$ sendo E_a a energia de ativação e R a constante universal dos gases (8,31 kJ/mol). A Equação 4.5 pode ser linearizada para obtenção de seus parâmetros conforme a Equação 4.6.

$$\ln k_{ds} = \ln c - E' \frac{1}{T} \quad (4.6)$$

A Figura 4.33 mostra a dependência da constante k_{ds} com a temperatura representada pela Equação de *Arrhenius*, descrita na Equação 4.6.

FIGURA 4.33 - RELAÇÃO DE k_{ds} COM A TEMPERATURA PELA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS.

As constantes c e E' da Equação 4.6 foram calculadas através de regressão linear e os valores obtidos juntamente com os coeficientes de determinação (R^2) para cada cultivar são apresentados na Tabela 4.17. A partir de E' foram calculadas as energias de ativação (E_a) que foram de 20,8 kJ/mol para o milho 2B587 e 21,2 kJ/mol para o milho 2B587 Hx. Estes valores foram próximos aos de Sayar, Turhan e Köksel (2011) que encontraram valor de E_a de 22,6 kJ/mol para a liberação de sólidos solúveis de grãos-de-bico em ensaios nas temperaturas de 20, 30 e 50 °C.

TABELA 4.17 – PARÂMETROS c E E' DA EQUAÇÃO 4.5 COM SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO.

Cultivar	c	E'	R^2
2B587	4,9604	2510,4	0,9192
2B587 Hx	5,8532	2561,8	0,8984

4.4.1 Modelo Cinético de Ordem Zero Generalizado para a Liberação de Sólidos Solúveis

Para o modelo cinético de ordem zero generalizado foi utilizado a Equação 3.4 com a correlação de k_{ds} da Equação 4.5. A Tabela 4.18 mostra os desvios quadráticos do modelo para os cultivares 2B587 e 2B587 Hx e observou-se que o milho 2B587 obteve média menor ($\Phi^2 = 0,0969$) em relação ao milho 2B587 Hx ($\Phi^2=0,1644$).

TABELA 4.18 - DESVIOS QUADRÁTICOS DO MODELO CINÉTICO DE ORDEM ZERO GENERALIZADO PARA A LIBERAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS DOS CULTIVARES 2B587 E 2B587 Hx.

Temperatura (°C)	2B587 ϕ^2	2B587 Hx ϕ^2
40	0,0187	0,2410
50	0,1141	0,0928
60	0,1634	0,2080
67	0,0917	0,1158
Média	0,0969	0,1644

Na Figura 4.34 são apresentados os desvios do modelo cinético de ordem zero generalizado para as quatro temperaturas dos cultivares 2B587 e 2B587 Hx. Observou-se que o modelo representou os dados da liberação de sólidos solúveis na água de hidratação com desvios de $\pm 20\%$.

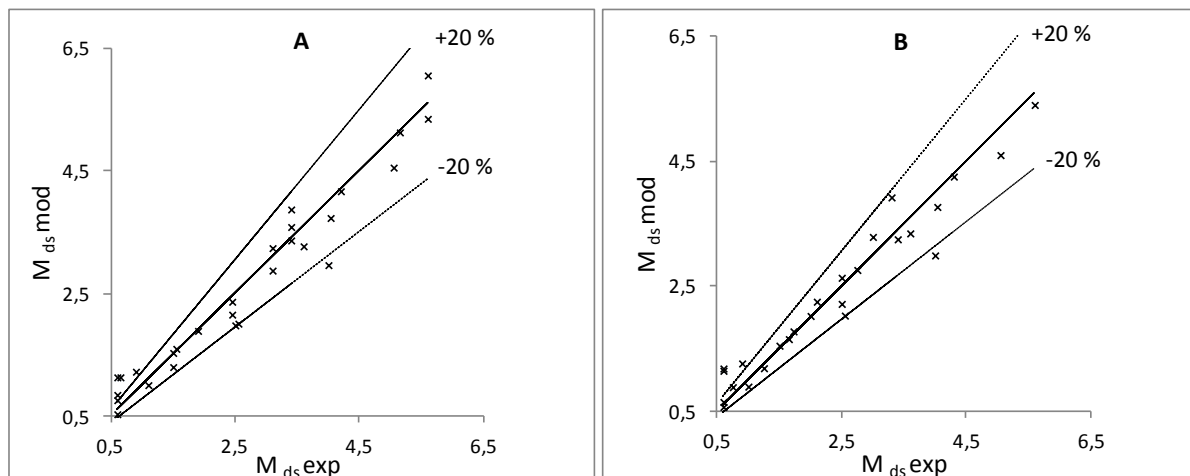


FIGURA 4.34 – DESVIOS DO MODELO CINÉTICO DE ORDEM ZERO GENERALIZADO PARA OS CULTIVARES (A) 2B587 E (B) 2B587 Hx.

