



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

KACIANE ANDREOLA

**AGLOMERAÇÃO DE PROTEÍNA CONCENTRADA DE ARROZ EM
LEITO FLUIDIZADO: MONITORAMENTO *IN-LINE* DO TAMANHO
DAS PARTÍCULAS**

CAMPINAS

2017



KACIANE ANDREOLA

**AGLOMERAÇÃO DE PROTEÍNA CONCENTRADA DE ARROZ EM LEITO
FLUIDIZADO: MONITORAMENTO *IN-LINE* DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS**

*Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos exigidos
para obtenção do título de Doutora em
Engenharia Química.*

Orientador: Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA PELA ALUNA KACIANE ANDREOLA
E ORIENTADA PELO PROF. DR. OSVALDIR PEREIRA
TARANTO.

CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 140316/2013-2

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

An25a Andreola, Kaciane, 1986-
Aglomeração de proteína concentrada de arroz em leito fluidizado :
monitoramento in-line do tamanho das partículas / Kaciane Andreola. –
Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Osvaldir Pereira Taranto.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Química.

1. Aglomeração. 2. Leito fluidizado. 3. Alimentos - Proteínas. 4.
Determinação de tamanho de partícula. I. Taranto, Osvaldir Pereira, 1963-. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Agglomeration of rice protein concentrate in fluid bed : in-line
monitoring of particle size

Palavras-chave em inglês:

Agglomeration

Fluid bed

Food - Proteins

Determination of particle size

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Osvaldir Pereira Taranto [Orientador]

Sandra Cristina dos Santos Rocha

Guilherme José de Castilho

Gustavo César Dacanal

Carlos Alberto Severo Felipe

Data de defesa: 08-11-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

FOLHA DE APROVAÇÃO

Tese de doutorado defendida por Kaciane Andreola e aprovada em 8 de Novembro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto – Orientador
FEQ/UNICAMP

Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha
FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Guilherme José de Castilho
FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Gustavo Cesar Dacanal
FZEA/USP

Dr. Carlos Alberto Severo Felipe
EQA/FURG

Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

“Bendize a Deus em todo o tempo, e pede-lhe que dirija os teus passos, de modo que os teus planos estejam sempre de acordo com a sua vontade”

(Tobias 4", 20b)

“Entrega o teu caminho ao SENHOR; confia nele, e ele o fará. E ele fará sobressair a tua justiça como a luz, e o teu juízo como o meio-dia”

(Salmo 37)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha amada família, meus pais Reonildo e Inês, minha irmã Ariane e ao meu companheiro Daniel.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me concedeu força e proteção para desenvolver este trabalho e enfrentar todos os obstáculos. Agradeço ainda a Nossa Senhora que atendeu as minhas preces, intercedeu por mim e me fortaleceu espiritualmente para alcançar essa vitória.

Aos meus pais, Reonildo Pedrinho Andreola e Inês Andreola, pelo amor, apoio, compreensão e paciência durante todo esse período, mesmo a distância. A minha irmã Ariane Andreola pela força e amizade, imprescindíveis sempre.

Ao meu querido companheiro Daniel de Souza Kamiya por estar sempre ao meu lado, pelo amor, companheirismo, paciência e imensa ajuda, sendo a base forte dos meus dias.

Ao meu orientador Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto, pela sua dedicação na orientação deste trabalho, presteza nos ensinamentos, paciência e apoio em cada etapa de desenvolvimento desse trabalho, e pela amizade ao longo desses anos.

A todos os professores que me conduziram e me incentivaram profissionalmente, em especial, a professora Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha, o professor Dr. Carlos Alberto Severo Felipe e o professor Gustavo César Dacanal. Aos professores da banca pelas valiosas contribuições sobre a avaliação do trabalho.

As queridas amigas e companheiras Cynthia Regina Albrecht Mahl e Rosilene Gomes Costa que me auxiliaram imensamente, estando presente em todos os momentos, pelos conselhos e ensinamentos prestados, que foram importantes não só para a realização desse trabalho como também para a minha vida.

Ao querido amigo Carlos Alexandre Moreira da Silva pela sua grande contribuição para o desenvolvimento desse trabalho, pelos ensinamentos prestados e por todo o seu apoio, que foram imprescindíveis para a realização desse trabalho.

Aos amigos e companheiros do Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos (LPTF) e do Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem (LFS) pelos momentos de descontração, apoio e amizade, o que tornaram o trabalho mais prazeroso.

Aos amigos de longa data e a todos os amigos que fiz nestes anos em Campinas, por tantos bons momentos vivenciados que amenizaram a distância e a saudade da família.

À UNICAMP pela estrutura disponibilizada para a realização deste trabalho e aos colaboradores da FEQ e da FEA, em especial ao Seu Levi, Marcos Estevom e Seu Alexandre.

Ao CNPq pelo suporte financeiro concedido através da bolsa de doutorado.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de aglomeração de proteína concentrada de arroz em leito fluidizado, monitorando em tempo real o tamanho das partículas, a fim de desenvolver um produto proteico instantâneo, bem como avaliar a qualidade do produto final. Alginato de sódio e polpa de uva foram utilizados como ligantes. Para cada ligante, o estudo do processo de aglomeração foi realizado de acordo com um planejamento composto central. Para a polpa de uva, as variáveis independentes estudadas foram a temperatura do ar (65-85 °C) e a vazão de atomização do ligante (1,5-2,5 mL/min). Essas mesmas variáveis, e também a concentração de ligante (1,0-2,0%), foram estudadas para a aglomeração com alginato de sódio. As respostas avaliadas foram o rendimento do processo, o tamanho médio final das partículas e, quando polpa de uva foi utilizada, a concentração de antocianinas no produto final. O monitoramento *in-line* do tamanho das partículas foi realizado por meio de velocimetria de filtro espacial. As informações *in-line* de tamanho mostraram o crescimento das partículas e a quebra dos grânulos, que foram fortemente influenciados pelas variáveis operacionais estudadas. O aumento da vazão de atomização e da concentração de ligante proporcionou maior taxa de crescimento das partículas. Altas vazões de atomização e baixas temperaturas do ar favoreceram a formação de grânulos mais resistentes à quebra durante a secagem. Com o monitoramento *in-line* do tamanho das partículas, foi possível explicar e melhor compreender a significância dos efeitos das variáveis operacionais estudadas nos planejamentos. A análise estatística mostrou que a vazão de atomização foi a variável operacional com maior influência no rendimento e no tamanho médio final das partículas para ambos os ligantes, e a temperatura do ar foi a variável operacional com maior efeito na concentração de antocianinas no produto final. Os planejamentos experimentais propostos permitiram estabelecer uma condição ótima de aglomeração para cada ligante. Nessas condições foram obtidos rendimentos acima de 70% com um aumento no tamanho médio final das partículas de cerca de 5 vezes. Quando polpa de uva foi utilizada, verificou-se a incorporação de antocianinas no produto final (11,79 mg/100g). Para ambos os ligantes, as condições ótimas proporcionaram um pó proteico com baixa umidade, alto teor de proteínas e com melhores propriedades de instantaneização e fluidez, em relação à matéria-prima.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the agglomeration process of rice protein concentrate in a fluid bed, using real-time monitoring of the particle size in order to develop an instant protein product, as well as to evaluate the quality of the final product. Sodium alginate and grape pulp were used as the binders. The study of the agglomeration process was carried out according to a central composite design for each binder. The independent variables studied were: air temperature (65-85 °C) and binder flow rate (1.5-2.5 mL/min), when grape pulp was used as binder. These same variables and the binder concentration (1.0-2.0%) were studied for the agglomeration using sodium alginate. The responses evaluated were process yield, final median particle size, and the anthocyanins concentration in the final product when grape pulp was used. In-line monitoring of particle size was performed using spatial filter velocimetry. In-line particle size information showed the particle growth and the breakage of the granules, which were strongly influenced by the operating variables studied. The increase in both binder flow rate and binder concentration provided a higher growth rate. High binder flow rates, as well as low air temperatures, favor the formation of granules which were more resistant to breakage during drying. The in-line monitoring of particle size allowed to explain and better understand the significance of the effects of the studied experimental design variables. Statistical analysis showed that the binder flow rate was the operating variable that most influenced the process yield as well as the final median particle size for both binders; the temperature, in turn, was the variable that most influenced the anthocyanins concentration in the final product. The proposed experimental designs allowed the establishment of an optimal agglomeration condition for each binder. Process yields above 70% and an increase in the final median particle size of about 5 times were obtained under optimal conditions. When grape pulp was used, incorporation of anthocyanins into the final product was verified (11.79 mg / 100g). For both binders, the optimal conditions provided a protein powder with low moisture content and high protein content. Also, an improvement in the flowability and instant properties were observed when compared to the raw material.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Principais fenômenos do processo de aglomeração (IVESON et al., 2001).....	35
Figura 2.2: Regimes de contato sólido-fluido (adaptado de KUNII e LEVENSPIEL, 1991)..	38
Figura 2.3: (a) Curva fluidodinâmica: queda de pressão no leito (ΔP) versus velocidade superficial do fluido (u_0); (b) Estimativa da velocidade de mínima fluidização pela redução da velocidade superficial do fluido (adaptado de KUNII e LEVENSPIEL, 1991).....	39
Figura 2.4: Efeito da velocidade superficial do fluido (u_0) na queda de pressão (ΔP) em leito cônico (adaptado de KAEWKUM e KUPRIANOV, 2008).	40
Figura 2.5: Regimes de um leito fluidizado cônico (adaptado de SCHAAFSMA et al., 2006).	42
Figura 2.6: Diagrama de Geldart para classificação de partículas de acordo com o seu comportamento de fluidização (adaptado de KUNII e LEVENSPIEL, 1991).....	43
Figura 2.7: Evolução do tamanho médio D_{50} em número e volume (SILVA e TARANTO, 2014).....	52
Figura 2.8: Distribuição do tamanho de partícula em frações (histograma) e curva cumulativa fornecida pela sonda Parsum. (a) Início do processo (matéria-prima); (b) Tempo de granulação de 27 min (material úmido) (SILVA e TARANTO, 2014).....	52
Figura 2.9: Comparação das informações de tamanho obtidas por: (a) velocimetria de filtro espacial (Sonda Parsum); (b) difração a laser e (c) peneiramento (SILVA, 2015).....	54
Figura 2.10: (a) Secção longitudinal de um grão de arroz compilada (modificado de FRAIA, 2014) e (b) estrutura do grão de arroz (modificado de CHAUD et al., 2009).....	60
Figura 2.11: Estrutura dos blocos homopoliméricos M e G e dos blocos heteropoliméricos MG. (A) sequência M-M; (B) sequência G-G e (C) sequência M-G-M (GARCIA-CRUZ et al., 2008).	67
Figura 2.12: Frutos de <i>Vitis vinifera</i> L. (uva).	71
Figura 2.13: Estrutura química da antocianina cianidina 3-glucosídeo (MARÇO et al., 2008).	74
Figura 3.1: Fluxograma das etapas do trabalho.....	76
Figura 3.2: Esquema do sistema experimental.	82

Figura 3.3: Princípio de medição da sonda Parsum IPP 70-S por velocimetria de filtro espacial (adaptado de Stöckel et al. 2013).....	89
Figura 3.4: Representação esquemática da montagem das distribuições de tamanho pela sonda Parsum. Fonte: Silva (2015).	90
Figura 3.5: (a) Fotografia da sonda Parsum IPP 70-S; (b) Dispensor D23; (c) Sistema de fornecimento de ar comprimido; (d) Fotografia da sonda acoplada ao leito.....	92
Figura 3.6: (a) Analisador de umidade HR83; (b) Curva esquemática da perda de massa da amostra em função da taxa de aquecimento. Fonte: Silva, 2015.....	95
Figura 3.7: Curvas de calibração do analisador de umidade para a proteína concentrada de arroz.	96
Figura 3.8: (a) Esquema representativo (adaptado de DACANAL, 2009) e (b) fotografia do dispositivo para determinação do tempo de instantaneização.	105
Figura 4.1: Curvas da distribuição de frequência e distribuição cumulativa obtidas por difração a laser para a proteína concentrada de arroz in natura (base volumétrica).....	108
Figura 4.2: Comportamento fluidodinâmico da proteína concentrada de arroz em pó de acordo com o diagrama de Geldart.....	109
Figura 4.3: Termograma para a proteína concentrada de arroz in natura em pó.....	111
Figura 4.4: Curvas fluidodinâmicas para 0,4 kg de proteína concentrada de arroz em pó.....	116
Figura 4.5: Curva fluidodinâmica de 0,4 kg de proteína concentrada de arroz em pó obtida pelo incremento da velocidade do ar.	118
Figura 4.6: Medida de temperatura do ar de entrada (Pt100-plenum) e temperatura das partículas no leito (Pt100-1 e Pt100-2).	119
Figura 4.7: Temperatura do ar de entrada e temperatura das partículas no leito.....	120
Figura 4.8: Gráficos de Pareto para as respostas (a) teor de umidade final do produto e (b) rendimento do processo.	124
Figura 4.9: Índice de Carr e nível de fluidez para a matéria-prima e produtos aglomerados.	126
Figura 4.10: Tempo de instantaneização da matéria-prima e dos produtos aglomerados.....	126

