

ESTUDO TERMOANALÍTICO, CLAE E FRACIONAMENTO FÍSICO E QUÍMICO DO SUBPRODUTO INDUSTRIAL DO MILHO¹

Cheila G. MOTHÉ^{2,*}, Aline DAMICO², Maria da Glória S. MACHADO²

RESUMO

O fracionamento do farelo de milho desengordurado (fubá grosso), subproduto do processamento industrial do milho, para obtenção de frações de amido, proteínas e fibras, utilizando métodos físicos e químicos, foi investigado. O fracionamento do fubá grosso por meio de tratamento químico com soluções de bissulfito de sódio e de etanol, foi satisfatório, pois produziu fração de amido com aceitável rendimento; já o fracionamento físico não foi muito eficiente, visto que não produziu fração enriquecida de proteínas e amido. Tanto o fubá grosso como as frações obtidas, foram caracterizados por meio de CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) e Análise Térmica (TG, DTG e DSC). O fubá grosso possui mais de 50% de amido (CLAE), e perda de 52% de sua massa entre 270 e 450°C (TG e DTG). O estudo cinético, a partir de curvas DSC, mostrou que os processos de gelatinização da fração de amido e de desnaturação da fração de proteínas são eventos endotérmicos, com diferentes valores de entalpia e de energia de ativação.

Palavras-chave: milho; farelo; fracionamento; análise térmica e CLAE.

SUMMARY

THERMOANALYTICAL STUDY, HPLC AND PHYSICAL AND CHEMICAL CRACKING FROM CORN INDUSTRY CO-PRODUCT. The cracking of the defatted corn germ (thick corn meal), co-product from corn industry processing, to obtain starch, proteins and fiber fractions using physical and chemical methods has been investigated. The chemical separation of the thick corn meal with sodium disulfide and ethanol solutions was satisfactory, since it had product starch fraction with acceptable yield. However, the physical separation (boll mill) was not successful, because it has not yielded enriched fractions of starch and proteins. Both thick corn meal and all the fractions obtained were characterized by HPLC (High Performance Liquid Chromatography) and Thermal Analysis (TG, DTG and DSC). The thick corn meal is composed of more than 50% of starch (CLAE). It has showed mass loss of 52% between 270 – 450°C (TG and DTG). The kinetic parameters from DSC curves exhibited for gelatinization process of the starch fractions and denaturation process of the protein fractions are both endothermic events having enthalpy and activation energy different values.

Keywords: corn; germ; cracking; thermal analysis and HPLC.

1 – INTRODUÇÃO

O milho faz parte da dieta humana desde 5000 a.C. [13]. Uma grande variedade de alimentos e produtos industriais é produzida por secagem e moagem do grão de milho. Ele é usado na alimentação humana e animal e, seus subprodutos em diversos segmentos industriais [7]. É cultivado em todos os continentes e o Brasil se posicionava em décimo segundo lugar no que concerne à produtividade em 1999 [8]. A demanda de milho no Brasil, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) é de 42 milhões de toneladas por ano (safra 2003/2004) [3].

O amido é o constituinte que está presente em maior quantidade no grão de milho, sendo, portanto, o subproduto mais importante do fracionamento do milho. O amido possui propriedades hidrocoloidais que o faz ter inúmeras aplicações industriais; este fato, o torna o subproduto do milho de maior valor agregado [10].

Os grãos de milho podem ser industrializados por duas vias: moagem úmida e moagem seca, gerando diversos subprodutos. O farelo desengordurado (fubá grosso) produzido pelo processo de moagem a seco do grão

de milho, que é utilizado exclusivamente em alimentação animal, apresenta composição média de 50 a 55% de amido, 10% de proteínas, 1% de lipídios, e representa 27 a 30% da produção da fábrica. Já o gérmen de milho desengordurado, obtido pelo processo de moagem úmida do grão de milho, apresenta composição menos variável, mas rica em proteínas.

Os produtos obtidos pelo processo de moagem úmida apresentam maior valor agregado do que os produtos obtidos por moagem a seco, sendo adotado em grande parte das indústrias de milho [14].

Estudos sobre fracionamento físico do gérmen de milho desengordurado para eliminação de fibras e cascas foram encontrados na literatura [1, 19, 21]. O fracionamento para obtenção de proteínas do gérmen foi feito por meio de soluções diluídas de sais ou de bases, e por meio de soluções alcoólicas concentradas. Os processos de isolamento citados na literatura foram feitos por precipitação no ponto isoelétrico [5, 6, 15, 20].