Observou-se que para os cultivares 2B587 e 2B587 Hx a constante k_2 da Equação de Peleg diminuiu de 40 para 50 °C e posteriormente aumentou nas temperaturas de 60 e 67 °C, porém a diferença entre os valores não foi significativa. O aumento da constante k_2 pode estar relacionado ao aumento da liberação de sólidos solúveis ao invés da quantidade de água absorvida. Este fato está de acordo ao observado pela liberação de sólidos solúveis na água de hidratação dos dois milhos, que a partir de 120 minutos foram maiores para as temperaturas de 60 e 67 °C, conforme mostrado na Figura 4.31. Além disto, na temperatura de 67 °C a liberação de compostos básicos foi maior em relação às outras três temperaturas, observado pelos altos valores de pH nesta temperatura para os dois cultivares, conforme mostrado na Figura 4.32. Verificou-se que durante a hidratação para o processamento dos milhos ocorre liberação de componentes do grão que podem afetar o rendimento dos produtos finais e esta liberação foi influenciada pela temperatura de imersão. Por isto, a temperatura que pode ser favorável para minimizar a perda destes compostos na água de hidratação para os milhos 2B587 e 2B587 Hx pode ser de 50 °C.

5. CONCLUSÕES

Os cultivares de milho apresentaram diferenças na absorção de água devido a diferenças nas suas propriedades físicas, químicas e morfológicas. Alguns cultivares de milho apresentaram diferentes concentrações mássicas de água no equilíbrio. As diferenças podem estar associadas ao tipo, composição química e tamanho dos grãos de cada cultivar.

Os coeficientes de difusão (K_s) do modelo de parâmetros concentrados aumentaram com o aumento da temperatura, indicando aumento da velocidade inicial da absorção de água dos cultivares em temperaturas mais altas. Do mesmo modo, a constante k_1 do modelo de Peleg, que é inversamente relacionado com a taxa inicial de hidratação, diminuiu com a elevação da temperatura. Deste modo, observou-se que os tempos em que os grãos alcançam condições de equilíbrios variaram de 1698,2 min a 571,9 min em temperaturas de 40 a 67 °C para os cinco cultivares.

As energias de ativação (E_a) requeridas para o processo de hidratação foram obtidas por meio da Equação de Arrhenius, indicando que a mudança da temperatura teve maior efeito no cultivar dentado DKB 240PRO. Este fato também foi observado pela análise térmica de TG que demonstrou que o milho dentado DKB 240PRO foi mais sensível à temperatura e iniciou importante degradação em temperatura mais baixa em relação aos demais cultivares. Além disto, o cultivar DKB 240PRO apresentou maiores alterações estruturais em relação aos outros cultivares com a elevação da temperatura para 67 °C, indicada pelas menores forças de deformação requeridas para este grão no início do processo de hidratação pelas análises em texturômetro.

A densidade dos grãos de milho é praticamente constante ao longo do processo de hidratação e possui um valor médio de 1,12 g/cm³.

A força de deformação requerida pelos cinco cultivares de grãos de milho em longos tempos de hidratação não diferiu significativamente nas duas temperaturas de imersão estudadas. A força de deformação no equilíbrio para os cinco milhos obteve média de 32 N.

O modelo de Peleg e o de parâmetros concentrados representaram as principais tendências do processo de absorção de água dos grãos de milho. Porém,

o modelo de Peleg apresentou menores desvios nos períodos iniciais de hidratação em relação ao modelo de parâmetros concentrados. A escolha do modelo depende dos dados disponíveis para o ajuste e do tipo de resultado desejado.

A análise dos sólidos solúveis presentes na água de hidratação revelou que a liberação de sólidos solúveis pelos grãos foi influenciada pela temperatura. Verificou-se também que o modelo cinético de ordem zero obteve adequado ajuste conforme observado pelos altos coeficientes de determinação deste modelo. Portanto, a escolha da temperatura é importante para minimizar a liberação destes sólidos na água de hidratação, de modo a aumentar o rendimento dos produtos finais dos grãos de milho.