Figura 4.11: Medições in-line do percentil D_{90} em leito fluidizado via seca para diferentes tamanhos do ring buffer (linhas coloridas) e comparação com o método off-line (linha preta).	129
Figura 4.12: Evolução do D_{50v} para diferentes ring buffer (RB).....	132
Figura 4.13: Evolução do percentil D_{90v} para diferentes ring buffer (RB).....	132
Figura 4.14: Curvas de distribuição cumulativas para ring buffer de 500 no tempo de atomização de 35 minutos (P_1).	136
Figura 4.15: Curvas de distribuição cumulativas para ring buffer de 500 no tempo de atomização de 60 minutos (final da aglomeração, P_2).....	136
Figura 4.16: Curvas de distribuição cumulativas para ring buffer de 500 no final do processo (final da fase de secagem, P_3).	137
Figura 4.17: Curvas de distribuição cumulativas para ring buffer de 5000 no tempo de atomização de 35 minutos (P_1).	137
Figura 4.18: Curvas de distribuição cumulativas para ring buffer de 5000 no tempo de atomização de 60 minutos (final da aglomeração, P_2).....	138
Figura 4.19: Curvas de distribuição cumulativas para ring buffer de 5000 no final do processo (final da fase de secagem, P_3).	138
Figura 4.20: (a) Perfil de umidade e tamanho das partículas, (b) parâmetros de eficiência de evaporação, (c) perfil de umidade do ar e (d) perfil de temperatura do ar e do leito.	140
Figura 4.21: Evolução do tamanho médio e da umidade das partículas nas condições do ponto central ($T_{ar} = 75\text{ °C}$ e $Q_{lig} = 2\text{ mL/min}$) utilizando SAS como ligante.	144
Figura 4.22: Gráficos de Pareto para (a) teor de umidade do produto ao final da atomização e (b) tempo de secagem.	149
Figura 4.23: Fração de torrões para cada ensaio do PCCR utilizando SAS como ligante.	150
Figura 4.24: Torrões formados no processo de aglomeração (a) ensaio 9 e (b) ensaio 11.....	151
Figura 4.25: Produtos aglomerados obtidos ao final do processo de aglomeração (a) ensaio 15 (ponto central); (b) ensaio 9 e (c) ensaio 11.	152
Figura 4.26: Gráfico de Pareto para a resposta rendimento do processo (η).	155

Figura 4.27: a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível para a resposta η , com $X_1=0$, ou seja, temperatura do ar de 75 °C.....	156
Figura 4.28: (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível para a resposta η , com $X_3=0$, ou seja, concentração de ligante de 1,5%.	156
Figura 4.29: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 6 e 8 e (b) 11 e 12. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.....	157
Figura 4.30: Eficiência de evaporação para os ensaios (a) 6 e 8 e (b) 11 e 12. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.	158
Figura 4.31: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 9 e 10 e (b) 4 e 8.	160
Figura 4.32: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 5 e 6 e (b) 13 e 14.	161
Figura 4.33: Gráfico de Pareto para a resposta D_{50v}	163
Figura 4.34: (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível para a resposta D_{50v} , com $X_2 = +1$, ou seja, vazão de atomização de 2,5 mL/min.	164
Figura 4.35: (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível para a resposta D_{50v} , com $X_1 = -1$, ou seja, temperatura do ar de 65 °C.	164
Figura 4.36: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 6 e 8. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.....	166
Figura 4.37: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 2 e 4. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.....	166
Figura 4.38: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 11 e 12. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.....	167
Figura 4.39: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 4 e 8 e (b) 9 e 10.	169
Figura 4.40: Evolução do D_{50v} e da umidade das partículas para os ensaios (a) 1 e 2 e (b) 3 e 4.	171
Figura 4.41: Evolução do D_{50v} e da umidade das partículas para os ensaios 13 e 14.	171

Figura 4.42: Distribuição de tamanho em termos de fração retida e curva cumulativa obtidas pela sonda Parsum (a) matéria-prima e (b) ponto final da condição ótima de processo.	176
Figura 4.43: Distribuição de tamanho em termos de fração retida e curva cumulativa obtidas pela sonda Parsum (a) ensaio 7 e (b) ensaio 11.	176
Figura 4.44: Distribuição de tamanho em termos de fração retida e curva cumulativa obtidas pela sonda Parsum no ponto final do (a) ensaio 9 e (b) ensaio 14.	176
Figura 4.45: Distribuição de tamanho de partícula para a proteína aglomerada com vazões de ligante igual a (a) 1,5 mL/min e (b) 2,5 mL/min.	178
Figura 4.46: Distribuição de tamanho de partícula para a proteína aglomerada com diferentes (a) temperatura do ar, (b) vazão de atomização do ligante e (c) concentração de ligante.	179
Figura 4.47: Relação entre o tempo de instantaneização e o D_{50v} para os pós aglomerados com SAS nas condições do PCCR e na COP.	183
Figura 4.48: Evolução da fração de material retida nas peneiras (ensaio 9 - SAS).	185
Figura 4.49: Evolução das classes de tamanho das partículas (a,c) e do tamanho médio (b,d) em diferentes temperaturas do ar, (a,b) ensaio 9 (58,2 °C) e (c,d) ensaio 10 (91,8°C).	187
Figura 4.50: Evolução das classes de tamanho das partículas (a,c) e do tamanho médio (b,d) em diferentes vazões de atomização de ligante, (a,b) ensaio 11 (1,16 mL/min) e (c,d) ensaio 12 (2,84 mL/min).	188
Figura 4.51: Evolução das classes de tamanho das partículas (a,c) e do tamanho médio (b,d) em diferentes concentrações de ligante, (a,b) ensaio 13 (0,66%) e (c,d) ensaio 14 (2,34%).	189
Figura 4.52: Evolução das classes de tamanho das partículas (a) e do tamanho médio (b) na condição ótima de processo utilizando SAS como ligante.	190
Figura 4.53: Evolução do D_{50v} e do teor de umidade das partículas nas condições do ponto central ($T_{ar} = 75$ °C e $Q_{lig} = 2$ mL/min) utilizando PUP como ligante.	193
Figura 4.54: Gráficos de Pareto para as respostas: (a) teor de umidade do produto ao final da atomização e (b) tempo de secagem.	197
Figura 4.55: Fração de torrões em cada ensaio do PCCR utilizando PUP como ligante.	198
Figura 4.56: Torrões formados no processo de aglomeração (a) ensaio 5 e (b) ensaio 10 utilizando PUP como ligante.	199

Figura 4.57: Produtos aglomerados obtidos ao final do processo de aglomeração (a) ensaio 5 e (b) ensaio 10 (ponto central) utilizando PUP como ligante.....	199
Figura 4.58: Gráfico de Pareto para a resposta rendimento de processo.....	202
Figura 4.59: (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível para a resposta η	203
Figura 4.60: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 3 e 4 e (b) 7 e 8. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.....	204
Figura 4.61: Eficiência de evaporação para os ensaios 3 e 4 e para os ensaios 7 e 8. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.	205
Figura 4.62: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 1 e 3. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.....	206
Figura 4.63: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 2 e 4 e (b) ensaios 5 e 6.	207
Figura 4.64: Eficiência de evaporação para os ensaios 2 e 4 e para os ensaios 5 e 6. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.	208
Figura 4.65: Gráfico de Pareto para a resposta D_{50v}	209
Figura 4.66: (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível para a resposta D_{50v}	210
Figura 4.67: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 1 e 2. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.....	211
Figura 4.68: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 3 e 4. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.....	211
Figura 4.69: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 7 e 8. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.....	212
Figura 4.70: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 1 e 3. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.....	215
Figura 4.71: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 5 e 6. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.....	215
Figura 4.72: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 2 e 4. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.....	216
Figura 4.73: Gráfico de Pareto para a resposta C_a	217

Figura 4.74: (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível para a resposta C_a	218
Figura 4.75: Concentração de antocianinas no produto aglomerado e tempo de secagem. T: temperatura do ar e Q: vazão de atomização do ligante.	219
Figura 4.76: Distribuição de tamanho em termos de fração retida e curva cumulativa obtidas pela sonda Parsum (a) matéria-prima e (b) ponto final do ensaio da COP.	224
Figura 4.77: Distribuição de tamanho em termos de fração retida e curva cumulativa obtidas pela sonda Parsum no ponto final do (a) ensaio 3 e (b) ensaio 8.	224
Figura 4.78: Distribuição de tamanho de partícula para a proteína aglomerada com diferentes temperaturas do ar e vazões de atomização do ligante igual a (a) 1,5 mL/min e (b) 2,5 mL/min.	225
Figura 4.79: Distribuição de tamanho de partícula para a proteína aglomerada com diferentes (a) temperatura do ar e (b) vazão de atomização do ligante.	226
Figura 4.80: Relação entre o D_{50v} e o tempo de instantaneização para os pós aglomerados com PUP nas condições do PCCR e na COP.	229
Figura 4.81: Evolução das classes de tamanho das partículas (a) e do tamanho médio (b) para o ensaio 7, $Q_{lig} = 1,295$ mL/min, PUP como ligante.	231
Figura 4.82: Evolução das classes de tamanho das partículas (a) e do tamanho médio (b) para o ensaio 8, $Q_{lig} = 2,705$ mL/min, PUP como ligante.	232
Figura 4.83: Evolução das classes de tamanho das partículas (a) e do tamanho médio (b) na condição ótima de processo utilizando PUP como ligante.	232
Figura 4.84: Evolução do D_{50v} e da umidade das partículas e eficiência de evaporação para os ensaios na situação A (a,b) e D (c,d).	235
Figura 4.85: Superfícies de resposta e curvas de nível para o rendimento (η), usando SAS (a, b) e PUP (c, d).....	238
Figura 4.86: Superfícies de resposta e curvas de nível para o tamanho médio final (D_{50v}) usando SAS (a, b) e PUP (c,d).....	239
Figura 4.87: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 6 e 8 e (b) 2 e 4 utilizando SAS. Com (1) final da atomização e (2) final da fase de secagem.....	240

Figura 4.88: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 1 e 2 e (b) 3 e 4 utilizando PUP. Com (1) final da atomização e (2) final da fase de secagem.....	241
Figura 4.89: Fotografias (vista superior do dispositivo) obtidas durante o teste de tempo de instantaneização para a matéria-prima (MP) e pós aglomerados na COP para cada ligante..	245
Figura 4.90: Fotografia da matéria-prima (MP) e dos pós aglomerados na COP para cada ligante.	246
Figura 4.91: Micrografias da matéria-prima (a, b), pó aglomerado com SAS 2,34% (c, d) e pó aglomerado com PUP (e, f), ampliações de 100x (a, c, e) e 500x (b, d, f).....	247
Figura 4.92: Micrografias do pó aglomerado com SAS 2,34% (a, b) e do pó aglomerado com PUP (c, g), ampliações de 1000x (a, c) e 5000x (b, d).....	249

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Relação entre o índice de Hausner (HR) e o nível de fluidez.....	56
Tabela 2.2: Relação entre o índice de Carr (I_{Carr}) e o nível de fluidez.	56
Tabela 2.3: Composição centesimal por 100g de parte comestível: Centesimal, minerais, vitaminas e colesterol (NEPA/UNICAMP, 2011).....	73
Tabela 3.1: Composição nutricional da polpa de uva em g/100g de polpa.	77
Tabela 3.2: Teor de antocianinas para diferentes massas de amostra.	81
Tabela 3.3: Variáveis operacionais e níveis do planejamento experimental 2^2	87
Tabela 3.4: Matriz utilizada no planejamento experimental 2^2	87
Tabela 3.5: Variáveis operacionais fixadas nos ensaios preliminares de aglomeração.....	88
Tabela 3.6: Variáveis operacionais e níveis do PCCR utilizando SAS como ligante.	100
Tabela 3.7: Variáveis operacionais fixadas nos ensaios do PCCR.....	100
Tabela 3.8: Variáveis operacionais e níveis do PCCR utilizando PUP como ligante.	101
Tabela 4.1: Composição centesimal da proteína concentrada de arroz.....	110
Tabela 4.2: Características físico-químicas das soluções ligantes.	112
Tabela 4.3: Ângulo de contato (θ) entre a superfície de proteína concentrada de arroz e as soluções ligantes nos tempos de 0, 30 e 60 segundos.	115
Tabela 4.4: Matriz do planejamento fatorial 2^2 e resultados.	121
Tabela 4.5: Estimativa dos efeitos para as variáveis de resposta U e η	123
Tabela 4.6: Medições de tamanho in-line em leito fluidizado via seca e medições off-line..	128
Tabela 4.7: Medições in-line em ensaios de aglomeração utilizando a sonda Parsum em diferentes tamanhos do ring buffer e comparação com o método off-line por difração a laser. (P _{1A} : 35 min de atomização; P _{2FA} : final da atomização; P _{3FP} : final do processo; R1: 1° análise com Mastersizer; R2: 2° análise com Mastersizer).	134
Tabela 4.8: Condições operacionais dos ensaios preliminares de aglomeração utilizando SAS.	141
Tabela 4.9: Matriz de experimentos do PCCR com SAS e resultados das respostas estudadas.	143