Tendo em vista que o fubá grosso apresenta elevado teor de amido e razoável teor de proteínas; ele tem sido produzido em alta escala e com baixo valor de mercado. No entanto, sua reduzida demanda gera, como consequência, grandes estoques. Assim, neste trabalho, decidiu-se fracionar o fubá grosso por meio de métodos físicos para obtenção de farinha desengordurada enriquecida de amido e proteínas para consumo humano e, fracionamento químico para obtenção de frações de amido, proteínas e fibras para consumo humano e industrial.

¹ Recebido para publicação em 05/11/2001. Aceito para publicação em 07/12/2004 (000772).

² Departamento de Processos Orgânicos/ Escola de Química/ Centro de Tecnologia/UFRJ, Bloco E, s. 204, CEP 21949-900, RJ. E-mail: cheila@eq.ufjf.br

* A quem a correspondência deve ser enviada.

2 – MATERIAL E MÉTODOS

2.1 – Matéria-prima

Farelo de milho desengordurado (fubá grosso) comercial do Estado do Rio de Janeiro.

2.2 – Fracionamentos físico e químico

2.2.1 – Fracionamento físico

Esta etapa teve como objetivo separar fisicamente as fibras e cascas do farelo de milho desengordurado, por meio de moagem e peneiração. O tipo de moinho escolhido foi o moinho de bolas, pois seu princípio de funcionamento é baseado na trituração por impacto. As condições experimentais foram: tempo de moagem de 10, 15 e 30 minutos; razão de bolas de ferro/fubá grosso de 2/1; 3/1 e 6/1 e peneiras de 7, 10, 12, 16, 20, 28 e 35mesh por 15 minutos. Após a última peneiração, as frações retidas e as frações >35mesh foram submetidas à análise para ter sua composição em amido, proteínas e lipídios avaliadas. A *Figura 1* apresenta o diagrama de blocos referente ao processo de fracionamento físico aplicado ao fubá grosso.

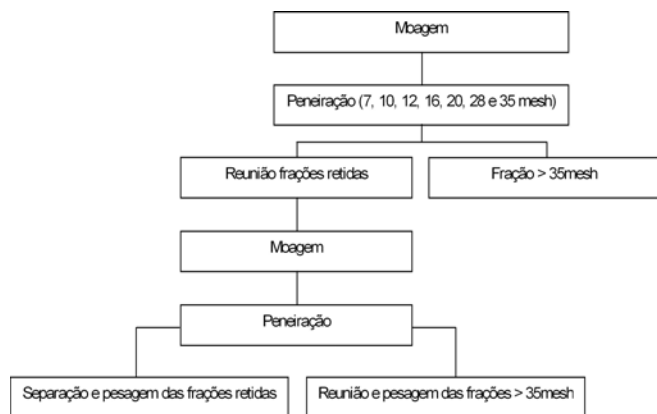


FIGURA 1. Diagrama de blocos do processo de fracionamento físico do fubá grosso para separação das fibras e cascas do farelo.

2.2.2 – Fracionamento químico

- Solução de hidróxido de sódio 0,03N e solução de etanol a 70% v/v

Este fracionamento teve como objetivo a extração das proteínas, remoção de fibras e cascas do fubá grosso para obtenção do amido puro. O diagrama de blocos da *Figura 2* mostra o processo do fracionamento desenvolvido neste trabalho, com modificações dos métodos de DICKEY et al. [5] e WU [22], por meio de tratamento químico com solução de hidróxido de sódio 0,03N ou com solução de bissulfito de sódio a 0,3% p/v e solução de etanol a 70% v/v, aplicado ao fubá grosso.

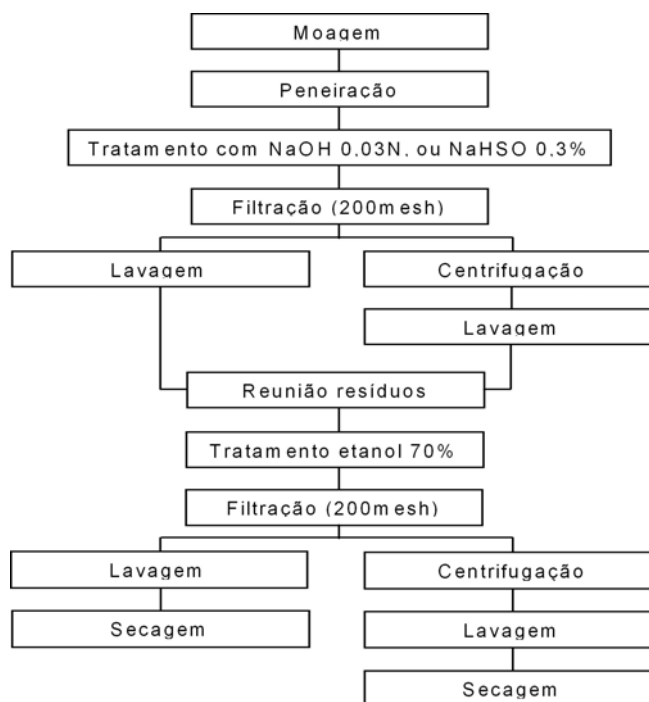


FIGURA 2. Diagrama de blocos dos processos de fracionamento por meio de tratamento com solução de hidróxido de sódio ou solução de bissulfito e solução de etanol, para obtenção de proteínas, fibras e cascas de fubá.