Este estudo mostrou que as temperaturas de hidratação mais favoráveis para os cultivares são: a de 40 °C para o cultivar dentado DKB 240PRO, de 50 °C para os cultivares 2B587 e 2B587 Hx e de 60 °C para os cultivares DKB 245PRO e DKB 390PRO, devido ao aumento da taxa de absorção de água e à minimização da liberação de sólidos solúveis para cada cultivar. Com base nas análises de textura, conclui-se também que a temperatura de 67 °C pode ser prejudicial para o processo de moagem úmida devido à gelatinização do amido que ocorre em altas temperaturas.

Neste estudo, o milho transgênico 2B587 Hx apresentou maior teor de carboidratos e cinzas e menor teor de fibras brutas em relação a sua isolinha convencional 2B587. Além disto, a análise térmica sugere que o milho transgênico foi menos sensível à temperatura do que o convencional. Em média, a velocidade de hidratação do milho convencional 2B587 foi 9 % maior em relação ao milho transgênico 2B587 Hx de acordo com a constante k_1 do modelo de Peleg. Do mesmo modo, os valores dos coeficientes de difusividade (K_s) do milho convencional 2B587 foram em média 7% maiores que o milho transgênico em temperaturas acima de 40 °C, sugerindo tempos de hidratação menores para o milho 2B587 para obter melhor rendimento dos produtos deste cultivar. Portanto, o cultivar pode ser escolhido de acordo com a especificação dos principais produtos finais que a indústria da moagem úmida deseja obter.

REFERÊNCIAS

- ABIMILHO. Associação Brasileira das indústrias do milho. O cereal que enriquece a alimentação humana. 2011. Disponível em: <<http://www.abimilho.com.br/milho/cereal>>. Acesso em: nov. 2014.
- ABU-GHANNAM, N. Modelling textural changes during the hydration process of red beans. **Journal of food Engineering**, v. 38, p. 341-352, 1998.
- ABU-GHANNAN, N.; MACKENNA, B. The application of Peleg's equation to model water absorption during the soaking of red kidney beans (*Phaseolus vulgaris* L.) **Journal of Food Engineering**, v. 32, p.391-401, 1997.
- ADDO, A.; BART-PLANGE, A.; DZISI, K.; Water absorption characteristics of Obatanpa e Mamaba maize hybrids (*Zea Mays*). **International Journal of Food Engineering**, v. 32, p. 391-401, 1997.
- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. The effect of chemical modification on starch studied using thermal analysis. **Thermochimica Acta**, 324, p. 1-8, 1998.
- AOAC. Association of official analytical chemists. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Arlington: A.O.A.C. v. 39, 1995.
- BALIEIRO NETO, G.; BRANCO, R. B. F.; CIVIDANES, T. M., dos S.; NOGUEIRA, J. R.; FELIX, M. R. F.; ROMA JUNIOR, L. C.; BUENO, M. S., FERRARI JÚNIOR, E.; POSSENTI, R.; REI, F. M. C. T. Relação custo benefício na produção de silagem com milho Bt. In: Clóves Cabreira Jobim; Ulysses Cecato; Marcos Weber do Canto. (Org.). Anais do IV Simpósio: Produção e Utilização de Forragens Conservadas. 1 ed. Maringá, PR, Brasil: **Sthampa Gráfica e Editora**, v. 1, p. 131-172, 2011.
- BAYRAM, M.; KAYA, A.; ÖNER, M. D. Changes in properties of soaking water during production of soy-bulgur. **Journal of Food Engineering**, v.61, p. 221-230, 2004.
- BECKER, H. A. A study of diffusion in solids of arbitrary shape, with application to the drying of the wheat kernel. **Journal of Applied Polymer Science**, v.1, n. 2, p. 212-226, 1959.
- BECKER, H. A. On the absorption of liquid water by the wheat kernel. **Cereal Chemistry**, v. 37, p. 309-323, 1960.
- BELLO, M.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Factors affecting water uptake of rice grain during soaking. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 37, p. 811-816, 2004.
- BELLO, M.; TOLABA, M. P, AGUERRE, R. J; SUAREZ, C.. Modeling water uptake in cereal grain during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 97, p. 95-100, 2010.
- BENINCA, C.; DEMIATE, I. M.; LACERDA, L. G.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; IONASHIRO, M.; SCHINITZLER, E. Thermal behavior of corn starch granules

modified by acid treatment at 30 and 50 °C. **Eclética Química**, v. 33, n. 3, p. 13-18, 2008.

