

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL  
CÂMPUS DE CHAPADÃO DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

LÉLIA VANESSA MILANE

**SECAGEM E ARMAZENAMENTO NA QUALIDADE DE GRÃOS DE MILHO E NA  
PRODUÇÃO DE ETANOL**

CHAPADÃO DO SUL – MS  
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL  
CÂMPUS DE CHAPADÃO DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

LÉLIA VANESSA MILANE

**SECAGEM E ARMAZENAMENTO NA QUALIDADE DE GRÃOS DE MILHO E NA  
PRODUÇÃO DE ETANOL**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Carteri Coradi

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Mato  
Grosso do Sul, para obtenção do  
título de Mestre em Agronomia, área  
de concentração: Produção Vegetal.

CHAPADÃO DO SUL – MS  
2015

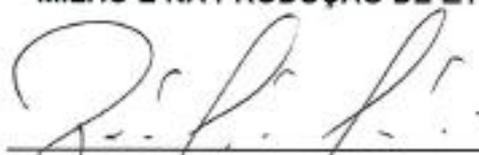


Ministério da Educação  
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Câmpus de Chapadão do Sul

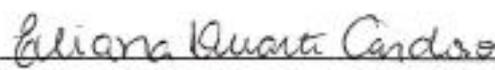
**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**DISCENTE: LÉLIA VANESSA MILANE**  
**ORIENTADOR (A): Prof. (a) Dr. (a) Paulo Carteri Coradi**

**SECAGEM E ARMAZENAMENTO NA QUALIDADE DE GRÃOS DE  
MILHO E NA PRODUÇÃO DE ETANOL**

  
\_\_\_\_\_  
Prof.(a) Dr.(a) Presidente Paulo Carteri Coradi

  
\_\_\_\_\_  
Prof.(a) Dr.(a) Nerison Luis Poersch

  
\_\_\_\_\_  
Prof.(a) Dr.(a) Eliana Duarte Cardoso

Chapadão do Sul, 08 de Julho de 2015.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta dissertação à Deus e a minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por ser minha força maior, fazendo-me superar as dificuldades, não chegaria até aqui, se não por meio dele.

A Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS) e ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, pela oportunidade de complementação em minha formação, aos professores e funcionários, por cada aprendizado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Carteri Coradi, pela oportunidade, orientações, dedicação, incentivos e principalmente pelos ensinamentos.

Agradeço aos meus pais, por terem me ensinado valores, por renunciarem sonhos para que eu pudesse realizar o meu.

Ao meu irmão de sangue e aos meus irmãos da vida que são poucos, mais são verdadeiras amizades.

Aos acadêmicos Lucas Jandrey e Maria Gabriela Andrade e a profissional Rafaela Mocochini Gonçalves, por todo apoio nas pesquisas e ajuda durante cada análise, desejo sucesso a vocês.

A CAPES, pelo aporte financeiro, primordial para conclusão desta pesquisa.

## EPÍGRAFE

- <sup>1</sup>Celebrai com júbilo ao SENHOR, todas as terras.*
- <sup>2</sup>Servi ao Senhor com alegria; e entrai diante dele com canto.*
- <sup>3</sup>Sabei que o Senhor é Deus; foi ele que nos fez, e não nós a nós mesmos;  
somos povo seu e ovelhas do seu pasto.*
- <sup>4</sup>Entrai pelas portas dele com gratidão, e em seus átrios com louvor; louvai-o, e  
bendizeis o seu nome.*
- <sup>5</sup>Porque o Senhor é bom, e eterna a sua misericórdia; e a sua verdade dura de  
geração em geração.”*

**Salmo 100**

## RESUMO

MILANE, Lélia Vanessa. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. **Secagem e armazenamento na qualidade de grãos de milho e na produção de etanol.**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Carteri Coradi.

As etapas de pós-colheita tem função importante na cadeia produtiva de alimentos e biocombustíveis para garantia de qualidade e aumento de produção. O objetivo foi avaliar a qualidade físico-química de grãos de milho e os efeitos no rendimento final do etanol em função da utilização de diferentes temperaturas do ar de secagem (80, 100 e 120 °C), teores de água dos grãos (18, 17, 16, 15, 14 e 13% b.u.) e condições de armazenamento dos grãos de milho (12% b.u.) em ambiente a 23 °C e refrigerado a 10 °C, durante seis meses. Os experimentos de secagem e armazenamento, a modelagem matemática da secagem, as análises das propriedades físicas e da qualidade físico-química dos grãos foram realizadas no Laboratório de Pós-Colheita de Grãos (CPCS/UFMS), enquanto que, a avaliação de amido e rendimento de etanol foi realizada na indústria Usimat Flex (cidade Campos de Júlio, MT). Para o ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais, realizaram-se análise de regressão não linear, através do programa computacional Statistica 7.0<sup>®</sup>. Os resultados obtidos permitiram concluir que: o modelo não linear de Midilli foi o que melhor ajustou às curvas de secagem do milho; a equação de Arrhenius apresentou energia de ativação para a difusão líquida durante a secagem de 26,8 kJ mol<sup>-1</sup> para os grãos de milho; a redução do teor de água ocorreu aumento da energia necessária para a remoção de água do produto (3855 kJ kg<sup>-1</sup>); a redução dos teores de água, associados ao aumento da temperatura do ar de secagem reduziu a qualidade físico-química e interferiu negativamente nas propriedades físicas dos grãos de milho; a temperatura do ar de secagem de 80 °C foi a mais adequada para a qualidade dos grãos; a condição de armazenamento com resfriamento artificial de 10 °C manteve as propriedades físicas e a qualidade físico-química dos grãos de milho, ao longo de seis meses de armazenamento; o tempo de armazenamento de seis meses alterou as propriedades físicas e reduziu a qualidade físico-química dos grãos de milho, na condição de armazenamento com temperatura de 23 °C; o processo de secagem dos grãos de milho favoreceu o aumento da porcentagem de amido (6%) e rendimento do etanol nos grãos de milho (33 L ton<sup>-1</sup>); a qualidade dos grãos de milho nos teores de lipídeos e porcentagem de amido foi reduzida, com o aumento da temperatura do ar de secagem, interferindo diretamente na redução do rendimento de etanol, em 38,74 L ton<sup>-1</sup> de grãos; a condição de armazenamento em ambiente refrigerado a 10 °C, durante seis meses foi a mais favorável, em relação à manutenção dos teores de lipídeos (+2%), porcentagem de amido (+6%) e rendimento de etanol dos grãos de milho (+33 L ton<sup>-1</sup>).

**PALAVRAS-CHAVE:** Indústria. Pós-Colheita. Processamento. *Zea mays* L

## ABSTRACT

MILANE, Lélia Vanessa. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. **Drying and storage on quality of corn grain and ethanol production.**

Adviser: Prof. Dr. Paulo Carteri Coradi.

The stages of post-harvest plays an important role in the food chain and biofuels for quality assurance and increased production. The objective was to evaluate the physical-chemical quality of maize grains and effects on the final ethanol yield for the use of different temperatures of the drying air (80, 100, 120 °C), grain moisture contents (18, 17, 16, 15, 14 and 13% w.b.) and storage conditions for corn kernels (12% w.b.) environment at 23 °C and cooled to 10 °C for six months. Drying and storage of the experiments, mathematical modeling drying the tests of physical properties and physical-chemical quality of the grains were held in Grain Postharvest Laboratory (CPCS / UFMS), while the evaluation of starch and ethanol yield was carried out in Usimat Flex industry (City Campos de Júlio, MT). To adjust the mathematical models to experimental data were performed non-linear regression analysis using software Statistical 7.0<sup>®</sup>. The results showed that: the non-linear model Midilli was what best adjusted to corn drying curves; Arrhenius equation presented activation energy for liquid diffusion during drying of 26.8 kJ mol<sup>-1</sup> for the corn grains; reducing the water content was increased energy required for the product water removal (3855 kJ kg<sup>-1</sup>); the reduction of water levels, associated with increased drying air temperature reduced the physical and chemical quality and a negative influence on the physical properties of corn kernels; the temperature of the drying air of 80 °C was optimal for the quality of the seeds; the storage condition artificial cooling of 10 °C maintained the physical properties and physico-chemical quality of corn, over six months of storage; storage time six months alter the physical properties and reduced physical-chemical quality of maize grains, the storage condition of 23 °C; the drying process of corn kernels favored the increase in the percentage of starch (6%) and ethanol yield in corn kernels (33 ton L<sup>-1</sup>); the quality of corn grains in the levels of lipids and starch percentage was decreased with the increase in drying air temperature, interfering directly in the reduction of the ethanol yield in 38.74 L ton<sup>-1</sup>; the storage conditions under refrigeration at 10 °C for six months was more favorable in relation to the maintenance of lipid levels (+2%), percentage of starch (+6%) and ethanol yield from corn grains (+33 ton L<sup>-1</sup>).

**KEY-WORDS:** Postharvest. Processing. Industry. *Zea mays L.*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### PÁGINAS

#### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- 1 Esquema representativo da produção de etanol de grãos de milho..... 25
- 2 Fluxograma de processamento dos grãos de milho e produção de etanol 26

#### CAPÍTULO 1

- 1 Curvas de secagem de grãos de milho..... 40
- 2 Razão de umidade de grãos de milho ajustadas com o modelo de Midilli..... 44
- 3 Dados experimentais e estimados pela razão de umidade dos grãos de milho, calculado pelo modelo de Midilli..... 45
- 4 Valores médios do coeficiente de difusão efetiva ( $m^2 s^{-1}$ ), em função das diferentes temperaturas do ar na secagem de grãos de milho..... 46
- 5 Representação eficaz da relação de Arrhenius para a difusividade e a temperatura do ar de secagem de grãos de milho..... 46
- 6 Valores experimentais e estimados de calor isostérico integrante dessorção, em função do teor de água de equilíbrio dos grãos de milho.. 47

#### CAPÍTULO 2

- 1 Avaliação do comprimento (mm) dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem..... 60
- 2 Avaliação da largura (mm) dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem..... 60
- 3 Avaliação da espessura (mm) dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem..... 61
- 4 Avaliação do volume ( $mm^3$ ) dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem..... 61
- 5 Contração volumétrica dos grãos de milho após secagem com diferentes temperaturas..... 64
- 6 Avaliação da massa específica aparente ( $kg m^3$ ) dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem 65
- 7 Avaliação da esfericidade dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem..... 66
- 8 Avaliação da circularidade dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem..... 66
- 9 Avaliação da esfericidade dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem..... 67
- 10 Avaliação da germinação (%) de grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem..... 68
- 11 Avaliação do índice de acidez NaOH 0,1N (ml) dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem 69
- 12 Avaliação da porcentagem de cinzas (%) dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem 69
- 13 Avaliação da porcentagem de proteína bruta (%) em grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem 70

#### CAPÍTULO 4

- 1 Classificação física inicial de grãos de milho..... 98
- 2 Classificação física de grãos de milho após secagem (tempo zero) e após armazenamento de seis meses, em diferentes condições..... 99
- 3 Avaliação do teor de lipídeos (%) em grãos de milho para diferentes 100

	temperaturas do ar de secagem e teores de água.....	
4	Avaliação do teor de lipídeos (%) em grãos de milho secos até 12% (b.u.) de umidade, com diferentes temperaturas do ar de secagem, armazenados durante seis meses em diferentes condições de armazenamento.....	100
5	Avaliação da porcentagem de amido (%) e rendimento de etanol (L/ton) em grãos de milho, submetidos à temperatura do ar de secagem de 80 °C e teores de água.....	102
6	Avaliação da porcentagem de amido (%) e rendimento de etanol (L/ton) em grãos de milho submetidos à temperatura do ar de secagem de 100 °C e teores de água.....	102
7	Avaliação da porcentagem de amido (%) e rendimento de etanol (L/ton) em grãos de milho submetidos à temperatura do ar de secagem de 120 °C e teores de água.....	103
8	Avaliação da porcentagem de amido (%) em grãos de milho para diferentes temperaturas do ar de secagem e teores de água.....	104
9	Avaliação do rendimento de etanol (L/ton) em grãos de milho para diferentes temperaturas do ar de secagem e teores de água.....	104
10	Avaliação da porcentagem de amido (%) e rendimento de etanol (L/ton) em grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar de secagem e armazenamento na condição ambiente (23 °C).....	105
11	Avaliação da porcentagem de amido (%) e rendimento de etanol (L/ton) em grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar de secagem e armazenamento na condição refrigerada (10 °C).....	106
12	Avaliação da porcentagem de amido (%) em grãos de milho para diferentes temperaturas do ar de secagem e condições de armazenamento.....	106
13	Avaliação do rendimento de etanol (L/ton) em grãos de milho para diferentes temperaturas do ar de secagem e condições de armazenamento.....	107

## LISTA DE TABELAS

## PÁGINAS

### CAPÍTULO 1

1	Equações semi-empíricas e empíricas utilizadas para modelagem matemática de secagem de produtos agrícolas.....	37
2	Coefficiente de determinação ( $R^2$ ), o erro médio relativo (P), os valores estimados de erro médio (SE) e tendência de distribuição de resíduos (A – aleatória; T – tendenciosa) de secagem de grãos de milho, em função das diferentes temperaturas.....	41
3	Parâmetros obtidos a partir dos modelos que ajustaram os dados de secagem dos grãos de milho.....	43

### CAPÍTULO 2

1	Tabela 1. Análise de variância do comprimento (C), largura (L), espessura (E), volume (V), massa específica (ME), esfericidade (EF), circularidade (CC), condutividade elétrica (CE), germinação (G), índice de acidez (IA), cinzas (CZ), proteína bruta (PB) dos grãos de milho ao longo da secagem.....	59
2	Determinação do erro relativo médio (P) e o erro estimado médio (SE) da contração volumétrica dos grãos de milho após secagem.....	62
3	Parâmetros estimados, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e distribuição dos resíduos dos modelos matemáticos usados para descrever a contração volumétrica dos grãos de milho para diferentes temperaturas do ar de secagem.....	63

### CAPÍTULO 3

1	Análise de variância do comprimento (C), largura (L), espessura (E), massa específica (ME), esfericidade (EF), circularidade (CC), condutividade elétrica (CE), germinação (G), índice de acidez (IA), cinzas (CZ), proteína bruta (PB) dos grãos de milho na secagem e ao longo do armazenamento em diferentes condições.....	81
2	Resultados médios do comprimento (mm) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento.....	82
3	Resultados médios da largura (mm) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento.....	82
4	Resultados médios da espessura (mm) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento.....	82
5	Resultados médios da massa específica aparente ( $\text{kg m}^{-3}$ ) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento.....	83
6	Resultados médios da esfericidade dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento.....	84
7	Resultados médios da circularidade dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento.....	84
8	Resultados médios da condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento.....	85
9	Resultados médios da germinação (%) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento.....	86

10	Resultados médios do índice de acidez NaOH 0,1N (ml) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento.....	87
11	Resultados médios da proteína bruta (%) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento.....	87
12	Resultados médios de cinzas (%) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento.....	88
<b>CAPÍTULO 4</b>		
1	Atributos de qualidade para classificação do milho por tipo.....	96

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1	Produção e consumo de grãos de milho.....	14
2.2	Secagem de grãos de milho.....	14
2.3	Armazenamento de grãos de milho.....	19
2.4	Processamento dos grãos de milho e produção de etanol.....	23
	REFERÊNCIAS.....	27
	CAPÍTULO 1 - MODELAGEM MATEMÁTICA DA SECAGEM DE GRÃOS DE MILHO PARA AS CONDIÇÕES DO CERRADO.....	33
	RESUMO.....	33
	ABSTRACT.....	34
1	INTRODUÇÃO.....	35
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	36
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4	CONCLUSÕES.....	48
5	REFERÊNCIAS .....	48
	CAPÍTULO 2 - AVALIAÇÃO DO PROCESSO SECAGEM NA QUALIDADE DE GRÃOS DE MILHO PARA INDÚSTRIA NAS CONDIÇÕES DO CERRADO.....	51
	RESUMO.....	51
	ABSTRACT.....	52
1	INTRODUÇÃO.....	53
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	54
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4	CONCLUSÕES.....	71
5	REFERÊNCIAS.....	71
	CAPÍTULO 3 - QUALIDADE DE GRÃOS DE MILHO ARMAZENADOS EM AMBIENTE NATURAL E RESFRIAMENTO ARTIFICIAL.....	74
	RESUMO.....	74
	ABSTRACT.....	75
1	INTRODUÇÃO.....	76
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	77
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
4	CONCLUSÕES.....	88
5	REFERÊNCIAS .....	89
	CAPÍTULO 4 - SECAGEM E ARMAZENAMENTO NA QUALIDADE DE GRÃOS DE MILHO E RENDIMENTO DE ETANOL.....	92
	RESUMO.....	92
	ABSTRACT.....	93
1	INTRODUÇÃO.....	94
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	95
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	98
4	CONCLUSÕES.....	107
5	REFERÊNCIAS .....	108

## **1INTRODUÇÃO**

O Brasil vem enfrentando problemas relativos ao desenvolvimento econômico mundial, os quais estão relacionados com a capacidade energética do país. As fontes de carbono fóssil, como o petróleo, o carvão e o gás natural estão se esgotando. Dessa forma, destaca-se a importância da produção de energias alternativas para suprir a demanda energética e proporcionar expansão dos países em crescimento a partir de fontes provenientes da agricultura.

Nesse contexto, vem sendo estimulado à produção de energia renovável em diversos países. E o mercado de milho visa atender esta demanda de recurso renovável com produção de álcool, bebidas, fins industriais e muito utilizado na alimentação animal. O milho por ser a principal matéria-prima de extração de etanol nos Estados Unidos, vem despertando interesse do Brasil em extrair etanol deste cereal, por o Brasil ser um dos maiores produtores mundiais. A produção mundial de etanol chega a 13,5 milhões de galões e o Brasil contribui com 33,3% desse volume, e os Estados Unidos com 36,3%.

Algumas preocupações podem impactar a tomada de decisão em implementar uma unidade de produção de etanol, com base em grãos de milho no Brasil, por exemplo, o setor de pós-colheita, precisamente a secagem e armazenagem dos grãos, já que o milho é uma cultura produzida em duas safras do ano e para atender a produção de etanol os grãos precisam ser estocados. Sendo assim, aspectos como teores de água dos grãos, sistemas de secagem mecânica, formas e condições de armazenamento acarretariam em mais investimentos para as indústrias, no intuito de obter produtos de melhor qualidade e retorno em maior rendimento de etanol.

O déficit de armazenamento e a falta de informações prejudica o setor de pós-colheita, e o armazenamento em condições inadequadas acaba comprometendo a qualidade do produto. Assim, pressupõe-se que a utilização adequada das boas práticas de pós-colheita poderia favorecer a qualidade dos grãos de milho e ao mesmo tempo interferir diretamente no desempenho dos equipamentos e rendimento do produto final. O objetivo foi avaliar a qualidade físico-química de grãos de milho e os efeitos no rendimento final do etanol em função da utilização de diferentes temperaturas do ar de secagem, teores de água e condições de armazenamento dos grãos de milho.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Produção e consumo de grãos de milho**

O milho (*Zea mays* L.) é cultivado mundialmente, nativo da América Central e sua importância econômica é evidenciada pelas diversas formas de uso, seja no consumo animal ou humano (FAO, 2015). O Brasil está entre os três maiores produtores mundiais de milho, com produção de 72 milhões de toneladas na safra de 2013/14 (ABIMILHO, 2014). Com a enorme capacidade produtiva do Brasil é importante oferecer produtos de qualidade ao mercado, fazendo com que as práticas adotadas da colheita ao armazenamento, sejam as mais adequadas e seguras, evitando perdas e conservando as qualidades (CORADI et al., 2015). Somente 15% da produção mundial de milho se destina para o consumo humano e cerca de 85% da produção mundial de milho é destinada a alimentação animal, ou seja, a nutrição animal é a responsável pela grande demanda de milho por ser uma fonte energética tradicional das formulações (FAO, 2015).

### **2.2 Secagem de grãos de milho**

O processo de secagem visa diminuir o teor de água dos grãos, reduzindo a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas, que ocorrem durante o armazenamento a valores considerados adequados para uma armazenagem segura e de qualidade por longos períodos de tempo (COSTA et al., 2011). A secagem de grãos de milho é feita para diminuir os teores de água dos mesmos até atingirem 12 a 13% (b.u.), considerada condição ideal para o armazenamento, evitando a infestação de insetos e o desenvolvimento de fungos (SOUSA et al., 2011; CORADI et al., 2014a). Quando analisamos a operação de secagem, temos que pensar em dois processos essenciais que ocorrem com o produto, à perda de água da superfície dos grãos para o exterior, por meio do fluxo do vapor d'água (CORADI et al., 2014b), e a transferência de água do interior do produto para a superfície, que ocorrem em função do gradiente de potencial (ULLMANN et al., 2010). Foi constatado que existe uma relação linear entre a redução do teor de água e o tempo de secagem (BORÉM et al., 2014).

Os grãos são considerados produtos higroscópios, portanto podem repassar ou receber vapor de água do ar que os circunvizinham (RESENDE et al., 2008; ISQUIERDO et al., 2013). O sentido e intensidade do fluxo de vapor de água entre os grãos e o ar são estabelecidos segundo a diferença dos valores de umidade relativa do ar

sobre os mesmos e do ar circunvizinho a eles. Portanto, o sentido do fluxo de vapor sempre ocorrerá do ponto com maior valor de umidade relativa do ar para o de menor. Sendo assim, três situações podem ocorrer, sendo a primeira delas em que a pressão de vapor dos grãos é maior que a pressão de vapor do ar, ou seja, nesta situação a umidade relativa do ar está baixa, ocorrendo à secagem do produto.

A segunda situação é quando a pressão de vapor dos grãos é menor que a pressão de vapor do ar, ou seja, a umidade relativa do ar está elevada, ocorrendo o umedecimento do produto. A terceira situação ocorre quando há equilíbrio das pressões de vapor do ar e dos grãos, atingindo o equilíbrio higroscópico sem fluxo de vapor (GONELI et al., 2011; CORADI et al., 2014b). Assim, para que ocorra secagem é necessário que a umidade relativa do ar de secagem seja menor que a umidade relativa do ar ambiente, e para reduzir a umidade relativa do ar de secagem é recomendado aquecê-lo. Desta forma, torna-se interessante estudar as diferentes temperaturas do ar de secagem, visando manter a qualidade física e química do produto.

Vários fatores podem interferir na qualidade dos grãos durante o processo de produção, destacando-se, entre eles, as condições predominantes durante a maturação, a colheita, o beneficiamento, o manuseio, a secagem e o armazenamento. Nesse sentido, a redução do teor de água dos grãos como resultado da secagem atua diretamente na diminuição do metabolismo, o que pode contribuir para diminuir a taxa de deterioração e aumentar o período de armazenamento, sem perda da qualidade fisiológica (MARCOS FILHO, 2005).

Para que a secagem seja realizada de forma segura, rápida e econômica, Martinazzo et al. (2007) afirmam que é fundamental conhecer e monitorar os fenômenos físicos que ocorrem durante a operação. A temperatura do ar de secagem deve ser controlada, dentro de limites, evitando-se possíveis danos físico-químicos e biológicos dos grãos (ELIAS et al., 2002). Segundo Miranda et al. (1999), apesar das inúmeras vantagens que apresenta, a secagem é uma operação que pode comprometer a qualidade dos grãos, pois depende do correto manejo dos teores de água inicial e final dos grãos, do fluxo de ar, da temperatura, da umidade relativa, da taxa de secagem e do período de exposição dos grãos ao ar aquecido. Segundo Hall (1980), a redução do teor de água dos grãos envolve simultaneamente a transferência de calor e massa, que podem alterar a sua qualidade, dependendo do método e das condições de exposição do material biológico.

O processo de secagem pode ser realizado de diversas maneiras, porém, requer cuidados especiais, no que diz respeito às temperaturas. Apesar da grande quantidade de

técnicas e métodos, a secagem com ar natural, realizada ao ar livre, na qual os grãos ficam expostos ao ambiente, em que os tempos necessários são geralmente longos e nem sempre o produto resultante é de boa qualidade tem sido ainda utilizados (RANGANNA et al., 2002). No entanto, o que se destacam na secagem de grãos de milho é a secagem artificial com temperaturas elevadas e fluxo de ar forçado; Dependendo da espécie, tempo de exposição e método de secagem, temperaturas elevadas podem danificar membranas celulares e desnaturar proteínas, bem como causar fissuras. Tais danos acarretam redução na qualidade física e fisiológica dos grãos, seja logo após a secagem (efeito imediato) ou durante o armazenamento (efeito latente) (VILLELA; PESKE, 2003).

A utilização de temperaturas elevadas permite uma secagem mais rápida, porém poderá provocar uma diferença de umidade muito grande entre a periferia e o centro do grão, podendo gerar problemas como a supersecagem e aceleração no processo de deterioração, entretanto, grãos mais úmidos são mais sensíveis aos danos térmicos, então quanto maior for o teor de água no grão, menor deve ser a temperatura de secagem (SILVA, 2008). No Brasil as informações sobre a secagem artificial de grãos são escassas, particularmente, os estudos sobre este assunto apresentam carência de informações, tais como cinética de secagem, caracterização física e isoterma de equilíbrio higroscópico, de modo que as condições ótimas de secagem para as cultivares nacionais não estão ainda bem estabelecidas (SANTOS, 2009).

Os métodos de secagem artificial, quanto ao fluxo dos grãos no secador, podem ser classificados em duas categorias: em fluxo contínuo e intermitente (AFONSO JÚNIOR; CORRÊA, 2000). A secagem em fluxo contínuo consiste em manter os grãos em constante movimento no interior do secador forçando um fluxo de ar através da massa de grãos. Os grãos entram úmidos na câmara de secagem e são descarregados resfriados com o teor de água desejado para armazenamento (VILLELA; PESKE, 2003).

A secagem intermitente é caracterizada pela permanência dos grãos em contato com o ar aquecido por períodos curtos, intercalados com períodos sem exposição ao fluxo de ar aquecido na câmara de equalização. Em secadores intermitentes são empregados, em geral, elevados fluxos de ar e altas temperaturas, possibilitando, desta forma, uma alta capacidade de secagem. Além disso, os grãos atingem temperaturas inferiores do ar aquecido, o que vem contribuir de forma considerável para o emprego destes secadores na indústria de grãos (VILLELA; PESKE, 2003).

Inúmeros trabalhos têm sido realizados com o objetivo de analisar a secagem de grãos, como por exemplo: pinhão manso (GOLDFARB et al., 2008); soja (MIRANDA et al., 1999) girassol (SACILIK et al., 2007).

O conhecimento das propriedades físicas e mecânicas dos produtos agrícolas é de fundamental importância para uma correta conservação e para o projeto, dimensionamento, construção e operação dos diversos equipamentos utilizados nas principais operações de pós-colheita destes produtos. No caso específico do milho, equipamentos e operações, quando mal dimensionados e realizados, podem gerar a quebra dos grãos e, conseqüentemente, uma redução nos preços de comercialização (PUZZI, 2000).

Durante o processo de secagem podem ocorrer alterações nas propriedades físicas e químicas, afetando assim o seu potencial como matéria-prima para fabricação de determinados produtos. As propriedades físicas dos grãos são características relevantes na otimização dos processos industriais e no desenvolvimento de novos projetos e equipamentos utilizados nas operações pós-colheita, variações destas propriedades, em função do teor de água e de outros fatores durante a secagem de vários produtos (RIBEIRO et al., 2005). Informações referentes à massa específica e volume dentre outras características físicas dos produtos agrícolas, são consideradas de grande importância para estudos envolvendo transferência de calor e massa e movimentação de ar em uma massa de grãos (GONELI et al., 2011).

Um das principais mudanças nas propriedades físicas que ocorrem nos produtos agrícolas durante o processo de secagem é a redução do volume externo dos grãos, ou seja, a contração volumétrica (MAYOR; SERENO, 2004). O volume dos produtos é, normalmente, a característica física que mais sofre variação durante a secagem proporcionando, muitas vezes, redução no tamanho dos grãos ou até mesmo na sua forma geométrica. As variações do tamanho dos grãos são características importantes para determinar o tamanho e a forma dos furos das peneiras utilizadas no beneficiamento dos grãos na pós-colheita. Para Prado et al. (2000), a contração volumétrica é promovida pela redução da tensão existente no interior das células devido à remoção da água durante a secagem. Segundo Matouk et al. (2008), as mudanças volumétricas são a principal causa das alterações das propriedades físicas dos produtos agrícolas.

De acordo com Menezes et al. (2012), o aumento das temperaturas do ar de secagem resulta em aumento na percentagem de grãos com fissuras, que, associado a

outros efeitos de secagem, afetam, negativamente, a qualidade físico-química dos grãos. Para avaliação dos danos mecânicos ocorridos em grãos de milho pode ser utilizada a análise de condutividade elétrica. Segundo (VIEIRA; KRZYZANOWSKI et al., 1999), o teste de condutividade elétrica, avalia a qualidade dos grãos indiretamente por meio da determinação da quantidade de lixiviados na solução de embebição dos grãos.

Segundo Ullmann et al. (2010), a massa de grãos, quando atingem temperaturas elevadas, ficam expostas a danos térmicos que podem causar redução na viabilidade e no vigor dos grãos. Segundo o autor, para que os grãos não percam qualidade, a recomendação que seja seca artificialmente com temperaturas de até 80 °C. Secagens de grãos severas, com altas temperaturas são utilizadas a fim de acelerar o processo e otimizar os equipamentos, reduzindo também o desenvolvimento de fungos e toxinas, porém, essas elevadas temperaturas podem também danificar os grãos (OLIVA et al., 2012).

Segundo Pimenta; Vilela (2003), os grãos quebradiços ou as fissuras na camada protetora dos grãos ocasionam diminuição de regulação de trocas hídricas e gasosas, ficando assim suscetível a infecção por microorganismos e redução da qualidade dos produtos. Nellist; Hughes (1973) comprovam que a secagem de grãos com altas temperaturas podem diminuir o poder germinativo dos grãos, ou também, ocorrer o aumento de plântulas anormais. Para Popinigis (1985), elevadas temperaturas na secagem nem sempre é sinônimo de redução imediata na germinação, mas podem motivar reduções no vigor se manifestando durante o período de armazenamento ou na emergência das plântulas sob condições adversas de ambiente.

Em estudo realizado por Shuch et al. (2011) observaram que as amostras que foram secas com ar natural apresentaram uma maior perda de proteína bruta em comparação com as amostras que foram secas com ar natural / GLP, sendo de 4,08 e 1,94%, respectivamente. As perdas de proteínas ocorrem em função das características químicas intrínsecas de degradação e/ou de requerimento dos seus constituintes, frente aos fatores físico-químicos e biológicos das condições de armazenamento. De acordo com os mesmos autores, o tratamento que foi seco com ar natural / GLP, não apresentou perdas significativas ao longo do armazenamento.

Desde a formação, as proteínas dos grãos de milho sofrem reações como hidrólise, descarboxilação, desaminação e complexação com outros componentes químicos dos próprios grãos, as quais continuam após a colheita. Pela desaminação dos aminoácidos há formação de ácidos orgânicos e compostos amoniacais. Pela descarboxilação são

originadas, principalmente, amins, características do processo de putrefação dos grãos, como os odores fortes e desagradáveis. Da complexação com açúcares redutores ocorre o escurecimento dos grãos, com a conseqüente diminuição do teor de nitrogênio proteico e o aumento do conteúdo de nitrogênio não proteico (SHUCH et al., 2011).

### **2.3 Armazenamento de grãos de milho**

Uns dos problemas na pós-colheita são os desperdícios de alimentos, seja por falta de estrutura de armazenagem adequada ou pela operação inadequada do sistema de armazenamento, além do transporte precário e inadequado. O objetivo da etapa de armazenamento é manter as características que os grãos possuem imediatamente após o pré-processamento, tais como a viabilidade das sementes, a qualidade industrial e as propriedades nutritivas dos grãos (BROOKER et al., 1992).

Segundo a Conab (2015), o Brasil tem uma previsão de colheita de 200,68 milhões de toneladas de grãos para a safra 2014/15, enquanto que a capacidade estática de armazenamento está em 149,5 milhões de toneladas, o que confere-nos um déficit de mais de 50 milhões de tonelada. A minimização das perdas seja quantitativa ou qualitativa na pós-colheita pode ser feita com investimentos em unidades armazenadoras próprias, diminuindo os custos logísticos, aumento do poder de barganha na comercialização do produto, evitando as perdas físicas e de qualidade dos grãos no transporte. Em países desenvolvidos, a utilização de armazéns na própria fazenda é um hábito que representa de 30 a 60% da safra, por outro lado, no Brasil está prática não é muito difundida, apresentando um percentual pouco expressivo de aproximadamente 20%. Uma unidade armazenadora bem localizada, seria uma das soluções que tornariam o sistema mais produtivo e econômico (LACERDA FILHO et al., 2000).