Tabela 4.10: Tamanho médio das partículas (D_{50vFA}) e teor de umidade no final da atomização (U_{FA}), tempo de secagem (t_s) e redução do tamanho das partículas durante a secagem (R_{D50v}).	146
Tabela 4.11: Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta D_{50v}	153
Tabela 4.12: Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta η	153
Tabela 4.13: Estimativa dos efeitos para a variável de resposta rendimento do processo (η).	154
Tabela 4.14: Estimativa dos efeitos para a variável de resposta D_{50v}	162
Tabela 4.15: Condição ótima de processo utilizando SAS como ligante.	174
Tabela 4.16: Resultados preditos e experimentais obtidos na condição ótima de processo... ..	175
Tabela 4.17: Valores de I_{Carr} e HR para a matéria-prima e para os produtos obtidos nas condições do planejamento experimental.	180
Tabela 4.18: Tempo de instantaneização para os pós aglomerados com SAS como ligante. ..	182
Tabela 4.19: Tempo de duração do período I e do período II utilizando SAS como ligante. ..	191
Tabela 4.20: Matriz de experimentos do PCCR com PUP e resultados das respostas estudadas.	193
Tabela 4.21: Tamanho médio (D_{50vFA}) e teor de umidade das partículas (U_{FA}) no final da atomização, tempo de secagem (t_s) e redução de tamanho durante a secagem (R_{D50v}).	195
Tabela 4.22: Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta η	200
Tabela 4.23: Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta D_{50v}	201
Tabela 4.24: Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta C_a	201
Tabela 4.25: Estimativa dos efeitos para a variável de resposta rendimento do processo.	202
Tabela 4.26: Estimativa dos efeitos para a variável de resposta D_{50v}	208
Tabela 4.27: Estimativa dos efeitos para a resposta C_a	217
Tabela 4.28: Condição ótima de processo utilizando PUP como ligante.	222
Tabela 4.29: Resultados preditos e experimentais obtidos na condição ótima de processo... ..	223
Tabela 4.30: Valores de I_{Carr} e HR para a matéria-prima e para os produtos obtidos nas condições do PCCR.	227

Tabela 4.31: Tempo de instantaneização para os pós aglomerados com PUP como ligante. 228	228
Tabela 4.32: Tempo de duração do período I e do período II utilizando PUP como ligante. 233	233
Tabela 4.33: Influência do tipo de ligante nas respostas D_{50v} e η 234	234
Tabela 4.34: COP para os processos com solução de alginato de sódio e polpa de uva. 244	244
Tabela 4.35: Comparação entre a matéria-prima e o produto aglomerado na condição ótima para cada ligante. 244	244

NOMENCLATURA

Letras latinas

A	Absorbância	[-]
C_a	Concentração de antocianinas	[M/L ³]
C_{lig}	Concentração de ligante	[%]
dp	Diâmetro de partícula	[L]
D_{10v}	Tamanho da partícula base volume, $Q_3(x_{10,3}) = 0,1$	[L]
D_{50v}	Tamanho médio da partícula base volume, $Q_3(x_{50,3}) = 0,5$	[L]
D_{90v}	Tamanho da partícula base volume, $Q_3(x_{90,3}) = 0,9$	[L]
D_{FA}	Tamanho médio da partícula no final da atomização, base volume	[L]
D_{FP}	Tamanho médio da partícula no final do processo, base volume	[L]
E	Eficiência de evaporação	[-]
m_{elut}	Massa de material elutriado	[M]
m_f	Massa de sólidos remanescente no leito ao final dos ensaios	[M]
m_i	Massa de sólidos adicionada no leito	[M]
m_{inc}	Massa de perdas por incrustação	[M]
m_t	Massa de torrões	[M]
MW	Peso molecular	[M/mol]
$H_{estática}$	Altura do leito fixo	[L]
HR	Índice de Hausner	[-]
I_{Carr}	Índice de Carr	[%]

Q_{lig}	Vazão de atomização de ligante	$[L^3/T]$
$Q_3(x)$	Distribuição cumulativa em volume	$[-]$
$Q_0(x)$	Distribuição cumulativa em número	$[-]$
R	Eficiência de evaporação	$[-]$
R_{D50v}	Redução do tamanho médio, base volume	$[L]$
SST	Sólidos solúveis totais	$[-]$
T_{ar}	Temperatura do ar	$[\theta]$
t_i	Tempo de instantaneização	$[T]$
t_s	Tempo de secagem	$[T]$
u	Velocidade superficial do gás	$[L/T]$
u_{mfv}	Velocidade de mínima fluidização vigorosa	$[L/T]$
u_{mf}	Velocidade de mínima fluidização parcial	$[L/T]$
UR_{in}	Umidade relativa do ar de entrada	$[\%]$
UR_{out}	Umidade relativa do ar de saída	$[\%]$
U_{FA}	Umidade do material ao final da atomização, base úmida	$[\%]$
U	Umidade do material ao final do processo, base úmida	$[\%]$
Y_{in}	Umidade absoluta do ar de saída	$[M/M]$
Y_{out}	Umidade absoluta do ar de entrada	$[M/M]$
Y_s	Umidade na condição de saturação adiabática	$[M/M]$

Letras gregas

ΔP	Queda de pressão	[Pa]
Δg	Variação de peso	[M]
Δt	Variação de tempo	[T]
ε	Absortividade molar	[L ³ /mol L]
η	Rendimento do processo	[%]
ρ	Densidade do ar	[M/L ³]
ρ_b	Densidade do leito de partículas	[M/L ³]
ρ_s	Densidade das partículas sólidas	[M/L ³]
ρ_t	Densidade do leito compactado	[M/L ³]
θ	Ângulo de contato	[°]

Abreviaturas

CD	Critério de desligamento
COP	Condição ótima de processo
DCNT	Doenças crônicas não transmissíveis
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
FP	Fluidização pesada
FV	Fluidização vigorosa
FT	Fluidização turbulenta
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LF	Leito fixo
LPTF	Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCCR	Planejamento composto central rotacional
PUP	Polpa de uva pura
RB	<i>Ring buffer</i>
SAS	Solução de alginato de sódio
SFV	<i>Spatial filter velocimetry</i>
VFE	Velocimetria de filtro espacial
WHO	<i>World Health Organization</i>

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	18
NOMENCLATURA.....	21
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	29
1.1 Objetivos.....	33
1.1.1 Objetivo geral.....	33
1.1.2 Objetivos específicos	33
2 REVISÃO DA LITERATURA	35
2.1 Processo de aglomeração.....	35
2.2 Fluidização: aspectos conceituais	38
2.2.1 Classificação de Geldart para materiais particulados.....	42
2.3 Aglomeração em leito fluidizado	44
2.4 Tamanho de partícula	48
2.4.1 Monitoramento do tamanho de partícula	49
2.4.1.1 Velocimetria de Filtro Espacial (VFE).....	50
2.5 Propriedades do produto aglomerado	55
2.5.1 Fluidez.....	55
2.5.2 Instantaneização	56
2.6 Arroz e proteínas do arroz	60
2.7 Propriedades dos agentes ligantes	65
2.7.1 Alginato de sódio	67
2.7.2 Uva (Vitis vinifera L.).....	71
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	76
3.1 Etapas de execução do trabalho.....	76
3.2 Materiais	77
3.2.1 Matéria-prima.....	77
3.2.2 Agentes ligantes	77
3.2.2.1 Preparo das soluções ligantes	78
3.3 Caracterização físico-química das soluções ligantes.....	78

3.3.1 Sólidos totais	79
3.3.2 Densidade	79
3.3.3 Ângulo de contato	79
3.3.4 Sólidos solúveis.....	80
3.3.5 Antocianinas.....	80
3.4 Sistema experimental: montagem e descrição dos equipamentos	81
3.5 Procedimento para operação do sistema experimental.....	84
3.6 Ensaios fluidodinâmicos	85
3.7 Ensaios preliminares	86
3.8 Monitoramento in-line do tamanho das partículas	88
3.9 Método off-line para determinação do tamanho das partículas.....	93
3.10 Método off-line para determinação do conteúdo de umidade	94
3.11 Ensaios de validação do tamanho das partículas	96
3.12 Ensaio de aglomeração utilizando água como ligante.....	97
3.13 Ensaios preliminares de aglomeração utilizando SAS como ligante	97
3.14 Planejamento dos experimentos de aglomeração	99
3.14.1 Planejamento experimental para a aglomeração de proteína concentrada de arroz utilizando soluções de alginato de sódio como ligante	99
3.14.2 Planejamento experimental para a aglomeração de proteína concentrada de arroz utilizando polpa de uva como ligante	101
3.15 Definição das condições ótimas de processo.....	102
3.16 Rendimento do processo.....	102
3.17 Monitoramento da eficiência de evaporação	102
3.18 Caracterização físico-química dos sólidos particulados	103
3.18.1 Fluidez	104
3.18.2 Tempo de instantaneização.....	105
3.18.3 Densidade absoluta	105
3.18.4 DSC - Differential Scanning Calorimetry	106
3.18.5 Teor de proteínas	106
3.18.6 Antocianinas	107
3.18.7 Morfologia	107
3.19 Apresentação dos resultados.....	107
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	108
4.1 Caracterização físico-química da proteína concentrada de arroz em pó	108

4.2 Caracterização das soluções ligantes	111
4.3 Ensaio fluidodinâmico	115
4.4 Ensaio preliminar	119
4.5 Avaliação do potencial de aplicação da técnica de velocimetria de filtro espacial para monitoramento in-line do tamanho das partículas	128
4.5.1 Resultados de tamanho obtidos in-line via seca e comparação com o método off-line	128
4.5.2 Validação do tamanho em ensaios de aglomeração: resultados obtidos in-line via úmida e comparação com o método off-line	130
4.6 Aglomeração de proteína concentrada de arroz utilizando água como ligante	139
4.7 Ensaio preliminar de aglomeração utilizando SAS como ligante	141
4.8 Aglomeração de proteína concentrada de arroz utilizando soluções de alginato de sódio como ligante	142
4.8.1 Propostas dos modelos de regressão	152
4.8.2 Análise dos efeitos das variáveis sobre o rendimento do processo (η)	154
4.8.2.1 Influência da vazão de atomização do ligante	157
4.8.2.2 Influência da temperatura do ar e da concentração de ligante	159
4.8.3 Análise dos efeitos das variáveis sobre o tamanho médio final das partículas (D_{50v}) ..	162
4.8.3.1 Influência da vazão de atomização do ligante	165
4.8.3.2 Influência da temperatura do ar	168
4.8.3.3 Influência da concentração de ligante	170
4.8.4 Determinação da condição ótima do processo utilizando SAS como ligante	174
4.8.5 Distribuição de tamanho das partículas	175
4.8.6 Caracterização do produto aglomerado utilizando SAS como ligante	179
4.8.6.1 Propriedade de fluidez	179
4.8.6.2 Tempo de instantaneização	182
4.8.7 Cinética de aglomeração utilizando SAS como ligante	184
4.9 Aglomeração de proteína concentrada de arroz utilizando polpa de uva como ligante ...	192
4.9.1 Proposta dos modelos de regressão	200
4.9.2 Análise dos efeitos das variáveis sobre o rendimento do processo (η)	201
4.9.2.1 Influência da vazão de atomização do ligante	204
4.9.2.2 Influência da temperatura do ar	205
4.9.3 Análise dos efeitos das variáveis sobre o tamanho médio das partículas (D_{50v})	208
4.9.3.1 Influência da vazão de atomização do ligante	210
4.9.3.2 Influência da interação das variáveis T_{ar} e Q_{lig}	214

4.9.4 Análise dos efeitos das variáveis sobre a concentração de antocianinas (C_a) no produto final	216
4.9.5 Determinação da condição ótima de processo utilizando PUP como ligante	221
4.9.6 Distribuição de tamanho das partículas.....	223
4.9.7 Caracterização do produto aglomerado utilizando PUP como ligante.....	226
4.9.7.1 Propriedade de fluidez	226
4.9.7.2 Tempo de instantaneização.....	228
4.9.8 Cinética de aglomeração utilizando PUP como ligante	230
4.10 Comparação entre os processos de aglomeração utilizando SAS e PUP como ligantes	234
4.10.1 Influência do tipo de ligante sobre D_{50v} e η	234
4.10.2 Influência das variáveis no rendimento do processo (η)	237
4.10.3 Influência das variáveis no tamanho médio final das partículas (D_{50v}).....	239
4.10.4 Caracterização dos produtos aglomerados: fluidez e tempo de instantaneização	242
4.10.5 Condições ótimas de processo para cada ligante.....	243
4.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	246
5 CONCLUSÕES	250
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	252
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	253
ANEXOS	275
Composição de aminoácidos da proteína concentrada de arroz	275
APÊNDICE A	276
Cálculo das propriedades psicrométricas do ar	276
Cálculo da umidade absoluta na condição de saturação (Y_s) e da temperatura de bulbo úmido (T_{bu})	276
APÊNDICE B.....	278
Curvas de distribuição de tamanho cumulativas obtidas pela sonda Parsum e por difração a laser	278

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

As mudanças no estilo de vida e hábitos alimentares da população ocasionadas pelas transformações socioeconômicas e culturais dos últimos anos têm estimulado o aumento no consumo de alimentos industrializados de fácil preparo e consumo que, na grande maioria, são pobres nutricionalmente. Este padrão de alimentação inadequado e deficiente em nutrientes está correlacionado com elevados índices de sobrepeso e obesidade e com a crescente ocorrência de doenças crônicas não transmissíveis (DCNT), como câncer, diabetes, osteoporose, doenças cardiovasculares e respiratórias (KAC e VELAZQUES-MALÉNDRES, 2003; WHO, 2014; BRASIL, 2014; BRASIL, 2015). A redução da incidência destas patologias por meio da alimentação saudável tem sido utilizada como estratégia de saúde pública global (BRASIL, 2014; BRASIL, 2015; WHO, 2014).