BEWLEY, J. D.; BLACK, M. Seeds: physiology of development and germination. 2nd. Edition. **Plenum Publishing Corporation**. New York, 1994.

BOTELHO, F. M.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; MARTINS, M. A.; BAPTESTIN, F. M. Análise da hidratação do arroz na parboilização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 3, p. 713-718, 2010.

BOTELHO, F. M.; CORRÊA, P. C.; MARTINS, M. A.; BOTELHO, S. C. C.; OLIVEIRA, G. H. H. Effects of the mechanical damage on the water absorption process by corn kernel. **Food Science and Technology**, v. 33, n. 2, p. 282-288, 2013.

BRESSANI, R.; BENAVIDES, V.; ACEVEDO, E.; ORTIZ, M. A. Changes in selected nutrient contents and in protein quality of common and quality-protein maize during rural tortilla preparation. **Cereal Chemistry**, v. 67, n. 6, p. 515-518, 1990.

CIMILHO. Centro de inteligência do milho. Disponível em: <http://cimilho.cnpms.embrapa.br/estatisticas/estatisticas.php?tabela=013>. Acesso em: dez. 2011.

CIMILHO. Centro de inteligência do milho. Disponível em: <http://cimilho.cnpms.embrapa.br/estatisticas/estatisticas.php?tabela=013>. Acesso em: nov. 2014.

COUTINHO, M. R.; OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. Modelagem e validação da hidratação de grãos de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n.3, p. 603 – 610, 2005.

COUTINHO, M. R. **Modelagem, simulação e análise de hidratação de grãos de soja**. 2006. 200p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Universidade de Maringá, Brasil, 2006.

COUTINHO, M. R.; CONCEIÇÃO, W. A. S; OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. Novo modelo de parâmetros concentrados aplicado à hidratação de grãos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n.3, p. 451-455, 2007.

CRA. Corn Refiners Association U. S. Corn Starch. 11th Edition. 2006. Disponível em: <http://www.corn.org>. Acesso em: março 2011.

CRUZ, J. C.; PEREIRA FILHO, I. A.; QUEIROZ, L. R. Milho - Cultivares para 2013/2014. Quatrocentas e sessenta e sete cultivares de milho estão disponíveis no mercado de sementes do Brasil para a safra 2013/2014. 2014. Embrapa Milho e sorgo. Disponível em: <http://www.cnpms.embrapa.br/milho/cultivares/>. Acesso em: março 2014.

CRUZ, J. C.; PEREIRA FILHO, I. A.; SILVA, G. H. Cultivares de milhos disponíveis no mercado Brasileiro na safra de 2011/12. Mais de 170 cultivares transgênicas são

disponibilizadas no mercado de sementes do Brasil para a safra 2011/12. 2011. Disponível em <http://www.apps.agr.br/artigos/?INFOCOD=32>. Acesso em: julho 2011.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. W. 4 ed. **Química de alimentos de Fennema**. Artmed editora S. A. São Paulo. 2010

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura. Aplicações e preparação de amostra. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EDIPUCRS, Porto alegre, 2007.

EVANGELISTA, A. F.; BIAZUS, J. P. M.; SANTANA, J. C. C.; JORDÃO, E.; SOUZA, R. R. Produção e estudo do potencial de hidrólise de uma nova fonte de enzimas amilolíticas a partir do malte de milho (*Zea mays*). Resumo. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 7, n. 1, p.1-14, Campina Grande, 2005.

FRACASSO, A. F.; MARQUES, B. C., ZANONCINE, B.; PINTO, H.; MARTELLI, L. B.; JORGE, L. M. M.; RIBANI, R. H.; JORGE, R. M. M. Estudo da cinética da hidratação de soja transgênica. Foz do Iguaçu, Pr, XVIII COBEQ, 2010.

FRACASSO, A. F. **Cinética de hidratação de soja: estudo comparativo entre soja transgênica e convencional**. 124 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

FREEMAN, J. E.; ABDULLAH, M.; BOCAN, B. J. Process for wet milling corn. U. S. Patent No. 3,928,631. 1975. Disponível em <<http://www.google.com.br/patents?hl=pt-BR&lr=&vid=USPAT3928631&id=ozJ8AAAAEBAJ&oi=fnd&dq=wet+milling+corn&printsec=abstract#v=onepage&q&f=false>> Acesso em: 04/02/2011.