- Solução de bissulfito de sódio a 0,3% p/v e solução de etanol a 70% v/v

Este fracionamento desenvolvido, adaptado dos métodos de FANCELE & LIMA [7], KENT [11] e NOVAES & TEIXEIRA [18], teve como objetivo a obtenção do amido por meio de tratamento químico das frações +12mesh do fubá grosso com solução de bissulfito de sódio a 0,3%p/v e solução de etanol a 70%v/v para extração de proteínas e, filtração em tela de poliéster 200mesh para remoção de fibras e cascas.

2.3 – Caracterização

2.3.1 – Análise térmica

- Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As técnicas TG e DTG foram utilizadas para estudar a estabilidade e decomposição térmica do fubá grosso em função da perda de massa quando foi submetido a uma variação de temperatura [9, 16]. Foi utilizado o aparelho da Perkin Elmer-TGA-7, na razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de 60 a 690°C.

- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica DSC foi aplicada em amostras de amido e de proteínas, previamente extraídas do fubá grosso, para

estudar a variação de entalpia que envolve os respectivos processos de gelatinização e desnaturação e, também, para realizar estudo cinético de tais processos. Para tal, as amostras foram submetidas a ensaios em condições naturais de umidade, isto é, sem secagem prévia ou adição de água ou solvente, em aparelho Perkin Elmer DSC-7, com varredura na faixa de temperatura de 10 a 250°C, a uma razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera inerte.

- Cinética

A partir da curva DSC foi feito estudo cinético da gelatinização do amido e desnaturação das proteínas, utilizando-se o método BORCHARDT & DANIELS (B/D) [2]. O método B/D permite calcular em uma única varredura dinâmica de DSC a energia de ativação (E) e o fator pré-exponencial (K). A ordem de reação (n) foi obtida pelo método de Kissinger [12, 16].

2.3.2 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE

A cromatografia foi utilizada com o propósito de quantificar os açúcares redutores obtidos da hidrólise ácida do amido presente no fubá, proveniente da última etapa do fracionamento químico. As amostras foram hidrolisadas com ácido sulfúrico nas concentrações de 2,5 e 5,0% v/v e neutralizadas com hidróxido de cálcio. Foi feita a solução padrão de glicose a 1% p/v com água destilada. As condições de análise foram: temperatura da coluna de 80°C, fluxo do solvente de 1,0mL/min, volume de injeção de 1mL, solvente utilizado a água Milli-Q e a pressão da bomba foi de 490psi.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Fracionamentos físico e químico

3.1.1 - Fracionamento físico

Foram feitas três moagens à razão de 2:1 (bolas de ferro/fubá grosso) nos tempos de 10, 15 e 30 minutos. Mesmo após 30 minutos de moagem, a amostra revelou conter ainda grande quantidade de fubá grosso não moído. Desta forma, a moagem com razão de 2:1 foi descartada. Utilizando a razão de 3:1, o fracionamento não se mostrou adequado, uma vez que a fração de fundo, representou apenas 20% do fubá grosso, conforme *Tabela 1*.

TABELA 1. Massa percentual das frações obtidas no fracionamento por moagem utilizando a razão 3:1(bolas de ferro/fubá grosso) e 15 minutos de moagem

Fração1	Fração2	Fração3	Fração4	Fração5	Fração6	Fração7	Fração8
7 mesh	10 mesh	12 mesh	16 mesh	20 mesh	28 mesh	35 mesh	+ 35 mesh
6,96%	7,47%	11,09%	16,16%	7,20%	16,06%	15,33%	19,71%

Finalmente, a razão de 6:1 nos tempos de 15, 30 e 45 minutos, mostrou que a farinha obtida (fração do

fundo) representa 29%, 33% e 28% do total, conforme *Tabela 2*. A farinha desengordurada obtida (fração de fundo, +35 mesh), apresentou aspecto visual bem diferente do fubá grosso original, porém o percentual dos principais constituintes variaram muito pouco em relação ao material inicial, conforme *Tabela 3*.

De acordo com os resultados, o objetivo do desenvolvimento de uma farinha desengordurada enriquecida de proteína e amido (fração de fundo, +35mesh), por meio de moagem e peneiração do fubá grosso, não foi alcançado.