Existem diferentes técnicas para armazenagem de grãos, entre elas estão o armazenamento convencional (sacarias), a granel em silos metálicos, de concreto, elevados ou horizontais, armazenamento hermético, armazenamento com atmosfera modificada e/ou controlada. No sistema convencional e a granel em silos, ocorrem trocas de ar entre a massa de grãos e o ambiente externo de armazenamento, podendo os grãos adquirirem ou perderem água facilmente, buscando o equilíbrio higroscópico através dos fenômenos de adsorção e dessorção (SUN; WOODS, 1997). O armazenamento hermético é baseado na redução da taxa de oxigênio a um nível que causa a morte ou deixa inativos os insetos e fungos, antes que esses organismos nocivos

prolifere a ponto de prejudicar o produto (ELIAS et al., 2009). No armazenamento com atmosfera modificada e/ou controlada ocorre a alteração da temperatura e umidade relativa do ar, favorecendo a conservação dos grãos.

Os danos que ocorrem nos grãos são classificados como perdas físicas ou de qualidade no armazenamento. A perda física é caracterizada pelo ataque de insetos, roedores, pássaros, reduzindo a perda de peso do produto, enquanto que a perda por qualidade ocorre por alterações intrínsecas dos grãos, essenciais ao produto, podendo ser causadas por fungos, fermentações, alterações organolépticas no cheiro e no sabor dos produtos, redução do valor nutritivo. As perdas qualitativas dos grãos estão relacionadas aos altos teores de água e altas temperaturas da massa de grãos, resultando na ação de microorganismos (FARONI et al., 2005; PARK et al. 2012).

O teor de água é considerado um dos fatores mais importante no controle do processo de deterioração de grãos armazenados. Condições de armazenamento que promovem um aumento da intensidade da respiração dos grãos são prejudiciais porque produzem mudanças nas suas propriedades físicas que os tornam inúteis para o consumo "in natura" ou processamento industrial (AGUIAR et al., 2012).

Informações referentes à porosidade e à massa específica, dentre outras características físicas dos produtos agrícolas, são consideradas de grande importância para estudos envolvendo transferência de calor e massa e movimentação de ar em massas granulares (QUEIROZ et al., 1999; SANTOS et al., 2012). A redução dos teores de água nos grãos durante a secagem poderá aumentar a massa específica aparente e garantir a qualidade do produto durante a armazenagem (DALPASQUALE et al., 2001; CORADI et al., 2014a). No entanto, as temperaturas do ar quando mal utilizadas nos secadores mecânicos aumenta os riscos de deterioração dos grãos e a determinação da massa específica aparente é uma forma de avaliar esta perda.

A redução da massa específica da matéria seca em grãos, geralmente está associada a um aumento de volume devido a ganho de água, ou à perda de matéria seca (ADHIKARINAYAKE et al., 2006). A variação da massa específica aparente de grãos de milho foi estudada por Rodriguez (2004), que verificaram acréscimo de 0,7% e decréscimo de 2,5% da massa específica aparente com 14,8 e 19,5% (b.u.) de teor de água, respectivamente. Apesar de ter ocorrido alterações favoráveis na massa específica aparente dos grãos durante a secagem, segundo Pereira et al. (2008), os efeitos podem ser contrário, com a perda de matéria seca durante o armazenamento. A ação fúngica ocasiona redução da massa específica aparente dos grãos no armazenamento,

ocasionando consumo de matéria seca do grão, diminuição da massa específica e da energia (PEREIRA et al., 2008). De acordo com Muir; White (2001), o processo de respiração dos grãos e da microflora durante o armazenamento é fator determinante para a deterioração do produto, pois parte da matéria seca é consumida durante este processo, reduzindo a massa específica. Adhikarinayake et al. (2006), estudando a perda de matéria seca em arroz em casca com temperatura variando de 27 a 32 °C, verificaram a perda de 2,1% da matéria seca em sistemas de armazenamento aberto.

Dentre os fatores que mais afetam a qualidade dos grãos durante o armazenamento estão à temperatura e o teor de água do produto. Segundo Berbert et al. (2008), o teor de água é o fator de maior significância na prevenção da deterioração do grão durante o armazenamento. Mantendo-se baixos os teores de água e a temperatura da massa de grãos, o ataque de microrganismos e a respiração terão seus efeitos minimizados. A temperatura e a umidade relativa do ar são determinantes no processo de perda de viabilidade de sementes durante o armazenamento e alterações na qualidade físico-química do produto e, em contrapartida dos subprodutos (KONG et al., 2008; LEE et al., 2012).

Conforme Silva (2008) há um incremento na taxa respiratória proporcional ao aumento da temperatura, que fica na dependência do teor de água das sementes. Com o teor de água superior a 14% (b.u.) a respiração aumenta rapidamente na maioria dos cereais ocasionando sua deterioração. Regra geral, a elevação de temperatura em 1 °C pode acelerar a respiração de 2 a 3 vezes até certo limite, até que, em temperaturas muito elevadas, a respiração cessa como resultado dos efeitos destruidores que a alta temperatura tem sobre as enzimas. Foi estudada a influência da temperatura entre 25 °C e 45 °C sobre a respiração da soja com teor de umidade em 18,5% e sobre condições de aeração onde se constatou que, quanto maior for à temperatura, maior será a respiração dos grãos (D'ARCE, 2004).

De acordo com Demito; Afonso (2009), a redução da temperatura é uma técnica economicamente viável para preservar a qualidade de sementes armazenadas. A redução na qualidade é, em geral, traduzida pelo decréscimo na percentagem de germinação, aumento de plântulas anormais e redução no vigor das plântulas (TOLEDO et al., 2009).

Forti et al. (2010) observaram, através de testes de germinação e vigor, que o ambiente de armazenamento não controlado ocasionou maior redução do potencial fisiológico nas sementes de soja, em comparação com a câmara seca (50% UR e 20 °C)

e câmara fria (90% UR e 10 °C). Porto (2004), trabalhando com resfriamento artificial de grãos de soja armazenadas a granel, em um silo, com sistema radial de aeração, concluiu que o sistema de resfriamento a granel não apresentou gradiente de temperatura ao final do processo e que os grãos resfriados de soja mantiveram a qualidade fisiológica e físico-química por mais de seis meses.

Os fungos que crescem em grãos armazenados podem reduzir a germinação, causar perdas quantitativas de carboidratos, proteínas e teor de óleo, induzir o aumento no teor de água e no índice de ácidos graxos livres, reforçando outras alterações bioquímicas (OLIVEIRA et al., 2011). Smaniotto et al. (2013) avaliando a qualidade fisiológica de grãos de soja durante o armazenamento, verificaram que em temperatura controlada de 20 °C, os parâmetros de germinação e condutividade elétrica obtiveram os melhores resultados, quando comparados aos grãos armazenados em temperaturas maiores para um mesmo teor de água. Em outros trabalhos realizados com armazenamento de grãos, verificaram-se alterações no conteúdo de óleo e no índice de acidez dos grãos. Park et al. (2012), trabalhando com o armazenamento de grãos de arroz beneficiado verificaram aumento do índice de ácidos graxos livres com quatro meses de armazenamento. Da mesma forma relataram aumento da acidez no armazenamento de milho em diferentes condições de temperatura (PARAGINSKI et al., 2015).

De acordo com Schuh et al. (2011), a proteína bruta serve como fonte primária de carbono e nitrogênio para o crescimento e metabolismo de fungos. No sistema a baixas temperaturas de armazenamento, mesmo com baixos níveis de oxigênio, pode ocorrer o crescimento de fungos, o que pode também levar a um aumento inicial da proteína bruta do grão, mas a um grau inferior quando comparado com o sistema a altas temperaturas de armazenamento. Porém, os mesmos autores afirmam que as trocas térmicas e de umidade são menos intensa do que em armazenamento hermético. Ainda, segundo Schuh et al. (2011), as altas temperaturas causam constituintes químicos dos grãos, como lipídios, carboidratos e proteínas. O tempo de armazenamento foi o parâmetro que teve influência significativa na porcentagem de cinzas, ao contrário, da condição de armazenamento que não influenciou. De acordo com Girio et al. (2012), a determinação do teor de cinzas toma valores proporcionalmente maiores, quando a matéria orgânica é consumida.

O resfriamento artificial surge como importante alternativa para a conservação de grãos em armazém convencional e a granel. No Brasil, recentemente, foi desenvolvido um sistema que permite o resfriamento dos grãos no momento do ensaque, após o

beneficiamento ou em silos bolsas. Entretanto, o sucesso desta nova técnica se fundamenta na possibilidade de manutenção da temperatura inicial dos grãos em níveis seguros, sem a necessidade de novo ciclo de resfriamento durante o armazenamento a granel. Segundo Demito; Afonso (2009) os grãos resfriados artificialmente, comparativamente aos grãos não resfriados, mantiveram valores de temperaturas em níveis adequados para a qualidade, ao longo do período de armazenamento. A redução da temperatura de armazenamento a níveis de refrigeração é uma tecnologia promissora na manutenção da qualidade dos grãos, retardando o desenvolvimento de insetos-praga e da microflora presente, independentemente das condições climáticas da região (REHMAN et al., 2002; REED et al., 2007; DEMITO; AFONSO, 2009; RIGUEIRA et al., 2009; PARAGINSKI et al., 2015).

De acordo com Maier; Navarro (2002), o resfriamento artificial de grãos é obtido quando a temperatura é reduzida abaixo da temperatura ambiente, usando-se um sistema mecânico de refrigeração. Mesmo o grão com conteúdo de água, 16 a 18% de base úmida, pode ser armazenado com segurança durante 3 a 18 meses, reduzindo-se a temperatura a uma faixa de 3 a 10 °C. Dessa forma, inibe-se o desenvolvimento de insetos e fungos, bem como a perda de germinação dos grãos.

#### **2.4 Processamento dos grãos de milho e produção de etanol**

A cana-de-açúcar é a principal matéria prima para produção de etanol no Brasil, porém vem enfrentando oscilações nos preços, e o país, vêm estudando outras fontes de matérias- prima para produção do mesmo, como a mandioca, a beterraba, o sorgo sacarino, e por último, os grãos de milho, já utilizado como principal matéria-prima para produção de etanol nos Estados Unidos (CONAB, 2015). Comparando o rendimento entre a cana-de-açúcar e os grãos de milho, a tonelada de cana produz entre 85 e 90 litros de álcool, enquanto a tonelada do milho rende mais de 400 litros. A vantagem da cana deve-se ao custo e à facilidade em quebrar suas moléculas de açúcar. Em média, a fermentação do açúcar da cana leva de 10 a 12 horas, enquanto que o milho demora de 38 a 45 horas. Outra vantagem é que um hectare de plantação de cana-de-açúcar produz em média 80 toneladas do produto, enquanto a mesma área de plantação de milho produz apenas de 15 a 20 toneladas (NOVACANA, 2014).

Nos Estados Unidos, o milho já é fortemente usado na produção de etanol e uma das grandes vantagens em relação à cana é que os grãos podem ser armazenados, podendo ser utilizado na entressafra, em que as usinas sucroalcooleiras têm sérios

problemas com a falta da matéria-prima, pois, a cana, ao ser cortada tem que ser processada em até 36 horas para evitar maiores perdas de sacarose e rendimento de produtividade (CONAB, 2015).

O etanol pode ser produzido a partir de grãos de milho por meio de dois principais processos: adotando moagem úmida ou seca. Hoje em dia, a via seca é o processo mais utilizado para a produção do etanol, o milho limpo é moído e misturado com água para formação do mosto, que é então submetido à etapa de cozimento, a uma temperatura entre 90 e 150 °C, por cerca de 20 minutos. Esta etapa visa a gelatinização de todo o amido presente, de modo a tornar o polímero solúvel mais exposto à ação das enzimas na hidrólise. Em seguida, ocorre a liquefação, geralmente por um tempo de 45 a 90 minutos, mantendo-se a reação entre 80 e 90 °C e com a adição de  $\alpha$ -amilases termoestáveis em pH 6,5 sob agitação. Em seguida é feito a conversão do amido em oligossacarídeos. Após a liquefação, o mosto é resfriado, normalmente até 60-65 °C, e são adicionadas as glucoamilases para converter os oligossacarídeos em glicose. Um ácido, normalmente o ácido sulfúrico é usado para diminuir o pH no tanque para cerca de 4,5. A sacarificação é realizada geralmente por um tempo entre 45 e 90 minutos, mas pode chegar a 6 horas (KWIATKOWSKI et al., 2006).

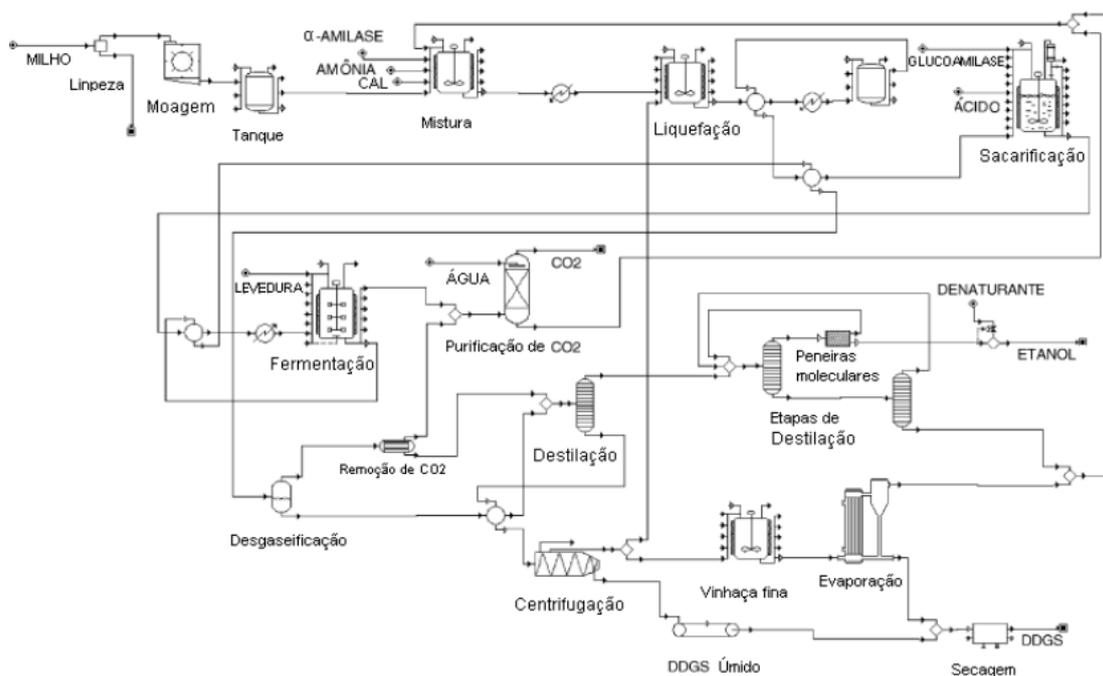
Após a reação de sacarificação, o mosto é transferido para os fermentadores e resfriado a 30-35 °C, quando se inicia a fermentação com a adição da levedura. Muitas vezes, adiciona-se sulfato de amônio ou ureia como fonte de nitrogênio para o crescimento da levedura. A fermentação exige um tempo total de 48 a 72 horas e atinge uma concentração final de etanol de 10-14 % 46 (v/v), apresentando uma produtividade para o processo industrial em batelada de 1,8 a 2,5 g/(l h<sup>-1</sup>) e para processo contínuo de cerca de 6 g/(l h<sup>-1</sup>) (KWIATKOWSKI et al., 2006).

Após a conclusão do processo, o meio fermentado é destilado em uma ou mais etapas em colunas de destilação. O etanol destilado pode ser então desidratado, com a utilização de peneiras moleculares, por exemplo, que retiram o restante da água presente, produzindo etanol anidro, com 99,6 % (v/v) de etanol, ou vendido na sua forma azeotrópica com cerca de 95% (v/v) de etanol (etanol hidratado) (KWIATKOWSKI et al., 2006). O fluxo completo e o processamento dos grãos de milho para produção de etanol estão nas Figuras 3 e 4.

Por sua vez, o milho além de dar origem ao etanol, os sólidos restantes são utilizados para produção de DDGS (Dried Distiller's Grains with Solubles) que são utilizados no processamento de ração animal (MILANEZ et al., 2014) e segundo RFA

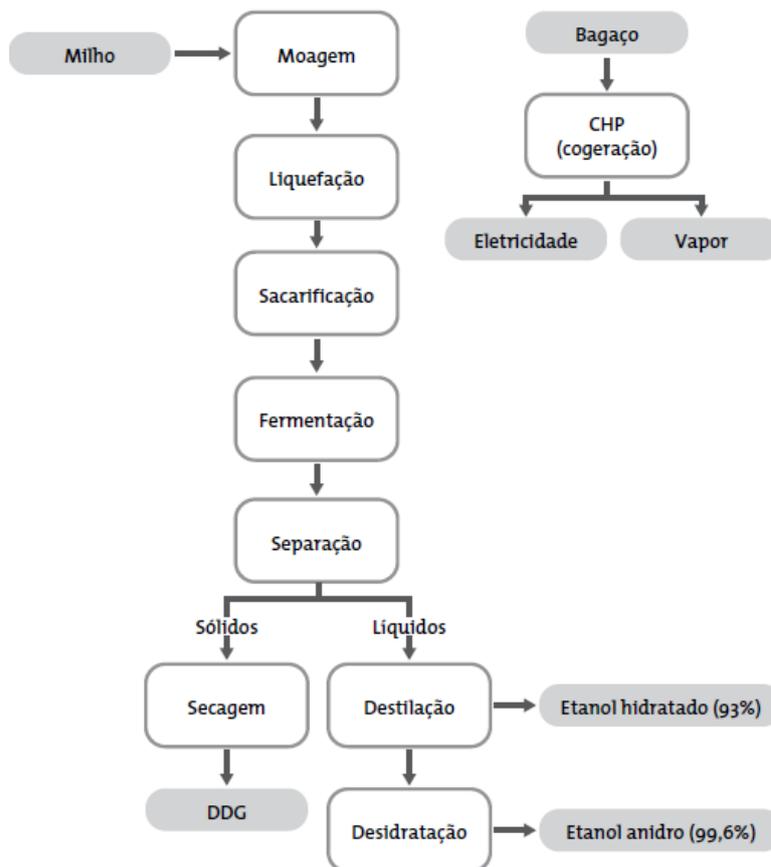
(2013), para cada unidade de milho processada em etanol, um terço retorna para o mercado de nutrição animal.

Quanto aos rendimentos, as usinas de via seca produzem cerca de 460 litros de etanol anidro e 380 kg de DDGS por tonelada de milho seco. Estes valores estão de acordo com Kwiatkowski et al. (2006), que reportaram valores de rendimentos de 423 litros de etanol por tonelada de milho, podendo chegar a 456 litros em destilarias que usam processo com sacarificação e fermentação.



Fonte: Kwiatkowski et al. (2006).

Figura 1. Esquema representativo da produção de etanol de grãos de milho.



Fonte: Kwiatkowski et al. (2006).

Figura 2. Fluxograma de processamento dos grãos de milho e produção de etanol.

### 3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIMILHO. Associação Brasileira das Industrias do milho: estimativa de oferta e demanda. Disponível em: <<http://www.abimilho.com.br/estatistica>>. Acesso em: 08 de agosto de 2014.

ADHIKARINAYAKE, B.T.; PALIPANE, K.B.; MULLER, J. Quality change and mass loss of paddy during airtight storage in a ferro-cement bin in Sri Lanka. **Journal Stored Product Research**, v. 42, p. 377-390, 2006.

AFONSO JÚNIOR, P.C.; CORRÊA, P.C. Propriedades térmicas dos grãos de café. In: Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 2, 2000, Poços de Caldas. **Resumos...** Brasília: Embrapa Café, v. 2, p. 1142-1146, 2000.

AGUIAR, R.W.S.; BRITO, D.R.; OOTANI, M.A.; FIDELIS, R.R.; PELUZIO, J.N. Efeito do dióxido do carbono, temperatura e armazenamento sobre sementes de soja e micoflora associada. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, p. 554-560, 2012.

BERBERT, P.A.; SILVA, J.S.; RUFATO, S.; AFONSO, A.D.L. **Indicadores da qualidade dos grãos**. In: SILVA, J.S. (Ed) Secagem e armazenagem de produtos agrícolas. Viçosa: Aprenda Fácil, p. 63-107, 2008

BORÉM, F.M.; ISQUIERDO, E.P.; OLIVEIRA, P.D.; RIBEIRO, F.C.; SIQUEIRA, V. C.; TAVEIRA, J.H.S. Effect of intermittent drying and storage on parchment coffee quality. **Bioscience Journal (UFU. Impresso)**, v. 30, p. 609-616, 2014.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 450p., 1992.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos, safra 2014/15**, Brasília, p. 1-100, 2015.

CORADI, P.C.; CHAVES, J.B.P.; LACERDA FILHO, A.F. de; MOTA, T.O. Quality of stored grain of corn in different conditions. **Científica (Jaboticabal. Online)**, v. 42, p. 118-133, 2014a.

CORADI, P.C.; MELO, E.C.; ROCHA, R.P da. Evaluation of electrical conductivity as a quality parameter of lemongrass leaves (*Cymbopogon Citratus* Stapf) submitted to drying process. **Drying Technology**, v. 32, p. 969-980, 2014b.

CORADI, P.C.; LACERDA FILHO, A.F. de; CHAVES, J.B.P.; MELO, E.C. Quantification of physical losses products in a plant of feed. **Engenharia na Agricultura**, v. 23, p. 105-118, 2015.

COSTA, L.M.; RESENDE, O.; SOUSA, K.A.; GONÇALVES, D.N. Coeficiente de difusão efetivo e modelagem matemática da secagem de sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, p. 1089-1096, 2011.

DALPASQUALE, V.A.; PEREIRA, A.L.R.M.; QUEIROZ, D.M.; PEREIRA, J.A.M. **Secagem de grãos em altas temperaturas**. In: Curso de Secagem e Aeração-Pólo de Tecnologia de Pós-Colheita do Rio Grande do Sul. CENTREINAR, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 44p., 2001.

D'ARCE, M.A.R. **Pós-colheita e armazenamento de grãos**. Departamento Agroindústria, Alimentos e Nutrição ESALQ/USP. São Paulo, p. 01-17, 2004.

DEMITO, A.; AFONSO, A.D.L. Qualidade das sementes de soja resfriadas artificialmente. **Engenharia na Agricultura**, v. 17, p. 7-14, 2009.

ELIAS, M.C. **Tecnologias para armazenamento e conservação de grãos, em médias e pequenas escalas**. 3ª Ed. Editora Universitária/UFPel, 218p., 2002.

ELIAS, M. C. GUTKOSKI, L.C.; OLIVEIRA, M.; MAZZUTTI, S.; DIAS, A.R.G. Umidade de colheita, métodos de secagem e tempo de armazenamento na qualidade tecnológica de grãos de trigo (cv. 'Embrapa 16'). **Ciência Rural**, v. 39, p. 10-21, 2009.

FAO. **Food and Agricultural Organization**, 2015.

FARONI, L.R.D.; BARBOSA, G.N.O.; SARTORI, M.A.; CARDOSO, F.S.; ALENCAR, E.R. Avaliação qualitativa e quantitativa do milho em diferentes condições de armazenamento. **Engenharia na Agricultura**, v. 13, n. 3, p. 193-201, 2005.

FORTI, V.A.; CICERO, S.M.; PINTO, T.L.F. Avaliação da evolução de danos por 'umidade' e redução do vigor em sementes de soja, cultivar TMG 113-RR, durante o armazenamento, utilizando imagens de raio X e testes de potencial fisiológico. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 32, p. 123-133, 2010.

GIRIO, T.M.S.; NADER FILHO, A.; ROSSI JUNIOR, O.D.; AMARAL, L.A.; GIRIO, R.J.S. Qualidade microbiológica de rações para cães comercializadas no varejo em embalagem fechada e a granel. **Ars Veterinaria**, v. 28, p. 36-40, 2012.

GOLDFARB, M. MARTINS, M.E.D.; MATA, C.; PIMENTEL, L.W. SEVERINO, L.S. Teor de água limite para crioconservação das sementes de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 10, p. 121-129, 2008.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; MAGALHÃES, F.E.A.; BAPTESTINI, F.M. Contração volumétrica e forma dos frutos de mamona durante a secagem. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 33, p. 1-8, 2011.

HALL, C.W. **Drying and storage of agricultural crops**. Westport: AVI, 381p., 1980.

ISQUIERDO, E.P.; BORÉM, F.M.; ANDRADE, E.T.; CORRÊA, J.L.G.; OLIVEIRA, P.D.; ALVES, G.E. Drying Kinetics and quality of natural coffee. **American Society of Agricultural and Biological Engineers. Transactions**, v. 56, p. 1003-1010, 2013.

KONG, F.; CHANG, S.K.C.; LIU, Z.; WILSON, L.A. Changes of soybean quality during storage as related to soymilk and tofu making. **Journal of Food Science**, v. 73, p. 134-144, 2008.

KWIATKOWSKI, J.R.; MCALOON, A.J.; TAYLOR, F.; JOHNSTON, D.B. Modeling the process and costs of fuel ethanol production by the corn dry-grind process. **Industrial Crops and Products**, v. 23, p. 288-296. 2006.

LACERDA FILHO, A.F.; SOUZA e SILVA, J.; RESENDE, R.C. **Estruturas para armazenagem de grãos**. In: SILVA, J.S. (Org.). Secagem e armazenagem de produtos agrícolas. 1 ed. Viçosa: Editora Aprenda Fácil, p. 325-344, 2000,

LEE, J.H.; CHO, K.M. Changes occurring in compositional components of black soybeans maintained at room temperature for different storage periods. **Food Chemistry**, v. 131, p. 161-169, 2012.

MAIER, D.E.; NAVARRO, S. **Chilling of grain by refrigerated air**. In: NAVARRO, S.; ROYES, R. (eds.). The mechanics and physics of modern grain aeration management. Boca Raton: CRC Press, p. 489-560, 2002.

MARCOS FILHO, J. **Fisiologia de sementes de plantas cultivadas**. Piracicaba: FEALQ, 495p., 2005.

MARTINAZZO, A.P.; CORRÊA, P.C.; RESENDE, O.; MELO, E.C. Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, p. 301-306. 2007.

MATOUK, A.M.; ABD EL-LATIF, S.M.; THARWAT, A. Physical properties of some oil producing crops. **Journal Agricultural scientific**, v. 33, p. 4213–4233, 2008.

MAYOR, L.; SERENO, A.M. Modelling shrinkage during convective drying of food materials. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 373-386, 2004.

MENEZES, N. L. CICERO, S.M.; VILLELA, F.A.; BORTOLOTTI, R.P. Using X-Rays to evaluate fissures in rice seeds dried artificially. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 34, n. 1, p. 70-77, 2012.

MILANEZ, A. Y. et al. A produção de etanol pela integração do milho-safrinha às usinas de cana-de-açúcar: avaliação ambiental, econômica e sugestões de política. **Revista do BNDES**. p. 147-208, 2014.

MIRANDA, L.C.; SILVA, W.R.; CAVARIANI, C. Secagem de sementes de soja em silo com distribuição radial do fluxo de ar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 34, p. 2097-2108, 1999.

MUIR, W.E.; WHITE, N.D.G. Microorganisms in stored grain. In: Muir, W.E. (Ed.) **Grain Preservation Biosystems**. p. 28-42, 2001.

NELLIST, M.E.; HUGUES, M. Physical and biological processes in the drying of seed. **Seed Science and Technology**, v.. 3, p. 613-43, 1973.

NOVACANA, Curiosidades sobre o etanol. Disponível em:< <http://www.novacana.com/etanol/curiosidades/>>. Acesso em: 16 de agosto de 2014.

OLIVA, A.C.E.; BIAGGIONI, M.A.M.; CAVARIANI, C. Efeito imediato do método de secagem na qualidade de sementes de crambe. **Energia na Agricultura**, v. 27, p.16-30, 2012.

OLIVEIRA, V.R. DE; RIBEIRO, N.D.; MAZIERO, S.M.; CARGNELUTTI FILHO, A.; JOST, E. Qualidade para o cozimento e composição nutricional de genótipos de feijão com e sem armazenamento sob refrigeração. **Ciência Rural**, v. 41, p. 746-752, 2011.

PARAGINSKI, R. T.; ROCKENBACH, B. A.; SANTOS, R. F. dos; ELIAS, M. C.; OLIVEIRA, M. de. Qualidade de grãos de milho armazenados em diferentes temperaturas. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.19, n.4, p.358–363, 2015.

PARK, C.; KIM, Y.; PARK, K.; KIM, B. Changes in physicochemical characteristics of rice during storage at different temperatures. **Journal of Stored Products Research**, v. 48, p. 25-29, 2012.

PEREIRA, C.E.; TYSKA, D.; MARTINS, A.C.; BUTZEN, F.M.; MALLMANN, A.O.; MALLMANN, C.A. Peso específico do milho e sua relação com ergosterol, micotoxinas e energia. **Revista Ciências da Vida**, v. 28, p. 10-19, 2008.

PIMENTA, J.C.; VILELA E.R. Composição microbiana e ocratoxina no café (*Coffea arabica* L.) submetido a diferentes tempos de espera de secagem. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 27, p. 1315-1320, 2003.

POPINIGIS, F. **Fisiologia da semente**. Brasília: AGIPLAN, 289p., 1985.

PORTO, A.G. **Resfriamento de sementes de soja em silo com sistema de distribuição radial do ar**. Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 2004, 47p. (Tese de Doutorado).

PRADO, M.E.T.; ALONSO, L.F.T.; PARK, K.J. Shrinkage of dates (*Phoenix Dactylifera* L.) during drying. **Drying Technology**, v. 18, n. 1, p. 295-310, 2000.

PUZZI, D. **Abastecimento e Armazenagem de Grãos**. Campinas-SP, 603p., 2000.

QUEIROZ, D.M.; CORRÊA, P.C.; SOUZA, C.M.A. SIMSEC – Um programa para simulação de secagem. In: Conferência Brasileira de Pós-Colheita,1, Porto Alegre, 1999. **Anais...** Passo Fundo: Abrapos, Cesa, Embrapa Trigo, 248p., 1999.

RANGANNA, B.; KAMMAR, C.; PRASAD, S. R.; RAGHAVAN, G. S. V. Drying of oilseeds for seed production. In: **Proceedings of the 13th International Drying Symposium**, Beijing, China, p. 1209-1217, 2002.

REED, C.; DOYUNGAN, S.; IOERGER, B.; GETCHELL, A. Response of storage molds to different initial moisture contents of maize (corn) stored at 25 °C, and effect on respiration rate and nutrient composition. **Journal of Stored Products Research**. v. 43, p. 443-458, 2007.

REHMAN, Z.; HABIB, F.; ZAFAR, S. Nutritional changes in maize (*Zea mays* L.) during storage at three temperatures. **Food Chemistry**, v. 77, p. 197-201, 2002.

RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; BOTELHO, F.M.; RODRIGUES, S. Modelagem matemática do processo de secagem de duas variedades de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, n. 10, p. 17-26, 2008.

RFA – Renewable Fuels Association. 2013 Ethanol Industry Outlook, 2013. Disponível em:< <http://ethanolrfa.org/page/-/PDFs/RFA%202013%20>>. Acesso em: Junho 2015.

RIBEIRO, D.M.; CORRÊA, P.C.; RODRIGUES, D.H.; GONELI, A.L.D. Análise da variação das propriedades físicas dos grãos de soja durante o processo de secagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 3, p. 611-617, 2005.

RIGUEIRA, R.J.A.; LACERDA FILHO, A.F.; VOLK, M.B.S.; Avaliação da qualidade do feijão armazenado em ambiente refrigerado. **Alimentos e Nutrição**, v. 20, n. 4, p. 649-655, 2009.

RODRIGUEZ, J.C. IP short term storage of Argentine cereals in silo bags to prevent spoilage and insects. In: International Quality Grains Conference, 2004, Indianapolis, **Proceedings...** Indianapolis: US Quality Grains Research Consortium, p. 1-15., 2004.

SACILIK, K.; TARIMCI, C.; COLAK A. Moisture content and bulk density dependence of dielectric properties of safflower seed in the radio frequency range. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 1111-1116, 2007.

SANTOS, C.J.R. **Secagem de sementes de girassol via radiação infravermelho e convecção forçada de ar aquecido**. 2009. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia de Processos). Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, 2009.

SANTOS, S.B.; MARTINS, M.A.; FARONI, L.R.D.A.; JUNIOR, V.R.D.B. Perda de matéria seca em grãos de milho armazenados em bolsas herméticas. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 43, p. 674-682, 2012.

SCHUH, G.; GOTTARDI, R.; FERRARI, E.F.; ANTUNES, L.E.G.; DIONELLO, R.G. Efeitos de dois métodos de secagem sobre a qualidade físico-química de grãos de milho safrinha-RS, armazenados por 6 meses. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 32, p. 235-244, 2011.

SILVA, J.S. **Secagem e armazenagem de produtos agrícolas**, Viçosa: Aprenda Fácil, 560p., 2008.

SMANIOTTO, T.A.S.; RESENDE, O.; MARÇAL, K.A.F.; OLIVEIRA, D.E.C.; SIMON, G.A. Qualidade fisiológica das sementes de soja armazenadas em diferentes condições. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 4, p. 446-453, 2014.

SOUSA, K.A.; RESENDE, O.; CHAVES, T.H.; COSTA, L.M. Cinética de secagem do nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). **Revista Ciência Agronômica**, n. 42, p. 883-892, 2011.

SUN, D.; WOODS, J.L. Low temperature moisture transfer characteristics of barley: thin-layer models and equilibrium isotherms. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 59, p. 273-283, 1997.