GARCÍA-LARA, S.; BERGVINSON, D. J.; BURT, A. J.; RAMPUTH, A. I.; DÍAZ-PONTONES, D. M.; ARNASON, J. T. The role of pericarp cell wall components in maize weevil resistance. **Crop Science**, v.44, n.5, p.1546-1552, 2004.

GÁSPAR, M.; BENKŐ, Z. DOGOSSY, G.; RÉCZEY, K.; CZIGÁNY, T. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 563-569, 2005.

GEORGE, C.; RIDLEY, W. P.; OBERT, J. C.; NEMETH, M. A.; BREEZE, M. L.; ASTWOOD, J. D. Composition of grain and forage from corn rootworm-protected corn event MON 863 is equivalent to that of conventional corn (*Zea mays L.*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 52, p. 4149-4158, 2004.

GOWEN, A.; ABU-GHANNAM, N.; FRIAS, J.; OLIVEIRA, J. Modelling the water absorption process in chickpeas (*Cicer arietinum L.*). The effect of blanching pre-treatment on water intake and texture kinetics. **Journal of Food Engineering**, 78, p. 810-819, 2007.

GROSSMANN, M. V. E.; MANDARINO, J. M. G.; YABU, M. C. Chemical composition and functional properties of malted corn flours. **Brazilian Archives of Biology and Technology** v.41, n.2, 1998.

GUSTIN, J. L.; JACKSON, S.; WILLIAMS, C.; PATEL, A.; ARMSTRONG, P.; PETER, G. F.; SETTLES, A. M. Analysis of maize (*Zea mays*) kernel density and volume using microcomputed tomography and single-kernel near-Infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 10872-10880, 2013.

GUTIÉRREZ-CORTEZ, E.; ROJAS-MOLINA, I.; ROJAS, A.; ARJONA, J. L.; CORNEJO-VILLEGAS, M. A.; ZEPEDA-BENÍTEZ, Y.; VELÁZQUEZ-HERNÁNDEZ, R.; IBARRA-ALVARADO, C.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, M. E. Microstructural changes in the maize kernel pericarp during cooking stage in nixtamalization process. **Journal of Cereal Science**. v. 51, p. 81-88, 2010.

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

HELM, J. L.; ZUBER, M. S. Effect of harvest date on pericarp thickness in dent corn. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 50, n. 4, p. 411-413, 1970.

HOSENEY, R. C. Principios de ciencia y tecnología de los cereales. Ed. Acribia, S. A. Espanha, 1991.

HSU, K. H. A diffusion model with a concentration dependent diffusion coefficient for describing water movement in legumes during soaking. **Journal of Food Science**, v.48, p. 618-622, 1983a.

HSU, K. H. Effect of temperature on water diffusion in soybean. **Journal of Food Science**, v. 48, p. 1364-1365, 1983b.

HULL, S. R.; YANG, B. Y.; VENZKE, D.; KULHAVY, K.; MONTGOMERY, R. Composition of corn steep water during steeping. **Journal of Agricultural of Food Chemistry**, v. 44, p. 1857-1863, 1996.

HUPFER, C.; MAYER, J.; HOTZEL, H.; SACHSE, K.; ENGEL, K. The effect of ensiling on PCR-based detection of genetically modified Bt maize. **European Food Research and Technology**, v. 209, p. 301-304, 1999.

INSTITUTO ADOLF LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolf Lutz, v.1, 3^a ed., São Paulo: O Instituto, 1985.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4^a ed. Brasília, Anvisa 2008. (item 044/IV).

IONASHIRO, M. *Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*, 1. ed. São Paulo: Giz, 2012.

ISAAA. International service for the acquisition of agri-biotech. applications. Global status of commercialized biotech/ GM Crops: 2010. Disponível em: www.isaaa.org acesso em: abril 2011.

JANKOVIĆ, B. Thermal characterization and detailed kinetic analysis of Cassava starch thermo-oxidative degradation. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, p. 621-629, 2013.

JIANG, X.; LI, C.; CHI, Y.; YAN, J. TG-FTIR study on urea-formaldehyde resin residue during pyrolysis and combustion. **Journal of Hazardous Materials**. v. 173, p. 205-210, 2010.

JIDEANI, V. A.; MPOTOKWANA, S. M. Modelling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, v. 92, p. 182-188. 2009.