TABELA 2. Massa percentual das frações obtidas no fracionamento por moagem utilizando a razão 6:1(bolas de ferro/fubá grosso) e os tempos de 15, 30 e minutos de moagem

Mesh	Massa retida (% p/p)		
	15 minutos	30 minutos	45 minutos
Fração 7 mesh	0,14 %	0,06 %	0,07 %
Fração 10 mesh	5,12 %	2,61 %	4,21 %
Fração 12 mesh	10,82 %	7,99 %	10,23 %
Fração 16 mesh	16,24 %	15,15 %	16,38 %
Fração 20 mesh	6,73 %	7,03 %	7,29 %
Fração 28 mesh	15,22 %	17,38 %	16,46 %
Fração 35 mesh	15,33 %	16,96 %	16,26 %
Fração + 35 mesh	29,18 %	32,82 %	28,46 %

TABELA 3. Composição do fubá grosso desengordurado e da farinha desengordurada obtida por meio de processo de moagem e peneiração.

Componente (% p/p)	Fubá grosso desengordurado	Farinha desengordurada
Amido	55,90	53,80
Proteína (N x 6,25)	9,66	10,45
lipídios	1,36	1,90

3.1.2 - Fracionamento químico

- Solução de hidróxido de sódio 0,03N e solução de etanol a 70% v/v

Este método mostrou-se parcialmente satisfatório, pois o percentual médio de amido obtido foi de 42%, mas o grau de pureza e o aspecto visual deixaram a desejar. Tal fração mostrou-se como um agregado quebradiço e com teor de amido igual a 58,35%, determinado pelo método de Fehling.

- Solução de bissulfito de sódio a 0,3% p/v e solução de etanol a 70% v/v

O método de bissulfito de sódio mostrou rendimento semelhante ao apresentado pelo fracionamento com hidróxido de sódio e etanol. A fração de amido obtida apresentou bom aspecto visual (pó homogêneo) e maior grau de pureza (teor de amido igual a 78,68%, determinado pelo método de Fehling). Tais valores corroboram com dados apresentados por estudos de KENT [11], NOVAES & TEIXEIRA [18] e WU [22].

3.2 – Caracterização

3.2.1 – Análise térmica

- Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas de TG/DTG revelaram que o fubá grosso apresentou Tonset em torno de 270°C e que, a perda de massa sofrida por este material até a Tonset foi de 14% em relação a massa inicial, indicando que o produto pode ser processado em temperaturas menores que 270°C, sem prejuízo das suas características e propriedades funcionais, mas deve ser estudado o tempo (Figura 3). Deste percentual, 10% foi atribuída a perda de umidade ocorrida entre 60 a 110°C. Até 690°C ocorreu uma perda de 77%. Este percentual pode ser a soma dos teores de proteínas, amido e lipídios presentes no produto, devido à existência de um largo pico na curva DTG. Deste modo, não foi possível quantificar isoladamente o teor de cada componente do fubá grosso por TG e DTG, nas condições em que o ensaio foi realizado. A curva revelou, ainda, que o fubá grosso contém 23% de teor de resíduo até a temperatura de 690°C.

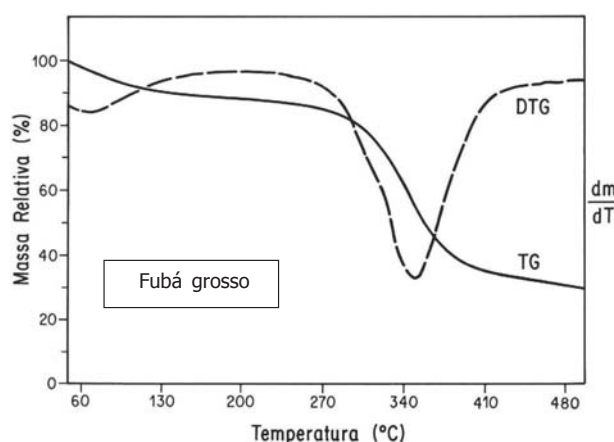


FIGURA 3. Curvas de Análise Térmica de TG e DTG do fubá grosso.

- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

De acordo com as curvas apresentadas nas Figuras 4 e 5, ambas transições térmicas, gelatinização do amido e desnaturação das proteínas, são eventos endotérmicos, além de ter sido verificado que a entalpia envolvida na gelatinização do amido é quatro vezes superior à entalpia de desnaturação da proteína.

Apesar de tais processos se iniciarem em temperaturas próximas (Tonset próximos), o amido gelatinizado apresentou um conteúdo de energia bem mais elevado que a proteína.