TOLEDO, M.Z.; FONSECA, N.R.; CÉSAR, M.L.; SORATTO, R.P.; CAVARIANI, C.; CRUSCIOL, C.A.C. Qualidade fisiológica e armazenamento de sementes de feijão em função da aplicação tardia de nitrogênio em cobertura. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 39, p. 124-133, 2009.

ULLMANN, R.; RESENDE, O.; SALES, J.F.; CHAVES, T.H. Qualidade das sementes de pinhão manso submetidas à secagem em diferentes condições de ar. **Revista Ciência Agronômica**, v. 41, n. 3, p. 442-447, 2010.

VIEIRA, R.D.; KRZYZANOWSKI, F.C. Teste de condutividade elétrica. In: VIEIRA, R.D.; KRZYZANOWSKI, F.C.; FRANÇA NETO, J.B. **Vigor de sementes: conceitos e testes**. Londrina, PR: ABRATES, cap. 4, p.1-26., 1999.

VILLELA, F.A.; PESKE, S.T. Secagem de sementes. In: PESKE, S.; ROSENTHAL, M.; ROTA, G. (Eds.). **Sementes: fundamentos científicos e tecnológicos**. Pelotas: UFPel, 2003, p. 283-321.

## CAPÍTULO 1 - MODELAGEM MATEMÁTICA DA SECAGEM DE GRÃOS DE MILHO PARA AS CONDIÇÕES DO CERRADO

**RESUMO:** É importante obter informações de como ocorre a remoção de água de produtos agrícolas para assim ajustarmos os dados da secagem a um modelo matemático. Assim, o objetivo foi descrever a cinética e a modelagem matemática de secagem dos grãos de milho (*Zea mays* L.), para diferentes condições de temperatura do ar, utilizadas nos diversos tipos de secadores na região do cerrado. Para ajustar os modelos matemáticos de secagem dos grãos foram realizadas análises de regressão não linear, utilizando o método Quasi-Newton, com o programa Statistica 7.0<sup>®</sup>. Para verificar o grau de ajuste de cada modelo foi considerado o significado dos coeficientes de regressão pelo teste “t”, adaptado ao nível de 5% de probabilidade. A secagem foi realizada com três temperaturas do ar de secagem (80, 100 e 120 °C) em estufa com circulação do ar forçado e convecção. Observou-se que quanto maior foi a temperatura do ar de secagem mais rápido o produto atingiu o teor de água de equilíbrio higroscópico. Verificou-se, que o modelo não linear de Midilli foi o que melhor ajustou às curvas de secagem do milho. A difusividade efetiva obtida da secagem do milho foi maior ( $5,4 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) na temperatura de 120 °C. A equação de Arrhenius apresentou energia de ativação para a difusão líquida durante a secagem de 26,8 kJ mol<sup>-1</sup> para os grãos de milho. Concluiu-se que, com a redução do teor de água ocorreu aumento da energia necessária para a remoção de água do produto (3855 kJ kg<sup>-1</sup>).

**Palavras-chave:** cultura agrícola, otimização, pós-colheita, *Zea mays* L.

## CHAPTER 1 - MATHEMATICAL MODELING OF DRYING CORN GRAINS FOR CONDITIONS OF THE BRAZILIAN CERRADO

**ABSTRACT:** It is important to obtain information as is the removal of water in agricultural products so as to adjust the data to drying to a mathematical model. The objective was to describe the kinetics and mathematical modeling of drying of grains of maize (*Zea mays* L.) to different conditions of air temperature, used in many types of dryers in the Cerrado region. To adjust the mathematical models of drying grain nonlinear regression analyzes were performed using the Quasi-Newton method, with Statistica 7.0<sup>®</sup> program. To check the degree of fit of each model was considered the significance of the regression coefficients for the "t" test, adapted to the level of 5% probability. Drying was carried out with three drying air temperatures (80, 100 and 120 °C) in an oven with air circulation and forced convection. It was observed that the higher the temperature the faster air drying the product has reached the hygroscopic equilibrium water content. It was found that the nonlinear model which best Midilli was adjusted to corn drying curves. The effective diffusivity obtained from drying of corn was higher ( $5.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) at 120 °C. The Arrhenius equation presented activation energy for liquid diffusion during drying of 26.8 kJ mol<sup>-1</sup> for the corn kernels. It was found that by reducing the water content was increased energy required for the product water removal (3855 kJ kg<sup>-1</sup>).

**Keywords:** agricultural culture, post-harvest, optimization, *Zea mays* L.

## 1 INTRODUÇÃO

O milho (*Zea mays* L.) é uma cultura nativa da América Central, cultivada em grande parte do mundo e sua importância econômica é evidenciada pelas diversas formas de uso, seja no consumo animal ou humano. A secagem de produtos agrícolas é o processo mais utilizado para garantir a qualidade e a estabilidade, pois a diminuição da quantidade de água do material reduz a atividade biológica, química e as mudanças físicas que ocorrem durante o armazenamento (BROOKER et al., 1992).

O ar de secagem sob a forma de vapor de água, também exerce pressão parcial, designado pressão parcial de vapor de água no ar (CORADI et al., 2014a), assim, o processo de secagem tem como objetivo a eliminação parcial da água dos grãos, através da transferência simultânea de calor do ar para os grãos e fluxo de massa através do vapor de água, dos grãos para o ar (GONELI et al., 2011). Segundo Corrêa et al. (2010), informações sobre o comportamento do fenômeno de transferência de calor e massa, entre o material biológico e o elemento de secagem são essenciais para desenvolver e aperfeiçoar simulações de operação de secagem, secadores e qualidade dos grãos.

O estudo de simulação de secagem do grão sob condições externas constantes, para um determinado tempo de processamento, pode ser dividida em dois grupos principais: modelos empíricos e teóricos. Os modelos teóricos consideram a resistência interna e a transferência de calor ocorre entre o produto e a massa de ar quente, enquanto que, os modelos empíricos são com base nas variáveis externas do produto, como a temperatura e umidade relativa do ar de secagem (CORADI et al., 2014b).

Nenhuma indicação sobre os fenômenos de energia e transporte de massa no interior dos grãos consideram que o processo de secagem ocorre apenas no período de queda de velocidade (RESENDE et al., 2008). Segundo Niamnuy et al. (2012), a água pode mover-se no interior do material biológico por diferentes mecanismos. Em produtos porosos, como a maioria dos produtos agrícolas, os possíveis mecanismos de transporte de água são: a difusão líquida, a difusão capilar, a difusão na superfície, o fluxo hidrodinâmico, a difusão de vapor e a difusão térmica.

A teoria da difusão líquida assume que não há influência da capilaridade nos efeitos de energia e transferência de massa, de um corpo para outro e, também, considera que os corpos entram em equilíbrio térmico com o ar, instantaneamente, o que pode levar a discrepâncias entre os resultados (NIAMNUY et al., 2012).

De acordo com Niamnuy et al. (2012), pode-se dizer que a difusividade é a facilidade com que a água é removida do material, sendo alterada de acordo com as

condições de secagem, e não intrínseco ao material, considerada como difusividade efetiva. O coeficiente de difusão eficaz pode ser utilizado quando os grãos são considerados materiais homogêneos. Inúmeros estudos têm sido realizados com o objetivo de identificar as características de vários produtos agrícolas durante a secagem, como o nabo forrageiro (SOUSA et al., 2011.), crambe (COSTA et al., 2011.) e milho em espiga (CORRÊA et al., 2011).

Os sistemas de secagem, seu dimensionamento e otimização são determinados em função da viabilidade da sua aplicação comercial, que pode ser feita por simulação matemática, cujo princípio é baseado nas sucessivas camadas finas de secagem do produto, utilizando um modelo matemático que atende satisfatoriamente a redução de água do produto. A utilização de modelos matemáticos para simular os secadores, durante os processos de secagem, operando em altas temperaturas é uma ferramenta importante para os engenheiros que trabalham na área de secagem e armazenamento de grãos (CORRÊA et al., 2010; GONELI et al., 2011; CORADI et al., 2014b). Assim, o objetivo foi descrever a cinética e a modelagem matemática de secagem dos grãos de milho, através de diferentes condições de temperatura do ar de secagem na região do cerrado.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

O experimento foi conduzido na Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), Campus de Chapadão do Sul (CPCS), no Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Agrícolas no ano de 2014. O milho utilizado é enquadrado segundo o MAPA, no grupo do tipo duro. Os grãos de milho foram colhidos de forma aleatória, com teor de água de 21,5% (b.u.). De posse do material, as impurezas e os grãos danificados foram separados, manualmente. Em seguida, os grãos foram submetidos à secagem em estufa de convecção com ventilação forçada do ar, nas temperaturas de 80, 100 e 120 °C e a secagem foi realizada até que os grãos atingissem a umidade de equilíbrio higroscópica, 10,76, 10,44 e 10,17 % (b.s.), respectivamente. Para cada temperatura do ar de secagem, três repetições foram realizadas e, para cada repetição, foram utilizados 2 kg de grãos de milho. O teor de água dos grãos ao longo da secagem (% b.u.) foi determinado pelo método de pesagem gravimétrico. As curvas de secagem (teor de água x tempo) foram ajustadas aos dados experimentais, utilizando onze equações diferentes, semi-empíricas e empíricas, discriminadas abaixo (Tabela 1):

Tabela 1. Equações semi-empíricas e empíricas utilizadas para modelagem matemática de secagem de produtos agrícolas.

Equações	Modelos	
$RU = \exp(-k \cdot t)$	Newton	(1)
$RU = \exp(-k \cdot t^n)$	Page	(2)
$RU = \exp(-(k \cdot t)^n)$	Page Modificado	(3)
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	Henderson e Pabis	(4)
$RU = a \exp(-kt) + c$	Logarítmico	(5)
$RU = a \cdot \exp(-k_0 \cdot t) + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	Dois Termos	(6)
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a) \exp(-k \cdot a \cdot t)$	Exponencial Dois Termos	(7)
$RU = 1 + a t + b t^2$	Wang e Singh	(8)
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-k_0 \cdot t) + c \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	Henderson e Pabis Modificado	(9)
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	Midilli	(10)
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a) \cdot \exp(-k \cdot b \cdot t)$	Aproximação por difusão	(11)

em que,

RU: razão de umidade, adimensional,

t: tempo de secagem, h

k,  $k_0$ ,  $k_1$ : constantes de secagem,  $h^{-1}$

a, b, c: coeficientes dos modelos

n: números de termos das equações

Para a determinação das proporções de umidade do ar e teor de água do produto, durante a secagem sob diferentes condições, foi usada a seguinte expressão:

$$RU = \frac{U^* - U_e^*}{U_i^* - U_e^*} \quad (12)$$

em que,

$U^*$ : teor de água do produto, (b.s.)

$U_i^*$ : teor de água inicial do produto, (b.s.)

$U_e^*$ : teor de água de equilíbrio do produto, (b.s.)

É habitual considerar o valor do coeficiente de difusão constante ou linearmente dependente da temperatura do ar de secagem. Esta relação tem sido expressa pelo modelo de Arrhenius (MOHAPATRA; RAO, 2005).

$$D = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (13)$$

em que,

D: coeficientes de difusão,  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

A: constante,  $(\text{m}^2 \text{s}^{-1})$

E: energia de ativação,  $(\text{kJ kmol}^{-1})$

R: constante universal dos gases,  $(8,314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1})$

$T_{\text{abs}}$ : temperatura absoluta, (K).

Os coeficientes de expressão de Arrhenius foram linearizados através da aplicação do logaritmo da forma:

$$\text{Ln}D = \text{Ln}A - \frac{E}{RT} \quad (14)$$

Os valores de atividade de água, temperatura e teor de água de equilíbrio foi obtido a partir das isotérmicas de grãos de milho de dessorção, utilizando o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais. Para o cálculo do calor isostérico integrante de dessorção foi utilizada a seguinte equação:

$$Q_{\text{st}} = q_{\text{st}} + L = a \cdot \exp(-b \cdot U_e^*) + L \quad (15)$$

em que,

$Q_{\text{st}}$ : calor isostérico integrante de dessorção,  $(\text{kJ kg}^{-1})$

L: calor latente de vaporização de água livre,  $(\text{kJ kg}^{-1})$

$U_e^*$ : teor de água de equilíbrio, (b.s.)

a, b: coeficientes dos modelos.

A água livre de calor latente de vaporização foi obtida usando a temperatura média pela seguinte equação:

$$L = 2502,2 - 2,39 \cdot T_m \quad (16)$$

em que,

L: calor latente de vaporização de água livre,  $(\text{kJ kg}^{-1})$

$T_m$ : temperatura média, ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Para ajustar os modelos matemáticos de secagem dos grãos foram realizadas análises de regressão não linear, utilizando o método Quasi-Newton, com o programa

computacional Statistica 7.0<sup>®</sup>. Para verificar o grau de ajuste de cada modelo foi considerado o significado dos coeficientes de regressão pelo teste “t”, adaptado ao nível de 5% de probabilidade, a magnitude do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), os valores de erro relativo médio (P), o erro médio estimado (SE) e o comportamento da distribuição dos resíduos. O erro médio relativo e o erro médio estimado para cada modelo foram calculados de acordo com as seguintes expressões, respectivamente:

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (17)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (18)$$

em que,

Y: valores experimentais observados

$\hat{Y}$ : valores calculados pelo modelo

n: número de observações experimentais

GLR: graus de liberdade do modelo (o número de observações menos o número de parâmetros do modelo).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentados os valores médios de teor de água dos grãos de milho submetidos a diferentes condições de secagem. Pode ser observado na Figura 1, que o tempo necessário para os grãos de milho atingem o teor de água de equilíbrio foi de 1,5, 3,5 e 7,0 horas para as temperaturas de secagem de 120, 100 e 80 °C, respectivamente. Notou-se também que, com o aumento da temperatura do ar de secagem aumentou-se a taxa de remoção de água do produto, evidenciando um aumento na velocidade de secagem, a qual foi observada por alguns pesquisadores como a mamona (GONELI et al., 2011) e em folhas de capim-limão (CORADI et al., 2014a). À medida que o processo de secagem continua para o conteúdo de água de equilíbrio, as curvas representativas de secagem são semelhantes, diferindo-se apenas no tempo de secagem.

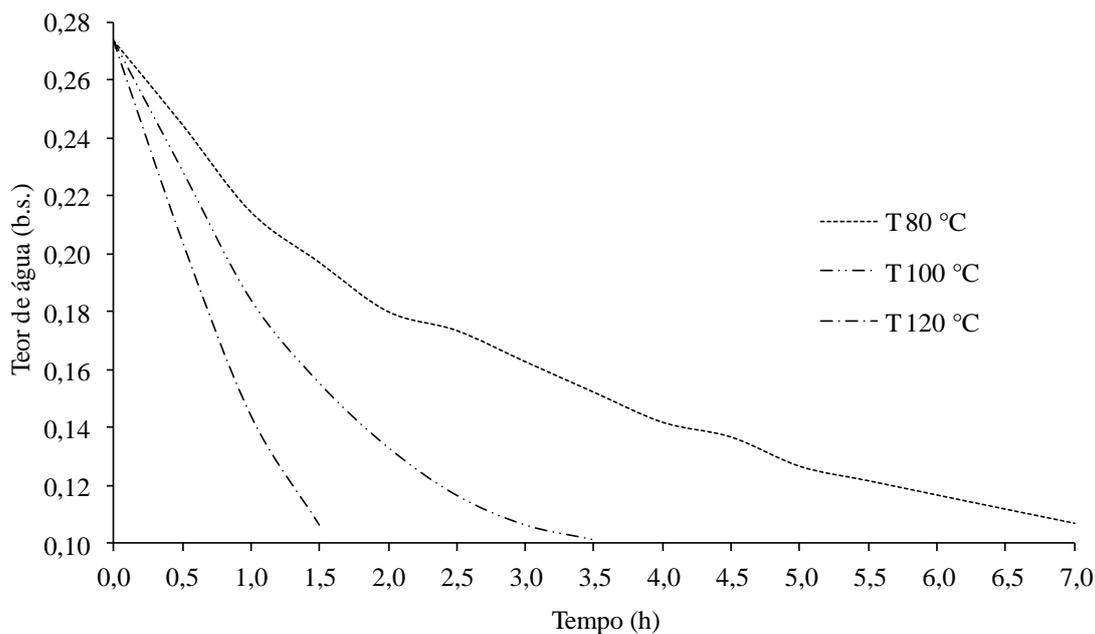


Figura 1. Curvas de secagem de grãos de milho.

Entre os modelos que deram bons resultados estatísticos ( $R^2$ , SE, P) (Tabela 2), o modelo Midilli foi selecionado para representar o fenômeno de secagem de grãos de milho, devido a sua simplicidade em comparação com os outros modelos, de acordo com estudo realizado por Santos et al. (2014).

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é um bom parâmetro para verificar o ajuste de modelos não lineares e normalmente tem valores mais elevados para os modelos que melhor se adequam aos dados experimentais. A maioria dos modelos matemáticos testados tiveram coeficientes de determinação ( $R^2$ ) maior do que 98%, o que indica, de acordo com Madamba et al. (1996), Mohapatra; Rao (2005), uma representação satisfatória do processo de secagem. No entanto, ressalta-se que o modelo de Midilli apresentou os maiores valores de coeficiente de determinação (Tabela 2), concordando com os resultados encontrados por Radünz et al., (2010) na secagem de folhas de guaco. Foram também notórias, que todos os modelos apresentaram valores médios de erro relativo (P) inferior a 10% para as três condições testadas de temperatura do ar de secagem, indicando como Mohapatra; Rao (2005) que são adequados para representar o processo.

Tabela 2. Coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o erro médio relativo (P), os valores estimados de erro médio (SE) e tendência de distribuição de resíduos (A – aleatória; T – tendenciosa) de secagem de grãos de milho, em função das diferentes temperaturas.

Modelos matemáticos	80 °C	100 °C	120 °C
	$R^2$ (%)		
$RU = \exp(-k \cdot t)$	99,33	99,67	98,70
$RU = \exp(-k \cdot t^n)$	99,81	99,92	99,42
$RU = \exp(-(k \cdot t)^n)$	99,81	99,92	99,42
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	99,48	98,24	98,00
$RU = a \exp(-kt) + c$	99,94	99,70	99,42
$RU = a \cdot \exp(-k_o \cdot t) + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	99,48	98,24	98,10
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \exp(-k \cdot a \cdot t)$	99,80	99,83	98,56
$RU = 1 + a t + b t^2$	99,79	99,65	99,87
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-k_o \cdot t) + c \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	99,49	98,24	98,10
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	99,96	99,94	99,99
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \cdot \exp(-k \cdot b \cdot t)$	99,33	99,88	98,70
	SE (decimal)		
$RU = \exp(-k \cdot t)$	0,0366	0,0722	0,1535
$RU = \exp(-k \cdot t^n)$	0,0199	0,0137	0,0580
$RU = \exp(-(k \cdot t)^n)$	0,0199	0,0137	0,0580
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	0,0304	0,0602	0,1768
$RU = a \exp(-kt) + c$	0,0831	0,0244	0,3817
$RU = a \cdot \exp(-k_o \cdot t) + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	0,0330	0,0737	0,2500
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \exp(-k \cdot a \cdot t)$	0,0209	0,0206	0,0909
$RU = 1 + a t + b t^2$	0,0215	0,0301	0,0259
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-k_o \cdot t) + c \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	0,0365	0,1042	0,2500
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	0,0116	0,0151	0,0078
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \cdot \exp(-k \cdot b \cdot t)$	0,0396	0,0196	0,2659
	P (%)		
$RU = \exp(-k \cdot t)$	18,43	14,89	06,34
$RU = \exp(-k \cdot t^n)$	20,87	02,36	05,68
$RU = \exp(-(k \cdot t)^n)$	20,87	02,36	05,68
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	27,36	04,37	12,28
$RU = a \exp(-kt) + c$	40,48	03,48	10,85
$RU = a \cdot \exp(-k_o \cdot t) + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	27,36	04,37	12,28
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \exp(-k \cdot a \cdot t)$	21,37	06,86	55,14
$RU = 1 + a t + b t^2$	13,69	13,33	02,70
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-k_o \cdot t) + c \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	27,36	04,37	07,35
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	03,80	01,53	02,15
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \cdot \exp(-k \cdot b \cdot t)$	18,43	05,26	08,31
	Distribuição dos resíduos		
$RU = \exp(-k \cdot t)$	T	T	A
$RU = \exp(-k \cdot t^n)$	A	A	A
$RU = \exp(-(k \cdot t)^n)$	T	A	A
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	A	T	A
$RU = a \exp(-kt) + c$	A	A	A
$RU = a \cdot \exp(-k_o \cdot t) + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	T	T	A

$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \exp(-k \cdot a \cdot t)$	A	A	A
$RU = 1 + a \cdot t + b \cdot t^2$	A	A	A
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-k_o \cdot t) + c \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	T	T	A
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	A	A	A
$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \cdot \exp(-k \cdot b \cdot t)$	T	A	A

Todos os modelos testados tiveram erro médio estimado (SE) considerado baixo, próximos de zero, o que representa bons modelos para ajuste dos dados experimentais. De acordo com Draper; Smith (1981), a capacidade de um modelo para representar adequadamente um dado processo físico é inversamente proporcional ao valor do erro médio estimado. Verifica-se, ainda, que alguns modelos apresentam para as três condições de secagem distribuição aleatória dos resíduos, resultando assim ajuste satisfatório aos dados experimentais da secagem de milho. Com a análise dos parâmetros estatísticos, verificou-se que todos os modelos atendem para os ajustes dos dados experimentais. No entanto, o modelo Midilli foi o selecionado para representar o fenômeno de secagem de grãos de milho, por obter os maiores valores de  $R^2$ , e menores valores de P e SE, para todas as temperaturas de secagem estudadas. Na Tabela 3 estão os coeficientes dos modelos ajustados para os grãos de milho, analisados durante a secagem, em diferentes temperaturas do ar.

A partir do modelo de Midilli, observou-se que os coeficientes de secagem "k", "a", "n" e "b" diminuíram com o aumento da temperatura. Esses coeficientes representam os efeitos das condições externas de secagem. De acordo com Babalis et al. (2004), essas constante podem ser usadas como abordagem para caracterizar o efeito da temperatura relacionada com a difusividade efetiva no período de processo de secagem e a difusão líquida descendente para controlar este processo. Na Figura 2 estão as curvas de secagem para os grãos de milho ajustadas pelo modelo Midilli, para as temperaturas do ar de 80, 100 e 120 °C.

Tabela 3. Parâmetros obtidos a partir dos modelos que ajustaram os dados de secagem dos grãos de milho

Modelos matemáticos							
Equação (1)	T (°C)	K					
	80	0,3823					
	100	0,4840					
	120	1,0727					
Equação (2)	T (°C)	K	n				
	80	0,3059	1,1995				
	100	0,3393	1,5178				
	120	1,1238	2,2544				
Equação (3)	T (°C)	K	n				
	80	0,3726	1,1995				
	100	0,4907	1,5178				
	120	1,0531	2,2544				
Equação (4)	T (°C)	A	k				
	80	1,0486	0,4006				
	100	1,0766	0,5251				
	120	1,0617	1,1336				
Equação (5)	T (°C)	A	k	c			
	80	1,1537	0,2964	-0,1395			
	100	1,9511	0,1932	0,2128			
	120	12,4539	0,0566	-11,4119			
Equação (6)	T (°C)	A	k <sub>0</sub>	b	k <sub>1</sub>		
	80	0,5243	0,4006	0,5243	0,4006		
	100	0,5383	0,5251	0,5383	0,5251		
	120	0,5308	1,1336	0,5308	1,1336		
Equação (7)	T (°C)	A	k				
	80	1,7298	0,5154				
	100	2,0173	0,7955				
	120	2,5160	2,1076				
Equação (8)	T (°C)	A	b				
	80	-0,2816	0,0204				
	100	-0,3397	0,0212				
	120	-0,4681	-0,1361				
Equação (9)	T (°C)	A	k	b	k <sub>0</sub>	c	k <sub>1</sub>
	80	0,3495	0,4006	0,3495	0,4006	0,3495	0,4006
	100	0,3588	0,5251	0,3588	0,5251	0,3588	0,5251
	120	0,3539	1,1336	0,3539	1,1336	0,3539	1,1336
Equação (10)	T (°C)	A	k	n	b		
	80	1,0087	0,3185	1,0532	-0,0111		
	100	1,0014	0,3302	1,4521	0,0155		
	120	0,9981	-0,1223	0,0001	-0,7544		
Equação (11)	T (°C)	A	k	b			
	80	0,1880	0,3823	0,9999			
	100	-11,7431	1,1000	0,9228			
	120	0,7325	1,0727	1,0000			

t: tempo de secagem, h; k, k<sub>0</sub>, k<sub>1</sub>: constantes de secagem, h<sup>-1</sup>; a, b, c: coeficientes dos modelos; n: números de termos das equações

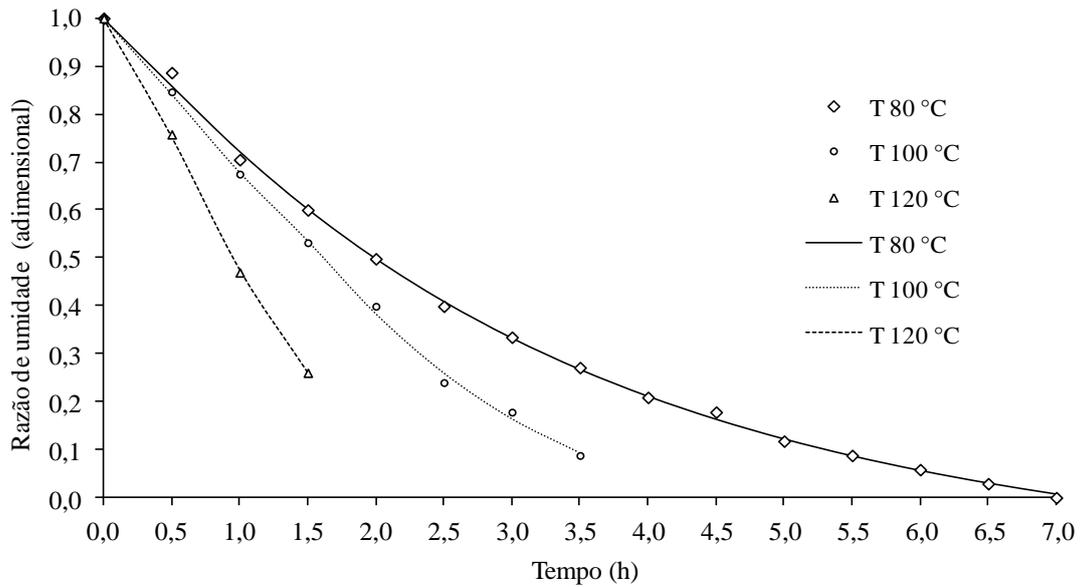


Figura 2. Razão de umidade de grãos de milho ajustadas com o modelo de Midilli.

Verificou-se, que o ajuste das curvas de secagem foi satisfatória, prevista pelo modelo de Midilli com os dados experimentais, independentemente das condições de temperatura do ar, pois os valores dos dados da secagem se ajustaram quase que perfeitamente aos dados do modelo (Figura 3). Os resultados satisfatórios obtidos pelo modelo de Midilli ocorreram devido à secagem dos grãos ter apresentado um período de queda de velocidade de movimentação de água, em que a maior resistência ao calor e transferência de massa (umidade) ocorreu quando o teor de água não estava na superfície do produto, transmitindo o mecanismo primário, a temperatura do ar, para governar o movimento da água.

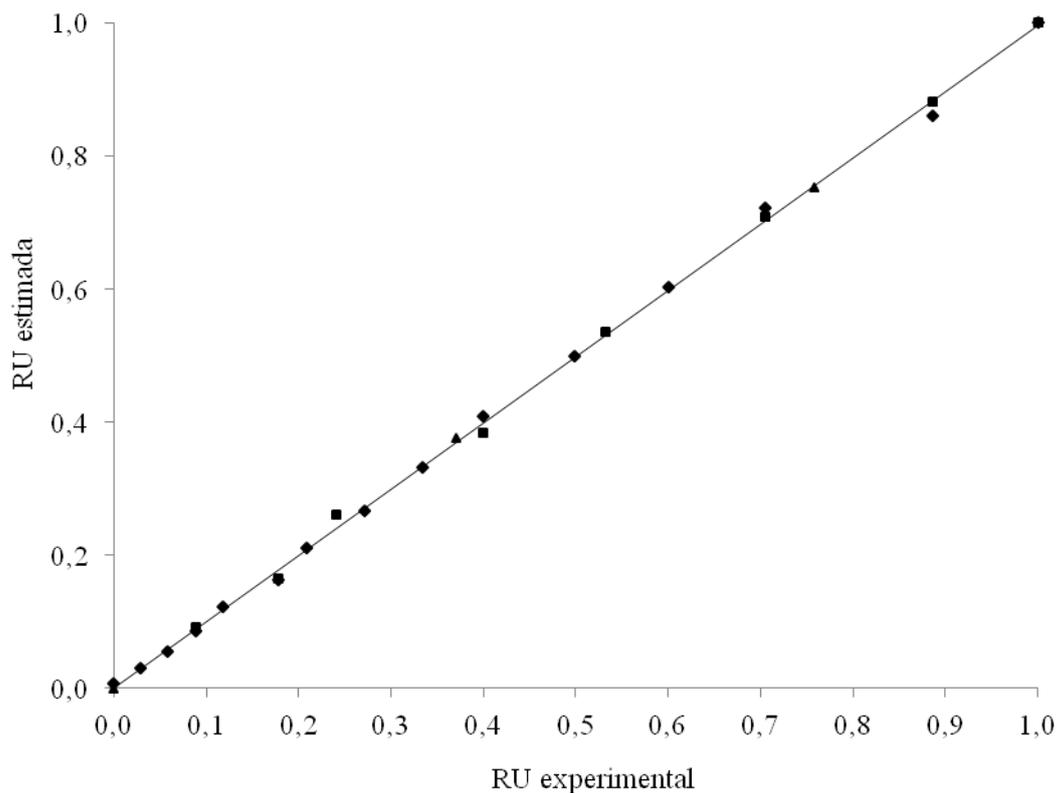


Figura 3. Dados experimentais e estimados pela razão de umidade dos grãos de milho, calculado pelo modelo de Midilli.

Durante a secagem, o coeficiente efetivo de difusão aumentou significativamente ( $P < 0,05$ ) com o aumento da temperatura do ar de secagem (Figura 4), concordando com os resultados obtidos por outros pesquisadores (SIQUEIRA et al., 2012; GONELI et al., 2014). De acordo com Siqueira et al. (2012), quanto maior for a temperatura do ar de secagem, menor será a resistência do grão para a remoção de água, então, consequentemente, a difusividade será mais elevada. Os coeficientes de difusão obtidos nos grãos de milho foram de magnitudes entre  $4,5$  e  $5,4 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (Figura 4). No entanto, Santos et al. (2014) encontram em grãos de milho (Pioneer P3646) magnitude do coeficiente de difusão entre  $2,54 \times 10^{-09}$  a  $8,91 \times 10^{-09} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , utilizando o diâmetro equivalente inicial dos grãos ou negligenciando a redução do volume do produto durante a secagem, e entre  $2,66 \times 10^{-9}$  a  $8,91 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , considerando-se a contração do grão. No entanto, com o aumento da temperatura do ar de secagem, os valores do coeficiente de difusão aumentaram significativamente, o que afirma os resultados apresentados pelo Doymaz (2003) para quiabo, variando de  $4,27 \times 10^{-10}$  a  $1,30 \times 10^{-09} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para o intervalo de temperatura entre  $50$  e  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

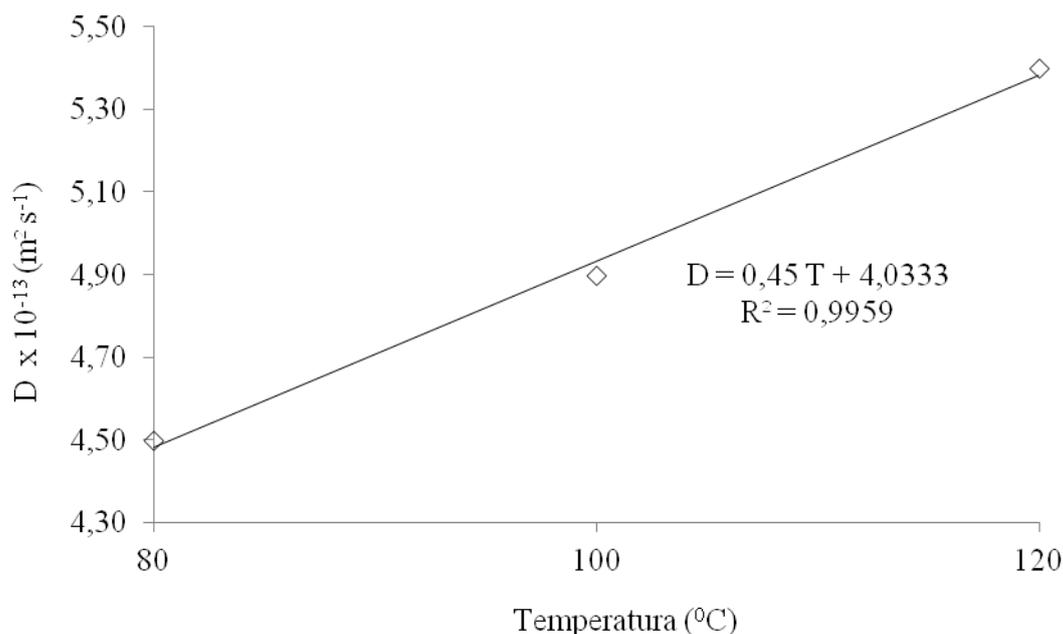


Figura 4. Valores médios do coeficiente de difusão efetiva ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ), em função das diferentes temperaturas do ar na secagem de grãos de milho.