JONES, D. W. K.; AMOS, A. J. **Química moderna de los cereales**. Ed. Aguilar, Madrid, 1956.

JOSHI, M.; ADHIKARI, B.; PANOZZO, J.; ALDRED, P. Water uptake and its impact on the texture of lentils (*Lens culinaris*). **Journal of Food Engineering**, v. 100, p. 61-69, 2010.

JUGENHEIMER, R. W. Corn improvement, seed production, and uses. **John wiley e Sons**. 1976.

KAPTSO, K. G.; NJINTANG, Y. N.; KOMNEK, A. E.; HOUNHOUIGAN, J.; SCHER, J.; MBOFUNG, C. M. F. Physical properties and rehydration kinetics of two varieties of cowpea (*Vigna unguiculata*) and bambara groundnuts (*Voandzeia subterranea*) seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 86, p. 91-99, 2008.

KARKLE, E. L.; KELLER, L.; DOGAN, H.; ALAVI, S. Matrix transformation in fiber-added extruded products: Impact of different hydration regimens on texture, microstructure and digestibility. **Journal of Food Engineering**, v. 108, p. 171-182, 2012.

KROKIDA, M. K.; MARINOS-KOURIS, D. Rehydration kinetics of dehydrated products. **Journal of Food Engineering**, v.57, n.1, p. 1-7, 2003.

LIMA, G., J., M., M. Grãos de alto valor nutricional para a produção de aves e suínos: oportunidade e perspectivas. In: *Produção animal na visão dos Brasileiros*, Piracicaba, SP. Anais, Piracicaba: SBZ, 201, p. 178-194, 2001.

LIU, X.; YU, L.; LIU, H.; CHEN, L.; LI, L. Thermal decomposition of corn starch with different amylase/amylopectin ratios in open and sealed systems. **Cereal Chemistry**. v. 86, n. 4, p. 383-385, 2009.

LOPES FILHO, J. F.; BURIK, P.; TUMBLESÓN, M. E.; ECKHOFF, S. R. 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.; RAMOS, A. P.; ROMERO, J. T. Difusividades da água, dióxido de enxofre e ácido láctico em grãos de milho durante a maceração para o processo de moagem úmida. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, n. 4, p. 257-263, 2006.

LUNDRY, D. R.; BURNS, J. A.; NEMETH, M. A. e RIORDAN, S. G. Composition of grain and forage from insect-protected and herbicide-tolerant corn, MON 89034 x TC1507 x MON 88017 x DAS-59122-7 (SmartStax), is equivalent to that of conventional corn (*Zea mays* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 61, p. 1991-1998, 2013.

MAGALHÃES, P. C.; DURÃES, F. O. M.; CARNEIRO, N. P.; PAIVA, E. Fisiologia do milho. Sete Lagoas. Empresa Brasileira de pesquisa agropecuária. Embrapa milho e sorgo. 2002 (**Circular técnica**, 22).

MANENTE, J. C. P. P. **Efeito do dióxido de enxofre e do ácido láctico na hidratação, rendimento e qualidade do germe de milho**. Dissertação. 136 f. Mestrado em engenharia e ciência dos alimentos. Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto, 2003.

MARQUES, B. C., SILVA, G. V. da, BARATTO, R., RIBANI, R. H., JORGE, L. M. M., JORGE, R. M. M. Cinética de hidratação de grãos de milho convencional PRE 22S11 e transgênico BG 7049 H. Búzios, RJ, XIX COBEQ, 2012.

MASKAN, M. Effect of processing on hydration kinetics of three wheat products of the same variety. **Journal of Food Engineering**, v. 52, p. 337-341, 2002.

MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Kinetic, thermodynamic properties, and optimization of barley hydration. **Food Sci. Technol.**, Campinas, v. 33, n. 4, p. 690-698, 2013.

MONTANUCI, F. D.; PERUSSELLO, C. A.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Experimental analysis and finite element simulation of the hydration process of barley grains. **Journal of Food Engineering**, v. 131, p. 44-49, 2014.

MOREIRA, R.; CHENLO, F. CHAGURI, L.; FERNANDES, C. Water absorption, texture and color kinetics of air-dried chestnuts during rehydration. **Journal of Food Engineering**, v. 86, p. 584-594. 2008.

MUSSOLINI, R. C. **Caracterização físico-química e rendimento da moagem úmida de quatro híbridos de milho**. 2009. 60 f. Dissertação (Engenharia e Ciência dos alimentos) Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto, 2009.