Embora a presença de alimentos industrializados na dieta da sociedade moderna seja evidente, a demanda por produtos saudáveis é crescente, uma vez que os consumidores estão cada vez mais esclarecidos, possuem maior acesso à informação e, portanto, se tornam mais exigentes em relação aos produtos que consomem, buscando por alimentos processados e também saudáveis (DRESCH, 2010).

O mercado de produtos saudáveis no país, como alimentos e bebidas diet, light, isentos de glúten e lactose, naturais e orgânicos, cresceu 82% de 2004 a 2009 (AAFC, 2014). Nesse cenário, o consumo de produtos sem glúten destinados, principalmente, a portadores de doença celíaca, abrange um número crescente de pessoas motivadas por preocupações com a saúde e pelo desejo de evitar o trigo na dieta (NACHAY, 2010).

Diante do exposto, entende-se que existe a necessidade de pesquisas para o desenvolvimento de produtos que ofereçam valor nutricional, benefícios à saúde e praticidade no preparo e consumo e, que além disso, atendam às necessidades de pessoas com restrições alimentares.

Os grãos de cereais constituem uma fonte valiosa de proteínas para a alimentação humana (SGARBIERI, 1996). As proteínas do grão de arroz se destacam devido às suas propriedades nutritivas, nutracêuticas e funcionais (SAUNDERS, 1990), são ricas em aminoácidos essenciais e apresentaram maior digestibilidade em comparação com a maioria das proteínas dos demais cereais (JULIANO, 1993).

As proteínas do arroz são geralmente comercializadas em pó, na forma concentrada, isolada ou hidrolisada, sendo utilizadas como ingredientes na formulação de alimentos e como suplementos proteicos. Essas proteínas apresentam eficácia equivalente às proteínas do soro do

leite para ganho de massa muscular e aumento do desempenho esportivo (JOY et al., 2013). Por serem de origem vegetal, isentas de glúten e lactose, as proteínas do arroz são compostos hipoalergênicos, podendo fazer parte da dieta de pessoas com alergias ou intolerâncias alimentares e da dieta restrita de vegetarianos e veganos, representando também um ingrediente apropriado para formulações infantis especiais (HELM e BURKS, 1996).

O crescente interesse no consumo das proteínas do arroz devido ao seu alto valor nutricional ocorre concomitantemente com a tendência de utilização dessas proteínas pela indústria alimentícia e farmacêutica, uma vez que seus benefícios à saúde têm sido relatados por inúmeros estudos que associaram o consumo das proteínas do arroz com a redução do risco de doenças cancerígenas, colesterol, hipertensão e diabetes (SHOJI et al., 2001; YANG et al., 2013a; CHEN et al., 2013; KUBOTA et al., 2013).

Devido às suas propriedades únicas, as proteínas do arroz têm despertado o interesse de indústrias e de grupos de pesquisas, que vêm estudando diferentes processos de obtenção e processamento dessas proteínas, para atender a demanda dos consumidores. Apesar dos grandes esforços demandados, a maioria dos pós proteicos de arroz disponíveis no mercado atual apresentam partículas finas e coesivas, que apresentam baixa molhabilidade e dispersão em líquidos, baixa fluidez, dificuldade de manipulação e formação de poeira, o que dificulta o seu uso em aplicações industriais e domésticas. Além disso, a maioria dos pós proteicos contém aditivos artificiais, que são adicionados para tentar mascarar as características organolépticas desagradáveis e melhorar as características de reconstituição desses produtos. Porém, devido às limitações de uso, estas substâncias muitas vezes não atingem a função desejada.

O processo de aglomeração representa uma alternativa eficiente para melhorar a qualidade de pós proteicos de arroz. Este processo é amplamente utilizado nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e químicas para melhorar as propriedades de produtos em pó, tais como molhabilidade, fluidez, resistência mecânica, aparência e redução de poeira, o que ocorre devido ao aumento do tamanho das partículas e mudanças em suas propriedades físicas (TURCHIULI et al., 2013; KNIGHT, 2001). Na indústria de alimentos, em específico, a aglomeração é empregada para a produção de pós instantâneos, que possuem a capacidade de se reconstituir rapidamente quando adicionados em líquidos (SCHUBERT, 1987).

O uso de ligantes adequados na aglomeração de pós estritamente proteicos é desejável, pois estes podem contribuir para o valor nutricional e propriedades funcionais do

produto final. Nesse sentido, o alginato de sódio e a polpa de uva são possíveis ligantes para a aglomeração de proteína concentrada de arroz.

O alginato é um tipo de fibra alimentar denominado de polissacarídeo não amido (BERNAUD e RODRIGUES, 2013; BROWNLEE et al., 2005) com extensa aplicação nas áreas alimentícia, farmacêutica, médica, biotecnológica e química (ERTESVÅG e VALLA, 1998), devido à sua função como estabilizante, espessante, gelificante e agente encapsulante. Além disso, a biocompatibilidade, biodegradabilidade e atoxicidade desse biopolímero ampliam seu campo de aplicação (GOH et al., 2012; MANDAL e KUNDU, 2009; BROWNLEE et al., 2005). Os benefícios à saúde associados à inclusão dessa fibra na dieta têm sido relacionados com a redução do risco de doenças cardiovasculares e gastrointestinais, diabetes tipo II, obesidade e hipertensão (BROWNLEE et al., 2005; BROWNLEE et al., 2012). O alginato de sódio tem sido utilizado com êxito como agente ligante em processos de recobrimento (DEWETTINCK et al., 1998) e de aglomeração (CODEMO et al., 2013), especialmente para a aglomeração de pós alimentícios (FELTRE, 2015; RAYO et al., 2015).

A uva (*Vitis vinifera L.*) é rica em compostos fenólicos, com ênfase para as antocianinas, que são antioxidantes naturais que combatem os radicais livres. Diversos estudos têm associado o consumo desse composto com a redução do risco de doenças cancerígenas e cardiovasculares (SINGLETERY et al., 2007; ANSELM et al., 2007; PEZZUTO, 2008). O uso de polpa de uva como ligante pode permitir a obtenção de um pó instantâneo incorporado com compostos bioativos naturais benéficos à saúde e com as características organolépticas desta polpa. Butzge (2016) obteve um pó alimentício à base de colágeno hidrolisado e incorporado com antocianinas da polpa de uva a partir da secagem em leito de jorro e em *spray dryer*.

Nesse sentido, entende-se que o alginato de sódio e a polpa de uva representam potenciais ligantes para a aglomeração de proteína concentrada de arroz, permitindo o desenvolvimento de produtos instantâneos que combinem as propriedades nutritivas e hipoalergênicas das proteínas do arroz, tanto com os compostos antociânicos da uva, quanto com os benefícios fornecidos pelo alginato de sódio por ser uma fonte de fibra alimentar. Além disso, esses ligantes, assim como a proteína de arroz, são de origem vegetal, contribuindo para a manutenção das características hipoalergênicas do produto final.

Leitos fluidizados são amplamente utilizados para a aglomeração de partículas, pois proporcionam elevadas taxas de transferência de calor e de massa (KUNII e LEVENSPIEL,

1991), bem como a possibilidade de se realizar simultaneamente o umedecimento e a secagem no mesmo equipamento (LITSTER e ENNIS, 2004). A aglomeração em leitos fluidizados é realizada pela atomização de um líquido ligante sobre partículas em movimento, de modo que o gás utilizado para a fluidização das partículas também provoca a evaporação do ligante e a secagem do material (TARDOS et al., 1997; PONT et al., 2001; TAN et al., 2006).

A extensa aplicação da fluidização na aglomeração de partículas torna desejável o monitoramento em tempo real do tamanho de partícula, visto que essa é uma das principais características de um produto aglomerado que influencia nas suas propriedades físicas e, portanto, na sua qualidade. O monitoramento *on-line* e *in-line* do tamanho de partículas tem sido empregado com êxito em processos de aglomeração, fornecendo informações relevantes sobre a dinâmica de crescimento das partículas e auxiliando na obtenção de um produto final de melhor qualidade (LIPSANEN et al., 2008; EHLERS et al., 2009; HUANG et al., 2010). O uso da técnica de velocimetria de filtro espacial para o monitoramento *in-line* do tamanho de partículas tem sido estudado na literatura, de modo que o potencial de aplicação dessa técnica é confirmado pelas boas correlações observadas quando os valores de tamanho são comparados com valores obtidos por métodos *off-line* (SILVA e TARANTO, 2015; FOLTTMAN et al., 2014; BURGGRAEVE et al., 2010).

Dentro deste contexto, a ideia central desta tese é o estudo do processo de aglomeração de proteína concentrada de arroz em leite fluidizado utilizando alginato de sódio e polpa de uva como agentes ligantes, a fim de se obter um pó proteico instantâneo e incorporado com antocianinas, quando polpa de uva for utilizada como ligante. O monitoramento *in-line* do tamanho das partículas foi realizado por meio de velocimetria de filtro espacial, a fim de avaliar a influência das condições operacionais no crescimento das partículas e, assim, obter um melhor entendimento do processo. Diferentes condições operacionais foram estudadas para cada ligante, visando encontrar uma condição operacional favorável tanto para o desempenho do processo (tamanho de partícula e rendimento), quanto para a qualidade do produto final.

As contribuições para a área de processamento de sólidos particulados advêm do estudo de *design* de processo e de produto que a presente pesquisa se propôs a realizar, por meio do monitoramento em tempo real do tamanho de partícula e de variáveis inerentes ao processo de aglomeração.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Estudar o processo de aglomeração de proteína concentrada de arroz em leite fluidizado monitorando em tempo real o tamanho das partículas, a fim de desenvolver um produto proteico instantâneo, bem como investigar a influência das variáveis operacionais no desempenho do processo e avaliar a qualidade do produto final.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a proteína concentrada de arroz em pó por meio de análises de umidade, teor de proteínas, tempo de instantaneização, fluidez, tamanho e distribuição de tamanho de partícula, densidade absoluta, degradação térmica e morfologia.
- Caracterizar os ligantes (soluções de alginato de sódio e polpa de uva) quanto à densidade, ângulo de contato, umidade, sólidos totais, sólidos solúveis e, concentração de antocianinas para a polpa de uva.
- Avaliar o comportamento fluidodinâmico da proteína concentrada de arroz em pó em leite fluidizado e determinar a velocidade de mínima fluidização para os ensaios de aglomeração.
- Estabelecer por meio de ensaios preliminares as faixas das condições operacionais para a aglomeração de proteína concentrada de arroz em leite fluidizado.
- Realizar a comparação dos valores de tamanho de partícula obtidos *in-line* por velocimetria de filtro espacial com os valores obtidos *off-line* por difração a laser, a fim de validar as informações de tamanho obtidas *in-line* durante a aglomeração.
- Estudar o processo de aglomeração de proteína concentrada de arroz utilizando como ligantes soluções de alginato de sódio e polpa de uva, por meio de planejamento experimental, a fim de identificar as variáveis operacionais que influenciam no rendimento do processo, no tamanho médio final das partículas e, na concentração de antocianinas no produto final, quando polpa de uva for utilizada como ligante.
- Estudar a cinética de aglomeração da proteína concentrada de arroz em pó para cada ligante, utilizando a técnica de velocimetria de filtro espacial para o monitoramento *in-line* do tamanho das partículas, a fim de avaliar a influência das condições operacionais no crescimento das partículas.
- Definir a condição ótima para a aglomeração de proteína concentrada de arroz para cada ligante, com base nos planejamentos experimentais, a fim de obter simultaneamente

elevados valores de rendimento do processo, tamanho médio final e, concentração de antocianinas no produto final, quando polpa de uva for utilizada como ligante.

- Caracterizar o produto aglomerado por meio de análises de fluidez, tempo de instantaneização, tamanho médio, umidade, distribuição de tamanho de partícula e concentração de antocianinas, a fim de avaliar a qualidade do produto final.
- Para as condições ótimas de processo, caracterizar o produto aglomerado por meio de análises do teor de proteínas e morfologia.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os mecanismos do processo de aglomeração em leito fluidizado, bem como o monitoramento do tamanho das partículas em processos de aglomeração. Também serão expostos aspectos conceituais sobre fluidização e propriedades físico-químicas das partículas. Além disso, a matéria-prima e os ligantes empregados na presente tese serão apresentados.

2.1 Processo de aglomeração

O processo de aglomeração consiste na transformação de partículas finas em agregados de partículas, denominados de grânulos. A união das partículas ocorre devido às forças físicas existentes entre os sólidos ou por meio dos agentes ligantes, como também pela ocorrência de ambos os fenômenos simultaneamente. O aumento de tamanho das partículas de um único material sólido ou de uma mistura de sólidos pelo processo de aglomeração possibilita melhorar ou modificar as propriedades do produto final (PIETSCH, 2002).