O coeficiente de difusão dos grãos de milho está relacionada diretamente com a temperatura do ar de secagem, representado pela expressão de Arrhenius (Figura 5). Observou-se, que os valores do  $\ln(D)$  como uma função da temperatura absoluta inversa ( $1/T_a$ ) mostram um comportamento diferente para as temperaturas.

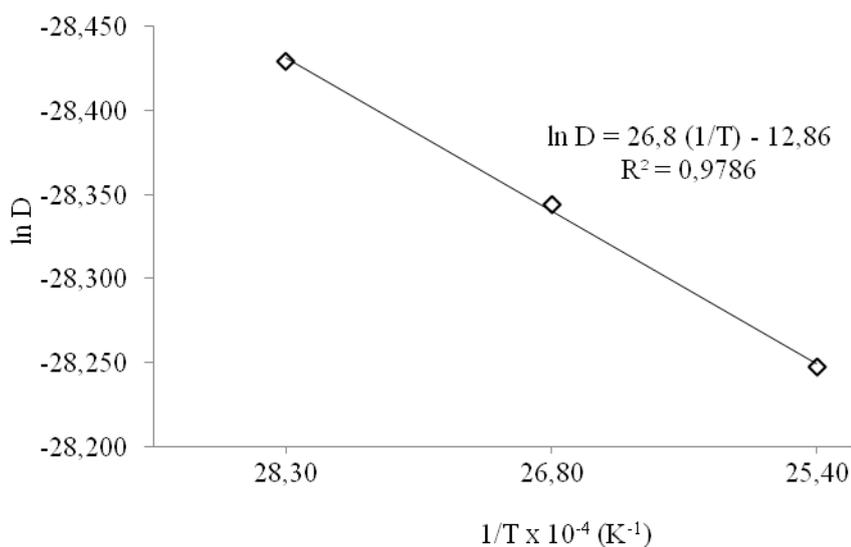


Figura 5. Representação eficaz da relação de Arrhenius para a difusividade e a temperatura do ar de secagem de grãos de milho.

Neste estudo, a energia de ativação média para o fenômeno de secagem de grãos de milho foi  $26,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  para as temperaturas estudadas. De acordo com Zogzas et al. (1996), a energia de ativação para os produtos agrícolas varia de  $12,7$  a  $110 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pode-se verificar que a energia de ativação aumentou com a elevação da temperatura do ar de secagem (Figura 5). A energia de ativação é uma barreira que tem de ser superada de modo que o processo de difusão possa ser desencadeado no produto (KASHANINEJAD et al., 2007). À medida que a energia de ativação aumenta, indica a facilidade com a qual as moléculas de água superam a barreira de energia para a migração de dentro do produto para a superfície, isto significa que, quanto menor for a energia de ativação maior será a difusividade da água no produto (DOYMAZ, 2003; SANTOS et al., 2014). Siqueira et al. (2012) esclarecem que quanto maior for a energia de ativação, menor será a taxa à qual a água é removida do material, indicando que em produtos com maiores teores de água, a energia de ativação é inferior. Por outro lado, o calor isostérico de sorção foi de  $3775$  a  $3855 \text{ kJ kg}^{-1}$ , para as temperaturas de  $80$  a  $120 \text{ °C}$  (Figura 6). Assim, pode-se inferir que não houve interferência das temperaturas externas (Umidade relativa do ar a 60%) nas condições de secagem.

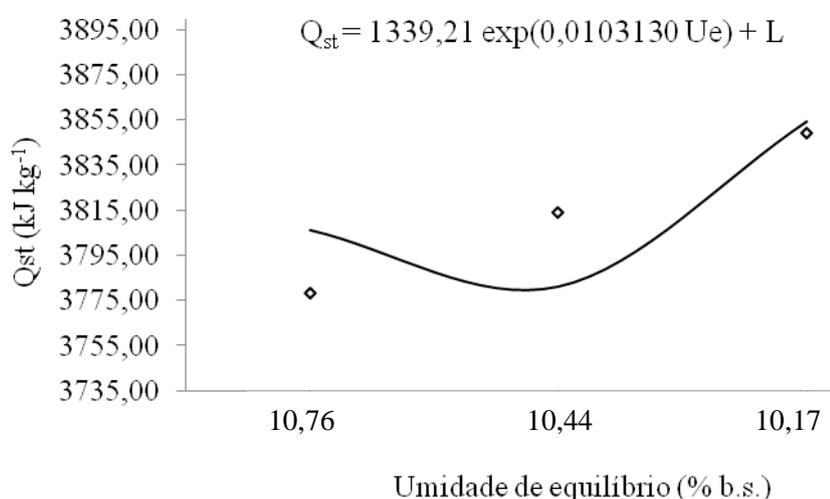


Figura 6. Valores experimentais e estimados de calor isostérico integrante dessorção, em função do teor de água de equilíbrio dos grãos de milho.

Observou-se que, com a redução do teor de água dos grãos de milho ocorreu aumento da energia necessária para a remoção de água do produto. Segundo Almuhtaseb et al. (2004), este comportamento também é observado em diversos produtos biológicos.

#### 4 CONCLUSÕES

O aumento da temperatura do ar (80 para 120 °C) influenciou em um menor tempo de secagem para que o produto atingisse a umidade de equilíbrio higroscópico.

O modelo Midilli foi o que melhor ajustou as curvas de secagem dos grãos de milho, para as temperaturas de 80, 100 e 120 °C.

A difusividade efetiva aumentou ( $4,5 \times 10^{-13}$  para  $5,4 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) com a elevação da temperatura do ar de secagem de 80 para 120 °C.

A equação de Arrhenius apresentou energia de ativação para a difusão líquida, durante a secagem de  $26,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  para os grãos de milho.

Com a redução do teor de água ocorreu aumento da energia necessária para a remoção de água do produto ( $3855 \text{ kJ kg}^{-1}$ ).

#### 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-MUHTASEB A.H.; MCMINN W.A.M.; MAGEE T.R.A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 62, p. 135-142, 2004.

BABALIS, S.J.; BELESSIOTIS, V.G. Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. **Journal of Food Engineering**, v. 65, p. 449-458, 2004.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 450p., 1992.

CORADI, P.C.; MELO, E.C.; ROCHA, R.P. Evaluation of electrical conductivity as a quality parameter of lemongrass leaves (*Cymbopogon Citratus* Stapf) submitted to drying process. **Drying Technology (Online)**, v. 32, n. 8, p. 969-980, 2014a.

CORADI, P.C.; BORÉM, F.M.; REINATO, C.H. Coffee cherries drying process and the influence of environment relative humidity in the mathematical modeling, moisture content, and enthalpy of vaporization. **Energia na Agricultura (UNESP. Botucatú. CD-Rom)**, v. 29, n. 2, p. 148-157, 2014b.

CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; AFONSO JÚNIOR, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; VALENTE, D. S. M. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of coffee in different processing levels. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, p. 2016-2022, 2010.

CORRÊA, P.C.; BOTELHO, F.M.; OLIVEIRA, G.H.H.; GONELI, A.L.G.; RESENDE, O.; CAMPOS, S.C. Mathematical modeling of the drying process of corn ears. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 33, p. 575-581, 2011.

COSTA, L.M.; RESENDE, O.; SOUSA, K.A.; GONÇALVES, D.N. Coeficiente de difusão efetivo e modelagem matemática da secagem de sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, p. 1089-1096, 2011.

DOYMAZ, I.; PALA, M. The thin-layer drying characteristics of corn. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p. 125-130, 2003.

DRAPER, N.R.; SMITH, H. Applied regression analysis. **John Wiley & Sons**, 3th edition, New York, p. 712., 1998.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; MAGALHÃES, F.E.A.; BAPTESTINI, F.M. Contração volumétrica e forma dos frutos de mamona durante a secagem. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v. 33, n. 1, p. 1-8, 2011.

GONELI, A.L.D.; NASU, A.K.; GANCEDO, R.; ARAÚJO, W.D.; SARATH, K.L.L. Cinética de secagem de folhas de erva baleeira (*Cordia verbenacea* DC.). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais (Impresso)**, v. 16, p. 434-443, 2014.

KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L.G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachionuts. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 98-108, 2007.

MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. Thin-layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29, p. 75-97, 1996.

MOHAPATRA, D.; RAO, P.S. A Thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 4, p. 513-518, 2005.

NIAMNUY, C.; NACHAISIN, M.; POOMSA, N.; DEVAHASTIN, S. Kinetic modelling of drying and conversion / degradation of isoflavones during infrared drying of soybean. **Food Chemistry**, v. 133, p. 946-952, 2012.

RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; BOTELHO, F.M.; RODRIGUES, S. Modelagem matemática do processo de secagem de duas variedades de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 10, p. 17-26, 2008.

RADÜNZ, L.L.; MELO, E.C.; ROCHA, P.P.; BERBERT, P.A.; GRACIA, L.M.N. Study of essential oil from guaco leaves submitted to different drying air temperature. **Engenharia na Agricultura**, v. 18, p. 241-247, 2010.

SANTOS, M.N.S.; OLIVEIRA, D.E. C.; RUFFATO, S.; PEREIRA, V.S. Cinética de secagem de grãos de milho da cultivar Pioneer P3646. **Global Science and Technology**, v. 7, p. 119-129, 2014.

SIQUEIRA, V.C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H. Difusividade efetiva de grãos e frutos de pinhão-manso. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 33, p. 2919-2930, 2012.

SOUSA, K.A.; RESENDE, O.; CHAVES, T.H.; COSTA, L.M. Cinética de secagem do nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). **Revista Ciência Agronômica**, v. 2, p. 883-892, 2011.

ZOGZAS, N.P.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in food stuffs. **Drying Technology**, v. 14, p. 2225-2253, 1996.

## **CAPÍTULO 2 - AVALIAÇÃO DO PROCESSO SECAGEM NA QUALIDADE DE GRÃOS DE MILHO PARA INDÚSTRIA NAS CONDIÇÕES DO CERRADO**

**RESUMO:** A etapa de secagem é uma operação fundamental para a conservação dos grãos durante o armazenamento. Objetivo foi avaliar os efeitos da secagem e teores de água nas alterações das qualidades físicas e físico-química de grãos de milho (*Zea mays* L.) para as condições do cerrado. O experimento foi conduzido no Laboratório de Pós-Colheita de Grãos (CPCS/UFMS) no ano de 2014. Para o monitoramento da secagem, o delineamento experimental foi inteiramente casualizado em esquema fatorial (7x3) (teores de água x temperaturas de secagem), com três repetições. As médias foram submetidas à análise de variância, sendo os efeitos dos tratamentos avaliados pelo teste F e, quando significativos, foram submetidos à análise de regressão polinomial. Os grãos de milho foram colhidos com teores de água de 18% (b.u.) e secos em estufa de convecção com ventilação forçado do ar. Ao longo da secagem foram coletadas amostras com diferentes teores de água para determinação das propriedades físicas e físico-químicas. De acordo com os resultados observou-se que a redução dos teores de água, associados ao aumento da temperatura do ar de secagem reduziu a qualidade físico-química e interferiu negativamente nas propriedades físicas dos grãos de milho. A secagem com temperaturas do ar de 80 °C obtiveram os melhores resultados de qualidade físico-química e propriedades físicas dos grãos de milho, atendendo principalmente a qualidade fisiológica. Para reduzir o processo de deterioração e obter rendimento na secagem dos grãos de milho, concluiu-se que a utilização de temperatura do ar de 80 °C seja a mais adequada.

**Palavras-chave:** Armazenamento, Processamento, Temperatura. *Zea mays* L.

## CHAPTER 2 - EVALUATION PROCESS DRYING IN CORN GRAIN QUALITY FOR INDUSTRY IN THE CONDITIONS OF THE CERRADO

**ABSTRACT:** The drying step is a key operation for keeping the grain during storage. Objective was to evaluate the effects of drying and moisture content changes in the physical and physicochemical qualities of grains of maize (*Zea mays* L.) for the Cerrado conditions. The experiment was conducted at the Grain Postharvest Laboratory (CPCS / UFMS) in the year 2014. To monitor the drying, the experimental design was completely randomized in a factorial arrangement (7x3) (water content x drying temperatures) with three replications. The data were submitted to analysis of variance, and the effects of the treatments evaluated by F test and, when significant, were submitted to polynomial regression analysis. The corn kernels were harvested at moisture contents of 18% (w.b.) and dried in convection oven with forced air ventilation. During drying samples were collected with different water levels for determination of physical and physical-chemical properties. According to the results it was observed that reducing the water content associated with the increase in the drying air temperature reduced the physical-chemical quality and a negative influence on the physical properties of the corn grains. The drying air temperatures of 80 ° C obtained the best results of physical and chemical quality and physical properties of corn kernels, mainly serving the physiological quality. To reduce the deterioration in the drying efficiency and obtaining of maize grains, it was concluded that use air temperature of 80 °C is the most suitable.

**Keywords:** Storage, processing, temperature, *Zea mays* L.

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o quarto produtor mundial de milho sendo este destinado a diversas finalidades, com maior demanda para formulações de rações utilizadas na nutrição animal, pois contem alto índice energético e, também, derivados de milho utilizados na alimentação humana (ELIAS 2002; CORADI et al., 2011). Após os grãos de milho serem colhidos com teores de água de aproximadamente 23% (b.u.) é necessário realizar um processo de secagem até os mesmos atingirem 12% (b.u.), para assegurar a qualidade e estabilidade no armazenamento, reduzindo a quantidade de água do produto e evitando a atividade biológica de microorganismos (BROOKER et al., 1992).

Elias et al. (2009) ressaltam que dentre os métodos utilizados para conservação da qualidade de grãos, a secagem traz economia não só sob o ponto de vista de processamento, mas também por permitir a preservação do produto em ambiente natural durante um longo período de tempo. Desta forma, a secagem se destaca como a mais importante etapa da pós-colheita, garantindo a manutenção da qualidade dos grãos. Porém, o processo de secagem proporciona, também, a perda de água nos grãos, podendo causar danos nas estruturas celulares do produto, levando a mudanças na forma e decréscimo em suas dimensões e características físico-químicas (ELIAS et al., 2009; CORRÊA et al., 2011). A velocidade e a intensidade do processo de secagem dependem da temperatura do ar de secagem, do fluxo de ar e dos teores de água iniciais e finais dos grãos.

Para avaliar os efeitos da secagem, o conhecimento das propriedades físicas e mecânicas, bem como a qualidade físico-química dos grãos são de fundamental importância para uma correta conservação e para o projeto, dimensionamento, construção e operação do secador. No caso específico do milho, o secador, quando mal dimensionado, pode gerar a quebra dos grãos e, conseqüentemente, redução na qualidade no armazenamento e comercialização (PUZZI, 2000; RESENDE et al., 2008). O exemplo disto é a redução dos teores de água nos grãos durante a secagem, podendo aumentar a massa específica aparente e garantir a qualidade do produto durante a armazenagem (DALPASQUALE et al., 2001; CORRÊA et al., 2011).

O processo de secagem é gerado pelas pressões de vapor d'água presente nos grãos que tende a ocupar todos os espaços intercelulares, gerando pressões em todas as direções. Por outro lado, a água presente no ar de secagem sob a forma de vapor exerce, também, uma pressão parcial, designada pressão parcial de vapor d'água no ar. O processo de secagem visa à retirada parcial da água dos grãos, através da transferência

simultânea de calor do ar para os grãos e de massa, por meio do fluxo de vapor d'água, dos grãos para o ar (GONELI et al., 2011; CORADI et al., 2014a). Assim, o objetivo foi avaliar os efeitos da secagem e teores de água nas alterações das propriedades físicas e qualidade físico-química de grãos de milho (*Zea mays* L.) para as condições do cerrado.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho de pesquisa foi conduzido na Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), Campus de Chapadão do Sul (CPCS), no Laboratório de Pós-Colheita de Grãos no ano de 2014. Para o monitoramento da secagem, o delineamento experimental foi inteiramente casualizado em esquema fatorial (7x3) (teores de água x temperaturas de secagem), com três repetições. As médias foram submetidas à análise de variância, sendo os efeitos dos tratamentos avaliados pelo teste F e, quando significativos, foram submetidos à análise de regressão polinomial.

O milho utilizado é enquadrado segundo o MAPA, no grupo do tipo duro. Os grãos de milho foram colhidos de forma aleatória, com teor de água de 18,0% (b.u.). De posse do material, as impurezas e os grãos danificados foram separados, manualmente. Em seguida, os grãos foram submetidos à secagem em estufa de convecção com ventilação forçada do ar, nas temperaturas de 80, 100 e 120 °C. Para cada temperatura do ar de secagem, três repetições foram realizados e, para cada repetição, foram utilizados 2 kg de grãos de milho. Para avaliação das propriedades físicas e qualidade físico-química dos grãos foram coletadas amostras ao longo da secagem, com teores de água de 18, 17, 16, 15, 14, 13 e 12% (b.u), para cada temperatura do ar de secagem.

O tamanho dos grãos foi determinado através da medição dos eixos de comprimento, largura e espessura, após a secagem, com o auxílio de um paquímetro com precisão de 0,01 mm (MOHSENIN, 1986). Foram medidos 200 grãos de milho para cada temperatura do ar de secagem.

O teor de água dos grãos ao longo da secagem (% b.u.) foi determinado pelo método de pesagem gravimétrico.

A massa específica aparente dos grãos foi determinada pela relação entre a massa e volume do grão, a equação (1).

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V} \quad (1)$$

em que,

$\rho_{ap}$ : massa específica aparente, ( $\text{kg m}^{-3}$ )

$m$ : massa de grãos, (kg)

$V$ : volume, ( $\text{mm}^3$ )

A esfericidade do grão foi calculada de acordo com a equação (2) (MOHSENIN, 1986).

$$\phi = \frac{(a \cdot b \cdot c)^{1/3}}{a} \quad (2)$$

em que,

$\Phi$ : esfericidade, adimensional

$a$ : eixo maior, (mm)

$b$ : eixo médio, (mm)

$c$ : eixo menor, (mm).

A circularidade do grão foi determinada de acordo com a equação (3) (MOHSENIN, 1986).

$$C = \frac{A_p}{A_c} \quad (3)$$

em que,

$C$ : circularidade, adimensional

$A_p$ : diâmetro do maior círculo inscrito na projeção do objeto em repouso, ( $\text{mm}^2$ )

$A_c$ : diâmetro do círculo circunscrito menor na projeção do objeto em repouso, ( $\text{mm}^2$ )

O volume ( $V_g$ ) de cada grão foi obtido com a equação (4) (MOHSENIN, 1986).

$$V_g = \frac{\pi \cdot a \cdot b \cdot c}{6} \quad (4)$$

em que,

$a$ : eixo comprimento do grão, (mm)

$b$ : eixo largura do grão, (mm)

$c$ : eixo espessura do grão, (mm).

O teste de condutividade elétrica foi realizado nos grãos de milho de acordo com a metodologia descrita por Vieira; Krzyzanowski (1999). Foram usados cinquenta grãos para quatro repetições de cada tratamento. As amostras foram colocadas em copos plásticos com 75 ml de água deionizada, acondicionados em câmara tipo MA415 BOD, com temperatura controlada a  $25 \pm 2$  °C, durante 24 horas. As soluções contendo os grãos foram suavemente agitadas, para posterior leitura da quantidade de íons lixiviados com auxílio de um medidor de condutividade elétrica, modelo digital portátil de CD-

850 "Instrutherm". Os resultados foram divididos pela massa de grãos e expressos em  $\mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  de grãos.

O teste de germinação foi conduzido com quatro repetições de 50 grãos para cada tratamento, em rolos do tipo toalha de papel "germitest", acondicionado no equipamento tipo germinator "Mangesdorf set" com temperatura constante de  $25 \pm 2$  °C. A quantidade de água adicionada foi equivalente a 2,5 vezes a massa do substrato seco, visando o umedecimento adequado e, conseqüentemente, a padronização do teste. As interpretações foram feitas no quarto dia e no sétimo dia, de acordo com os critérios estabelecidos nas Regras de Análise de Sementes (BRASIL, 2009).

O índice de acidez dos grãos foi determinado de acordo com a metodologia descrita por AOAC (2000). O procedimento foi realizado colocando-se 5 g de amostra num becker de 250 ml, adicionando 150 ml de etanol, deixando repousar por cerca de 30 minutos, com agitação a cada 5 minutos. Em seguida, o material sobrenadante foi filtrado com papel de filtro de 0,5 mm, passando-o para um erlenmeyer. Em seguida, foram adicionados 100 ml de etanol no erlenmeyer, deixando-o em repouso durante 15 minutos com agitação a cada 5 minutos. Filtrou-se novamente o material, adicionando uma solução de 5 gotas de indicador de fenolftaleína (1%), para em seguida realizar a titulação com NaOH 0,1 N até atingir coloração rósea. Para o cálculo do índice de acidez em mg NaOH  $\text{g}^{-1}$  foi utilizada a equação 5.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times N \times F \times 40}{P} \quad (5)$$

em que,

V: volume de titulação NaOH 0,1N (ml)

N: normalidade

F: fator de correção

P: pesagem de amostra, (g)

40: peso equivalente de NaOH.

A proteína bruta foi determinada utilizando o método de digestão de Kjeldahl (AOAC, 2000). Este método foi concebido em 1983 e baseia-se em três etapas: digestão, destilação e titulação. O processo ocorre através da digestão à transformação da matéria orgânica da amostra com a proteína em sulfato de amônio ( $\text{NH}_3\text{SO}_4$ ), digerindo a ação de mistura (catalisador) com ácido sulfúrico e calor. O material orgânico da amostra decomposta com ácido sulfúrico e catalisador foram transformados em sal de amônia. Para determinar a digestão de proteínas foi pesado 1 g de amostra

passada em papel de filtro. Em seguida, a amostra foi colocada no tubo digestor. No tubo digestor foi adicionado um catalisador de sedimento de cobre (Cu) e 15 ml de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Após a adição dos produtos, os tubos foram levados para o aparelho digestor de proteína a uma temperatura de 420 °C, em que apenas a amostra foi removida quando a cor verde clara foi adquirida (cerca de 1 hora). Após arrefecimento da amostra foi adicionado 70 ml de água destilada em um erlenmeyer com 30 ml de ácido bórico. Na etapa de destilação do material, a amônia foi libertada a partir do sal de amônia por reação com hidróxido. Isso ocorreu com a absorção de nitrogênio que foi titulada e quantificada. Este procedimento foi efetuado usando um destilador de tubo pré-aquecido, e um digestor. Neste tubo foi adicionado NaOH (40%) com o auxílio de uma alavanca contido numa retorta, procedendo destilação durante cerca de 4 minutos. Após a titulação, a destilação foi feita com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1N até que se chegou à coloração rósea. O volume titulado foi calculado pela equação 6, que resultou na percentagem de proteína bruta da amostra.

$$PB = \frac{V_1 \times 0,4 \times F \times 6,25}{P} \quad (6)$$

em que,

PB: porcentagem de proteína bruta, (%)

V1: volume titulado, (ml)

0,14: grama de nitrogênio equivalente

F: solução do fator de correção H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1N

P: pesagem da amostra, (g)

6,25: transformação de nitrogênio em proteína bruta.

A análise de porcentagem de cinzas foi feita em 2 g de amostra de grãos de milho, colocados em cadinhos de porcelana tarado, a 100 °C numa forno de mufla por 4 horas e calcinado a 600 °C. Em seguida, a amostra foi deixada arrefecer em dessecadores até temperatura ambiente e, mensurada a massa (AOAC, 2000). Após calcinação, a determinação de cinzas foi obtida pela pesagem e diferença entre a massa do cadinho vazio, previamente calcinadas, e a massa do resíduo do cadinho, considerando a massa da amostra fresca.

Os dados de contração volumétrica dos grãos foram ajustados pelos modelos matemáticos de regressão não-linear, pelo método de Quasi-Newton, no programa Statistica 7,0<sup>®</sup>.

Referência do modelo	Modelo	
Bala e Woods	$\Psi_m = a. \{1 - \exp[b.(U - U_0)]\}$	(7)
Rahman	$\Psi_m = a + \beta_2.(U - U_0)$	(8)
Corrêa	$\Psi_m = 1/[a + b.\exp(U)]$	(9)
Exponencial	$\Psi_m = a.\exp(b.U)$	(10)

em que,

$\Psi_m$ : contração volumétrica, (decimal)

$U$  : teor de água do produto, decimal (b.s.)

$U_0$  : teor de água inicial do produto, decimal (b.s.)

$\beta_2$  : coeficiente de contração volumétrica, (adimensional)

$a, b$  : parâmetros que dependem do produto.

Para verificar o grau de ajuste de cada modelo foi considerado o significado do coeficiente de regressão pelo teste “t”, adotando o nível de 5% de probabilidade, a magnitude do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), os valores de erro médio relativo (P) e o erro médio estimado (SE) e verificado o comportamento da distribuição dos resíduos. O erro médio relativo e o erro médio estimado para cada modelo foram calculados de acordo com as seguintes expressões, respectivamente:

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (11)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (12)$$

em que,

$Y$ : valor observado experimentalmente

$\hat{Y}$  : valor calculado pelo modelo

$n$  : número de observações experimentais.

GLR: graus de liberdade do modelo

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se, na Tabela 1, que a interação entre temperaturas do ar de secagem e teores de água dos grãos para as avaliações de comprimento, largura, espessura, volume, massa específica, esfericidade, circularidade, condutividade elétrica, germinação, índice de acidez, cinzas e proteína bruta dos grãos foram significativos a 5% de probabilidade.

Verificou-se, nas Figuras 1, 2, 3 e 4, que os valores médios de comprimento, largura, espessura e volume diminuíram significativamente, com a redução dos teores de água dos grãos e com o aumento da temperatura do ar de secagem. Esses resultados são condizentes com os encontrados por Bande et al. (2012), trabalhando com sementes de melão; Goneli et al. (2011), com sementes de mamona e Araújo et al. (2014), com sementes de amendoim.

A influência da temperatura do ar na redução do tamanho e volume dos grãos está relacionada com a energia de vaporização da água, aumentada com a elevação da temperatura do ar e do produto, acelerando o processo de remoção de água dos grãos. Mesmo assim, observou-se que a redução dos teores de água teve mais efeito nas dimensões dos grãos e volume do que o aumento da temperatura do ar de secagem.

Tabela 1. Análise de variância do comprimento (C), largura (L), espessura (E), volume (V), massa específica (ME), esfericidade (EF), circularidade (CC), condutividade elétrica (CE), germinação (G), índice de acidez (IA), cinzas (CZ), proteína bruta (PB) dos grãos de milho ao longo da secagem

FV	GL	C	L	E	V	ME	EF
Temperatura	2	0,0000*	0,0100*	0,0000*	0,0004*	0,0493*	0,0001*
Teor de água	5	0,0060*	0,0022*	0,0321*	0,0071*	0,0005*	0,0140*
Temp x teor água	10	0,0351*	0,0003*	0,0089*	0,0231*	0,0391*	0,0001*
Erro	36	-	-	-	-	--	-
CV (%)		1,66	1,15	1,46	3,33	2,86	4,13
FV	GL	CC	CE	G	IA	CZ	PB
Temperatura	2	0,0002*	0,0003*	0,0004*	0,0001*	0,0005*	0,3036*
Teor de água	5	0,0315*	0,0034*	0,0003*	0,0002*	0,0001*	0,0054*
Temp x teor água	10	0,0019*	0,0031*	0,0001*	0,0003*	0,0090*	0,0088*
Erro	36	-	-	-	-	-	-
CV (%)		8,76	14,95	12,09	7,78	8,19	5,31

CV – coeficiente de variação, \*Significativo a 5% de probabilidade.

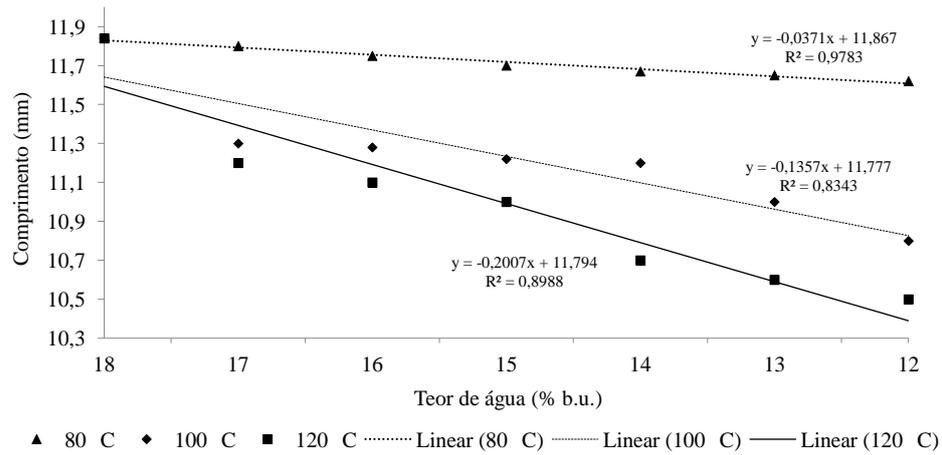


Figura 1. Avaliação do comprimento (mm) dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem.

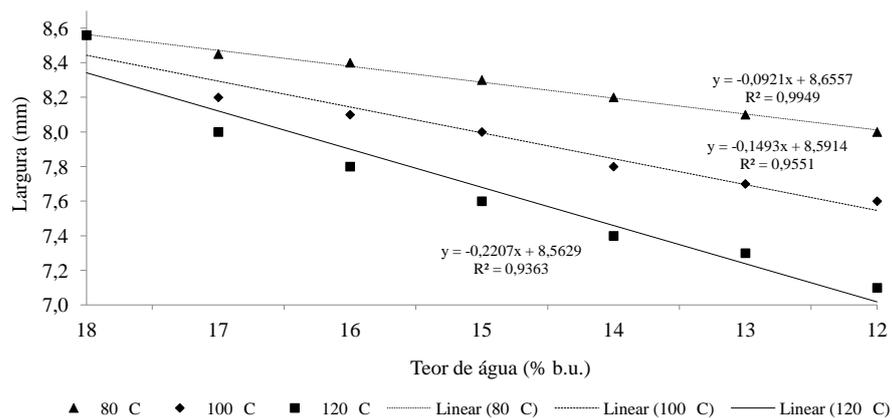


Figura 2. Avaliação da largura (mm) dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem.

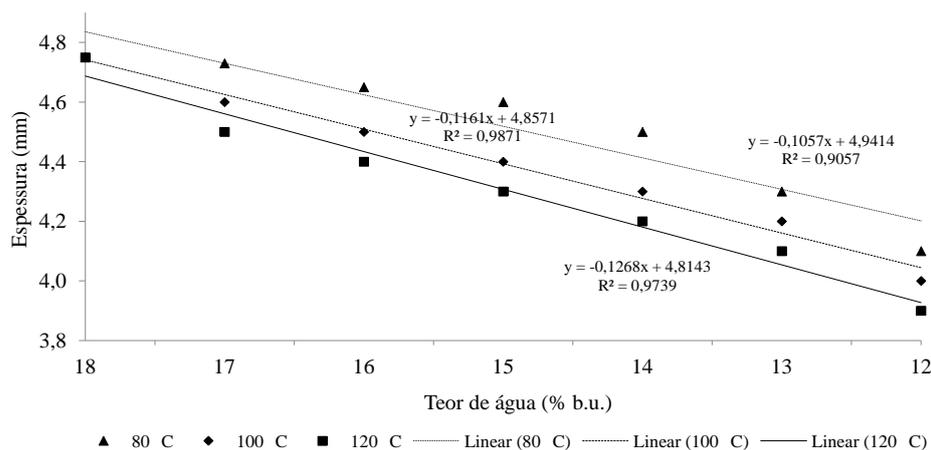


Figura 3. Avaliação da espessura (mm) dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem.

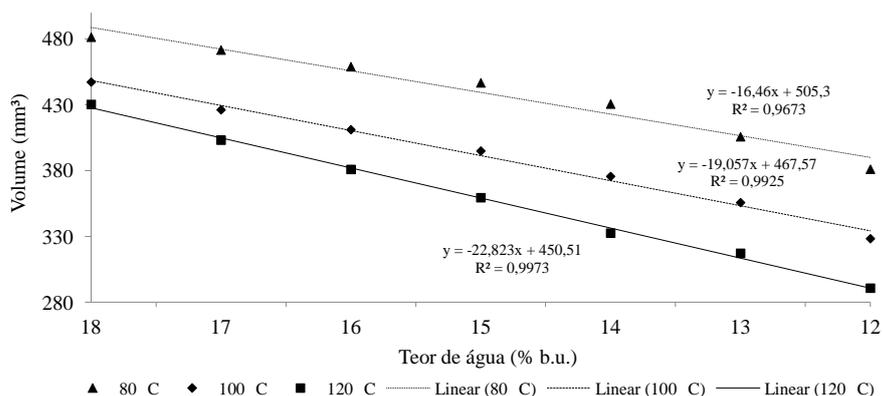


Figura 4. Avaliação do volume (mm<sup>3</sup>) dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem.