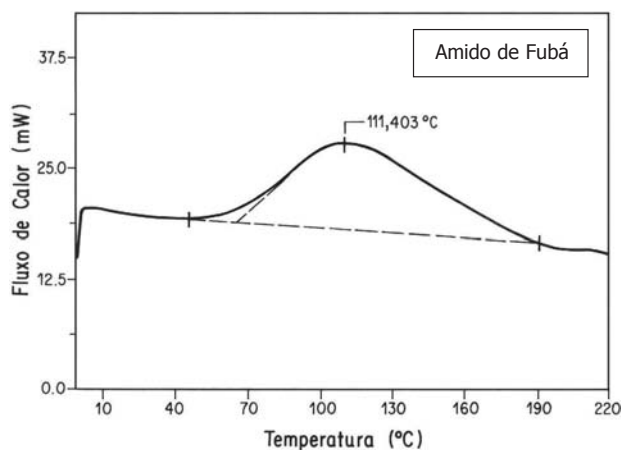


FIGURA 4. Curva de DSC do amido do fubá grosso, evento de gelatinização.

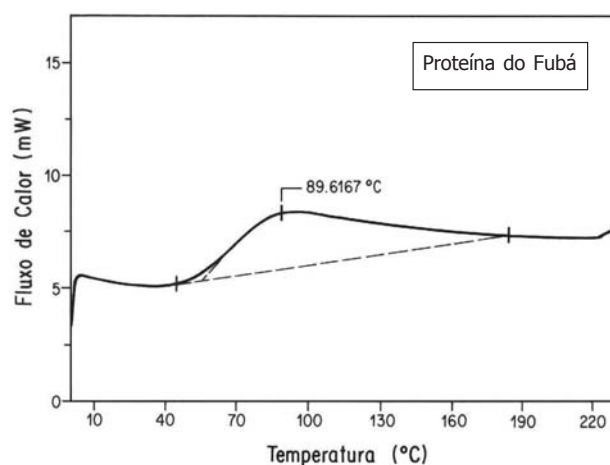


FIGURA 5. Curva de DSC das proteínas do fubá grosso, evento de desnaturação.

- Cinética

Os parâmetros cinéticos foram obtidos com base no modelo B/D. De acordo com KISSINGER [12] foi verificado que a gelatinização seguiu uma ordem de 1,4 e a desnaturação protéica de 1,99, valores estes compatíveis com estudos de CONCEIÇÃO, MACEDO, SOUZA [4].

A partir dos dados mostrados nas Tabelas 4 e 5, foram traçados gráficos de $\ln k(T)$ versus $1/T$ (K^{-1}) referentes a cada evento endotérmico (Figuras 6 e 7). A Energia de Ativação, E_a , e o fator pré-exponencial, A , foram obtidos da equação de Arrhenius, $k(T) = A e^{-E_a/RT}$, linearizada. Os valores do coeficiente de relação linear, R^2 , nos eventos estudados foram iguais a 1,0. Os valores obtidos da Energia de Ativação para os eventos de gelatinização e desnaturação protéica foram 69,9 e 93,6kJ/mol, respectivamente.

Tabela 4. Dados cinéticos referentes ao evento endotérmico de gelatinização de amido do fubá^{1,2}

T ⁻¹ (K ⁻¹)	ΔH _p (J)	(1-α)	(1-α) ^{1,4}	dH/dt (J/s)	da/dt (s ⁻¹)	k (T)	ln k (T)
0,00302	0,360889	0,911111	0,8778087	0,000928	0,000229	0,00026037	-8,2534
0,002975	0,496222	0,877778	0,8331792	0,001283	0,000316	0,00037931	-7,87716
0,002923	0,631556	0,844444	0,7892226	0,001886	0,000465	0,0005886	-7,43776
0,002893	0,766889	0,811111	0,7459548	0,00229	0,000564	0,00075603	-7,18742
0,002844	0,902222	0,777778	0,7033925	0,003268	0,000805	0,00114422	-6,77303
0,002816	1,037556	0,744444	0,6615539	0,003897	0,00096	0,00145093	-6,53555
0,002792	1,172889	0,711111	0,6204581	0,004449	0,001096	0,00176595	-6,33907
0,002735	1,308222	0,677778	0,5801259	0,006731	0,001658	0,00285775	-5,85772
0,002702	1,443556	0,644444	0,5405796	0,00829	0,002042	0,00377739	-5,57872
0,002673	1,533778	0,622222	0,5146639	0,010066	0,002479	0,00481742	-5,33552
0,002651	1,624	0,600000	0,4891159	0,011441	0,002818	0,00576146	-5,15656
0,00264	1,714222	0,577778	0,4639436	0,011934	0,002939	0,00633561	-5,06157

¹ De acordo com o método de B/D e curva de DSC da Figura 4

² De acordo com KISSINGER [12], n=1,4

Dados: T=temperatura (K), ΔH_p=entalpia parcial, α=conversão, dH/dt= entalpia/tempo, da/dt=taxa de conversão, k=taxa reacional.