A aglomeração de partículas é empregada em diversos setores industriais, como por exemplo, no processamento de produtos alimentícios, farmacêuticos, químicos, e agrícolas, como também no processamento de minérios (IVESON et al., 2001).

O processo de aglomeração consiste na combinação de três fenômenos, que são apresentados na Figura 2.1 e descritos a seguir (IVESON et al., 2001).

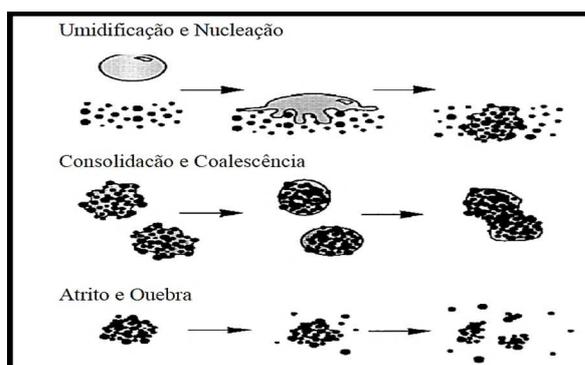


Figura 2.1: Principais fenômenos do processo de aglomeração (IVESON et al., 2001).

1. **Umidificação e Nucleação:** em que o líquido ligante entra em contato com o pó seco e se distribui através deste, iniciando a formação dos grânulos. A nucleação é definida como a adesão de partículas primárias pequenas, devido à presença de um ligante na superfície do sólido.
2. **Consolidação e Coalescência:** quando a colisão dos grânulos entre si provoca o aumento do tamanho das partículas. Na coalescência, a superfície porosa do grânulo é saturada

com o ligante e os grânulos que se colidem são suficientemente maleáveis para permitir sua deformação e união;

3. Atrito e Quebra: quando ocorre o rompimento dos grânulos devido ao impacto, desgaste ou compactação das partículas ainda no granulador, ou quando o rompimento acontece durante uma etapa posterior de manipulação.

As operações de secagem ou resfriamento no processo de aglomeração são usualmente realizadas em paralelo ao crescimento das partículas, para que as pontes líquidas de baixa estabilidade sejam transformadas em pontes amorfas ou pontes sólidas cristalinas. No entanto, durante essas operações, pode ocorrer a redução de tamanho das partículas ocasionada por quebra ou abrasão, levando à fragmentação ou desgaste e conseqüente formação de finos. Desta forma, é necessário que esses mecanismos de redução sejam evitados ou minimizados durante o processo, pois afetam negativamente a qualidade do produto final (FREIRE e OLIVEIRA, 1992).

As forças de ligação que se estabelecem entre as partículas durante ou após o processo de aglomeração determinam o mecanismo e a cinética de crescimento dos grânulos, influenciando nas propriedades do produto final, tais como a forma do aglomerado e sua resistência mecânica.

Os mecanismos de ligação que ocorrem em processos de aglomeração representam como as partículas se unem durante o processo e podem ser divididos em cinco grupos (PIETSCH, 2002):

Pontes sólidas: as pontes sólidas podem ser formadas por sinterização, fusão parcial, reação química, endurecimento do líquido ligante, recristalização e durante a secagem por recristalização e deposição;

Forças de adesão e coesão: formação de pontes líquidas por adição de ligantes altamente viscosos e camadas de adsorção;

Tensão superficial e capilaridade: ligantes líquidos e capilaridade; um dos mecanismos mais comuns da aglomeração via úmida são os ligantes líquidos que ligam os pontos entre as partículas formando o aglomerado. Esses ligantes podem surgir a partir da água livre ou por capilaridade. Eles são pré-condição para a formação de pontes sólidas;

Forças de atração entre os sólidos: podem ser forças moleculares (van der Waals, ligações livres e pontes de hidrogênio), forças elétricas e forças magnéticas;

Pontes de encaixe: ocorrem geralmente quando a partícula sólida tem uma forma irregular, por exemplo, fibrosa, em que as dobras se encaixam uma sobre a outra durante a aglomeração ou em processos de compactação.

De acordo com Iveson et al. (2001) e Knight (2001) algumas das propriedades desejadas dos produtos que são aglomerados incluem:

- Redução de finos, com consequente minimização de perdas, inalação e riscos de explosão;
- Melhores propriedades de fluidez e manipulação, facilitando o controle de medição do produto e a segurança durante o manuseio;
- Taxas de dissolução controlada;
- Modificação da forma e aparência do produto, tornando-o mais atrativo;
- Minimização da formação de torrões durante a estocagem;
- Melhores características de dispersão e dissolução;
- Criação de forma específica para processamentos posteriores, tais como: formulação de comprimidos, grânulos atuando como um núcleo para recobrimento/encapsulação.

Os processos de aglomeração podem ser classificados de acordo com o agente ligante utilizado, seja pela presença de um líquido/vapor ou pelo exercício de pressão (compactação), em granulação por via úmida e por via seca, respectivamente. Na aglomeração por via úmida, um líquido na forma de spray e /ou vapor condensado é introduzido sobre as partículas sólidas a serem aglomeradas, sendo este processo, comumente, empregado para a produção de produtos alimentícios instantâneos (COUTO et al., 2000; SCHUBERT, 1987).

No âmbito alimentício, a aglomeração é realizada para a produção de produtos instantâneos, como leite em pó, chocolate em pó, café solúvel, sucos, sopas, alimentos infantis, molhos entre outros. Estes produtos apresentam como principal característica a capacidade de se reconstituir rapidamente na presença de um líquido, por exemplo, água ou leite (SCHUBERT, 1987).

As propriedades de instantaneização podem ser melhoradas pela adição de agentes dispersantes, como emulsificantes e tensoativos. Porém, no caso de produtos alimentícios, a maioria destas substâncias é de uso restrito ou proibido (DACANAL, 2005).

O processo de aglomeração pode ser realizado em diferentes equipamentos, tais como: leitos fluidizados, leitos de jorro, tambores rotativos e misturadores (TARDOS et al.,

1997). Leitos fluidizados são amplamente utilizados em processos de aglomeração por indústrias alimentícias, farmacêuticas e químicas.

2.2 Fluidização: aspectos conceituais

A fluidização é a operação pela qual partículas sólidas são movimentadas em um estado semelhante a um fluido por meio da suspensão em gás ou líquido. Os leitos fluidizados gás-sólido caracterizam-se por apresentarem elevadas taxas de transferência de calor e de massa, decorrentes da grande mistura do material sólido que é proporcionada pelo movimento das bolhas de gás (KUNII e LEVENSPIEL, 1991). Na Figura 2.2, são ilustrados os regimes de contato que podem existir em sistemas sólido-fluido, em função do aumento da velocidade superficial do gás ou do líquido, que promove o movimento das partículas sólidas.

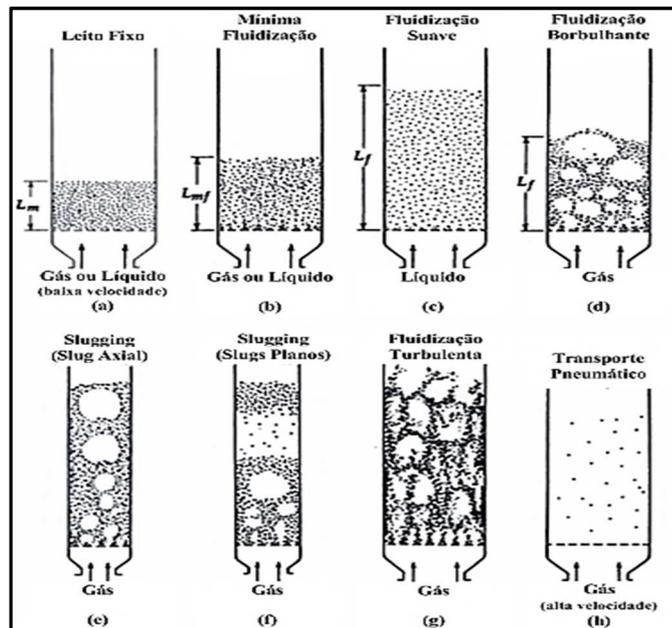


Figura 2.2: Regimes de contato sólido-fluido (adaptado de KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

O regime do tipo leito fixo ilustrado na Figura 2.2 (a) é observado quando um fluido escoar com velocidade muito baixa pelo leito de partículas, passando nos espaços vazios entre as partículas, de modo que estas não se movimentem. Com o aumento da velocidade do fluido, as partículas se distanciam e algumas partículas começam a vibrar e se movimentar em regiões restritas, caracterizando a condição de leito expandido. Com velocidade ainda maior, ocorre o equilíbrio entre a força de arraste do fluido e o peso das partículas, e a queda de pressão no leito passa a ser constante. Assim, as partículas são suspensas pelo escoamento ascendente do gás ou do líquido e o leito é referido como um leito de fluidização incipiente, ou seja, a velocidade

do fluido nessa condição é a velocidade de mínima fluidização (Figura 2.2 (b)). Em sistemas sólido-líquido, um aumento da velocidade acima da velocidade de mínima fluidização resulta em progressiva expansão do leito. Um borbulhamento mais homogêneo com bolhas pequenas é observado, caracterizando uma fluidização do tipo particulada ou homogênea (Figura 2.2 (c)). Em sistemas gás-sólido, com o aumento da velocidade além da mínima fluidização, um borbulhamento mais intenso pode ser observado e há o aparecimento de canais. Este tipo de regime é conhecido por fluidização agregativa, heterogênea ou borbulhante, conforme verificado na Figura 2.2 (d). Em sistemas gás-sólido as bolhas de gás coalescem e crescem à medida que sobem, sendo observado o regime de fluidização do tipo *slugging* (Figura 2.2 (e)). Este regime ocorre em elevadas velocidades do gás e depende da geometria da coluna. Quando o diâmetro das bolhas equivale ao diâmetro do leito estas se movimentam num fluxo pistonado, como mostrado na Figura 2.2 (f). O regime de fluidização turbulento, Figura 2.2 (g), é observado quando as partículas são fluidizadas em uma velocidade de gás suficientemente alta, de modo que a velocidade terminal dos sólidos é excedida e o material passa a ser arrastado. A superfície do leito desaparece e, ao invés de bolhas, tem-se um movimento turbulento de sólidos agrupados e espaços vazios preenchidos pelo gás. Com velocidades do gás ainda maiores, os sólidos são totalmente arrastados do leito pelo gás, caracterizando um transporte em fase diluída ou transporte pneumático, como observado na Figura 2.2 (h) (KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

Na Figura 2.3 é apresentada uma curva fluidodinâmica típica, que relaciona a evolução da queda de pressão no leito em função da velocidade superficial do gás.

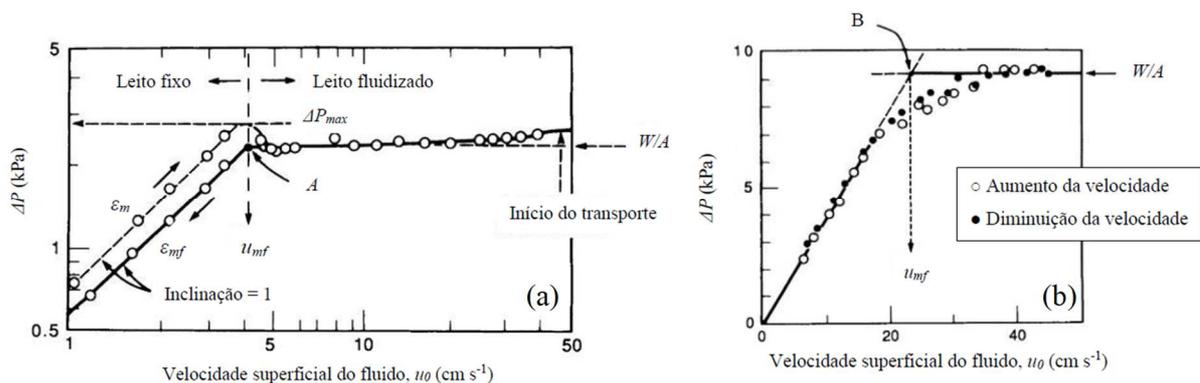


Figura 2.3: (a) Curva fluidodinâmica: queda de pressão no leito (ΔP) versus velocidade superficial do fluido (u_0); (b) Estimativa da velocidade de mínima fluidização pela redução da velocidade superficial do fluido (adaptado de KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

Pela Figura 2.3 (a), pode-se observar a ocorrência dos seguintes regimes de contato sólido-fluido: regime de leito fixo, no qual a queda de pressão aumenta linearmente com a velocidade superficial do gás; regime de fluidização estabelecido, onde a queda de pressão no leito permanece constante e início do transporte, que neste caso apresentado, ocorre aproximadamente no ponto em que a velocidade superficial do fluido é de 50 cm/s. Após esse ponto, a queda de pressão decresce drasticamente. A velocidade do gás na qual ocorre a transição do regime de leito fixo para fluidizado é denominada de velocidade de mínima fluidização, que é percebida quando ocorre o equilíbrio de forças no leito, ou seja, quando a força de arraste do gás se iguala à força peso do leito de partículas. A velocidade mínima de fluidização pode ser estimada graficamente pela intersecção das linhas extrapoladas de queda de pressão no leito fixo e da queda de pressão em regime de leito fluidizado, pela redução da velocidade superficial do ar, como ilustrado na Figura 2.3 (b) (KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

No caso de leitos cônicos, as características do regime fluidodinâmico diferem das dos leitos de coluna cilíndrica, pelo fato de existir um gradiente de velocidade ao longo da direção axial do leito cônico (SAU et al., 2007). Para os sistemas, gás-sólido e líquido-sólido, pelo menos quatro regimes são identificados em leito cônico: leito fixo, fluidização parcial, fluidização total e fluidização turbulenta (PENG e FAN, 1997; JING et al., 2000; ZHOU et al 2008; SAU et al., 2007; KAEWKLUM e KUPRIANOV, 2008).