Nas Tabelas 9 e 10 estão as avaliações dos diferentes modelos matemáticos, utilizados para descrever o processo de contração volumétrica dos grãos de milho durante a secagem. O coeficiente de determinação obtido foi acima de 95% para todos os tratamentos de secagem. Enquanto os erros relativos médios para esses mesmos modelos foram abaixo de 5%, indicando que são adequados para a descrição do fenômeno estudado (GONELI et al., 2011).

Desta forma, verificou-se que os modelos matemáticos utilizados para descrever a contração volumétrica dos grãos apresentaram parâmetros de regressão significativos, a 5% de probabilidade, exceto o modelo Exponencial e Corrêa para a temperatura de 80 °C, Bala e Woods, Rahman para a temperatura de 100 °C e Bala e Woods, Rahman, Exponencial para a temperatura de 120 °C.

A análise dos dados das Tabelas 2 e 3 indicam que não houve um modelo que se destacasse em relação ao melhor ajuste do conjunto de dados, obtidos na redução volumétrica dos grãos de milho. Mesmo assim, todos os modelos poderiam ser recomendados para prever o fenômeno de retração de grãos de milho, em função dos bons resultados obtidos de SE, P, R<sup>2</sup> e resíduos aleatórios. Corrêa et al. (2011) trabalhando com grãos descobriu que o modelo de Bala e Woods foram à única modificada para representar satisfatoriamente a contração volumétrica da massa de grãos. No entanto, Ribeiro et al. (2005) recomendou para a representação do encolhimento da massa de grãos, o modelo de Corrêa.

Neste trabalho, por sua simplicidade e por apresentar melhor ajuste aos dados experimentais, o modelo Rahman foi escolhido para representar a contração volumétrica dos grãos de milho.

Tabela 2. Determinação do erro relativo médio (P) e o erro estimado médio (SE) da contração volumétrica dos grãos de milho após secagem

Modelos	80 °C	100 °C	120 °C
	SE (decimal)		
Bala e Woods	0,009125	0,020903	0,0432809
Rahman	0,013169	0,023123	0,0383868
Correa	0,018570	0,305550	0,0247141
Exponencial	0,015588	0,020903	0,0316607
	P(%)		
Bala e Woods	1,929339	0,625544	2,6890234
Rahman	3,449351	1,679760	0,1493266
Correa	4,193596	1,954680	0,4579949
Exponencial	3,803253	0,625544	0,3561323

Tabela 3. Parâmetros estimados, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e distribuição dos resíduos dos modelos matemáticos usados para descrever a contração volumétrica dos grãos de milho para diferentes temperaturas do ar de secagem

Modelos matemáticos	Estimativa dos parâmetros	$R^2$	Distribuição dos resíduos
Temperatura 80 °C			
Bala e Woods	a= 1,3844 b= -7,2504	99,26	A
Rahman	a= 0,3999 b= 3,4191	98,35	A
Correa	a= 5,0699 b= -3,4153	96,85	A
Exponencial	a= 0,5226 b= 3,6992	97,73	A
Temperatura 100 °C			
Bala e Woods	a= 3,3825 b= -1,8629	97,74	A
Rahman	a= 0,1155 b= 4,7166	97,92	A
Correa	a= 8,2263 b= -6,0196	98,55	A
Exponencial	a= 0,3435 b= 5,7791	98,30	A
Temperatura 120 °C			
Bala e Woods	a= 45,5325 b= -0,1126	95,39	A
Rahman	a= -0,1203 b= 5,8776	96,39	A
Correa	a= 11,7817 b= -9,0000	98,52	A
Exponencial	a= 0,2292 b= 7,9176	97,56	A

Na Figura 5, são apresentados os valores de contração volumétrica da massa de grãos de milho em função da redução dos teores de água e aumento da temperatura do ar de secagem. Nos resultados observou-se um comportamento linear da contração volumétrica dos grãos, com a redução do teor de água e aumento da temperatura do ar de secagem de 80, 100 e 120 °C. Afonso Junior; Corrêa (2000), concluíram que o volume dos grãos diminui com a perda de água dos mesmos e a contração volumétrica apresenta um comportamento linear com a redução do teor de água da massa de grãos de milho-pipoca.

Na Figura 6, verifica-se que, a temperatura do ar de secagem e o teor de água dos grãos exercem influência nas massas específicas aparente dos grãos de milho.

Observou-se que massa específica aparente aumentou de 710 a 820 kg m<sup>-3</sup>, com a diminuição do teor de água, independente da temperatura do ar de secagem. No entanto, quanto maior foram às temperaturas utilizadas na secagem dos grãos, maior foram também às perdas, com a redução da massa específica, independente do estágio de secagem dos grãos.

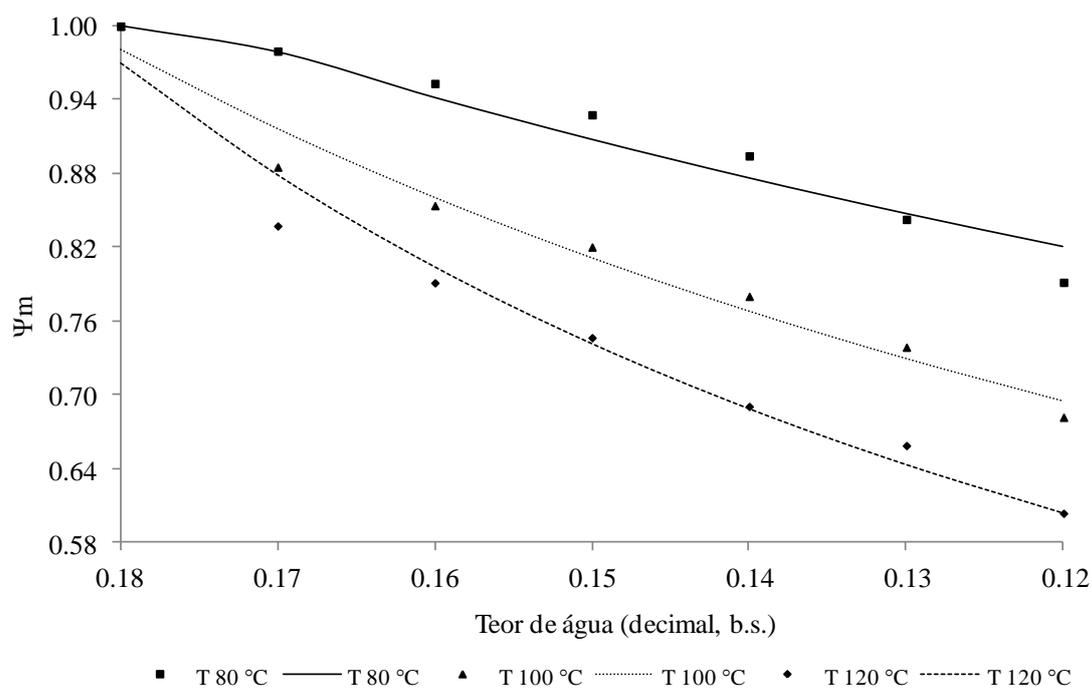


Figura 5. Contração volumétrica dos grãos de milho após secagem com diferentes temperaturas.

A redução dos valores da massa específica aparente está associada à perda de qualidade em consequência dos processos de desidratação e deterioração dos grãos, portanto baixos valores de massa específica são encontrados em grãos que perderam, excessivamente, matéria seca (SILVA, 2008). Com isso, o aumento da massa específica com a redução do teor de água vem sendo observado para vários produtos agrícolas por diversos pesquisadores, como: milho doce (CORRÊA et al., 2003), soja (RIBEIRO et al., 2005), feijão (RESENDE et al., 2008) e pinhão manso (SIQUEIRA et al., 2012). Além do teor de água a massa específica aparente é influenciada pelo processo de adsorção ou dessorção, que consiste em ganho e perda de água, respectivamente (RIBEIRO et al., 2005; CORADI et al., 2014b). Essa diferença pode ser decorrência do fenômeno da histerese, uma vez que, a contração dos poros capilares dos grãos durante

a secagem não acontece na mesma proporção durante a expansão dos mesmos durante o reumedecimento.

Os resultados observados tornam-se de fundamental importância para o dimensionamento e regulação de equipamentos de beneficiamento, silos, secadores e na determinação da capacidade estática de armazenamento, além de também ser utilizado para determinar teores de água, danos causados por insetos, bem como a deterioração fúngica nos produtos armazenados (FERRARI FILHO et al., 2011).

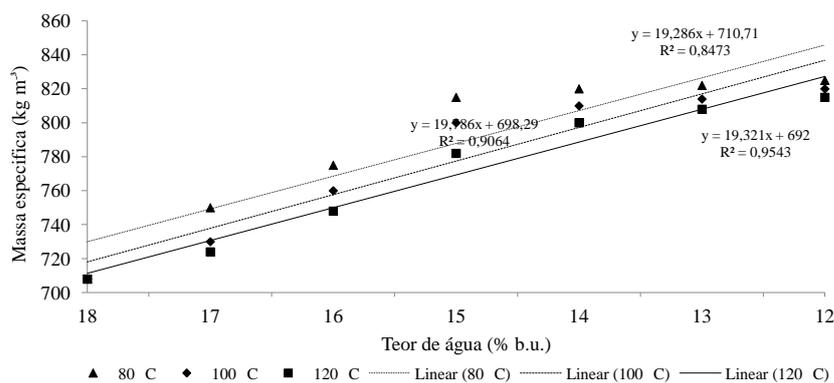


Figura 6. Avaliação da massa específica aparente ( $\text{kg m}^3$ ) dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem.

Observou-se, nas Figuras 7 e 8, as variações dos eixos ortogonais dos grãos de milho, da circularidade e da esfericidade, em função do teor de água, ambas apresentam comportamento semelhante, sendo que à medida que diminuiu o teor de água, tanto a circularidade e a esfericidade também diminuiram.

Segundo Corrêa et al., (2004) para os grãos de trigo, esfericidade reduziu proporcionalmente com a diminuição do teor de água, confirmando os valores obtidos neste trabalho. O que também foi comprovado por Goneli et al., (2011), que avaliando frutos de mamona comprovou que há influência no teor de água em relação à circularidade e a esfericidade. Os resultados encontrados são importantes para projetos de unidades armazenadoras, podendo ser utilizados para determinar o limite inferior dos transportadores, como as correias transportadoras, os elevadores de canecas e os transportadores helicoidais.

Observando-se, a análise de regressão linear dos dados médios de condutividade elétrica, constatou-se que a redução dos teores de água ao longo da secagem e o aumento da temperatura do ar de secagem, proporcionou aumento dos valores de condutividade elétrica (Figura 9).

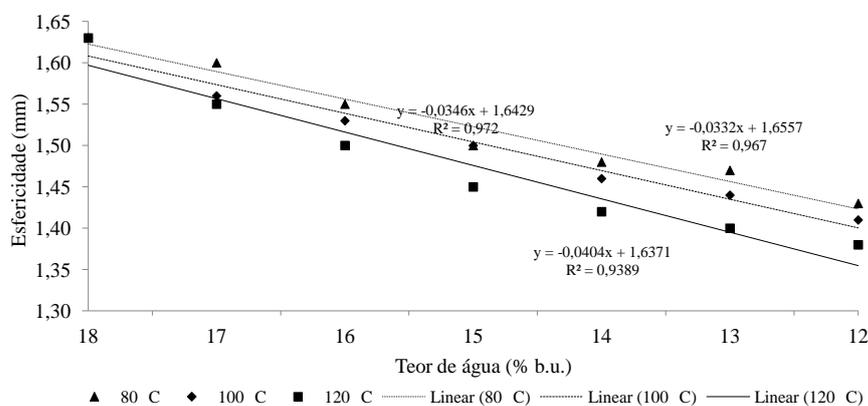


Figura 7. Avaliação da esfericidade dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem.

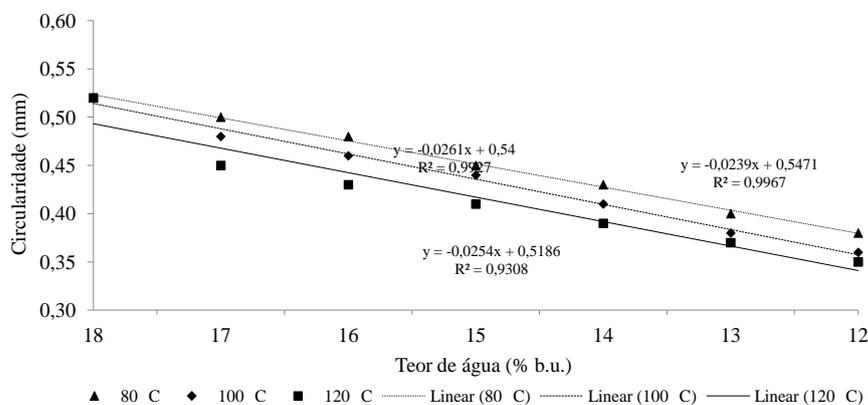


Figura 8. Avaliação da circularidade dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem.

No teste de condutividade elétrica avaliam-se os danos mecânicos ocorridos nos grãos, as quais estão relacionadas com a integridade física das membranas celulares (BORÉM et al., 2014). Assim, as altas temperaturas de secagem removem a água do interior dos grãos com maior agressividade, ocasionando microfissuras em nível celular. As membranas danificadas provocam a lixiviação dos íons de potássio e outros íons, além de proteínas, aminoácidos, vitaminas, etc, causando perda de qualidade físico-química dos grãos (GASPAR; NAKAGAWA, 2002; MARQUES et al., 2008; CORADI et al., 2014b).

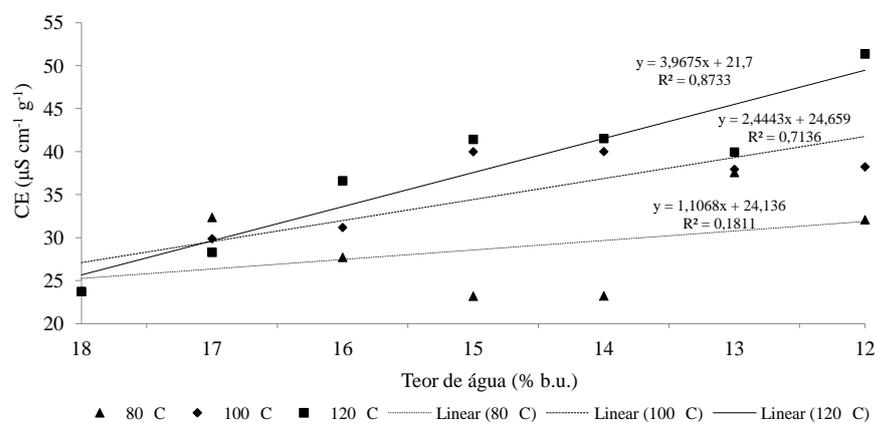


Figura 9. Avaliação da condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$ ) dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem.

Na avaliação da germinação (Figura 10), observou-se que a temperatura do ar de secagem de 80 °C não influenciou negativamente na germinação dos grãos, independente do teor de água, porém com o aumento da temperatura do ar de secagem para 100 e 120 °C, a qualidade fisiológica dos grãos foi afetada, à medida que o teor de água diminuiu, até a perda completa da germinação, concordando com os resultados obtidos por Silva et al. (2011) em avaliações de grãos de sorgo e Coradi et al. (2014b) em avaliações de grãos de girassol.

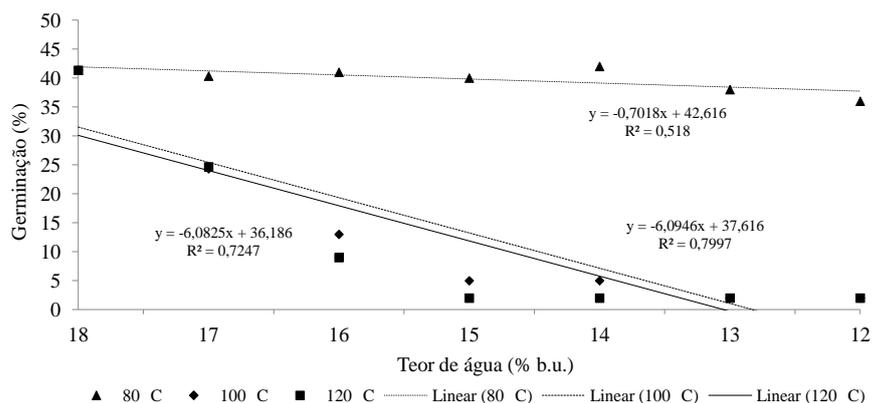


Figura 10. Avaliação da germinação (%) de grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem.

Na Figura 11, observou-se que o índice de acidez dos grãos de milho aumentou conforme o aumento da temperatura do ar de secagem e redução dos teores de água. Segundo Borém et al. (2014), Coradi et al. (2014c), o índice de acidez informa o estado de conservação do óleo, quantificam as substâncias ácidas presentes e é um indicador de qualidade. Zeni (2010) encontrou maior índice de acidez em óleo de canola extraído de grãos secos com temperatura de 75-80 °C, enquanto que Oliveira et al. (2011) encontrou aumento do índice de acidez de óleo bruto de soja na secagem de grãos com temperatura acima de 80 °C, confirmando os resultados observados neste trabalho com grãos de milho, que as altas temperaturas na secagem afetaram negativamente o aumento do índice de acidez.

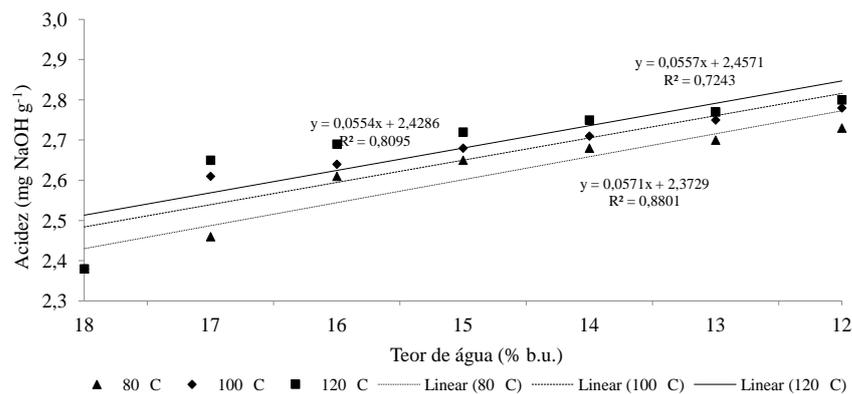


Figura 11. Avaliação do índice de acidez NaOH 0,1N (ml) dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem.

Nos resultados da porcentagem de cinzas, Figura 12, observou-se que o aumento dos teores ocorreu principalmente em função da redução dos teores de água nos grãos. A temperatura do ar de secagem teve menos influencia no processo de perda de qualidade.

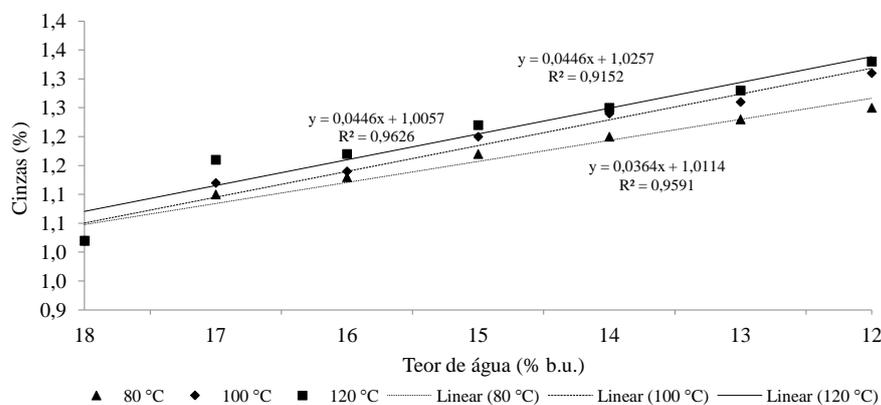


Figura 12. Avaliação da porcentagem de cinzas (%) dos grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem.

Na avaliação de proteína bruta, na Figura 13, ao final do processo de secagem com temperatura de 120 °C observou-se maiores degradações de proteína, o que está relacionado com a redução dos teores de água dos grãos e desidratação. A temperatura

de 80 e 100 °C, também, degradaram as proteínas presentes nos grãos, mas com menos intensidade.

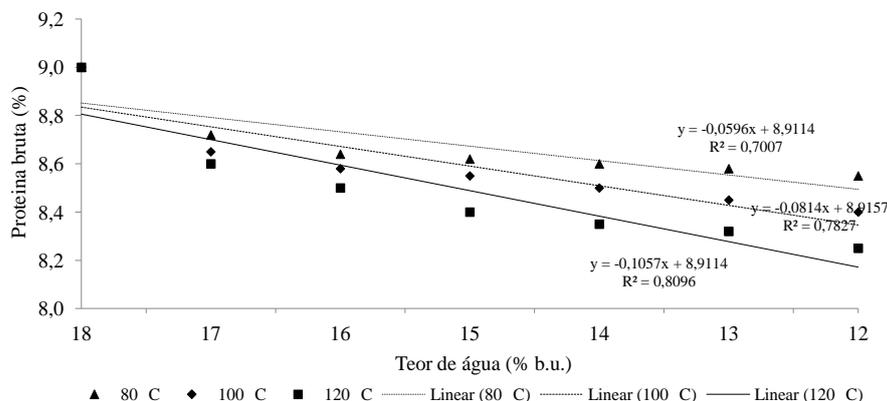


Figura 13. Avaliação da porcentagem de proteína bruta (%) em grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar e teores de água de secagem.

As proteínas são sintetizadas durante todo o período de formação do grão, enquanto o amido tem sua síntese iniciada mais tarde e se acelera na maturação, isto explica o fato de não haver diferenças significativas no conteúdo de proteínas, entre as amostras, no momento da colheita (18% b.u.). Estudos têm mostrados que o milho seco a temperaturas maiores de 60 °C, tem seu valor energético diminuído, sofre perdas de palatabilidade e o endosperma do grão sofre alterações químicas (SILVA, 2008).

Shuch et al. (2011) observaram que as amostras de milho, quando secas com ar natural, apresentaram maiores perdas de proteína bruta, em comparação com as amostras que foram secas com ar natural/GLP, sendo de 4,08 e 1,94%, respectivamente. Segundo os mesmos autores, as perdas de proteínas ocorrem em função das características químicas intrínsecas de degradação e requerimento dos seus constituintes, frente aos fatores físico-químicos e biológicos das condições de armazenamento que o produto esteve durante o longo processo de secagem a baixa temperatura.

Estes resultados implica afirmar que apesar das altas temperaturas do ar de secagem afetar as porcentagens de proteína bruta, ainda há que observar a demora do processo de secagem com temperatura de até 60 °C, pois as perdas nestas condições, ainda poderão ser mais expressivas.

#### 4 CONCLUSOES

A redução dos teores de água, associados ao aumento da temperatura do ar de secagem reduziu a qualidade físico-química e interferiu negativamente nas propriedades físicas dos grãos de milho.

A secagem com temperaturas do ar de 80 °C obtiveram os melhores resultados de qualidade físico-química e propriedades físicas dos grãos de milho, atendendo principalmente a qualidade fisiológica.

Para reduzir o processo de deterioração e obter rendimento na secagem dos grãos de milho, concluiu-se que a utilização de temperatura do ar de 80 °C seja a mais adequada.

#### 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO JÚNIOR, P.C.; CORRÊA, P.C. Propriedades térmicas dos grãos de café. In: Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 2, 2000, Poços de Caldas. **Resumos...** Brasília: Embrapa Café, v. 2, p. 1142-1146, 2000.

ARAUJO, W.D.; GONELI, A.L.D.; SOUZA, C.M.A.; GONÇALVES, A.A.; VILHASANT, H.C.B. Propriedades físicas dos grãos de amendoim durante a secagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.3, p.279–286, 2014.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 17. ed. Gaithersburg, Maryland: AOAC, 2000, v. 2, n. 11, p. 4.

BANDE, Y. M.; ADAM, N. M.; AZNI, Y.; JAMAREI, O. Moisture-dependent physical and compression of bitter melon (*Citrullus colocynthis lanatus*) seeds. **International Journal of Agricultural Research**, v.7, p.243-254, 2012.

BORÉM, F.M.; ISQUIERDO, E.P.; OLIVEIRA, P.D.; RIBEIRO, F.C.; SIQUEIRA, V. C.; TAVEIRA, J.H.S. Effect of intermittent drying and storage on parchment coffee quality. **Bioscience Journal (UFU. Impresso)**, v. 30, p. 609-616, 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para Análise de Sementes**. Brasília, 2009. 395p.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 450p., 1992.

CORADI, P.C.; LACERDA FILHO, A.F de; MELO, E. C. Quality of raw materials from different regions of Minas Gerais State utilized in ration industry. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental (Online)**, v. 15, p. 424-431, 2011.

CORADI, P.C.; MELO, E.C.; ROCHA, R.P da. Evaluation of electrical conductivity as a quality parameter of lemongrass leaves (*Cymbopogon Citratus* Stapf) submitted to drying process. **Drying Technology**, v. 32, p. 969-980, 2014a.

CORADI, P.C.; FERNANDES, C.H.P.; PERALTA, C.C.; PEREIRA, T.L. Quality of sunflower seeds after drying with different temperatures. **Spanish Journal of Rural Development**, p. 23-32, 2014b.

CORADI, P.C.; CHAVES, J.B.P.; LACERDA FILHO, A.F. de; MOTA, T.O. Quality of stored grain of corn in different conditions. **Científica (Jaboticabal. Online)**, v. 42, p. 118-133, 2014c.

CORRÊA, P.C.; ARAÚJO, E.F.; AFONSO JÚNIOR, P.C. Determinação dos parâmetros de secagem em camada delgada de sementes de milho doce (*Zea mays* L.). **Revista brasileira de Milho e Sorgo**, Sete Lagoas, v.2, n.2, p.110-119, 2003.

CORRÊA, P.C.; RIBEIRO, D.M.; RESENDE, O.; HENRIQUES, D.R.; SOUZA, M.A. Análise da porosidade, massa específica aparente e real do trigo durante o processo de secagem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 33., 2004, São Pedro, SP. **Anais...** São Pedro: SBEA, 2004. CD-Rom

CORRÊA, P.C.; BOTELHO, F.M.; OLIVEIRA, G.H.H.; GONELI, A.L.G.; RESENDE, O.; CAMPOS, S.C. Mathematical modeling of the drying process of corn ears. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v. 33, p. 575-581, 2011.

DALPASQUALE, V.A.; PEREIRA, A.L.R.M.; QUEIROZ, D.M.; PEREIRA, J.A.M. **Secagem de grãos em altas temperaturas**. In: Curso de Secagem e Aeração-Pólo de Tecnologia de Pós-Colheita do Rio Grande do Sul. CENTREINAR, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 44p., 2001.

ELIAS, M.C. **Tecnologias para armazenamento e conservação de grãos, em médias e pequenas escalas**. 3ª Ed. Editora Universitária/UFPel, 218p., 2002.

ELIAS, M. C. GUTKOSKI, L.C.; OLIVEIRA, M.; MAZZUTTI, S.; DIAS, A.R.G. Umidade de colheita, métodos de secagem e tempo de armazenamento na qualidade tecnológica de grãos de trigo (cv. 'Embrapa 16'). **Ciência Rural**, v. 39, p. 10-21, 2009.

FERRARI FILHO, E. Métodos e temperaturas de secagem sobre a qualidade físico-química e microbiológica de grãos de milho armazenados. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 96f., 2011.

GASPAR, C.M.; NAKAGAWA, J. Influência do tamanho na germinação e no vigor de sementes de milheto (*Pennisetum americanum* (L.) Leeke). **Revista Brasileira de Sementes**, Londrina, v. 24, n. 1, p. 339-344, 2002.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; MAGALHÃES, F.E.A.; BAPTESTINI, F.M. Contração volumétrica e forma dos frutos de mamona durante a secagem. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 33, p. 1-8, 2011.

OLIVEIRA, V.R.; RIBEIRO, N.D.; MAZIERO, S.M.; CARGNELUTTI FILHO, A.; JOST, E. Qualidade para o cozimento e composição nutricional de genótipos de feijão com e sem armazenamento sob refrigeração. **Ciência Rural**, v. 41, p. 746-752, 2011.

MARQUES, E.R.; BORÉM, F.M.; PEREIRA, R.G.F.A.; BIAGGIONI, M.A.M. Eficácia do teste de acidez graxa na avaliação da qualidade do café arábica (*Coffea arabica* L.) submetido a diferentes períodos e temperaturas de secagem. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 5, p. 1557-1562, 2008.

MOHSENIN, N.N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York: Gordon and Breach Publishers, 841p., 1986.

PUZZI, D. **Abastecimento e Armazenagem de Grãos**. Campinas-SP, 603p., 2000.

RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; BOTELHO, F.M.; RODRIGUES, S. Modelagem matemática do processo de secagem de duas variedades de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, n. 10, p. 17-26, 2008.

RIBEIRO, D.M.; CORRÊA, P.C.; RODRIGUES, D.H.; GONELI, A.L.D. Análise da variação das propriedades físicas dos grãos de soja durante o processo de secagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 3, p. 611-617, 2005.

SCHUH, G.; GOTTARDI, R.; FERRARI, E.F.; ANTUNES, L.E.G.; DIONELLO, R.G. Efeitos de dois métodos de secagem sobre a qualidade físico-química de grãos de milho safrinha-RS, armazenados por 6 meses. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 32, p. 235-244, 2011.

SILVA, J.S. **Secagem e armazenagem de produtos agrícolas**, Viçosa: Aprenda Fácil, 560p., 2008.

SILVA, D.D.; COSTA, R.V.; COTA, L.V.; RODRIGUES, J.A.S.; TARDIN, F.D.; CASELA, C.R. **Recomendação de híbridos de sorgo para resistência à antracnose**. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2011.

SIQUEIRA, V.C.; RESENDE, O.; CHAVES, T.H. Propriedades físicas das sementes de pinhão-mansão ao longo da secagem em diferentes temperaturas. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 33, p. 2705-2714, 2012.

VIEIRA, R.D.; KRZYZANOWSKI, F.C. Teste de condutividade elétrica. In: VIEIRA, R.D.; KRZYZANOWSKI, F.C.; FRANÇA NETO, J.B. **Vigor de sementes: conceitos e testes**. Londrina, PR: ABRATES, cap. 4, p.1-26., 1999.

ZENI, D.B. **Efeitos da temperatura na secagem e da umidade relativa no armazenamento sobre a qualidade de grãos e óleo de canola para biocombustível**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial)-Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2010.

### **CAPÍTULO 3 - QUALIDADE DE GRÃOS DE MILHO ARMAZENADOS EM AMBIENTE NATURAL E RESFRIAMENTO ARTIFICIAL**

**RESUMO:** As condições de pós-colheita, secagem e armazenamento são fundamentais para manutenção da qualidade dos grãos de milho. Assim, objetivou-se avaliar as propriedades físicas e a qualidade físico-química dos grãos de milho após secagem com diferentes temperaturas, no armazenamento, em ambiente natural e resfriamento artificial, ao longo de seis meses. O experimento foi conduzido no Laboratório de Pós-Colheita de Grãos (CPCS/UFMS) no ano de 2014/15. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, em esquema fatorial (3x2x2) sendo, três temperaturas de secagem de 80, 100 e 120 °C com duas condições de armazenamento a refrigerada à 10 °C e natural à 23 °C e dois tempo de armazenamento no zero e seis meses, com três repetições. As médias foram submetidas à análise de variância, sendo os efeitos dos tratamentos avaliados pelo teste F e, quando significativos, foram submetidos aos testes de média. Os grãos de milho foram colhidos com teores de água de 18% (b.u.) e secos em estufa de convecção com ventilação forçado do ar. Após a secagem os grãos foram armazenados em ambiente de 23 °C e com resfriamento artificial até 10 °C. Nos tempos zero e seis meses de armazenamento foram coletados amostras, para determinação das qualidades físicas e físico-química dos grãos. Concluiu-se que a secagem com temperaturas do ar de 80 °C e o armazenamento dos grãos de milho na condição artificial de 10 °C foi favorável para manter a qualidade do produto, sem alterações, ao longo de seis meses de armazenamento.

**Palavras-chave:** etapas de pós-colheita, temperatura do ar, *Zea mays* L.

### CHAPTER 3 - QUALITY OF THE CORN GRAINS STORED IN NATURAL ENVIRONMENT AND ARTIFICIAL COOLING

**ABSTRACT:** The conditions of post-harvest, drying and storage are critical to maintaining the quality of maize grain. The objective was to evaluate the physical properties and physicochemical quality of maize grain after drying at different temperatures, storage, natural environment and artificial cooling, over six months. The experiment was conducted at the Grain Postharvest Laboratory (CPCS / UFMS) in the year at 2014-15. The experimental design was completely randomized in a factorial scheme (3x2x2) with three drying temperatures of 80, 100 and 120 °C with two storage conditions refrigerated to 10 °C and natural to 23 °C and two time storage at zero and six months, with three replications. The data were submitted to analysis of variance, and the effects of the treatments evaluated by F test and, when significant, were submitted to the average of tests. The corn kernels were harvested at moisture contents of 18% (w.b.) and dried in convection oven with forced air ventilation. After drying, the pellets were stored in an environment of 23 °C and artificial cooling to 10 °C. At zero and six months of storage samples were collected for determination of the physical and physicochemical qualities of the grain. It was concluded that the drying air temperatures of 80 °C and storage of corn grains in the artificial conditions of 10 °C was favorable for maintaining the quality of the product, unchanged, throughout the six months of storage.