NICOLIN, D. J.; COUTINHO, M. R.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. Hsu model analysis considering grain volume variation during soybean hydration. **Journal of Food Engineering**, v. 111. p. 496-504, 2012.

OLIVEIRA, P. R.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Processed and prepared corn products as source of lutein and zeaxanthin: compositional variation in the food chain. **Journal of Food Science**, v.72, n.1, p. 79-85, 2007.

OLIVEIRA, A. L.; COLNAGHI, B. G.; DA SILVA, E. Z. GOUVÊA, I. R.; VIEIRA, R. L.; AUGUSTO, P. E. D. Modelling the effect of temperature on the hydration kinetic of adzuki beans (*Vigna angularis*). **Journal of Food Engineering**, v. 118, p. 417-420, 2013.

OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, R. M. M.; COUTINHO, M. R.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. Modelagem matemática e análise da hidratação de grãos de ervilha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 12-18, 2009.

OTHMAN, N.; AZAHARI, N. A.; ISMAIL, H. Thermal properties of polyvinyl alcohol (PVOH)/corn starch blend film. **Malaysian Polymer Journal**, v. 6 n. 6, p. 147-154, 2011.

PAES, M. C. D. Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho. Sete Lagoas, Empresa Brasileira de pesquisa agropecuária. Embrapa milho e sorgo. 2006 (**Circular técnica**, 75).

PAZZI, F.; LENER, M.; COLOMBO, L.; MONASTRA, G. Bt maize and mycotoxins: the current state of research. **Annals of Microbiology**, v. 56, n.3, p. 223-230, 2006.

PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1216-1219, 1988.

PÉREZ, O. E.; HAROS, M.; SUAREZ, C. 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.

PEREZ, J. H.; TANAKA, F.; UCHINO, T. Modeling of mass transfer and initiation of hygroscopically induced cracks in rice grains in a thermally controlled soaking condition: With dependency of diffusion coefficient to moisture content and temperature- A 3D finite element approach. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 519-527, 2012.

PILOSOF, A. M. R.; BOQUET, R.; BARTHOLOMAI, G. B. Kinetics of water uptake by food powders. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 278-282, 1985.

PINEDA-GÓMEZ, P.; CORAL, D. F.; RAMOS-RIVERA, D.; ROSALES-RIVERA, A. Estudio de las propiedades térmicas de harinas de maíz producidas por tratamiento térmico-alcalino. **Ingeniería y Ciencia**, v. 7, n. 14, p. 119-142, 2011.

PINEDA-GÓMEZ, P.; ROSALES-RIVERA, A.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, M. E. Modeling calcium and water intake in threshed corn grain during thermo-alkaline treatment. **Journal of Food Engineering**. v. 113. p. 434-441, 2012.

PIONEER. 2008. Revista PIONEER responde sobre o milho Bt. 16 f. versão internet. Disponível em: <http://www.pioneersementes.com.br/upload/download/files/DownloadFile_183.pdf> Acesso em: abril 2011.

PRASAD, K.; VAIRAGAR, P. R.; BERA, M. B. Temperature dependent hydration kinetics of *Cicer arietinum* splits. **Food Research International**, v. 43, p. 483-488, 2010.

RAMOS, G., PEZET-VALDEZ, M., O'CONNOR-SÁNCHEZ, A., PLACENCIA, C., PLESS, R. C. Hydration rates for various types of mexican maize based on single-kernel measurements. **Cereal Chemistry**, v. 81, issue 3, p. 308-313, 2004.

RAJASEKARAN, K.; JACKS, T. J.; FINLEY, J. W. Overview of crop biotechnology. Chapter 1. **Crop. Biotechnology**, Washington, 2002.

RATNAYAKE, W. S.; JACKSON, D. S. Gelatinization and solubility of corn starch during heating in excess water: new insights. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 3712-3716, 2006.

RAUSCH, K. D, BELYEA, R. L. The future of coproducts from corn processing. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 128, p. 47-86. 2006.

RESIO, A. N. C.; AGUERRE, R. J.; SUÁREZ, C. Study of some factors affecting water absorption by amaranth grain during soaking, **Journal of Food Engineering**, v. 60, p. 391-396, 2003.

RESENDE, O.; CORRÊA, P. C. Modelagem matemática do processo de hidratação de sementes de feijão. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 29, n. 3, p. 373-378, 2007.