Na Figura 2.4 é mostrado o comportamento da curva fluidodinâmica em leito cônico para partículas do Grupo B e D de Geldart, que relaciona a evolução da queda de pressão no leito em função da velocidade superficial crescente do fluido, e apresenta três dos regimes fluidodinâmicos mencionados para este tipo de configuração do leito.

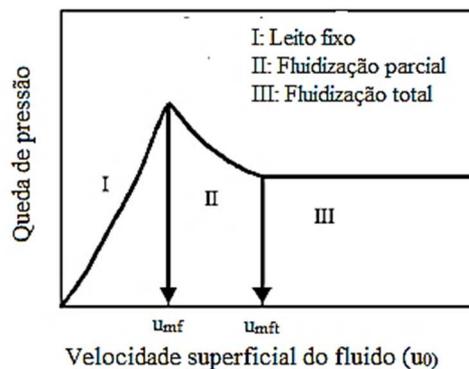


Figura 2.4: Efeito da velocidade superficial do fluido (u_0) na queda de pressão (ΔP) em leito cônico (adaptado de KAEWKLUM e KUPRIANOV, 2008).

Na Região I (leito fixo), o fluido atravessa o leito de partículas sem ocasionar a sua movimentação e a queda de pressão aumenta linearmente com o aumento da velocidade do fluido. Quando a queda de pressão máxima é atingida, início da Região II, a região inferior do leito torna-se parcialmente fluidizada e uma cavidade aparece logo acima do distribuidor, contendo um número relativamente pequeno de partículas. Esta cavidade pode ser instável, de modo que o arco formado em torno da cavidade colapsa quase que instantaneamente com um ligeiro aumento da velocidade, formando assim uma região fluidizada em vez da cavidade. A velocidade superficial do fluido (u_0) nesse ponto é definida como a velocidade mínima da fluidização parcial ($u_0 = u_{mf}$). As partículas se movem livremente na região fluidizada, onde a porosidade é maior do que na região do leito fixo circundante. Neste regime parcialmente fluidizado, a queda de pressão diminui com o aumento da velocidade do fluido. A fluidização total é alcançada quando a região superior do leito atinge o estado de fluidização (Região III), em que a velocidade superficial do fluido é definida como a velocidade mínima de fluidização total ($u_0 = u_{mft}$). A velocidade mínima de fluidização total representa o limite de velocidade superior ao regime parcialmente fluidizado, sendo estabelecida para uma caracterização mais completa do regime em leito fluidizado cônico. Na fluidização total, as partículas na região central se movem para cima e as partículas na região anular se movem para baixo a uma velocidade menor. Em velocidades ainda maiores ocorre o regime turbulento. Com o decréscimo da velocidade do fluido, a queda de pressão diminui continuamente e o pico de pressão não é observado, o que é semelhante para leito de coluna cilíndrica (PENG e FAN, 1997; JING et al., 2000; ZHOU et al., 2008; KAEWKLUM e KUPRIANOV, 2008).

O movimento observado na região de fluidização total em leito cônico se assemelha ao observado em leitos de jorro. Entretanto, a região de jorro (região central) pode não se formar se as partículas forem pequenas (grupo B de Geldart ou menor) ou se um distribuidor for usado na base do leito (OLAZAR et al., 1992). Sob tais condições, o leito permanece fluidizado (SCHAAFSMA et al., 2006). Segundo Jing et al. (2000) e Kaewklum e Kuprianov (2008) no regime de fluidização total em leito cônico pode ocorrer fluidização do tipo *slugging*, borbulhante ou jorro, dependendo da combinação de características do sólido e de configuração do equipamento.

Alguns estudos demonstram que leitos fluidizados cônicos são comumente heterogêneos, ou seja, diferentes regiões do leito são fluidizadas em diferentes graus,

especialmente para partículas do grupo A e B de Geldart. Assim, pode existir uma estrutura bem definida que compreende: uma região central (núcleo) completamente fluidizada acima da entrada de gás e uma região periférica menos fluidizada. As bolhas aparecem preferencialmente na região central (SCHAAFSMA et al., 2006; GERONON et al., 2008; GERONON e GILBERTSON, 2012). Quando a taxa de fluxo do gás excede um valor crítico, essa estrutura é rompida e todo o leito se torna fluidizado (SCHAAFSMA et al., 2006).

Na Figura 2.5 é representado os três regimes que podem ser observados em um leito cônico com o aumento da velocidade do ar. No regime representado em (A) a fluidização ocorre somente no núcleo do leito, fora do núcleo o leito é fixo. No regime (B) a fluidização ocorre apenas no núcleo e fora do núcleo o material se move para baixo. E no regime (C) todo o leito se encontra em um estado misto, sem fronteira definida entre o movimento ascendente e descendente de sólidos (SCHAAFSMA et al., 2006).

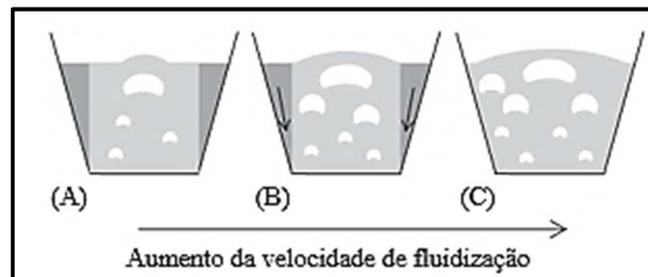


Figura 2.5: Regimes de um leito fluidizado cônico (adaptado de SCHAAFSMA et al., 2006).

Portanto, de um modo geral, a prevalência de um determinado regime em leito cônico depende da velocidade do fluido, das características das partículas e da geometria do leito, principalmente do ângulo do cone.

2.2.1 Classificação de Geldart para materiais particulados

Segundo Geldart (1973) os sólidos particulados apresentam comportamentos diferentes na dinâmica do movimento, sendo que a geometria e a dimensão da partícula podem influenciar diretamente no seu comportamento fluidodinâmico. Geldart (1973) classificou os sólidos particulados em quatro grupos (A, B, C e D), de acordo com o diâmetro médio de partícula (d_p) e densidade do sólido (ρ_s) e do gás (ρ_g), conforme apresentado na Figura 2.6 e descrito a seguir (GELDART, 1973; KUNII e LEVENSPIEL, 1991):

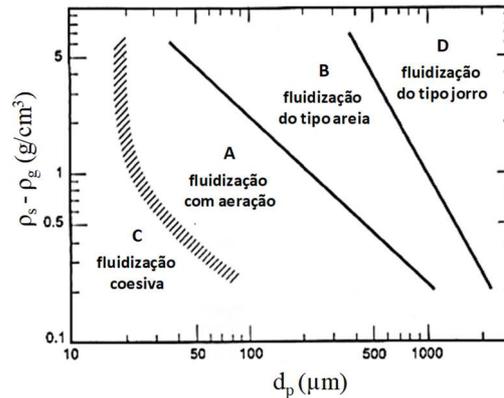


Figura 2.6: Diagrama de Geldart para classificação de partículas de acordo com o seu comportamento de fluidização (adaptado de KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

Grupo A: as partículas deste grupo expandem-se consideravelmente entre velocidades acima da velocidade de mínima fluidização (u_{mf}) e a velocidade de mínimo borbulhamento (u_{mb}). Essas partículas possuem diâmetro médio pequeno (entre 20 e 100 μm) e/ou densidade baixa (menor ou igual a 1,4 g/cm^3). A dinâmica do movimento de fluidização com aeração é caracterizada pela presença de pequenas bolhas de gás, que produzem rápida mistura, assemelhando-se a um líquido em ebulição, ou seja, fluidização borbulhante. Exemplos de materiais deste grupo são os catalisadores usados em reações de craqueamento catalítico.

Grupo B: neste grupo estão as partículas com tamanho entre 40 μm e 500 μm e densidade entre 1,4 g/cm^3 e 4,0 g/cm^3 . O movimento de fluidização é caracterizado pelo aparecimento de bolhas logo após a velocidade superficial do fluido exceder a velocidade de mínima fluidização. A expansão do leito é pequena e o tamanho das bolhas é variado, aumentando com a altura do leito e com o excesso de velocidade do fluido. Um exemplo de sólido particulado típico deste grupo é a areia.

Grupo C: as partículas pertencentes a este grupo são coesivas e muito finas, com baixa densidade ($< 1,4 \text{ g}/\text{cm}^3$) e tamanho médio de partículas menores que 30 μm . A fluidização de tais partículas é difícil, pelo fato de apresentarem forças interpartículas maiores do a força que o fluido pode exercer sobre a partícula. Na dinâmica da fluidização coesiva em leitos de pequeno diâmetro, as partículas apresentam a tendência de se elevarem como um bloco de sólidos, enquanto que, em leitos de grande diâmetro, são formados canais pelos quais ocorre a passagem do fluido, levando a uma fluidização pouco uniforme como resultado da baixa

intensidade de mistura. Exemplos desses tipos de materiais são: farinha, cimento, bicarbonato de sódio, entre outros.

Grupo D: pertencem a este grupo, partículas grandes e densas. A expansão e a mistura do leito são pequenas, o que torna a fluidização com essas partículas muito difícil. Os materiais deste grupo são conhecidos como jorráveis, devido ao fato de apresentarem um tipo particular de movimento de circulação, em que ocorre um fluxo anular central no leito permitindo o retorno das partículas ao fluxo anular continuamente. Sólidos grosseiros como pedras calcárias e grãos de café são exemplos que se enquadram dentro deste grupo.

2.3 Aglomeração em leito fluidizado

Leitos fluidizados são amplamente utilizados em processos de aglomeração nas industriais farmacêuticas, alimentícias, químicas, agroquímicas entre outras (HEMATI et al., 2003). Sua utilização apresenta algumas vantagens, como altas taxas de transferência de calor e massa entre os fluidos e as partículas, bem como a possibilidade de se realizar simultaneamente as operações de granulação e secagem no mesmo equipamento (LITSTER e ENNIS, 2004).

O processo de aglomeração em leito fluidizado é realizado pela atomização de um líquido ligante sobre um leito de partículas em movimento agitado. Este processo pode ser representado pela ocorrência de duas etapas consecutivas, que são repetidas continuamente. A primeira etapa consiste na umidificação das partículas pelo líquido atomizado, e união destas por meio de pontes líquidas. Na segunda etapa, pontes sólidas serão formadas ou pela secagem ou por arrefecimento da solução atomizada, dependendo do tipo de ligante empregado. Deste modo, a aglomeração em leito fluidizado pode ser considerada como uma sucessão dos processos de umidificação e secagem (ou resfriamento) (PONT et al., 2001; TAN et al., 2006).

Leitos fluidizados com base cônica são comumente utilizados em processos de aglomeração devido à sua adequada geometria, na qual a secção transversal aumenta com a altura do leito, permitindo maiores velocidades na parte inferior e menores velocidades na parte superior da base cônica. Tal geometria permite que o arraste de finos durante o processo seja minimizado, mesmo para materiais com amplas faixas de distribuição de tamanho de partículas (ZHOU et al., 2008; DACANAL, 2009; SAU et al., 2007; SHAN et al., 2001; PENG e FAN, 1997). No caso de pós alimentícios, que na sua grande maioria apresentam ampla distribuição de tamanho de partícula, o uso de leito fluidizado cônico para operações de aglomeração,

recobrimento e secagem é vantajoso em relação ao leito fluidizado cilíndrico. Devido à sua geometria, uma maior velocidade do gás na base mantém as partículas maiores em movimento e uma velocidade de gás mais baixa na parte superior evita o arraste das partículas menores (DEPYPERE et al., 2009).

A aglomeração por via úmida é largamente utilizada pelas indústrias, embora os processos de aglomeração por secagem e aglomeração por compressão também sejam empregados, porém em menor proporção (SCHUBERT, 1987; HLA e HOGEKAMP, 1999).

A aglomeração em leito fluidizado difere da realizada em outros tipos de equipamentos, pois o gás utilizado para fluidização das partículas sólidas também provoca a evaporação do ligante e o aquecimento (ou resfriamento) destas partículas. Como resultado, tem-se o aumento do tamanho das partículas, o que provoca alterações no regime fluidodinâmico, principalmente nas propriedades de mistura do leito. Esses fenômenos de interação, que ocorrem no leito fluidizado, fazem deste um sistema complexo e ao mesmo tempo versátil, possibilitando que processos de secagem e resfriamento sejam realizados simultaneamente ao aumento de tamanho das partículas (TARDOS et al., 1997).