**Keywords:** post-harvest steps, processing, air temperature, *Zea mays* L.

## 1 INTRODUÇÃO

O milho é utilizado em larga escala em todo o mundo em função de seu alto valor alimentício e potencial para ser utilizado como biocombustível. Desta forma é crescente a preocupação com seu armazenamento e conservação, e para a manutenção de sua qualidade, entre outras recomendações é necessário a priori que o produto seja colhido sadio e quando atingir sua maturidade fisiológica, tendo em vista, minimizar as perdas causadas no campo (ELIAS et al., 2009; ANTUNES et al., 2011).

Após a colheita, a safra deve ser destinada ao local de armazenamento e, geralmente, quando produzidos em grande escala, os produtos são acondicionados em silos ou armazéns. Perdas quantitativas e qualitativas, de grandeza extremamente variável ocorrem tanto na colheita como em todas as etapas do sistema pós-colheita, ou seja, no transporte, manuseio, secagem, armazenamento, processamento, comercialização e nos pontos finais de distribuição aos consumidores (LACERDA FILHO et al., 2000; CORADI et al., 2015a). Para evitar as perdas, entre outros fatores, os produtos agrícolas devem atender a uma margem de segurança quanto os teores de água, pois combinado com temperaturas elevadas intensifica o processo deterioração dos grãos armazenados.

A variação da temperatura ambiente pode ser extrema, desde valores abaixo de zero até acima de 40 °C, podendo ter implicações positivas ou negativas na extensão das perdas durante a armazenagem. O efeito combinado da umidade relativa e da temperatura em um determinado local de armazenamento determina a atividade de todos os componentes bióticos do sistema, os quais conduzem a um armazenamento seguro ou a perdas do produto (ANTONELLO et al., 2009). Esta situação leva a alterações de qualidade dos grãos, com relevância tanto pelas perdas bromatológicas, quanto pelos danos causados aos animais por micotoxinas (FERRARI FILHO et al., 2011; CORADI et al., 2015b).

A temperatura é um dos principais fatores que interferem na qualidade de armazenamento de grãos (REHMAN et al., 2002; REED et al., 2007; PARK et al., 2012), sendo que nos últimos anos vem crescendo a utilização da tecnologia de resfriamento artificial em grãos, com o objetivo de preservar a qualidade do produto por períodos mais elevados e reduzir a deterioração dos mesmos. Esta técnica consiste em refrigerar os silos utilizados para armazenamento, caracterizados como sistema semi-hermético, pois permitem trocas de ar entre o ambiente e o interior da massa de grãos, sendo insuflado ar refrigerado para o interior do silo, pelo sistema de aeração,

permanecendo este, em funcionamento até a massa dos grãos atingirem níveis desejados de temperatura. A redução da temperatura dos grãos diminui a velocidade das reações bioquímicas e metabólicas, pelas quais reservas armazenadas no tecido de sustentação são desdobradas, transportadas e ressintetizadas no eixo embrionário (AGUIAR et al., 2012), permitindo a manutenção das características iniciais de armazenamento dos grãos por períodos mais longos. Alguns trabalhos com uso de resfriamento artificial já foram realizados em grãos de feijão, soja e arroz (RIGUEIRA et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2011; PARK et al., 2012), porém poucos trabalhos foram realizados com grãos de milho.

Considerando o crescimento da utilização do resfriamento artificial de grãos no Brasil com o objetivo de reduzir as perdas qualitativas, a importância dos grãos de milho em diferentes setores agroindustriais e a temperatura como um dos principais fatores que interferem na qualidade de armazenamento, objetivou-se avaliar as propriedades físicas e a qualidade físico-química dos grãos de milho após secagem com diferentes temperaturas no armazenamento, em ambiente natural e após resfriamento artificial, ao longo de seis meses.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

O trabalho de pesquisa foi conduzido na Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), Campus de Chapadão do Sul (CPCS), no Laboratório de Pós-Colheita de Grãos no ano de 2014/15. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, em esquema fatorial (3x2x2) sendo, três temperaturas de secagem de 80, 100 e 120 °C com duas condições de armazenamento a refrigerada a 10 °C e natural a 23 °C e dois tempos de armazenamento no zero e seis meses, com três repetições. As médias foram submetidas à análise de variância, sendo os efeitos dos tratamentos avaliados pelo teste F e, quando significativos, foram submetidos aos testes de média.

O milho utilizado é enquadrado segundo o MAPA, no grupo do tipo duro. Os grãos de milho foram colhidos de forma aleatória, com teor de água de 18,0% (b.u.). De posse do material, as impurezas foram separadas, manualmente. Em seguida, os grãos foram submetidos à secagem em estufa de convecção com ventilação forçada do ar, nas temperaturas de 80, 100 e 120 °C até atingirem os teores de água de 12% (b.u.). Para cada temperatura do ar de secagem, três repetições foram realizadas e, para cada repetição, foram utilizados 2 kg de grãos de milho. Em seguida, os grãos foram armazenados em ambientes com temperatura de 23 °C e com resfriamento artificial, à

10 °C, e as avaliações foram realizadas no tempo zero, antes de armazenar, e seis meses após armazenadas. As avaliações foram:

O teor de água dos grãos ao longo da secagem (% b.u.) foi determinado pelo método de pesagem gravimétrico. O tamanho dos grãos foi determinado através da medição dos eixos de comprimento, largura e espessura, após a secagem, com o auxílio de um paquímetro com precisão de 0,01 mm. Foram medidos 200 grãos de milho para cada temperatura do ar de secagem.

A massa específica aparente dos grãos foi determinada pela relação entre a massa e volume do grão, a equação (1).

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V} \quad (1)$$

em que,

$\rho_{ap}$ : massa específica aparente, (kg m<sup>-3</sup>)

m: massa de grãos, (kg)

V: volume, (m<sup>3</sup>)

A esfericidade foi calculada (MOHSENIN, 1986), com base na média geométrica dos três eixos do grão, em relação ao eixo principal, de acordo com a equação (3).

$$\phi = \frac{(a \cdot b \cdot c)^{\frac{1}{3}}}{a} \quad (2)$$

em que,

$\Phi$ : esfericidade, adimensional

a: eixo maior, (mm)

b: eixo médio, (mm)

c: eixo menor, (mm).

A circularidade foi determinada de acordo com a equação (4) (MOHSENIN, 1986).

$$C = \frac{A_p}{A_c} \quad (3)$$

em que,

C: circularidade, adimensional;

$A_p$ : diâmetro do maior círculo inscrito na projeção do objeto em repouso, (mm<sup>2</sup>)

$A_c$ : diâmetro do círculo circunscrito menor na projeção do objeto, (mm<sup>2</sup>)

O teste de condutividade elétrica foi realizado em grãos de milho de acordo com a metodologia descrita por Vieira; Krzyzanowski (1999). Cinquenta grãos foram usados para 4 repetições de cada tratamento e pesados com uma precisão de duas casas decimais (0,01 g). As amostras foram colocadas em copos de plástico de molho com 75

ml de água deionizada e colocadas em câmara do tipo (MA415 BOD), com temperatura controlada a  $25 \pm 2$  °C durante 24 horas. As soluções contendo os grãos foram suavemente agitadas, e imediatamente precedidas à leitura em um medidor de condutividade modelo digital portátil de CD-850 "Instrutherm" e os resultados foram divididos pela massa de 50 grãos e expressos em microsiemens por  $\text{cm}^{-1} \text{g}^{-1}$  de grãos.

O teste de germinação foi conduzido com quatro repetições de 50 grãos para cada tratamento, em rolos do tipo toalha de papel "germitest", acondicionado no equipamento tipo germinador "Mangesdorf set" com temperatura constante de  $25 \pm 2$  °C. A quantidade de água adicionada foi equivalente a 2,5 vezes a massa do substrato seco, visando o umedecimento adequado e, conseqüentemente, a padronização do teste. As interpretações foram feitas no quarto e no sétimo dia, de acordo com os critérios estabelecidos nas Regras de Análise de Sementes (Brasil, 2009).

O índice de acidez dos grãos foi determinado de acordo com a metodologia descrita por AOAC (2000). O procedimento foi realizado colocando-se 5 g de amostra num becker de 250 ml, adicionando 150 ml de etanol, deixando repousar por cerca de 30 minutos, com agitação a cada 5 minutos. Em seguida, o material sobrenadante foi filtrado com papel de filtro de 0,5 mm, passando-o para um erlenmeyer. Em seguida, foram adicionados 100 ml de etanol no erlenmeyer, deixando-o em repouso durante 15 minutos com agitação a cada 5 minutos. Filtrou-se novamente o material, adicionando uma solução de 5 gotas de indicador de fenolftaleína (1%), para em seguida realizar a titulação com NaOH 0,1 N até atingir coloração rósea. Para o cálculo do índice de acidez em  $\text{mg NaOH g}^{-1}$  foi utilizada a equação 4.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times N \times F \times 40}{P} \quad (4)$$

em que,

V: volume de titulação NaOH 0,1N (ml)

N: normalidade

F: fator de correção

P: pesagem de amostra, (g)

40: peso equivalente de NaOH.

A proteína bruta foi determinada utilizando o método de digestão de Kjeldahl (AOAC, 2000). Este método foi concebido em 1983 e baseia-se em três etapas: digestão, destilação e titulação. O processo ocorre através da digestão à transformação da matéria orgânica da amostra com a proteína em sulfato de amônio ( $\text{NH}_3\text{SO}_4$ ),

digerindo a ação de mistura (catalisador) com ácido sulfúrico e calor. O material orgânico da amostra decomposta com ácido sulfúrico e catalisador foram transformados em sal de amônia. Para determinar a digestão de proteínas foi pesado 1 g de amostra passada em papel de filtro. Em seguida, a amostra foi colocada no tubo digestor. No tubo digestor foi adicionado um catalisador de sedimento de cobre (Cu) e 15 ml de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Após a adição dos produtos, os tubos foram levados para o aparelho digestor de proteína a uma temperatura de 420 °C, em que apenas a amostra foi removida quando a cor verde clara foi adquirida (cerca de 1 hora). Após arrefecimento da amostra foi adicionado 70 ml de água destilada em um erlenmeyer com 30 ml de ácido bórico. Na etapa de destilação do material, a amônia foi libertada a partir do sal de amônia por reação com hidróxido. Isso ocorreu com a absorção de nitrogênio que foi titulada e quantificada. Este procedimento foi efetuado usando um destilador de tubo pré-aquecido, e um digestor. Neste tubo foi adicionado NaOH (40%) com o auxílio de uma alavanca contido numa retorta, procedendo destilação durante cerca de 4 minutos. Após a titulação, a destilação foi feita com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1N até que se chegou à coloração rósea. O volume titulado foi calculado pela equação 5, que resultou na percentagem de proteína bruta da amostra.

$$PB = \frac{V_1 \times 0,4 \times F \times 6,25}{P} \quad (5)$$

em que,

PB: porcentagem de proteína bruta, (%)

V<sub>1</sub>: volume titulado, (ml)

0,14: grama de nitrogênio equivalente

F: solução do fator de correção H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1N

P: pesagem da amostra, (g)

6,25: transformação de nitrogênio em proteína bruta.

A análise de porcentagem de cinzas foi feita em 2 g de amostra de grãos de milho, colocados em cadinhos de porcelana tarado, a 100 °C numa forno de mufla por 4 horas e calcinado a 600 °C. Em seguida, a amostra foi deixada arrefecer em dessecadores até temperatura ambiente e, em seguida ser pesada (AOAC, 2000). Após calcinação, a determinação de cinzas foi obtida pela pesagem e diferença entre a massa do cadinho vazio, previamente calcinadas, e a massa do resíduo do cadinho, considerando a massa da amostra fresca.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, estão apresentados os dados da análise de variância e os resultados médios obtidos dos eixos de comprimento, largura, espessura, massa específica, esfericidade, circularidade, condutividade elétrica, germinação, índice de acidez, cinzas e proteína bruta dos grãos de milho armazenados.

A interação temperatura do ar de secagem x condição de armazenamento x tempo de armazenamento foi significativo a 5% de probabilidade para as avaliações de comprimento, largura, espessura, massa específica, esfericidade, circularidade, germinação, cinzas e proteína bruta. Para os testes de condutividade elétrica e índice de acidez a interação da temperatura do ar de secagem x condição de armazenamento e temperatura do ar de secagem x tempo de armazenamento foi significativa.

Tabela 1. Análise de variância do comprimento (C), largura (L), espessura (E), massa específica (ME), esfericidade (EF), circularidade (CC), condutividade elétrica (CE), germinação (G), índice de acidez (IA), cinzas (CZ), proteína bruta (PB) dos grãos de milho na secagem e ao longo do armazenamento em diferentes condições

FV	GL	C	L	E	ME	EF	CC
TA	1	0,0002*	0,0002*	0,0260*	0,0003*	0,0004*	0,0002*
CA	1	0,5204 <sup>ns</sup>	0,5793 <sup>ns</sup>	0,2880 <sup>ns</sup>	0,0001*	0,0218*	0,0060*
TS	2	0,0006*	0,0006*	0,0119*	0,0206*	0,0148*	0,0114*
TA x CA x TS	2	0,0544*	0,0299*	0,0309*	0,0055*	0,0074*	0,0179*
Erro	29	-	-	-	-	-	-
CV (%)	-	1,75	1,29	10,57	2,21	3,57	7,71
FV	GL	CE	G	IA	CZ	PB	
TA	1	0,0265*	0,0032*	0,0001*	0,0008*	0,0006*	-
CA	1	0,0001*	0,0167*	0,0060*	0,0060*	0,0215*	-
TS	2	0,0040*	0,0002*	0,0050*	0,0384*	0,0248*	-
TA x CA	1	0,7865 <sup>ns</sup>	0,0003*	0,6572 <sup>ns</sup>	0,0001*	0,0012*	-
TA x TS	2	0,0012*	0,0002*	0,0023*	0,0018*	0,0034*	-
CA x TS	2	0,0014*	0,0023*	0,0015*	0,0005*	0,0010*	-
TA x CA x TS	2	0,8591 <sup>ns</sup>	0,0172*	0,8072 <sup>ns</sup>	0,0195*	0,0057*	-
Erro	36	-	-	-	-	-	-
CV (%)	-	21,42	54,87	11,06	10,07	4,19	-

Tempo de Armazenamento (TA), Condição de Armazenamento (CA), Temperatura de Secagem (TS), Coeficiente de Variação (CV), \*Significativo a 5% de probabilidade.

A secagem com temperaturas do ar de 80 °C não interferiu nas características iniciais de comprimento, largura e espessura dos grãos. O aumento do tempo de armazenamento, independente das condições, proporcionou alteração do tamanho dos grãos, reduzindo os eixos de comprimento e largura, oscilando na redução e aumento do eixo de espessura dos grãos (Tabelas 2, 3 e 4).

Tabela 2. Resultados médios do comprimento (mm) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento

Temp. secagem (°C)	Tempo zero		Tempo seis	
	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)
80	11,87 Aa	11,87 Aa	11,42 Aa	11,34 Ab
100	11,18 Ac	11,18 Ac	11,13 Ab	11,19 Aa
120	11,69 Ab	11,69 Ab	11,20 Ab	11,49 Aa

Temp. secagem (°C)	Ambiente (23 °C)		Resfriamento (10 °C)	
	Tempo zero	Tempo seis	Tempo zero	Tempo seis
80	11,87 Aa	11,42 Ba	11,87 Aa	11,34 Aa
100	11,18 Ab	11,13 Ab	11,18 Ab	11,19 Ab
120	11,69 Aa	11,20 Ab	11,69 Aa	11,49 Aa

Médias seguidas pela letra maiúscula na linha, para cada tempo de armazenamento e minúsculas nas colunas para cada temperatura do ar de secagem, não diferem entre si, a 5% de probabilidade.

Tabela 3. Resultados médios da largura (mm) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento

Temp. secagem (°C)	Tempo zero		Tempo seis	
	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)
80	8,49 Aa	8,49 Aa	8,23 Aa	8,17 Ab
100	8,41 Ab	8,41 Ab	8,12 Bb	8,31 Aa
120	8,30 Ac	8,30 Ac	8,04 Ac	8,03 Ac

Temp. secagem (°C)	Ambiente (23 °C)		Resfriamento (10 °C)	
	Tempo zero	Tempo seis	Tempo zero	Tempo seis
80	8,49 Aa	8,23 Ba	8,49 Aa	8,17 Bb
100	8,41 Aa	8,12 Bb	8,41 Aa	8,31 Aa
120	8,30 Ab	8,04 Bc	8,30 Ab	8,03 Bc

Médias seguidas pela letra maiúscula na linha, para cada tempo de armazenamento e minúsculas nas colunas para cada temperatura do ar de secagem, não diferem entre si, a 5% de probabilidade.

Tabela 4. Resultados médios da espessura (mm) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento

Temp. secagem (°C)	Tempo zero		Tempo seis	
	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)
80	4,59 Ab	4,59 Ab	4,73 Aa	4,67 Ab
100	4,62 Ab	4,62 Ab	4,63 Aa	4,68 Ab
120	4,81 Aa	4,81 Aa	4,69 Aa	5,79 Aa

Temp. secagem (°C)	Ambiente (23 °C)		Resfriamento (10 °C)	
	Tempo zero	Tempo seis	Tempo zero	Tempo seis
80	4,59 Bb	4,73 Aa	4,59 Ab	4,67 Ab
100	4,62 Ab	4,63 Aa	4,62 Ab	4,68 Ab
120	4,81 Aa	4,69 Aa	4,81 Ba	5,79 Aa

Médias seguidas pela letra maiúscula na linha, para cada tempo de armazenamento e minúsculas nas colunas para cada temperatura do ar de secagem, não diferem entre si, a 5% de probabilidade.

Observou-se, que o aumento da temperatura do ar de secagem, reduziu a massa específica dos grãos, o mesmo ocorreu com o aumento do tempo de armazenamento. Entre as condições de armazenamento, verificou-se que, o resfriamento do ambiente para a temperatura de 10 °C conservou melhor a qualidade física dos grãos, ao final do armazenamento (Tabela 5). De acordo com Pimentel et al. (2014), a massa específica aparente de grãos de milho armazenados ao longo do tempo de seis meses apresentou alteração, com índice médio de perda física de 8,0% na massa.

Tabela 5. Resultados médios da massa específica aparente ( $\text{kg m}^{-3}$ ) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento

Temp. secagem (°C)	Tempo zero		Tempo seis	
	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)
80	802,12 Aa	802,12 Aa	702,32 Ba	770,70 Aa
100	788,42 Ab	788,42 Ab	711,12 Aa	758,57 Ab
120	781,65 Ab	781,65 Ab	712,50 Ba	751,62 Ab

Temp. secagem (°C)	Ambiente (23 °C)		Resfriamento (10 °C)	
	Tempo zero	Tempo seis	Tempo zero	Tempo seis
80	802,12 Aa	702,32 Ba	802,12 Aa	770,70 Ba
100	788,42 Ab	711,12 Ba	788,42 Ab	758,57 Bb
120	781,65 Ab	712,50 Ba	781,65 Ab	751,62Ab

Médias seguidas pela letra maiúscula na linha, para cada tempo de armazenamento e minúsculas nas colunas para cada temperatura do ar de secagem, não diferem entre si, a 5% de probabilidade.

Analisando-se os resultados de esfericidade, tabela 6, verificou-se que a elevação da temperatura do ar de secagem no tempo de armazenamento de seis meses, proporcionou aumento da esfericidade dos grãos, principalmente, no armazenamento na condição ambiente. Embora, o aumento do tempo de armazenamento tenha influenciado na propriedade de esfericidade dos grãos, a condição de armazenamento com o resfriamento do ambiente, manteve as características de esfericidade dos grãos mais próximas do início do tempo de armazenamento.

Para a propriedade física de circularidade, observou-se que o aumento da temperatura do ar de secagem diminuiu o formato dos grãos (Tabela 7). Por outro lado, o aumento do tempo de armazenamento para seis meses, reduziu a circularidade dos grãos na condição ambiente, enquanto que, para a condição de resfriamento, os grãos foram mantidos iguais das condições iniciais.

Tabela 6. Resultados médios da esfericidade dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento

Temp. secagem (°C)	Tempo zero		Tempo seis	
	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)
80	1,58 Aa	1,58 Aa	1,63 Ab	1,66 Aa
100	1,51 Aa	1,51 Aa	1,75 Aa	1,56 Bb
120	1,55 Aa	1,55 Aa	1,77 Aa	1,65 Ba

Temp. secagem (°C)	Ambiente (23 °C)		Resfriamento (10 °C)	
	Tempo zero	Tempo seis	Tempo zero	Tempo seis
80	1,58 Ba	1,63 Aa	1,58 Aa	1,66 Aa
100	1,51 Ba	1,75 Ba	1,51 Aa	1,56 Ab
120	1,55 Ba	1,77 Aa	1,55 Ba	1,65 Aa

Médias seguidas pela letra maiúscula na linha, para cada tempo de armazenamento e minúsculas nas colunas para cada temperatura do ar de secagem, não diferem entre si, a 5% de probabilidade.

Tabela 7. Resultados médios da circularidade dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento

Temp. secagem (°C)	Tempo zero		Tempo seis	
	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)
80	0,42 Aa	0,42 Aa	0,40 Aa	0,38 Aa
100	0,46 Aa	0,46 Aa	0,34 Bb	0,42 Aa
120	0,43 Aa	0,43 Aa	0,32 Ab	0,38 Aa

Temp. secagem (°C)	Ambiente (23 °C)		Resfriamento (10 °C)	
	Tempo zero	Tempo seis	Tempo Zero	Tempo seis
80	0,42 Aa	0,40 Aa	0,42 Aa	0,38 Aa
100	0,46 Aa	0,34 Bb	0,46 Aa	0,42 Aa
120	0,43 Aa	0,32 Bb	0,43 Aa	0,38 Aa

Médias seguidas pela letra maiúscula na linha, para cada tempo de armazenamento e minúsculas nas colunas para cada temperatura do ar de secagem, não diferem entre si, a 5% de probabilidade.

Corrêa et al. (2002), verificaram que a esfericidade e a circularidade dos grãos diminuíram com a perda de água; e que a alteração da geometria dos grãos é importante conhecer, pois representa o dimensionamento do tamanho da malha das peneiras nos equipamentos destinados à separação e classificação de grãos (SOUZA; SILVA, 1995). Oliveira et al. (2014), avaliaram as condições de secagem de 40, 60, 80 e 100 °C para a cultivar de milho P3646 e notaram que ocorreu uma leve redução na esfericidade e circularidade dos grãos de milho, ao longo do processo de secagem, para todas as temperaturas estudadas.

Nos resultados obtidos, observou-se que, quanto maiores às temperaturas do ar de secagem, maiores foram os valores de condutividade elétrica nos grãos (Tabela 8). Verificamos, que com o aumento do tempo de armazenamento houve aceleração do processo de deterioração dos grãos, independente da condição de armazenamento. Entre

as condições de armazenamento, verificou-se que o sistema com resfriamento do ambiente conservou com maior qualidade dos grãos, apresentado valores mais baixos de condutividade elétrica, ao longo do tempo de armazenamento. A condição de armazenamento em ambiente natural (23 °C) acelerou ainda mais a deterioração dos grãos.

Tabela 8. Resultados médios da condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento

Temp. secagem (°C)	Tempo zero		Tempo seis	
	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)
80	32,09 Ab	32,09 Ab	47,49 Aa	19,63 Bb
100	38,24 Ab	38,24 Ab	52,67 Aa	26,17 Ba
120	51,37 Aa	51,37 Aa	49,62 Aa	28,86 Ba

Temp. secagem (°C)	Ambiente (23 °C)		Resfriamento (10 °C)	
	Tempo zero	Tempo seis	Tempo Zero	Tempo seis
80	32,08 Bb	47,49 Ba	32,09 Ab	19,63 Bb
100	38,24 Bb	52,67 Aa	38,24 Ab	26,17 Ba
120	51,37 Aa	49,62 Aa	51,37 Aa	28,86 Ba

Médias seguidas pela letra maiúscula na linha, para cada tempo de armazenamento e minúsculas nas colunas para cada temperatura do ar de secagem, não diferem entre si, a 5% de probabilidade.

De acordo com Vieira et al. (2002), quanto maiores os valores de condutividade elétrica, maior é a liberação de exsudados dos grãos, na redução de embebição, o que indica redução do potencial fisiológico, ou seja, maior a intensidade de desorganização do sistema de membranas das células. Segundo Panobianco; Vieira (2007), quando se trabalha com altas temperaturas (20 e 25 °C) e épocas de armazenamento, verifica-se um aumento na perda de lixiviados dos grãos, com o decorrer do tempo. Pontes et al. (2006), observaram resultados semelhantes, quando avaliaram sementes de sibipiruna em ambiente refrigerado e natural. Os autores verificaram que os valores de condutividade elétrica foram constantes em sementes de sibipiruna quando armazenadas com temperaturas de 5 °C, porém, nas sementes armazenadas em ambiente de 20 °C, houve aumento significativo da condutividade elétrica durante o período de armazenamento.

Na tabela 9, para todas as temperaturas do ar de secagem houve reduções da porcentagem de germinação dos grãos, porém os resultados foram mais significativos, na secagem com temperaturas de 100 e 120 °C. O aumento do tempo de armazenamento também afetou a germinação dos grãos, com menos intensidade para as condições de armazenamento em ambiente refrigerado.

Tabela 9. Resultados médios da germinação (%) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento

Temp. secagem (°C)	Tempo zero		Tempo seis	
	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)
80	36,00 Aa	36,00 Aa	12,66 Ba	27,00 Aa
100	0,330 Ab	0,330 Ab	0,000 Ab	0,330 Ab
120	0,330 Ab	0,330 Ab	0,000 Ab	0,000 Ab

Temp. secagem (°C)	Ambiente (23 °C)		Resfriamento (10 °C)	
	Tempo zero	Tempo seis	Tempo zero	Tempo seis
80	36,00 Aa	12,66 Ba	36,00 Aa	27,00 Ba
100	0,330 Ab	0,000 Ab	0,330 Ab	0,330 Ab
120	0,333 Ab	0,000 Ab	0,330 Ab	0,000 Ab

Médias seguidas pela letra maiúscula na linha, para cada tempo de armazenamento e minúsculas nas colunas para cada temperatura do ar de secagem, não diferem entre si, a 5% de probabilidade.

Os dados deste trabalho corroboram com Tiecker Junior (2013), em que o fator tempo de armazenamento dos grãos de milho apresentou maior germinação durante o início do experimento, com queda constante até o final do armazenamento. Guarçoni et al. (2001) observaram nas cinco populações de milho, um decréscimo da germinação e do vigor das sementes com o aumento do tempo de armazenamento das mesmas em condição ambiente, decorrente do processo de degeneração que ocorre em condições inapropriadas de armazenamento. O mesmo também foi observado por Carvalho et al. (2010), quando avaliou milho em condições de armazenamento ambiente e em câmara fria, em que após seis meses, a germinação de milho foi de 2% no armazenamento em temperatura ambiente.

Verificou-se, na Tabela 10, que a secagem dos grãos realizada com temperatura do ar de 120 °C proporcionaram melhores resultados quanto ao índice de acidez. Este resultado contraria as análises físicas apresentadas acima, embora possa ser justificado. A secagem com temperaturas mais baixas leva maior tempo para redução dos teores de água dos grãos, e isto, acarretaria em aquecimento da massa de grãos, associado ao alto teor de água poderá causar fermentação dos grãos e aumento da acidez.

No armazenamento com temperaturas ambiente e de resfriamento houve diminuição no índice de acidez, aos seis meses de avaliação, independente da temperatura de secagem. Os resultados deste trabalho estão de acordo com os relatados por outros autores (RUPOLLO et al., 2004; CORADI et al., 2014) os quais afirmaram que, em grãos não danificados, armazenados à temperatura ambiente e umidade abaixo de 12%, ocorrem pequenas variações nos níveis de acidez dos grãos.

Tabela 10. Resultados médios do índice de acidez NaOH 0,1N (ml) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento

Temp. secagem (°C)	Tempo zero		Tempo seis	
	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)
80	2,46 Aa	2,46 Aa	2,05 Aa	1,47 Ba
100	2,33 Aa	2,33 Aa	1,86 Aa	1,42 Ba
120	1,94 Ab	1,94 Ab	1,98 Aa	1,31 Ba

Temp. secagem (°C)	Ambiente (23 °C)		Resfriamento (10 °C)	
	Tempo zero	Tempo seis	Tempo zero	Tempo seis
80	2,46 Aa	2,05 Ba	2,46 Aa	1,47 Ba
100	2,33 Aa	1,86 Ba	2,33 Aa	1,42 Ba
120	1,94 Ab	1,98 Aa	1,94 Ab	1,31 Ba

Médias seguidas pela letra maiúscula na linha, para cada tempo de armazenamento e minúsculas nas colunas para cada temperatura do ar de secagem, não diferem entre si, a 5% de probabilidade.

Verificou-se, na Tabela 11, que o aumento da temperatura do ar de secagem reduziu a porcentagem de proteína bruta dos grãos, o mesmo ocorrendo para o tempo de armazenamento, independente da condição de temperatura.

Tabela 11. Resultados médios da proteína bruta (%) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento

Temp. secagem (°C)	Tempo zero		Tempo seis	
	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)
80	8,72 Aa	8,72 Aa	7,82 Aa	8,09 Aa
100	9,00 Aa	9,00 Aa	8,06 Aa	7,29 Ab
120	8,00 Ab	8,00 Ab	7,82 Aa	7,67 Aa

Temp. secagem (°C)	Ambiente (23 °C)		Resfriamento (10 °C)	
	Tempo zero	Tempo seis	Tempo zero	Tempo seis
80	8,72 Ba	7,82 Aa	8,72 Ba	8,09 Aa
100	9,00 Ba	8,06 Aa	9,00 Ba	7,29 Ab
120	8,00 Bb	7,82 Aa	8,00 Bb	7,67 Aa

Médias seguidas pela letra maiúscula na linha, para cada tempo de armazenamento e minúsculas nas colunas para cada temperatura do ar de secagem, não diferem entre si, a 5% de probabilidade.

Ainda na Tabela 11, observou-se que existiram diferenças significativa, em consequência do tempo de armazenamento, do que entre os métodos de secagem. Todos os tratamentos tiveram reduções na porcentagem de proteína bruta, durante o armazenamento. Segundo Dionello (2000) isto ocorre em função das características químicas intrínsecas de degradação e/ou de requerimento dos seus constituintes, frente aos fatores físico-químicos e biológicos das condições de armazenamento.

Analisando os resultados da porcentagem de cinzas, Tabela 12, o aumento da temperatura de secagem aumentou a porcentagem de cinzas, o mesmo ocorrendo para o aumento do tempo de armazenamento, independente da condição de temperatura.

Tabela 12. Resultados médios de cinzas (%) dos grãos de milho em função da temperatura do ar de secagem, condição e tempo de armazenamento

Temp. secagem (°C)	Tempo zero		Tempo seis	
	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)	Ambiente (23 °C)	Resfriamento (10 °C)
80	1,28 Bb	1,69 Aa	1,31 Aa	1,31 Aa
100	1,55 Aa	1,65 Aa	1,06 Ab	1,06 Ab
120	1,51 Aa	1,53 Aa	1,13 Ab	1,13 Ab

Temp. secagem (°C)	Ambiente (23 °C)		Resfriamento (10 °C)	
	Tempo zero	Tempo seis	Tempo zero	Tempo seis
80	1,31 Aa	1,28 Ab	1,31 Ba	1,69 Aa
100	1,06 Bb	1,55 Aa	1,06 Bb	1,65 Aa
120	1,13 Bb	1,51 Aa	1,13 Bb	1,53 Aa

Médias seguidas pela letra maiúscula na linha, para cada tempo de armazenamento e minúsculas nas colunas para cada temperatura do ar de secagem, não diferem entre si, a 5% de probabilidade.

Estes resultados corroboram com Dionello (2000), que verificou a porcentagem de cinzas ou constituintes minerais mostram-se com diferenças significativas, tanto entre os métodos de secagem, como entre os períodos de armazenamento.

#### 4 CONCLUSÕES

O aumento da temperatura do ar secagem de 80 para 120 °C associadas às condições e tempo de armazenamento foram prejudiciais à qualidade físico-química dos grãos de milho.

A condição de armazenamento com resfriamento artificial para 10 °C manteve as propriedades físicas e a qualidade físico-química dos grãos de milho, ao longo de seis meses de armazenamento.

O tempo de armazenamento de seis meses alterou as propriedades físicas e reduziu a qualidade físico-química dos grãos de milho, na condição de armazenamento com temperatura de 23 °C.