ROCA, E.; GUILLARD, V.; BROYART, B.; GUILBERT, S.; GONTARD, N. Effective moisture diffusivity modeling food structure and hygroscopicity. **Food Chemistry**, v. 106, p. 1428-1437, 2008.

RUAN, R.; LITCHFIELD, J. B.; 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**, v. 69, n.6, p. 600-606, 1992.

RUIZ-GUTIÉRREZ, M. G.; QUINTERO-RAMOS, A.; MELÉNDEZ-PIZARRO, C. O.; LARDIZÁBAL-GUTIÉRREZ, D.; BARNARD, J. MÁRQUEZ-MELENDÉZ, R. TALAMÁS-ABBUD, R. Changes in mass transfer, thermal and physicochemical properties during nixtamalization of corn with and without agitation at different temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 98, p. 76-83, 2010.

SAĞOL, S.; TURHAN, M.; SAYAR, S. A potential method for determining in situ gelatinization temperature of starch using initial water transfer rate in whole cereals. **Journal of Food Engineering**, v. 76, p. 427-432, 2006.

SAYAR, S.; TURHAN, M.; KÖKSEL, H. Solid loss during water absorption of chickpea (*Cicer arietinum L.*). **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, p. 1172-1186, 2011.

SEYHAN-GÜRTAS, F.; AK, M. M.; EVRANUZ, E. Ö. Water diffusion coefficients of selected legumes grown in Turkey as affected by temperature and variety. **Turkish Journal of Agricultural Forestry**, v. 25, p.297-304, 2001.

SHAFAEI, S. M.; MASOUMI, A. A.; ROSHAN, H. Analysis of water absorption of bean and chickpea during soaking using Peleg model. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Science**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssas.2014.08.003>, 2014.

SINGH, B. P. N.; KULSHRESTHA, S. P. Kinetics of water sorption by soybean and pigeonpea grains. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 6, p. 1538-1541 e 1544, 1987.

SINGH, S. K.; SINGH, N.; DU, L.; ECKHOFF, S. R. Effect of sodium hydroxide, calcium hydroxide and potassium hydroxide on debranning of corn. **Cereal Chemistry**, v. 74, p. 254-257, 1997.

SOBUKOLA, O. P.; ABAYOMI, H. T. Physical properties and rehydration characteristics of different varieties of maize (*Zea mays L.*) and cowpea (*Vigna unguiculata L. walp*) seeds. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 35, p. 299-307, 2011.

SONG, H. P.; LITCHFIELD, J. B. Measurement of stress cracking in maize kernels by magnetic resonance imaging. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 57, p. 109-118, 1994.

SOPADE, P. A.; OBEKPA, J. A.; Modelling water absorption in soybean, cowpea and peanuts at three temperatures using Peleg's equation. **Journal of Food Science**, v. 55, p.1084-1087, 1990.

SOPADE, P. A.; AJISEGIRI, E. S.; BADAU, M. H. The use of Peleg's equation to model water absorption in some cereals grain during soaking. **Journal of Food Engineering**, v.15, p. 269-283, 1992.

SURDUCAN, E.; NEAMTU, C.; SURDUCAN, V. Dielectric properties of *Zea mays* kernels – studies for microwave power processing applications. Processes in Isotopes and Molecules. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 182, p. 1-4, 2009.

TOSELLO, G. A. Milhos especiais e seu valor nutritivo IN: PARTERNIANI, E.; VIÉGAS, G. P. Melhoramento e produção de milho. Campinas: **Fundação Cargill** v. 2, p. 375-408, 1987.

TURHAN, M.; SAYAR, S.; GUNASEKARAN, S. Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 153-159, 2002.

VIEGAS, P. Alemanha proíbe o cultivo de milho transgênico. DN Globo. 2009. Disponível em <http://www.dn.pt/inicio/globo/interior.aspx?content_id=1201117&seccao=Europa&page=-1> Acesso em nov. 2014.

ZHANG, J.; MARTIN, J. M.; BEECHER, B.; MORRIS, C. F.; HANNAH, C. L.; GIROUX, M. J. Seed-specific expression of the wheat puroindoline genes improves maize wet milling yields. **Plant Biotechnology Journal**, v. 7, p. 733-743, 2009.

WHITE, P. J.; LAWRENCE, A. J. Corn: Chemistry and technology. 2nd edition. Minnesota, USA. **American Association of Cereal Chemists**, 2003.