A adesão entre partículas durante a aglomeração em leito fluidizado ocorre, comumente, por meio de pontes ligantes, que podem ser formadas pela adição de uma solução ligante ou pelo umedecimento superficial das partículas, utilizando-se aspersão de água. Em ambos os casos, a eficiência do processo depende dos parâmetros operacionais (LITSTER, 2003; MORT, 2005) e das propriedades do sólido particulado (PALZER, 2009).

Para que um processo de aglomeração seja executado de forma controlada, é preciso considerar não somente as interações entre os parâmetros do processo, que são complexas e diversas, como também prever a influência de cada um desses parâmetros sobre o processo global. Um dos mais importantes parâmetros a ser controlado é o conteúdo de umidade das partículas. Esta propriedade depende do equilíbrio entre os mecanismos de umidificação e evaporação, que por sua vez, são controlados pela taxa de adição de líquido ligante e temperatura do ar de fluidização, respectivamente (LIPPS e SAKR, 1994).

Na indústria de alimentos, o maior propósito da aglomeração é a produção de produtos instantâneos, que possuem a capacidade de se reconstituir rapidamente quando misturados em água ou leite (SCHUBERT, 1987).

A aglomeração proporciona melhores propriedades de instantaneização, devido ao aumento do tamanho das partículas e da sua porosidade, o que permite a rápida penetração de líquido no seu interior, via capilaridade (SCHUBERT, 1987; HOGEKAMP e SCHUBERT, 2003). Além disso, permite a obtenção de produtos com melhores propriedades de fluidez e aparência, conforme observado por diversos autores, para a aglomeração em leitos fluidizados convencionais ou pulsados (DACANAL, 2005; JINAPONG et al., 2008; TAKEITI, 2007; VISSOTTO, 2014; MONTES et al., 2010; DACANAL e MENEGALLI, 2010; MACHADO et al., 2014).

O processo de aglomeração em leito fluidizado é influenciado por vários parâmetros operacionais, tais como vazão e concentração da solução ligante, pressão de atomização, temperatura e velocidade do ar de fluidização, e umidade relativa no interior do leito. Diversos autores têm reportado a influência desses parâmetros na eficiência do processo e nas propriedades do produto aglomerado.

Da Cunha et al. (2009) estudaram o processo de granulação de celulose microcristalina em leito fluidizado com tubo interno Wurster, utilizando como líquido ligante maltodextrina. No estudo foi investigada a influência da vazão da solução ligante, pressão de atomização, temperatura do ar de fluidização e altura do tubo em relação a placa distribuidora de ar no crescimento das partículas. Foi constatado que a vazão da solução ligante apresentou influência significativa tanto no processo quanto na formação do produto, sendo que maiores vazões favoreceram o crescimento das partículas, mas também ocasionaram a defluidização do leito, que foi evitada com a atomização intermitente da solução ligante. Pressão de atomização e temperatura do ar de fluidização baixas favoreceram o crescimento dos grânulos. Temperaturas elevadas resultaram em menor taxa de crescimento devido à evaporação da maior parte da solução ligante antes desta atingir o leito de partículas. O tubo interno possibilitou melhor movimento das partículas e minimizou a instabilidade dinâmica, o que foi evidenciado para a menor altura do tubo em relação à placa distribuidora de ar. A análise da interação entre as variáveis permitiu concluir que maior vazão de ligante combinada com pressão de atomização e temperatura do ar de fluidização baixas favoreceram o crescimento dos grânulos.

Srinivasakannan e Balasubramaniam (2003) realizaram a granulação de ácido málico em leito fluidizado e investigaram a influência da vazão e concentração da solução ligante, temperatura e vazão do ar de fluidização e diâmetro da partícula no mecanismo e a taxa

de crescimento das partículas. Os autores observaram que o aumento da vazão ou da concentração da solução ligante proporcionou maior taxa de crescimento das partículas. Por outro lado, foi constatado que o aumento da vazão ou da temperatura do ar de fluidização não influenciou na taxa de crescimento das partículas. No entanto, maiores temperaturas e vazões de ar, possibilitaram manter condições de fluidização estáveis para elevadas vazões de solução ligante, impedindo o arrefecimento e defluidização do leito. O diâmetro da partícula influenciou no mecanismo de crescimento, sendo que, maiores partículas favoreceram o recobrimento, enquanto que partículas menores propiciaram a aglomeração.

Vengateson e Mohan (2016) estudaram a aglomeração de farinha de trigo e de pó de arroz usando água como ligante em leito fluidizado, e avaliaram o efeito da variação da velocidade do ar de fluidização e da vazão de ligante no tamanho dos grânulos. Os autores verificaram que o aumento da vazão de ligante favoreceu a formação de grânulos maiores, enquanto que o aumento da velocidade do ar de fluidização, levou a uma diminuição no diâmetro médio dos grânulos.

Dacanal (2005) estudou a granulação de suco de acerola desidratado em leito fluidizado, empregando água como líquido ligante. O autor investigou a influência dos parâmetros operacionais no processo. Foi constatado que os parâmetros que regem a umidade no interior do leito são a vazão e temperatura do ar de fluidização, e a vazão de ligante. Deste modo, o aumento da umidade no leito foi proporcional ao decréscimo da vazão e temperatura do ar de fluidização, e aumento da vazão de ligante. Além disso, este autor verificou que o crescimento das partículas foi decorrente do aumento do conteúdo de umidade no interior do leito, com conseqüente acréscimo do conteúdo de umidade do produto. Deste modo, as condições de processo que proporcionaram o aumento da umidade no interior do leito, favoreceram o aumento de tamanho da partícula. Porém, foi observado que o aumento excessivo da umidade no interior do leito diminuiu o rendimento do processo, ocasionando a saturação das partículas, formação de torrões e incrustação do produto nas paredes do leito. Portanto, a umidade no interior do leito é um parâmetro que deve ser controlado, uma vez que seu aumento excessivo pode provocar o colapso do leito fluidizado. A aglomeração proporcionou melhores propriedades de instantaneização ao produto, reduzindo o tempo de instantaneização e a fração de material não solubilizado.

Machado et al. (2014) estudaram a aglomeração de proteína isolada de soja em leite fluidizado pulsado. A influência da temperatura e velocidade do ar de fluidização, e da vazão de ligante carboximetilcelulose (CMC) no rendimento do processo, diâmetro médio e umidade das partículas foi avaliada por meio de um planejamento experimental. Os autores verificaram que menor temperatura e velocidade do ar de fluidização, e maior vazão de ligante resultou no maior rendimento do processo, mas formou um aglomerado com maior umidade. Na condição oposta (menor vazão de ligante, maior temperatura e velocidade do ar de fluidização) foram obtidos aglomerados com menor umidade. A condição ótima de processo foi obtida para temperatura do ar de 80 °C, velocidade do ar de 0,57 m/s e vazão de ligante de 1,3 mL/min, o que resultou em um produto com diâmetro médio de 73 µm e umidade de 5,3%, e em rendimento de 69%. O produto aglomerado obtido na condição ótima apresentou melhor molhabilidade, capacidade de retenção de água e capacidade de formação de espuma em relação a matéria-prima.

2.4 Tamanho de partícula

Diversos métodos *off-line* são utilizados na determinação do tamanho de partículas, tais como o peneiramento, a difração a laser e o processamento de imagens. Dentre esses, o peneiramento é o método mais clássico para avaliar o tamanho das partículas (CANOVAS, 2005). No entanto, no caso de partículas finas e coesivas sua utilização é limitada, pois estas podem obstruir as aberturas das peneiras, impedindo a obtenção de resultados confiáveis.

Embora sejam técnicas bem estabelecidas, que fornecem resultados precisos, os métodos *off-line* não permitem a obtenção do tamanho das partículas em tempo real. Além disso, demandam maiores tempos para a preparação e análise das amostras, geram custos com a retirada de alíquotas e com o transporte das amostras para o laboratório.

Diversas técnicas têm sido utilizadas para o monitoramento do tamanho das partículas, as quais permitem a realização de medições *at-line*, *on-line* e *in-line*. Nas medições *at-line* as amostras são retiradas do processo e analisadas próximo ao ambiente de produção. As técnicas *on-line* permitem medidas em tempo real por meio de uma amostragem contínua ou quase-contínua. Nesse caso, um dispositivo de amostragem é utilizado para desviar a amostra do processo, enviando-a para o equipamento de medição. Após a medição, a amostra pode retornar ao processo. As técnicas *in-line* permitem a realização de medições sem a

necessidade da retirada de amostra do processo, sendo a medida efetuada diretamente dentro do equipamento (BURGGRAEVE et al., 2013).

A retirada de amostras para medições *at-line* pode perturbar o andamento do processo, e o manuseio da amostra, que é necessário para a medição, pode induzir a erros de medidas. Além disso, essas análises são demoradas e a amostra é geralmente destruída. Já nas análises *in-line* e *on-line* a integridade da amostra é mantida e as medidas consomem menos tempo (BURGGRAEVE et al., 2013).

2.4.1 Monitoramento do tamanho de partícula

Considerando a crescente automação dos processos industriais, a necessidade de se monitorar o tamanho das partículas em tempo real é de extremo interesse para a especificação de um tamanho de partícula de referência (*set-point*), que pode auxiliar na aplicação de estratégias de controle em tempo real. Desta forma, dispositivos robustos que permitam a aquisição do tamanho de partícula em tempo real (*on-line* e *in-line*) estão sendo cada vez mais empregados por diversos setores industriais, uma vez que permitem atender as exigências específicas de tamanho do produto final, garantido melhor qualidade.

As medidas em tempo real, além de possibilitarem o monitoramento contínuo do tamanho de partícula, também permitem melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem durante o processo, visto que o diâmetro da partícula é um dos parâmetros críticos que afeta a estabilidade da fluidização e, portanto, deve ser monitorado (LIPSANEN et al., 2008).

O monitoramento *on-line* do tamanho de partícula por meio do processamento de imagens, em processos de granulação de produtos farmacêuticos, tem sido reportado na literatura como um método preciso e eficiente, que permite monitorar a forma e a distribuição do tamanho de partículas em tempo real (WATANO et al., 1996; WATANO et al., 1997; WATANO et al., 2000; WATANO, 2001). Também são reportados na literatura estudos que demonstram a aplicabilidade e precisão do emprego de técnicas baseadas em espectroscopia de infravermelho (*Near Infrared - NIR*) para o monitoramento *on-line* do tamanho de partícula e do conteúdo de umidade durante o processo de granulação em leito fluidizado (FINDLAY et al., 2005; TOK et al., 2008). A técnica de medida baseada em refletância de feixe focado (*Focused Beam Reflectance Measurements - FBRM*) também tem sido aplicada para avaliar o tamanho de partículas *at-line* (Hu et al., 2008) e *in-line* (TOK et al., 2008) em processos de granulação em leito fluidizado.

2.4.1.1 Velocimetria de Filtro Espacial (VFE)

A Velocimetria de Filtro Espacial (VFE) (*Spatial Filter Velocimetry - SFV*) é uma técnica de monitoramento *in-line* do tamanho de partículas, que tem sido bastante empregada nos últimos anos em processos de aglomeração e recobrimento em leito fluidizado.

O monitoramento *in-line* do tamanho de partículas por meio da técnica de velocimetria de filtro espacial é comumente realizado utilizando sondas compactas, que permitem medições em tempo real do tamanho e da velocidade de partículas sólidas. As informações de velocidade e tamanho são obtidas quando as partículas passam por um feixe de laser, sendo a sombra dessas partículas registrada por um conjunto de fibras ópticas. As informações de tamanho obtidas por esta técnica se baseiam no cálculo do comprimento de corda (x). O comprimento de corda (x) é a distância entre dois pontos de lados opostos da sombra da partícula, representando o tamanho da partícula.

O analisador de partículas sonda Parsum IPP 70-S (IPP 70S, Chemnitz, Germany) utiliza o princípio da velocimetria de filtro espacial para a medida de tamanho das partículas, sendo este dispositivo utilizado na presente tese e mostrado com detalhes no Capítulo 3. A sonda Parsum IPP 70-S apresenta diversas vantagens para o monitoramento de processos de aglomeração e recobrimento, tais como: método de medição estabelecido (patenteado); possibilita trabalhar com sistemas altamente concentrados de partículas, altas temperaturas, sistemas úmidos, gelatinosos, pegajosos ou abrasivos; partículas com movimentos aleatórios (aplicação em fluidização); ampla faixa de determinação de tamanho (50 μm a 6000 μm) e de velocidade das partículas (0,01 m/s a 50 m/s); processamento de centenas de partículas por segundo; sistema de limpeza do sensor por meio de uma purga contínua ou pulsada de ar comprimido, que evita a incrustação do sensor de fibra óptica; diluição *in-line* do escoamento denso; movimento unidirecional da partícula no sensor; facilidade de comunicação com computador por meio de OPC-Server ou interface de 4,0 a 20,0 mA (SILVA, 2015).