3.2.2 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE

A quantidade de açúcares redutores das amostras de fubá grosso foi determinada a partir dos dados fornecidos pelo cromatograma do padrão de glicose e pelos cromatogramas das amostras hidrolisadas com soluções de ácido sulfúrico. O pico de açúcares das amostras foi identificado de acordo com o tempo de retenção do padrão de glicose 1% e seu teor de açúcar determinado de acordo com as áreas dos picos.

TABELA 5. Dados cinéticos referentes ao evento endotérmico de desnaturação das proteínas do fubá^{1,2}

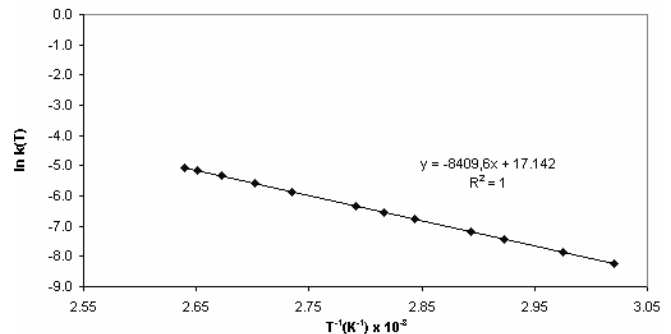
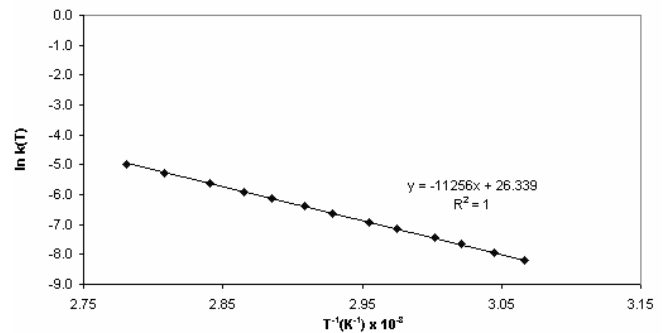
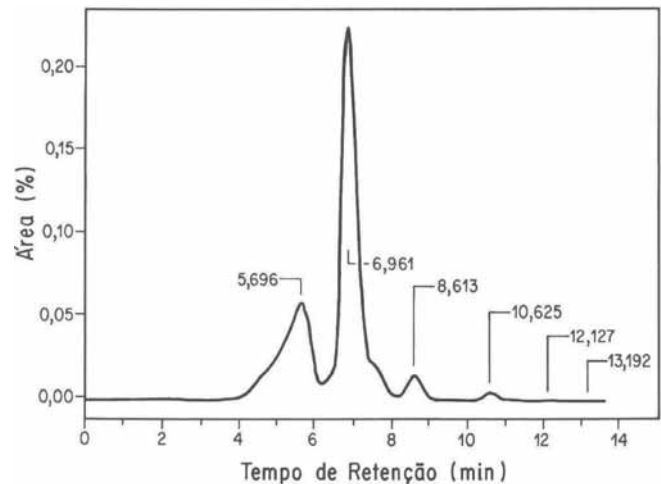
T ⁻¹ (K ⁻¹)	ΔH _p (J)	(1-α)	(1-α) ^{1,99}	dH/dt (J/s)	da/dt (s ⁻¹)	k (T)	ln k (T)
0,003067	0,059412	0,941176	0,88635	0,000251	0,000249	0,000281	-8,17849
0,003045	0,076387	0,92437	0,855132	0,00031	0,000307	0,000359	-7,93318
0,003021	0,093361	0,907563	0,82447	0,00039	0,000386	0,000469	-7,66567
0,003002	0,110336	0,890756	0,794365	0,00047	0,000465	0,000585	-7,44355
0,002975	0,135798	0,865546	0,750253	0,000594	0,000588	0,000784	-7,1514
0,002955	0,152773	0,848739	0,721541	0,000721	0,000714	0,000989	-6,91883
0,002929	0,169748	0,831933	0,693387	0,000923	0,000914	0,001318	-6,63148
0,002909	0,186723	0,815126	0,66579	0,001117	0,001106	0,001661	-6,40021
0,002885	0,207941	0,794118	0,632078	0,001402	0,001389	0,002197	-6,12075
0,002865	0,22916	0,773109	0,599238	0,001646	0,00163	0,00272	-5,90705
0,002841	0,246134	0,756303	0,573593	0,00207	0,002049	0,003572	-5,63456
0,002808	0,280084	0,722689	0,523978	0,002732	0,002705	0,005162	-5,26647
0,002781	0,305546	0,697479	0,488233	0,003415	0,003381	0,006925	-4,97267

¹ De acordo com o método de B/D e curva de DSC da Figura 5

² De acordo com KISSINGER [12], n=1,99

Dados: T=temperatura (K), ΔH_p=entalpia parcial, α=conversão, dH/dt= entalpia/tempo, da/dt=taxa de conversão, k=taxa reacional.