A secagem com temperaturas do ar de 80 °C e o armazenamento dos grãos de milho na condição artificial de 10 °C foi favorável para manter a qualidade do produto, sem alterações, ao longo de seis meses de armazenamento.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONELLO, L.M.; MUNIZ, M.B.; BRAND, S.C.; VIDAL, M.D.; GARCIA, D.; RIBEIRO, L.; SANTOS, V. Qualidade de sementes de milho armazenadas em diferentes embalagens. **Ciência Rural**, v. 39, n. 7, p. 2191-2194, 2009.

ANTUNES, L.E.G.; VIEBRANTZ, P.C.; GOTTARDI, R.; DIONELLO, R.G. Características físico-químicas de grãos de milho atacados por *Sitophilus zeamais* durante o armazenamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 6, p. 615- 620, 2011.

AGUIAR, R.W.S.; BRITO, D.R.; OOTANI, M.A.; FIDELIS, R.R.; PELUZIO, J.N. Efeito do dióxido do carbono, temperatura e armazenamento sobre sementes de soja e micoflora associada. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, p. 554-560, 2012.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 17. ed. Gaithersburg, Maryland: AOAC, 2000, v. 2, n. 11, p. 4.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para Análise de Sementes**. Brasília, 2009, 395p.

CARVALHO, E.V. de; SIEBENEICHLER, S.C.; MATOS, W.L.; SANTOS, R.P.L. dos. Qualidade fisiológica de sementes de milho sob diferentes condições de armazenamento. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 9, n. 3, p. 58-65, 2010.

CORADI, P.C.; CHAVES, J.B.P.; LACERDA FILHO, A.F. de; MOTA, T.O. Quality of stored grain of corn in different conditions. **Científica (Jaboticabal. Online)**, v. 42, p. 118-133, 2014.

CORADI, P.C.; LACERDA FILHO, A.F. de; CHAVES, J.B.P.; MELO, E.C. Quantification of physical losses products in a plant of feed. **Engenharia na Agricultura**, v. 23, p. 105-118, 2015a.

CORADI, P.C.; MAIER, D.E.; CHANNIAIAH, L.H.; CAMPABADAL, C. Effects of the Processing on the Distribution of Aflatoxin and Fumonisin Levels in Corn Fractions and Feeds. **Journal of Food Process Engineering**, v. 1, p. 105-120, 2015b.

CORRÊA, P.C.; AFONSO JÚNIOR P.C.; QUEIROZ, D.M. de.; SAMPAIO, C.P.; CARDOSO, J.B. Variação das dimensões características e da forma dos frutos de café durante o processo de secagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, PB, v. 6, n. 3, p. 466-470, 2002.

DIONELLO, R.G.; RADÜNZ, L.L.; CONRAD, V.J.D.; LUCCA FILHO, O.; ELIAS, M.C. Temperatura do ar na secagem estacionária e tempo de armazenamento na qualidade de grãos de milho. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 6, n. 2, p. 137-143, 2000.

ELIAS, M.C. GUTKOSKI, L.C.; OLIVEIRA, M.; MAZZUTTI, S.; DIAS, A.R.G. Umidade de colheita, métodos de secagem e tempo de armazenamento na qualidade tecnológica de grãos de trigo (cv. 'Embrapa 16'). **Ciência Rural**, v. 39, p. 10-21, 2009.

FERRARI FILHO, E.; ANTUNES, L.E.G.; TIECKER, A.; DIONELLO, R.G.; SPOLTI, P. Controle de gorgulho-do-milho submetido ao tratamento térmico. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 10, p. 196- 204, 2011.

GUARÇONI, R.C.; DURÃES, F.O.M.; MAGALHÃES, P.C.; SILVA, R.F. Da. Efeito do armazenamento na qualidade fisiológica das sementes de populações de milho cultivadas sob estresses hídrico e mineral. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília-DF, v. 36, n. 12, p. 1479-1484, 2001.

LACERDA FILHO, A.F.; SOUZA e SILVA, J.; RESENDE, R.C. **Estruturas para armazenagem de grãos**. In: SILVA, J.S. (Org.). Secagem e armazenagem de produtos agrícolas. 1 ed. Viçosa: Editora Aprenda Fácil, p. 325-344., 2000.

MOHSENIN, N.N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York: Gordon and Breach Publishers, 841p., 1986.

OLIVEIRA, V.R. DE; RIBEIRO, N.D.; MAZIERO, S.M.; CARGNELUTTI FILHO, A.; JOST, E. Qualidade para o cozimento e composição nutricional de genótipos de feijão com e sem armazenamento sob refrigeração. **Ciência Rural**, v. 41, p. 746-752, 2011.

OLIVEIRA, D. E. C. de; SANTOS, M. N. S. dos; RUFATTO, S. Forma e tamanho dos grãos de milho da cultivar p3646 submetidos a diferentes condições de ar de secagem. **Pesquisas Agrárias e Ambientais**. Nativa, Sinop, v. 02, n. 03, p. 162-165, 2014.

PANOBIANCO, M.; VIEIRA, R.D. Electrical conductivity and deterioration of soybean seeds exposed to different storage conditions. **Revista Brasileira de Sementes**, v.29, n.2, p.97-105, 2007.

PARK, C.; KIM, Y.; PARK, K.; KIM, B. Changes in physicochemical characteristics of rice during storage at different temperatures. **Journal of Stored Products Research**, v. 48, p. 25-29, 2012.

PIMENTEL, M.A.G.; QUEIROZ, V.A.V.; PEREIRA, G. da M.; CONCEIÇÃO, R.R.P. da; Massa específica aparente de grãos de milho armazenado em propriedades familiares na região Central de Minas Gerais. In: XXX CONGRESSO NACIONAL DE MILHO E SORGO: “Eficiência nas cadeias produtivas e o abastecimento global”. Salvador - BA, 2014.

PONTES, C.A.; CORTE, V.B.; LIMA, E.E.; BORGES, R.C.G.; SILVA, A.G. Influência da temperatura de armazenamento na qualidade das sementes de *Caesalpinia peltophoroides* Benth. (sibipiruna). **Revista Árvore**, v. 30, n. 1, p. 43-48, 2006.

REED, C.; DOYUNGAN, S.; IOERGER, B.; GETCHELL, A. Response of storage molds to different initial moisture contents of maize (corn) stored at 25 °C, and effect on respiration rate and nutrient composition. **Journal of Stored Products Research**. v. 43, p. 443-458, 2007.

REHMAN, Z.; HABIB, F.; ZAFAR, S. Nutritional changes in maize (*Zea mays* L.) during storage at three temperatures. **Food Chemistry**, v. 77, p. 197-201, 2002.

RIGUEIRA, R.J.A.; LACERDA FILHO, A.F.; VOLK, M.B.S.; Avaliação da qualidade do feijão armazenado em ambiente refrigerado. **Alimentos e Nutrição**, v. 20, n. 4, p. 649-655, 2009.

RUPOLLO, G.; GUTKOSKI, L.C.; MARINI, L.J.; ELIAS, M.C. Sistemas de armazenamentos hermético e convencional na conservabilidade de grãos de aveia. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 34, n. 6, p. 1715-1722, 2004.

SOUZA e SILVA, J. de. Pré-Processamento de produtos agrícolas, **Ed. Juarez de Souza e Silva** - Juiz de Fora, MG: Instituto Maria, 500p. 1995.

TIECKER JUNIOR, A.; DIONELLO, R.G.; FERRARI FILHO, E.; ANTUNES, L.E.; CASTRO, B. de. Avaliação da germinação de grãos de milho em armazenamento hermético e não hermético sob diferentes umidades de colheita. **Cadernos de Agroecologia**. v. 8, n. 2, 2013.

VIEIRA, R.D.; KRZYZANOWSKI, F.C. Teste de condutividade elétrica. In: VIEIRA, R.D.; KRZYZANOWSKI, F.C.; FRANÇA NETO, J.B. **Vigor de sementes: conceitos e testes**. Londrina, PR: ABRATES, cap. 4, p.1-26, 1999.

VIEIRA, R.D.; PENARIOL, A.L.; PERECIN, D.; PANOBIANCO, M. Condutividade elétrica e teor de água inicial das sementes de soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, n.9, p.1333-1338, 2002.

## CAPÍTULO 4 - SECAGEM E ARMAZENAMENTO NA QUALIDADE DE GRÃOS DE MILHO E RENDIMENTO DE ETANOL

**RESUMO:** O objetivo foi avaliar temperaturas do ar de secagem na redução do teor de água dos grãos de milho e os efeitos do armazenamento em ambiente natural a 23 °C e resfriamento artificial a 10 °C, durante seis meses, na qualidade de grãos de milho (*Zea mays* L.) e no rendimento de etanol. O trabalho de pesquisa foi conduzido no Laboratório de Pós-Colheita de Grãos da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS) e no Laboratório da usina de etanol do Mato Grosso (USIMAT). Os experimentos foram instalados em um delineamento inteiramente casualizado: primeiro experimento, em esquema fatorial (7x3) (teores de água 18, 17, 16, 15, 14, 13 e 12% b.u. x temperaturas do ar de secagem 80, 100 e 120 °C), segundo experimento, em esquema fatorial (3x2x2) (temperaturas do ar de secagem 80, 100 e 120 °C x condições de armazenamento ambiente a 23 °C e refrigerado a 10 °C x tempo de armazenamento: zero e seis meses), com três repetições. Os dados foram submetidos à análise de variância, sendo os efeitos dos tratamentos avaliados pelo teste F e, quando significativos, foram submetidos à análise de regressão. Os grãos de milho foram colhidos com teor de água de 18,0% (b.u.). Em seguida, foram submetidos à secagem em estufa de convecção com ventilação forçada do ar, nas diferentes temperaturas, até atingirem os teores de água de 12% (b.u.). Em seguida, os grãos foram armazenados nas diferentes condições. Foram avaliados, o teor de água dos grãos, a classificação física, os teores de lipídeos, a porcentagem de amido e o rendimento de etanol. O processo de secagem dos grãos de milho favoreceu o aumento da porcentagem de amido (6%) e rendimento do etanol nos grãos de milho (33 L ton<sup>-1</sup>). A qualidade dos grãos de milho quanto aos teores de lipídeos e porcentagem de amido foi reduzida, com o aumento da temperatura do ar de secagem, interferindo diretamente na redução do rendimento de etanol, em 38,74 L ton<sup>-1</sup> de grãos. A condição de armazenamento em ambiente refrigerado a 10 °C, durante seis meses foi a mais favorável, em relação à manutenção dos teores de lipídeos (+2%), porcentagem de amido (+6%) e rendimento de etanol dos grãos de milho (+33 L ton<sup>-1</sup>).

**Palavras-chave:** biocombustíveis, indústria, produção, *Zea mays* L.

## CHAPTER 4 - DRYING AND STORAGE IN QUALITY OF CORN GRAINS AND ETHANOL YIELD

**ABSTRACT:** The aim was to evaluate drying air temperatures in the removal of water from the corn grains and storage effects in natural environment of 23 °C to artificial cooling to 10 °C, for six months, as grains of corn (*Zea mays* L.) and ethanol yield. The research was conducted at the Federal University of Mato Grosso do Sul (UFMS), Campus Chapadão do Sul (CPCS) in the Laboratory of Postharvest Grain and in the laboratory of ethanol industry of Mato Grosso (USIMAT). The experiment was installed in the factorial (7x3) (water content 18, 17, 16, 15, 14, 13 e 12% w.b. x drying air temperatures 80, 100 e 120 °C), second experiment, factorial (3x2x2) (drying air temperatures 80, 100 e 120 °C x conditions environment storage at 23 °C and refrigerate at 10 °C x storage time: zero and six months), with three replicate. The data were submitted to variations analysis, the effects of the treatments evaluated by F test and, while significant were submitted to regressions analysis. The corn grains were harvested at random, with a water content of 18% (w.b.). Then, the grains were dried in convection oven with forced ventilation of air at different temperatures until they reach the 12% water content (w.b.). Then, the grains were stored in different conditions. At time zero and six months of storage were evaluated water content of the grains, physical classification, the lipid contents, the percentage of starch and the ethanol yield. The process of drying the corn grains favored the increase in the percentage of starch (6%) and ethanol yield in corn grains (33 L ton<sup>-1</sup>). The quality of corn grains in the levels of lipids and starch percentage was decreased with the increase in drying air temperature, interfering directly in the reduction of the ethanol yield in 38.74 L ton<sup>-1</sup>grains. The storage conditions under refrigeration at 10 °C for six months was more favorable in relation to the maintenance of lipid levels (+2%), percentage of starch (+6%) and ethanol yield from corn grains (+33 L ton<sup>-1</sup>).

**Keywords:** biofuels, industry, production. *Zea mays* L.

## 1 INTRODUÇÃO

Com o advento do motor *flex fuel*, tecnologia inovadora introduzida em 2003 e a expansão do parque montador automobilístico nacional, o cenário se modificou consolidando o etanol como produto indispensável na cesta de oferta de combustíveis no Brasil, apesar da constante oscilação de preço à indústria sucroalcooleira e ao consumidor nos períodos de safra e entressafra, respectivamente (GOLDEMBERG et al., 2008).

No Brasil, a incorporação de novas áreas a agricultura de energia tem ocorrido sem competição com a agricultura de alimentos. Existe grande disponibilidade de terras com pastagens degradadas, nas quais a inserção da cana-de-açúcar é capaz de beneficiar também o pecuarista, que pode ter aumento na rentabilidade de sua propriedade rural e, ainda, melhorar a condição de fertilidade do solo (GOLDEMBERG et al., 2008).

O milho (*Zea mays* L.) é cultivado mundialmente, nativo da América Central, sua importância econômica é evidenciada pelas diversas formas de uso, seja no consumo animal ou humano. O Brasil está entre os três maiores produtores mundiais de milho, com produção de 72 milhões de toneladas na safra de 2013/14 (ABIMILHO, 2014). Apenas 5% do milho produzido no Brasil destinam-se ao consumo *in natura*, 65% são utilizados na alimentação animal e 30% são processados na indústria (FAO, 2015).

O Brasil e os Estados Unidos são líderes mundiais na produção de etanol. A produção mundial de etanol é aproximadamente de 13,5 milhões de galões. O Brasil contribuiu com 33,3% desse volume, produzindo álcool a partir da cana-de-açúcar, e os Estados Unidos produziram 36,3%, a partir do milho (FAO, 2015).

Instabilidades à parte, seguindo o caminho da inovação tecnológica, a indústria canavieira, traz agora ao mercado brasileiro, o etanol produzido a partir do processamento industrial de milho. Em contrapartida, existem algumas preocupações que poderiam impactar na tomada de decisão de implementar uma unidade de produção de etanol com base em grãos de milho no Brasil, por exemplo, o setor de pós-colheita, precisamente a secagem e a armazenagem dos grãos, já que o milho é uma cultura produzida em duas safras do ano e para atender a produção de etanol os grãos precisariam ser estocados.

A falta de infraestrutura de armazenagem no país e a utilização de técnicas inadequadas acarretariam em maiores perdas quantitativas e qualitativas dos grãos, refletindo diretamente na produção do etanol. Sendo assim, o objetivo foi avaliar temperaturas do ar de secagem, na remoção de água dos grãos de milho e os efeitos do

armazenamento em ambiente natural de 23 °C e com resfriamento artificial a 10 °C, durante seis meses, na qualidade de grãos de milho e no rendimento de etanol.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho de pesquisa foi conduzido na Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), Campus de Chapadão do Sul (CPCS), no Laboratório de Pós-Colheita de Grãos e no Laboratório de etanol da Usina USIMAT, localizada em Campos de Julio, MT. Os experimentos foram instalados em um delineamento inteiramente casualizado: primeiro experimento, em esquema fatorial (7x3) (teores de água x temperaturas do ar de secagem), segundo experimento, em esquema fatorial (3x2x2) (temperaturas do ar de secagem x condições de armazenamento x tempo de armazenamento), com três repetições. Os dados foram submetidos à análise de variância, sendo os efeitos dos tratamentos avaliados pelo teste F e, quando significativos, foram submetidos à análise de regressão.

O milho utilizado é enquadrado segundo o MAPA, no grupo do tipo duro. Os grãos de milho foram colhidos de forma aleatória, com teor de água de 18,0% (b.u.). De posse do material, as impurezas e os grãos danificados foram separados, manualmente. Em seguida, os grãos foram submetidos à secagem em estufa de convecção com ventilação forçada do ar, nas temperaturas de 80, 100 e 120 °C até atingirem os teores de água de 12% (b.u.). Para cada temperatura do ar de secagem, foram realizados três repetições e, para cada repetição, foram utilizados 2 kg de grãos de milho. Em seguida, os grãos foram armazenados em ambiente com temperatura de 23 °C e refrigerado com temperatura de 10 °C durante seis meses. Nos tempos zero e seis meses de armazenamento foram avaliados o teor de água dos grãos, a classificação física, os teores de lipídeos, a porcentagem de amido e o rendimento de etanol.

O teor de água (%) foi determinado pelo método padrão da estufa,  $105 \pm 5$  °C durante 24 h com três repetições conforme recomendado (AOAC, 2000). A avaliação da qualidade física de grãos de milho foi realizada a partir de uma amostra de trabalho simples de 250 gramas. A amostra foi passada através de uma peneira com furos circulares, com diâmetro de cinco milímetros, de acordo com a Instrução nº 60 de 22 de dezembro de 2011 com a classificação de milho, elaborado pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, validade a partir de julho de 2012 (BRASIL, 2012).

Para avaliar a qualidade do produto foi determinado o teor de água da amostra, depois pesados separadamente as partes de grãos danificados, inteiros, quebrados, trincados, mofados, fermentados, ardidos, brotados, matérias estranhas e impurezas. Determinou-se a percentagem de cada parte classificada em relação ao peso original e os resultados foram comparados com o milho da tabela de classificação padrão (Brasil, 2012) (Tabela 1). Assim, o milho, foi classificado como "tipo 1", "tipo 2", "tipo 3" e "desqualificado".

Tabela 1. Atributos de qualidade para classificação do milho por tipo

Tipificação	Grãos avariados		Grãos quebrados	Matérias estranhas e impurezas	Carunchados
	Mofados e ardidos	Total			
Tipo I	1,0	6,0	3,0	1,0	2,0
Tipo II	2,0	10,0	4,0	1,5	3,0
Tipo III	3,0	15,0	5,0	2,0	4,0
Fora de Tipo	>3,0	>15,0	>5,0	>2,0	>4,0

Brasil (2012)

As análises de teor de lipídeos, teor de amido e o rendimento de etanol foram realizados no Laboratório da usina de etanol de milho do Mato Grosso (USIMAT), localizada na cidade de Campos de Júlio de Castilhos, MT.

O amido foi determinado segundo metodologia proposta por Bachknudsen (1997). Adicionou-se 0,10 g de amostra moída (1,0 mm) em tubos de ensaio com capacidade para 20 ml, acrescentou-se 15 ml de solução tampão de acetato de sódio (pH= 5,00 ± 0,05 a 0,1 mol l<sup>-1</sup>) e 25 µl da enzima α-amylase (Novozymes, Termamyl 2x). Todos os tubos de ensaio foram homogeneizados em agitador e colocados em banho maria a 100 °C por uma hora, nesse período foram homogeneizados com 10, 30 e 50 minutos de incubação.

Após o período de uma hora foram retirados do banho maria e permaneceram na bancada até atingirem temperatura ambiente. Em seguida adicionou-se 0,5 ml de solução contendo 100 unidades da enzima amiloglicosidase/ml (Sigma - Aldrich). Os tubos foram novamente agitados e colocados em banho maria a 60 °C por duas horas, sendo agitados com uma hora de incubação. Após este período os tubos foram retirados do banho maria e deixados na bancada até atingirem temperatura ambiente.

A mistura foi transferida para tubos eppendorf que foram centrifugados a 5500 nm por 10 minutos a uma temperatura de 10 °C. Foram pipetados 10 µl do sobrenadante de cada tudo e transferido para tubos de ensaios contendo 1 ml de solução estável de um

kit comercial de glicose enzimática líquida GOD PAP, numa diluição de 1:100. Após 10 minutos de reação a 37 °C procedeu-se a leitura em espectrofotômetro (Shimadzu, UV-1601 PC), a 510 nm.

Para cada ensaio utilizou-se uma amostra de fubá de milho e um branco. Para evitar que o amido fosse superestimado em virtude da contaminação com glicose, pesou-se 0,10 g de amostra que foi transferida para tubos de ensaio de 20 ml e adicionadas 15 ml de água deionizada, a mistura permaneceu por quatro horas nas quais os tubos foram agitados a cada 30 minutos. Após este período o conteúdo foi transferido para eppendorf e centrifugado, a partir daí seguiu-se os mesmos passos citados acima. O valor obtido após a leitura de glicose foi subtraído nos valores encontrados de amido das amostras.

O teor de lipídios foi determinado de acordo com método da AACC 30-20 (AACC, 1995). A extração do óleo ocorreu por meio de aparelho extrator tipo Soxhlet, adotando, como solvente o hexano. As amostras foram moídas antes de ser levadas para o extrator. No processo de extração do óleo, foram pesados 5 g de farelo de amostra de grãos de milho, colocado em seguida em papel filtro, formando um cartucho e impedindo a mistura do material com o solvente. Em seguida, colocou-se o cartucho dentro do recipiente com 150 ml de hexano, deixando no extrator com temperatura de 70 °C durante 4 horas. Após a retirada da amostra do extrator, o papel de filtro e o resíduo foram descartados, enquanto que a amostra de óleo mais o hexano foram colocados em um evaporador rotativo. Ao aquecer a água com temperatura de 70 °C no evaporador, o solvente foi evaporado para o condensador que em seguida foi armazenado em frasco. Após a retirada do hexano da amostra, levou-se o recipiente com óleo para a estufa, ficando por 24 horas a uma temperatura de 105 °C, retirando totalmente o solvente do óleo para quantificação.

Para a análise de etanol, quatrocentos gramas de grãos de milho foram moídos, em moinho de rolos, para em seguida ocorrer o processo de gelatinização do amido, que colocado em água foi aquecido, favorecendo a ação das enzimas na sacarificação. Na sacarificação ocorreu o processo de hidrólise convertendo o amido em açúcares fermentáveis. Para realizar o processo de hidrólise foram adicionadas enzimas para catálise. A  $\alpha$ -amilase foi a enzima adicionada para quebrar o amido e produzir a dextrose, enquanto a maltose foi produzida pela  $\beta$ -amilase. A fermentação foi feita com a mistura de um inóculo de leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) por um período de três dias, tempo suficiente para produzir o álcool. O mosto fermentado com

aproximadamente 8% em volume de álcool foi purificado através da destilação, separando os componentes pela evaporação. Na destilação, a mistura foi aquecida até a ebulição (78,4 °C) e os vapores foram resfriados até sua condensação. A partir da quantificação do etanol destilado, determinou-se o rendimento de etanol para cada tonelada de grãos de milho (KWIATKOWSKI et al., 2006).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1 e 2 observam-se os resultados obtidos da classificação física de grãos de milho antes e após a secagem e o armazenamento de seis meses. De acordo com os resultados encontrados, verificou-se, que a qualidade do milho, enquadrou-se como Tipo 1 (Tabela 1), e que os efeitos de secagem e o armazenamento afetaram a qualidade do produto. No entanto é importante destacar também que houve um alto índice de grãos com defeitos graves (ardidos, mofados e brotados), não atendendo as normas de comercialização de grãos do MAPA (BRASIL, 2012).

As perdas físicas de qualidade dos grãos após secagem justificam-se pela forma de como foi feita a retirada de água das camadas celulares dos grãos. Durante o processo de secagem, a umidade foi inicialmente extraída das camadas externas do grão, originando um gradiente de umidade do centro do grão, para a periferia. Quando este gradiente é demasiadamente grande, tensões internas causam o trincamento dos grãos (BRAGATTO; BARRELLA, 2009).

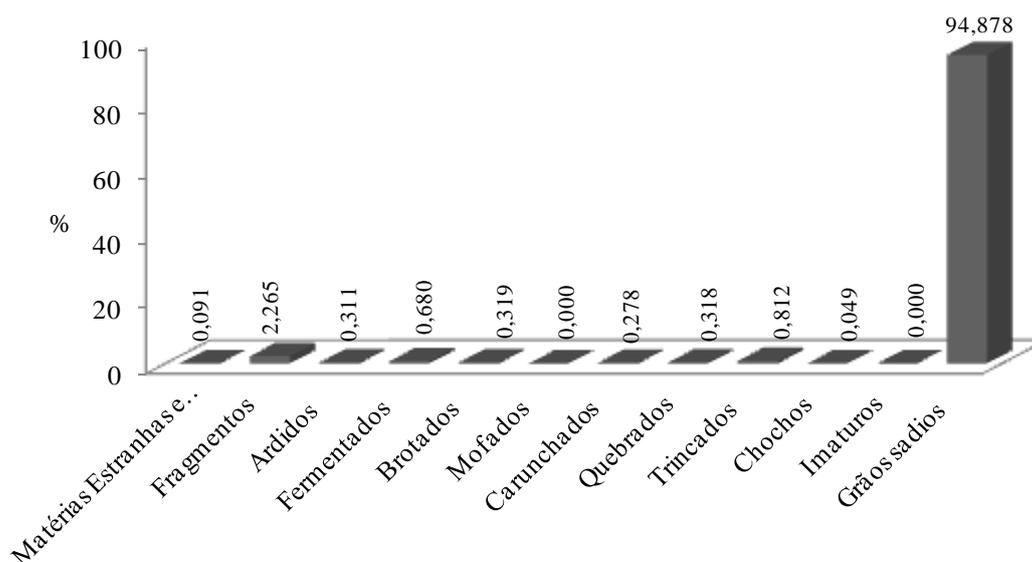


Figura 1. Classificação física inicial de grãos de milho.

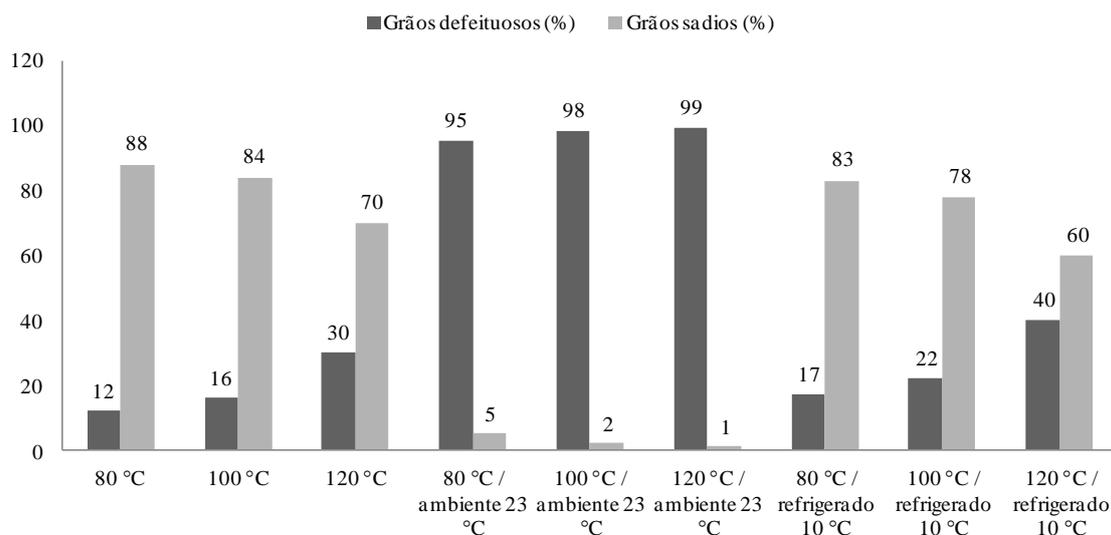


Figura 2. Classificação física de grãos de milho após secagem (tempo zero) e após armazenamento de seis meses, em diferentes condições.

Por isso, para grãos com teores de água inicial mais elevada, a temperatura de secagem deve ser menor, com emprego de temperaturas maiores apenas em casos de grãos com menores teores de água (WEBER, 2001). Verificou-se, na Figura 2, que a temperatura do ar de secagem de 80 °C manteve a qualidade física dos grãos.

No armazenamento em ambiente natural, após seis meses, observou-se que os grãos de milho perderam consideravelmente a qualidade física, sendo maiores as perdas para os grãos que sofreram maiores danos pelas temperaturas maiores de secagem. No entanto, no armazenamento com resfriamento artificial do ambiente, verificou-se que os grãos mantiveram a qualidade física, minimizando inclusive, os efeitos da secagem.

Na Figura 3, observaram-se os teores de lipídeos em grãos de milho, em função da redução dos teores de água e do aumento da temperatura do ar de secagem. Analisando-se os resultados, verificaram-se diferenças estatísticas ( $p < 0,05$ ) entre as temperaturas do ar de secagem e diferenças estatísticas, não significativas, entre os teores de água. O aumento da temperatura do ar de secagem reduziu os teores de lipídeos dos grãos de milho, independente do teor de água dos grãos.

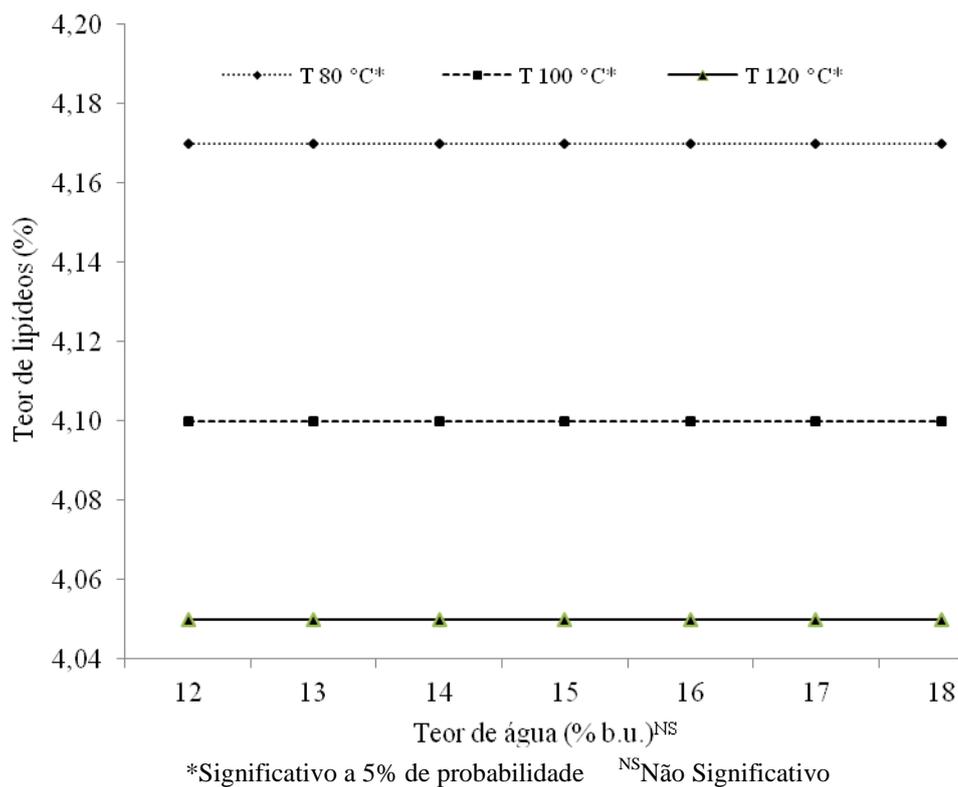


Figura 3. Avaliação do teor de lipídeos (%) em grãos de milho para diferentes temperaturas do ar de secagem e teores de água.