Os dados obtidos a partir dos cromatogramas da amostra hidrolisada com H₂SO₄ a 2,5% v/v e 5,0 % v/v, são mostrados nas Figuras 8 e 9, respectivamente. Há um forte indício de que o evento de número dois (tempo de retenção=7,5min) de cada cromatograma seja relativo à glicose presente nas amostras, corroborando com dados de WU [22].

Cinética de Gelatinização do Amido**FIGURA 6.** Gráfico da cinética de gelatinização do amido do fubá grosso.**Cinética de Desnaturação Proteica****FIGURA 7.** Gráfico da cinética de desnaturação das proteínas do fubá grosso.**FIGURA 8.** Amostra de fubá, hidrolisada com H₂SO₄ 2,5%, teor de glicose.

Comparando as duas figuras, verifica-se a hidrólise com ácido em diferentes concentrações não alterou significativamente o grau de hidrólise do amido existente no fubá grosso. Pode-se considerar que o teor de glicose de 55% determinado pela técnica de cromatografia líquida da amostra hidrolisada, executada nas condições descritas, pode ser seguramente associado ao teor de amido presente no fubá, pois os resultados

estão coerentes com o teor de amido obtido por outra técnica de análise (determinação do teor de amido por via úmida) [17].

Conclui-se que o pico nº3 (tempo de retenção=8,65min) trata-se de isomaltose e, ainda, com base no tempo de retenção de uma amostra padrão, o pico nº1 (tempo de retenção=5,55min) refere-se ao sulfato de cálcio (CaSO_4) formado durante a neutralização pela reação do hidróxido de cálcio com o ânion $(\text{SO}_4)^{2-}$ da hidrólise.

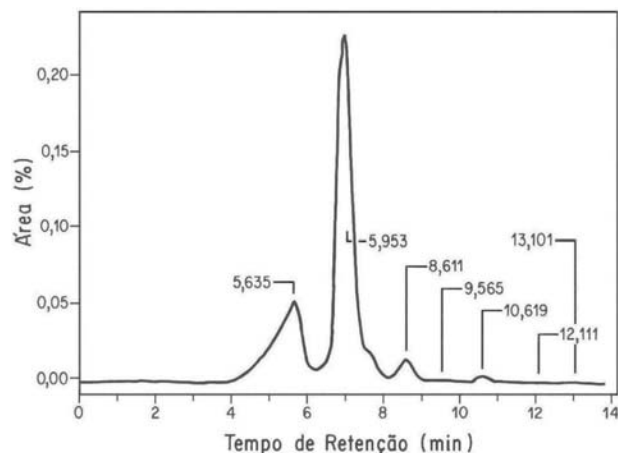


FIGURA 9. Amostra de fubá, hidrolisada com H_2SO_4 a 5,0%, teor de glicose.

4 – CONCLUSÕES

O melhor rendimento do fracionamento físico foi obtido a 30 minutos de moagem e razão de bolas de ferro/fubá grosso de 6:1. Esta condição de operação não foi suficientemente satisfatória, visto que não produziu uma fração enriquecida de proteínas e amido. O fracionamento do fubá grosso por meio de tratamento químico com soluções de bissulfito de sódio e etanol foi mais eficiente. O teor de amido resultante foi de 78,7% e aspecto visual apresentou-se homogêneo, resultado este bastante satisfatório.

As curvas TG e DTG revelaram que o fubá grosso apresentou boa estabilidade térmica, pois apresenta *Tonset* em torno de 270°C. Este resultado demonstrou que o produto pode ser processado em temperaturas menores que 270°C, dependendo do tempo sem prejuízo das suas características e propriedades funcionais. As curvas DSC apresentaram importantes transições do fubá grosso: gelatinização do amido e desnaturação das proteínas, em eventos endotérmicos. Tais eventos ocorreram sob condições de baixa umidade nas faixas de 65-111°C (gelatinização do amido) e de 55-90°C (desnaturação das proteínas).

O estudo cinético a partir das curvas DSC revelou que as transições térmicas relativas a gelatinização do amido e desnaturação das proteínas do fubá são eventos de diferentes espontaneidades, sendo os valores encontrados da energia de ativação em torno de 70 e de

90kJ/mol. A entalpia de gelatinização foi quatro vezes superior à entalpia de desnaturação.