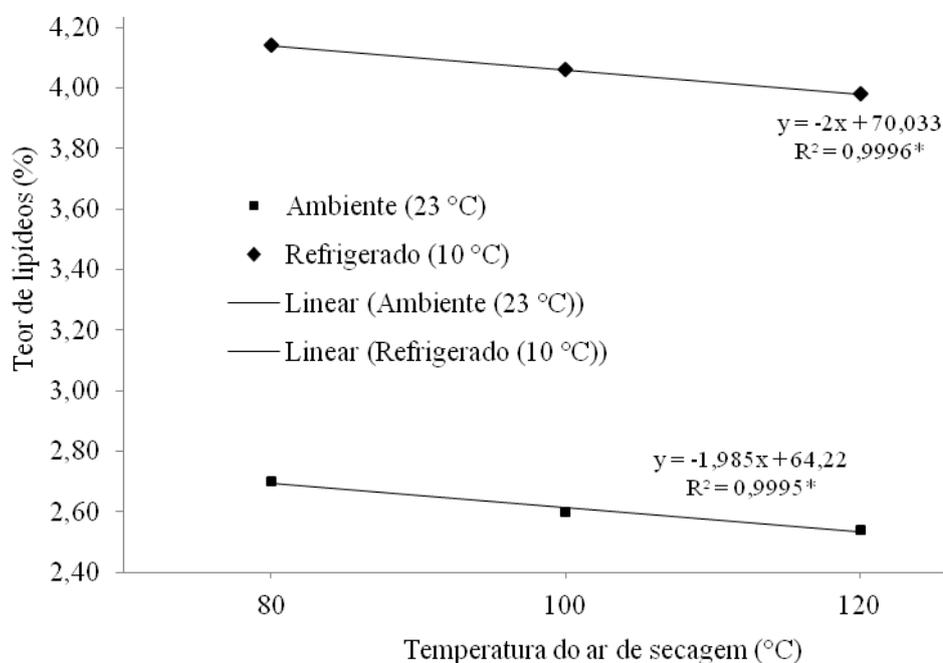


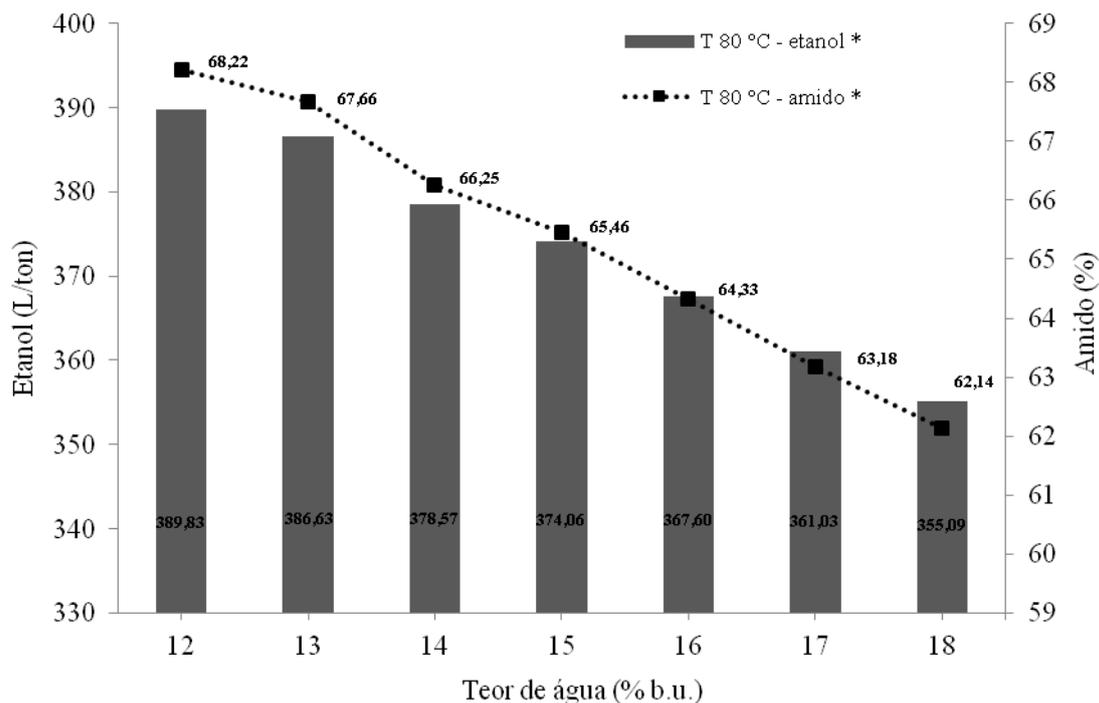
Figura 4. Avaliação do teor de lipídeos (%) em grãos de milho secos até 12% (b.u.) de umidade, com diferentes temperaturas do ar de secagem, armazenados durante seis meses em diferentes condições de armazenamento.

Com o armazenamento dos grãos de milho, durante seis meses, em diferentes ambientes de temperatura (Figura 4), os efeitos sobre os teores de lipídeos foram ainda mais significativos, pois o ambiente natural acelerou o processo de deterioração dos grãos, diminuindo os teores de lipídeos, este processo ocorreu ainda mais intenso para os grãos que passaram pela secagem com temperaturas mais elevadas. Por outro lado, o armazenamento em ambiente refrigerado manteve as características iniciais, após secagem, de teores de lipídeos dos grãos ao longo dos seis meses de armazenamento.

Alencar et al. (2009) avaliaram teores de lipídeos em grãos, armazenados a 20, 30 e 40 °C, com três teores de água (11,2%, 12,8% e 14,8%), constataram que os teores de lipídios reduziram, conforme o aumento do teor de água. Os mesmos autores afirmaram que a diminuição do teor de lipídios somente foi significativa quando os grãos foram armazenados com teor de água de 14,8%, nas temperaturas de 30 e 40 °C, ou seja, em temperaturas mais baixas (20 °C), os teores de lipídios tendem a aumentar. Enquanto que, Zhou et al. (2002) mostraram a influência da temperatura e do período de armazenamento no teor de lipídios em grãos de arroz. Os autores verificaram que, enquanto em grãos armazenados a 35 °C ocorre decréscimo significativo do teor de lipídios, o mesmo não acontece em grãos a 5 °C. após 12 meses.

Nas Figuras 5, 6 e 7 observou-se que as reduções dos teores de água dos grãos, secos com temperatura do ar de 80, 100 e 120 °C, respectivamente, influenciaram no aumento da concentração de amido e no rendimento final do etanol. Este aumento foi de aproximadamente 6 a 8% de amido e 34 litros de etanol, quando os grãos foram secos de 18 para 12% (b.u.) de umidade.

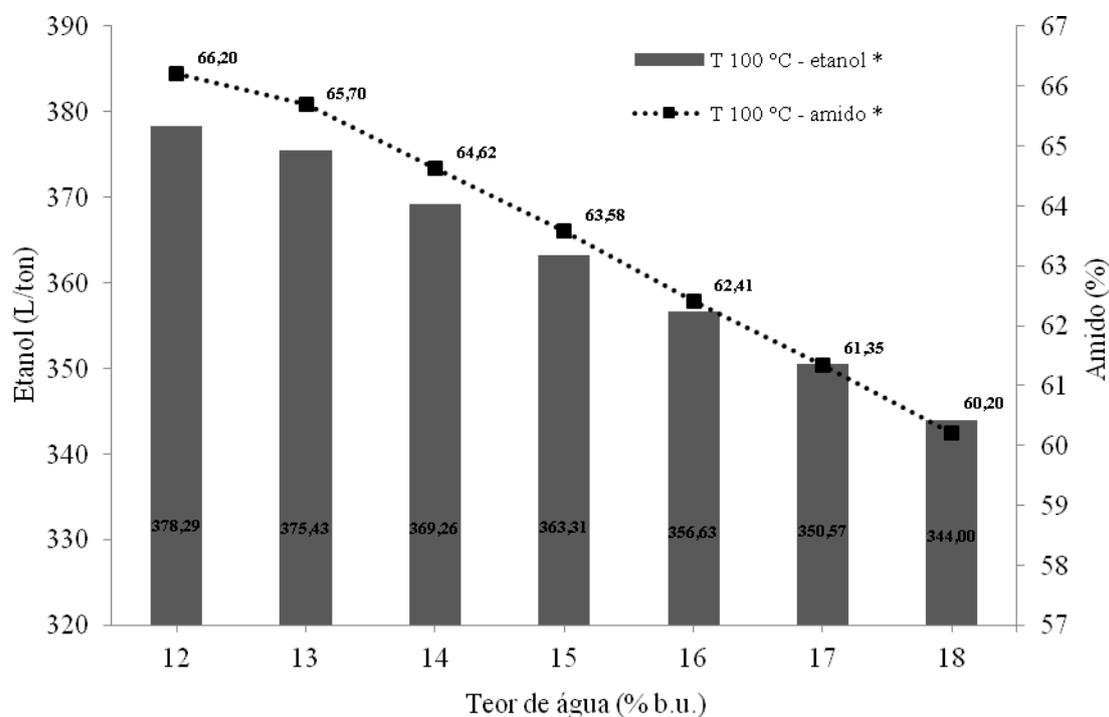
O emprego de altas temperaturas na secagem pode comprometer as características físicas e químicas dos grãos, ocasionando escurecimento do óleo, desnaturação protéica e gelatinização do amido. Oliveira et al. (2010) afirmam que quando avaliaram o teor de amido em aveia branca com temperatura de secagem de 25, 50, 75 e 100 °C, verifica que ocorreu redução do teor de amido com o aumento da temperatura de secagem. A redução de amido e fibra alimentar solúvel pode ser explicado pelo emprego de altas temperaturas que levam a complexação destes compostos (GUTKOSKI; PEDÓ, 2000).



\*

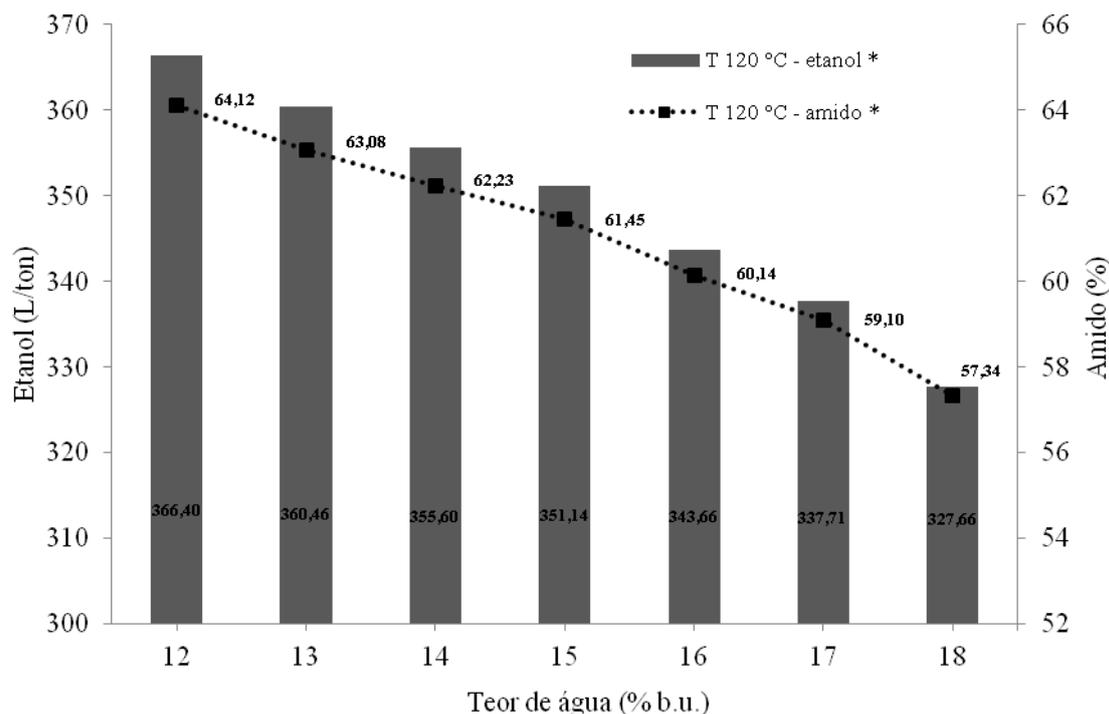
Significativo a 5% de probabilidade

Figura 5. Avaliação da porcentagem de amido (%) e rendimento de etanol (L/ton) em grãos de milho, submetidos à temperatura do ar de secagem de 80 °C e teores de água.



\*\*Significativo a 5% de probabilidade

Figura 6. Avaliação da porcentagem de amido (%) e rendimento de etanol (L/ton) em grãos de milho submetidos à temperatura do ar de secagem de 100 °C e teores de água.

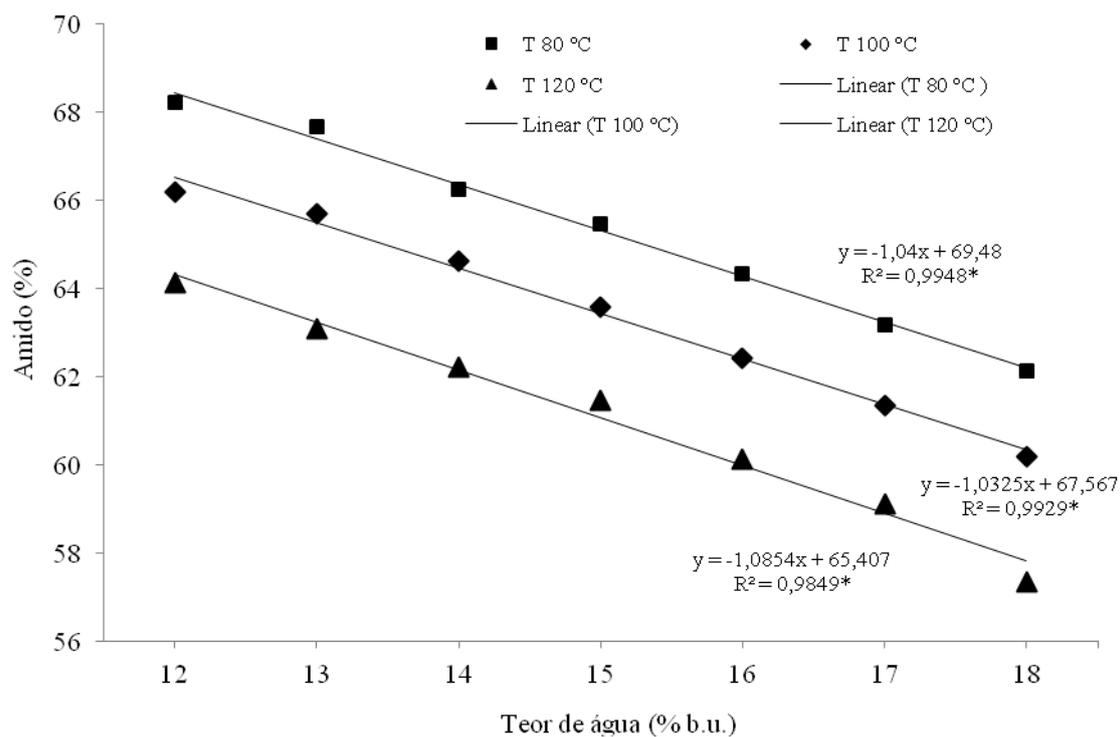


\*Significativo a 5% de probabilidade

Figura 7. Avaliação da porcentagem de amido (%) e rendimento de etanol ( $L\ ton^{-1}$ ) em grãos de milho submetidos à temperatura do ar de secagem de  $120\ ^\circ C$  e teores de água.

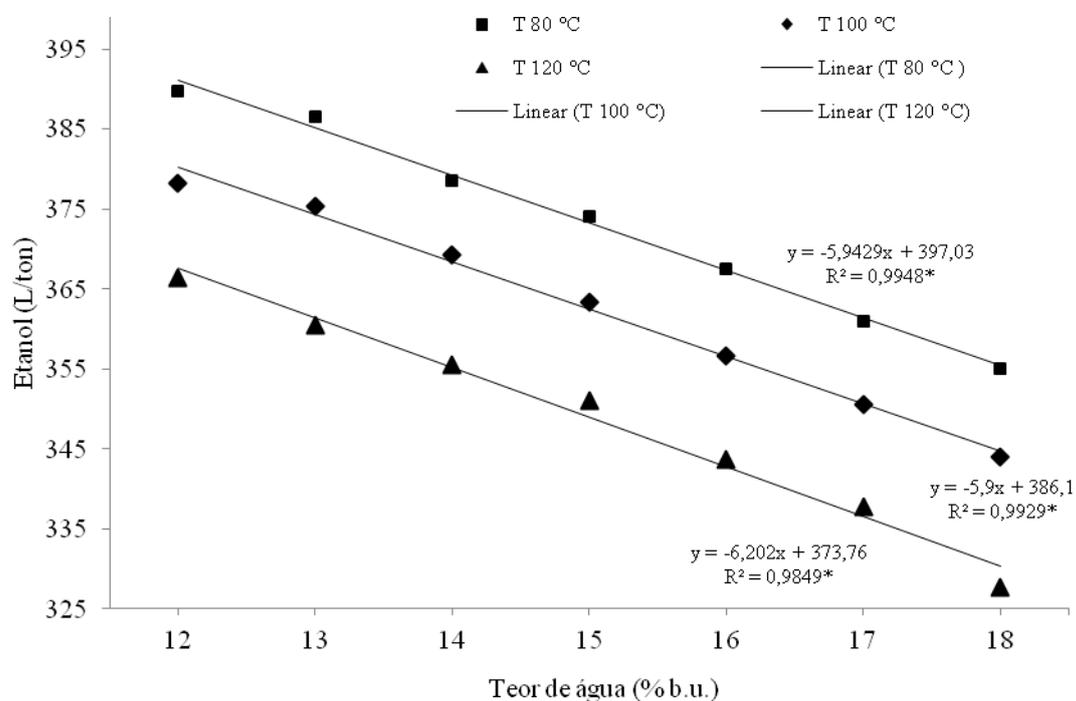
Porém, as temperaturas do ar de secagem interferiram no amido e no rendimento do etanol (Figuras 8 e 9). Na secagem com temperatura do ar de  $80\ ^\circ C$ , ao final do processo, a porcentagem do amido dos grãos de milho foi de 68,22% e o rendimento de etanol de  $389,83\ L\ ton^{-1}$  de grãos, enquanto que, para os grãos secos com temperatura do ar de  $100\ ^\circ C$ , a porcentagem de amido e etanol foi de 66,20% e  $378,29\ L\ ton^{-1}$  de grãos, para os grãos secos com temperatura do ar de  $120\ ^\circ C$ , a porcentagem de amido e etanol foi de 64,12% e  $366,40\ L\ ton^{-1}$  de grãos respectivamente.

As condições de armazenamento, após seis meses, associado à temperatura em que os grãos foram secos, tiveram influência significativa ( $p < 0,05$ ) sobre os resultados de amido e etanol dos grãos de milho (Figuras 10 e 11).



\*Significativo a 5% de probabilidade

Figura 8. Avaliação da porcentagem de amido (%) em grãos de milho para diferentes temperaturas do ar de secagem e teores de água.

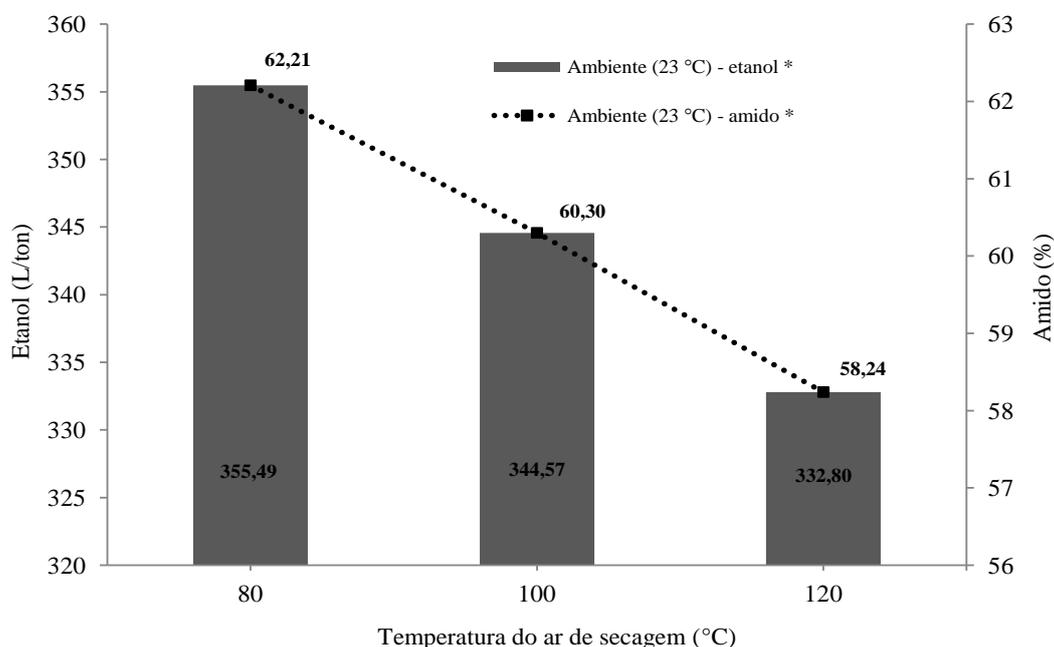


\*Significativo a 5% de probabilidade

Figura 9. Avaliação do rendimento de etanol ( $L\ ton^{-1}$ ) em grãos de milho para diferentes temperaturas do ar de secagem e teores de água.

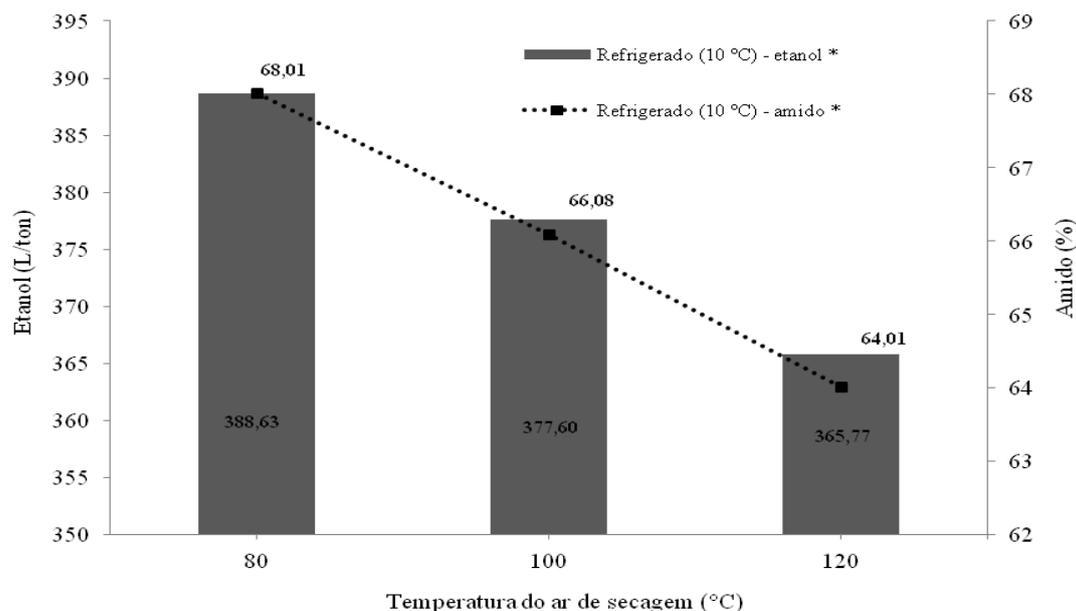
Para a condição de armazenamento em ambiente natural, a porcentagem de amido variou de 58,24 a 62,21%, de acordo com a temperatura do ar de secagem utilizada nos grãos, ou seja, com aumento da temperatura do ar de secagem diminuiu a porcentagem de amido dos grãos. A mesma tendência ocorreu para o rendimento de etanol do milho, em que a variação foi de 332,80 a 355,49 L ton<sup>-1</sup> de grãos. No armazenamento dos grãos em ambiente refrigerado, a porcentagem de amido (64,01 a 68,01%) e o rendimento de etanol (365,77 a 388,63 L ton<sup>-1</sup> de grãos) foram mais elevados. As variações dos efeitos da secagem foram proporcionalmente iguais, para ambas as condições de armazenamento (Figuras 10 e 11).

Comparando as condições de armazenamento, verificou-se que, em ambiente natural a porcentagem de amido e o rendimento de etanol foram menores que no armazenamento refrigerado, para as mesmas condições de temperatura do ar de secagem dos grãos (Figuras 12 e 13). A diferença entre as condições de armazenamento foram de aproximadamente de 6% de amido e 33 L de etanol por tonelada de grãos a mais, para a condição refrigerada a 10 °C.



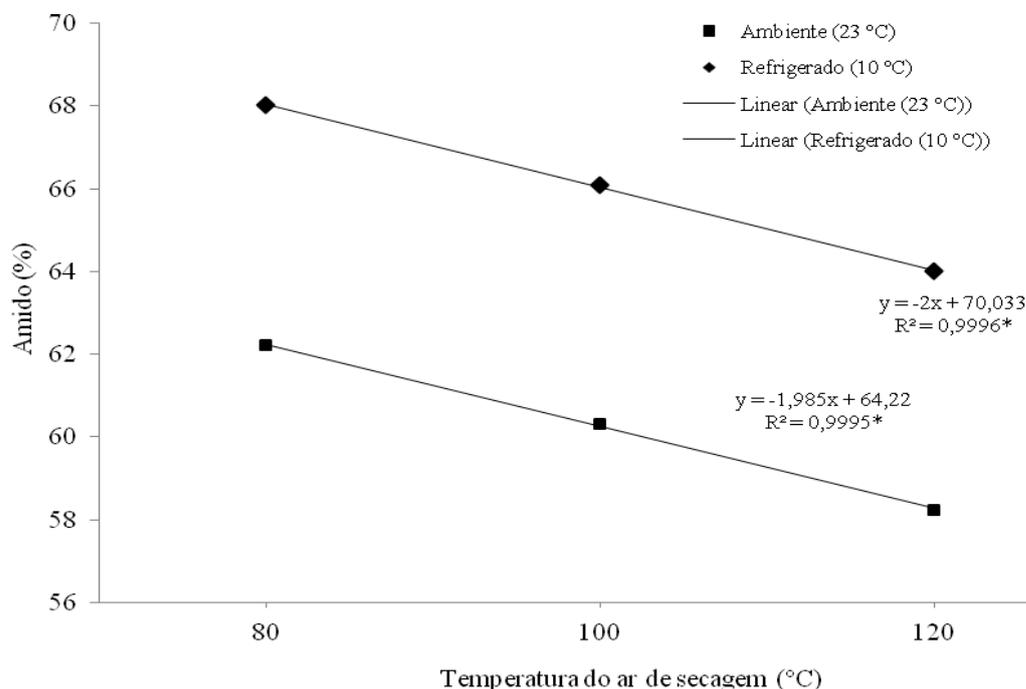
\*Significativo a 5% de probabilidade

Figura 10. Avaliação da porcentagem de amido (%) e rendimento de etanol (L/ton) em grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar de secagem e armazenamento na condição ambiente (23 °C).



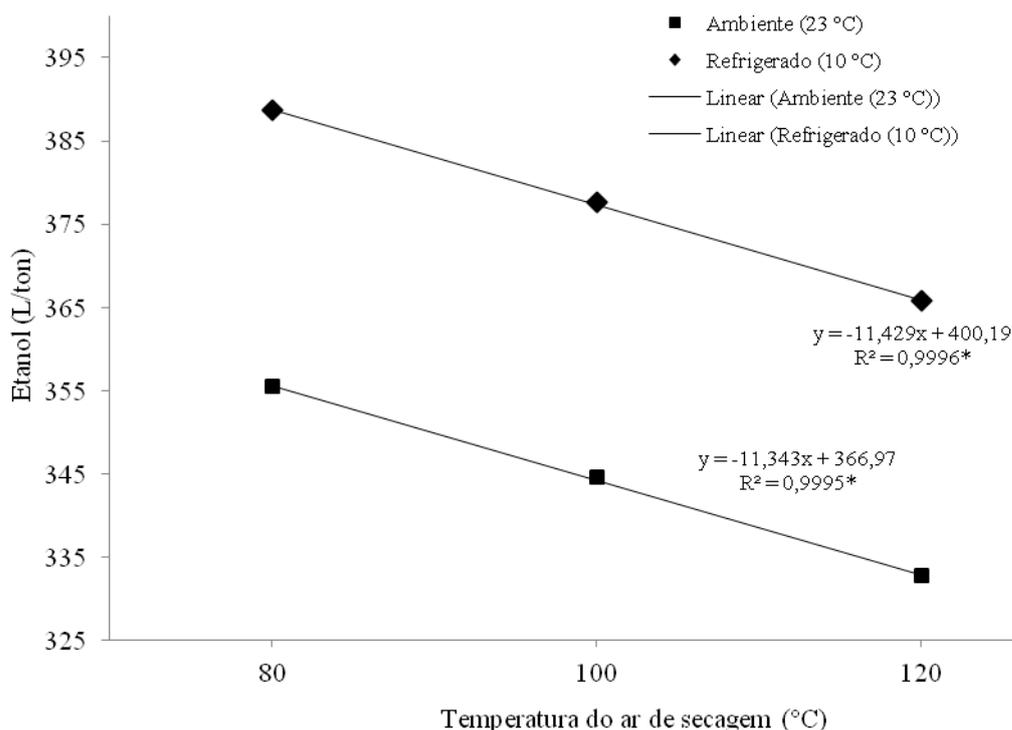
\*Significativo a 5% de probabilidade

Figura 11. Avaliação da porcentagem de amido (%) e rendimento de etanol (L/ton) em grãos de milho submetidos a diferentes temperaturas do ar de secagem e armazenamento na condição refrigerada (10 °C).



\*Significativo a 5% de probabilidade

Figura 12. Avaliação da porcentagem de amido (%) em grãos de milho para diferentes temperaturas do ar de secagem e condições de armazenamento.



\*Significativo a 5% de probabilidade

Figura 13. Avaliação do rendimento de etanol (L/ton) em grãos de milho para diferentes temperaturas do ar de secagem e condições de armazenamento.

Sobrinho (2012) em um trabalho realizado com grãos de milho encontrou rendimentos de etanol por tonelada de grãos, em torno de 395 litros. Porém, segundo a Usimat (2015) com a utilização de grãos de milho de boa qualidade é possível resultar em rendimentos médios de 410 L ton<sup>-1</sup>.

#### 4 CONCLUSÕES

A qualidade física dos grãos de milho foi reduzida nos processos de secagem, com a elevação das temperaturas do ar.

O processo de secagem dos grãos de milho favoreceu o aumento da porcentagem de amido (6%) e rendimento do etanol nos grãos de milho (33 L ton<sup>-1</sup>)

A qualidade dos grãos de milho nos teores de lipídeos e porcentagem de amido foi reduzida, com o aumento da temperatura do ar de secagem, interferindo diretamente na redução do rendimento de etanol, em 38,74 L ton<sup>-1</sup> de grãos.

A condição de armazenamento em ambiente refrigerado a 10 °C, durante seis meses foi a mais favorável, em relação à manutenção dos teores de lipídeos (+2%), porcentagem de amido (+6%) e rendimento de etanol dos grãos de milho (+33 L ton<sup>-1</sup>).

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC. American Association of Cereal Chemists - **Approved Methods of AACC 30-20**, 9ed. St. Paul, 1995.

ABIMILHO. Associação Brasileira das Industrias do milho: estimativa de oferta e demanda. Disponível em: <<http://www.abimilho.com.br/estatistica>>. Acesso em: 08 de agosto de 2014.

ALENCAR, E.R. DE; FARONI, L.R.D.; LACERDA FILHO, A.F.; PETERNELLI, L.A.; COSTA, A.R. Qualidade dos grãos de soja armazenados em diferentes condições. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 5, p. 606-613, 2009.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 17. ed. Gaithersburg, Maryland: AOAC, v. 2, n. 11, p. 4., 2000.

BACHKNUDSEN, K.E. Carbohydrate and lignin contents of plant materials used in animal feeding. **Animal Feed Science and Technology**, v. 67, p. 319-338, 1997.

BRAGATTO, S.A.; BARELLA, W.D. **Otimização do Sistema de Armazenagem de Grãos: Um estudo de caso**. 2009. Disponível em: <[www.abepro.org.br/biblioteca/ENECEP2001\\_TR21\\_0163.pdf](http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENECEP2001_TR21_0163.pdf)> Acesso em: 14/05/2015.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Classificação física de grãos de milho**. Brasília, 2012, 395p.

FAO. **Food and Agricultural Organization**, 2012.

GOLDEMBERG, J.; NIGRO, F.E.B.; COELHO, S.T. **Bioenergia no estado de São Paulo: Situação atual, perspectivas, barreiras e propostas**, São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 152p., 2008.

GUTKOSKI, L.C.; PEDÓ, I. **Aveia: composição química, valor nutricional e processamento**, São Paulo: Varela, 192p., 2000.

KWIATKOWSKI, J.R.; MCALOON, A.J.; TAYLOR, F.; JOHNSTON, D.B. Modeling the process and costs of fuel ethanol production by the corn dry-grind process. **Industrial Crops and Products**, v. 23, p. 288-296. 2006.

MOORE, S.M.; STALDER, K.J.; BEITZ, D.C.; STAHL, C.H.; FITHIAN, W.A.; BREGENDAHL, K. Metabolism and nutrition - The Correlation of Chemical and Physical Corn Kernel Traits with Production Performance in Broiler Chickens and Laying Hens. **Poultry Science**, v. 87, p. 665-676, 2008.

OLIVEIRA, L. D.A.C.; GUTKOSKI, L.C.; ELIAS, M.C.; MAZZUTTI, S.; AOSANI, E.; ROCHA, J.C. da. Efeito da temperatura de secagem na qualidade de grãos de aveia branca. **Ciência & Agrotecnologia**. Lavras, MG, v. 34, n. 2, 2010.

SANTIN, E.; MAIORKA, A.; GAMA, N.M.S.Q.; DAHLKE, F.; KRABBE, E.L.; PAULILLO, A.C. Efeitos de produto de exclusão competitiva na prevenção dos efeitos tóxicos da ocratoxina A em frangos. **Revista Brasileira de Ciência Avícola**, Campinas. v. 2, p. 123-129, 2001.

SOBRINHO, P. Processo de produção de etanol de milho: destilaria/usina flex e abordagem descritiva de um novo potencial. **CONAB-Companhia Nacional de Abastecimento**, Cuiabá, MT, 2012.

USIMAT. Usina flex de produção de etanol do estado do Mato Grosso. **Usimat produz etanol o ano todo**, 2015.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Ageing of stored rice: changes in chemical and physical attributes. **Journal of Cereal Science**, v. 35, p. 65-78, 2002.

WEBER, E.A. Armazenagem agrícola, 2.ed. **Editora Guaíba**, 396p., 2001.