O cromatograma de CLAE, obtido após hidrólise ácida do fubá grosso, mostrou que este subproduto apresentou aproximadamente 55% de glicose (semelhante ao teor de amido determinado pelo método Fehling) e traços de isomaltose. Este resultado justifica o fracionamento desse subproduto para obtenção de amido.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BLESSIN, C.W.; GARCIA, W.J.; DEATHERAGE, W.L.; INGLET, G.E. An edible defatted germ flour from a commercial dry - milled corn fraction. **Cereal Science Today**, v. 19, n. 6, p. 224-225a e 248, 1974.
- [2] BORCHARDT, H.J.; DANIELS, F. The application of differential thermal analysis to the study of reactions kinetics. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 79, p. 41-46, 1957.
- [3] COMPANHIA NACIONAL de ABASTECIMENTO (CONAB), www.agrolink.com.br/cotacoes/pg_analise.asp?cod=2684, acesso em 20/09/2004.
- [4] CONCEIÇÃO, M.M. da; MACEDO, R.O.; SOUZA, A.G. de. Determinação do teor de umidade e cinzas e análise térmica do milho e derivados. **Anais da Associação Brasileira Química**, v. 47, n. 4, p. 361-367, 1998.
- [5] DICKEY, L.C.; DALLMER, M.F.; RADEWONUK, E.R.; PARRIS, N.; KURANTZ, M.; CRAIG, J.C. Hydrocyclone separation of dry- milled corn. **Cereal Chemistry**, St. Paul, Mn - USA. v. 74, n. 5, p. 676-680, 1997.
- [6] ESEN, A. Estimation of protein quality and quantity in corn (*Zea Mays*) by assaying protein in two solubility fractions. **Journal of Agricultural of Food Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 529-532, 1980.
- [7] FANCELE, L.A.; LIMA, U.A. **Milho - produção, pré-processamento e transformação agroindustrial**. Série Extensão Agroindustrial. Coordenadoria da Indústria e Comércio-Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia do estado de São Paulo, 1982.
- [8] GAZETA MERCANTIL, **Desempenho da Produção Agrícola Brasileira**. Jornal do dia 29/11/1999.
- [9] GIOLITO, I. Apostila de Métodos Termoanalíticos. Vol. I e II, **Instituto de Química da USP**. São Paulo, 1987.
- [10] HERNANDEZ, B.D; GUERRA, M.J.; RIVEIRO, F. Efecto Del fraccionamiento sobre las características Del germen de maiz desgrasado. **Ciência e Tecnologia dos Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 107-112, 1999.
- [11] KENT, N.L. **Tecnología de los cereales.Introducción para estudiantes de ciencia de los alimentos y agricultura**. Editorial Acribia, S. A. Zaragoza, 1987.
- [12] KISSINGER, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, p. 1702-1706, 1957.
- [13] KRUG, C.A. **O milho no mundo. Cultura e Adubação do Milho**. 1 ed, Instituto Brasileiro de Potassa - Experimentações e Pesquisas. São Paulo, Brasil, 1966.
- [14] LOPES, J.F. Moagem úmida do milho para produção de amido e subprodutos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimento**. São Paulo, v. 31, n. 1, p. 25-32, 1997.
- [15] MESSINGER, J.K.; RUPNOW, J.H.; ZEECE, M.G.; ANDERSON, R.L. Effect of partial proteolysis and succnylation on functionality of corn germ protein isolate. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 6, p. 1620-1624, 1987.

- [16] MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. "**Análise Térmica de Materiais**", Editora, São Paulo, 300p, 2002.
- [17] MOTHÉ, C.G.; MACHADO, G.M.S.; NETTO, P.D.; ANDRADE, C.M. "Caracterização Reológica e Hidrólise Enzimática de Gérmen de Milho" **XVII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos** - v. 2 - Fortaleza/Ceará/Brasil (2000).
- [18] NOVAES, R.F.; TEIXEIRA, C.G. **O milho como matéria prima**. Cultura e Adubação do Milho. 1 ed, Instituto Brasileiro de Potassa - Experimentações e Pesquisas. São Paulo, 1966.
- [19] STRINGFELLOW, A.C.; BREKKE, O.L.; PFEIFER, V.F.; BURBRIDGE, L.H.; GRIFFIN, E.L. Fractionation of defatted wheat - and corn - germ flours by air classification. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v. 54, n. 3, p. 415-427, 1977.
- [20] VOSE, J.R. Production and functionality of starches and protein isolates from legume seeds (field peas and horsebeans). **Cereal Chemistry**, St. Paul, Mn - USA. v. 57, n. 6, p. 406-410, 1980.
- [21] WANG, C.R.; ZAYAS, J.F. Water retention and solubility of soy proteins and corn germ proteins in a model system. **Journal of Food Science**, v. 56, n. 2, p. 16-23, 1991.
- [22] WU, Y.V. Protein isolate from an experimental high - protein wheat and flour. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 41, n. 7, p. 1048-1052, 1993.