A velocimetria de filtro espacial tem sido utilizada com êxito em processos de aglomeração e recobrimento de produtos farmacêuticos para o monitoramento do crescimento das partículas, contribuindo para uma melhor compreensão desses processos e para a detecção do ponto final da aglomeração e da indesejável aglomeração no processo de recobrimento, garantindo melhor qualidade do produto final (LIPSANEN et al., 2008; EHLERS et al., 2009; NÄRVÄNEN et al., 2009; BURGGRAEVE et al., 2010; HUANG et al., 2010; DIETER et al.,

2011; STEIGMILLER, 2012; FOLTTMAN, et al., 2014; SILVA e TARANTO, 2015; WIEGEL, et al., 2016)

Huang et al. (2010) realizaram o monitoramento *in-line* do tamanho de partículas utilizando a técnica de VFE com o auxílio da sonda Parsum, durante o processo de granulação de um medicamento em leito fluidizado. Pelos resultados da evolução dos comprimentos de corda X_{10} , X_{50} , X_{90} (base volume) e da taxa de circulação das partículas, fornecidos pela sonda Parsum IPP 70-S, os autores verificaram o aumento do tamanho das partículas durante a fase de atomização e a redução do tamanho durante a secagem, devido à quebra dos grânulos. A taxa de circulação das partículas foi relacionada com o comportamento fluidodinâmico, sendo verificado que no início da fase de atomização este parâmetro aumentou consideravelmente, demonstrando que mais partículas passavam através do sensor e um comportamento estável de fluidização foi observado. Após 84 minutos de atomização, este parâmetro começou a decrescer, indicando uma qualidade inferior do regime de fluidização (menor intensidade de borbulhamento), atribuída ao excesso de umidade e ao aumento do tamanho das partículas. Na fase da secagem, a taxa de circulação das partículas aumentou novamente. Os autores reportaram que o emprego desta sonda demonstrou ser uma ferramenta útil para o monitoramento *in-line* de tamanho de partículas.

Silva e Taranto (2014) realizaram o monitoramento *in-line* do tamanho de partículas utilizando a sonda Parsum IPP 70S na granulação de celulose microcristalina em leito fluidizado. Uma solução de maltodextrina 15% foi utilizada como ligante. Foram realizadas comparações do tamanho médio (D_{50}) monitorado *in-line* em leito seco (sem atomização de ligante) e *off-line* por difração a laser. Os autores relataram que, embora as técnicas utilizem diferentes princípios físicos de medição, os resultados de tamanho (base volumétrica) obtidos com ambas as técnicas foram similares, indicando a confiabilidade no uso da técnica de velocimetria de filtro espacial para aplicações de monitoramento de tamanho das partículas em granulação. Pela análise da evolução do tamanho médio das partículas em número e volume (Figura 2.7) foi observado o aumento do tamanho das partículas devido à aglomeração durante a fase de atomização. Com a interrupção da atomização, as partículas começaram a secar e verificou-se uma tendência de redução do tamanho, possivelmente devido à quebra dos grânulos. Os autores avaliaram as distribuições de tamanho fornecidas pela sonda, que mostram as frações retidas e a curva de distribuição cumulativa, Figura 2.8 (a) e (b). Foi constatado o

deslocamento da distribuição de tamanho com o progresso da granulação. Pela Figura 2.8 (a) os autores observaram que nos instantes (antes da atomização), o tamanho médio das partículas ficou entre as peneiras de 300 μm e 350 μm . Pela Figura 2.8 (b), obtida após 27 minutos de atomização, foi observada a redução da fração de finos e o aumento de tamanho das partículas.

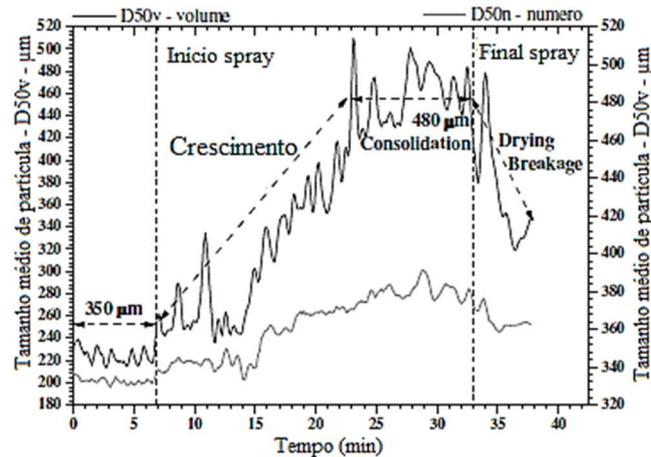


Figura 2.7: Evolução do tamanho médio D_{50} em número e volume (SILVA e TARANTO, 2014).

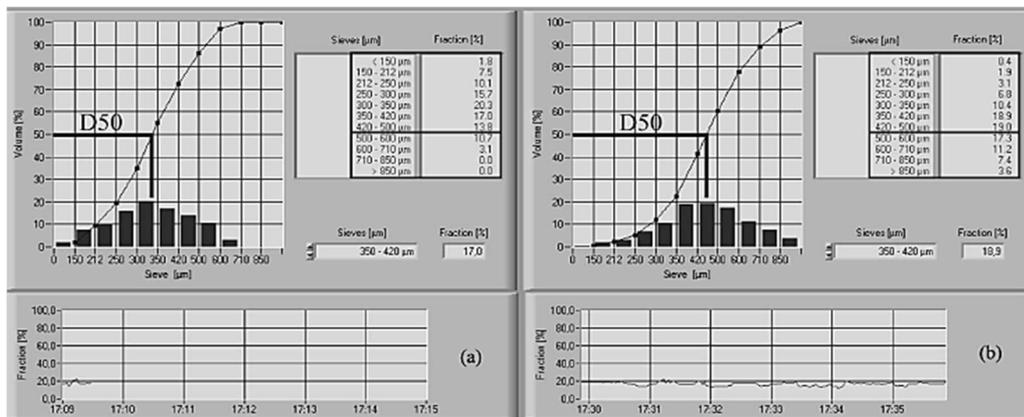


Figura 2.8: Distribuição do tamanho de partícula em frações (histograma) e curva cumulativa fornecida pela sonda Parsum. (a) Início do processo (matéria-prima); (b) Tempo de granulação de 27 min (material úmido) (SILVA e TARANTO, 2014).

Burggraeve *et al.* (2010) utilizaram a VFE para monitorar o crescimento das partículas em um processo de granulação em leito fluidizado. Foi estudada por meio de um planejamento de experimentos e em função do monitoramento *in-line* do tamanho, a influência das variáveis operacionais, temperatura do ar de entrada durante a atomização e durante a secagem, concentração de ligante (HPMC) e concentração de Tween 20 no tamanho das

partículas. Comparações entre VFE e medidas *off-line* por difração a laser foram realizadas. Os resultados comparando as medidas *in-line* e *off-line* mostraram que tamanhos ligeiramente inferiores foram identificados *off-line* por difração a laser, o que foi relacionado à quebra dos grânulos durante a realização das medidas por este método. Os desvios entre as técnicas *in-line* e *off-line* também foram atribuídos às diferenças quanto ao princípio físico de medição, visto que a difração a laser considera partículas esféricas na sua determinação e, desse modo, o erro aumenta para partículas grandes ou que se distanciam do formato esférico. Apesar das diferenças nas medições, a técnica de VFE descreveu adequadamente a distribuição de tamanho das partículas durante o processo, sendo as distribuições semelhantes para ambas as técnicas. A análise do planejamento mostrou que principalmente a concentração de HPMC e ligeiramente a temperatura do ar de entrada durante a secagem apresentaram efeito positivo no tamanho médio final dos grânulos. As informações *in-line* de tamanho permitiram um melhor entendimento da significância/insignificância dos efeitos das variáveis estudadas. Os resultados mostraram o potencial de aplicação da técnica de VFE para o entendimento e monitoramento do processo de granulação, podendo ser empregada como uma tecnologia analítica de processo (PAT - *Process Analytical Technology*).

Silva (2015) desenvolveu um sistema de monitoramento e controle em tempo real para o processo de recobrimento da celulose microcristalina utilizando suspensão aquosa à base de Eudragit L30-D55 em leito fluidizado. A metodologia de análise espectral Gaussiana dos sinais de flutuação de pressão foi utilizada para o desenvolvimento de estratégias de controle baseadas em inteligência artificial (Lógica Fuzzy), com o intuito de monitorar a estabilidade do regime de fluidização. O tamanho das partículas foi monitorado *in-line* com a sonda Parsum. Os autores observaram que o tamanho médio (D_{50}) foi o valor que mais se aproximou dos valores obtidos por métodos *off-line* (difração a laser e microscopia automatizada), uma vez que os tamanhos D_{10} e D_{90} sofrem muitas influências pelas condições de dispersão onde ocorre a quebra de partículas, sensibilidade do equipamento e o próprio princípio físico de medição. O monitoramento simultâneo da estabilidade do regime de fluidização, do conteúdo de umidade e do tamanho das partículas permitiu determinar o ponto de interrupção da fase de atomização e início da fase de secagem, o qual foi definido em 420 μm , utilizando também o auxílio de análises de imagem automatizadas. O monitoramento *in-line* do tamanho das partículas permitiu detectar os instantes iniciais da aglomeração indesejada. As duas fases de crescimento

observadas, recobrimento ($D_{50v} \leq 420 \mu\text{m}$) e aglomeração ($D_{50v} \geq 420 \mu\text{m}$) puderam ser avaliadas utilizando a sonda Parsum, além dos impactos sobre o comportamento dinâmico variando as condições operacionais na vazão de suspensão atomizada e aplicando-se controle ao processo.

De acordo com Silva (2015) para comparações entre diferentes técnicas de medida de tamanho de partículas, deve-se considerar o fato de que todas são diferentes quanto aos seus princípios físicos de medição. A Figura 2.9 mostra a comparação das informações de tamanho obtidas por diferentes técnicas de medida de tamanho de partículas. A sonda Parsum (velocimetria de filtro espacial) mede, primariamente, distribuições de tamanho em número ($Q_{0(x)}$), ou distribuições de tamanho de corda (x), nas quais cada partícula é classificada em classes de tamanhos com a mesma prioridade. O tamanho de corda (x) é a distância entre dois pontos opostos na borda da superfície da partícula projetada. A conversão de número ($Q_{0(x)}$) para volume ($Q_{3(x)}$) ocorre multiplicando-se pelo volume da partícula para todas as classes. A difração a laser mede o tamanho das partículas com base no ângulo de espalhamento de luz, quando o sólido atravessa um feixe de laser. A base da técnica é a consideração de que as partículas têm formato esférico e a informação obtida é o tamanho da partícula equivalente à esfera de mesmo volume que a partícula (D). Na difração a laser, a conversão de volume para número é possível, entretanto, isto não é sempre recomendado a menos que a distribuição de tamanho seja simétrica. Já, a medida realizada por meio de peneiras fornece o tamanho em função do menor quadrado (*mesh*) (M) da peneira que retém a partícula (SILVA, 2015).

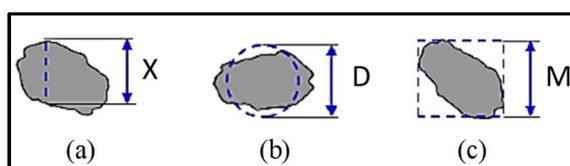


Figura 2.9: Comparação das informações de tamanho obtidas por: (a) velocimetria de filtro espacial (Sonda Parsum); (b) difração a laser e (c) peneiramento (SILVA, 2015).

As distribuições de tamanho em número e volume podem ser diferentes, dependendo do tamanho das partículas. Para perspectivas de comercialização do material, a base em volume é comumente utilizada (SILVA, 2015).

Diante dos bons resultados reportados na literatura, por meio da utilização da velocimetria de filtro espacial (sonda Parsum) para monitorar o tamanho de partículas, torna-se

relevante a sua aplicação, ainda pouco explorada, para o processo de aglomeração de pós alimentícios, com o é o caso da proteína concentrada de arroz.

A qualidade final de pós alimentícios é, em grande parte, função do tamanho das partículas, o que influencia diretamente nas características de instantaneização e fluidez desejadas para estes produtos. Desta forma, a medida do tamanho das partículas em tempo real durante a aglomeração é importante, pois permite o monitoramento do crescimento dos grânulos, bem como a manutenção da qualidade do regime fluidodinâmico e a obtenção de um produto final com melhores propriedades físicas. Ainda, no caso de pós proteicos, propriedades funcionais, tais como retenção de água e capacidade de formação de espuma, também podem ser melhoradas com o aumento do tamanho das partículas (MACHADO et al., 2014), o que reforçando a importância do monitoramento do tamanho das partículas durante a aglomeração.

2.5 Propriedades do produto aglomerado

O processo de aglomeração é realizado para melhorar algumas propriedades do material particulado, tais como fluidez e instantaneização. Portanto, o conhecimento dessas propriedades antes e após o processo de aglomeração é de fundamental importância para verificar a melhora da qualidade do produto obtido ao final do processo. Além disso, a avaliação da morfologia das partículas também é importante, pois permite verificar as modificações das características microestruturais das partículas após o processo de aglomeração.

2.5.1 Fluidez

A fluidez refere-se à facilidade com que um determinado material particulado escoar. Uma estimativa deste parâmetro pode ser obtida por meio de correlações, tais como o índice de Hausner (HR) e o índice de compressibilidade de Carr (I_{Carr}) (TURCHIULI et al., 2005; JONG et al., 1999; GELDART et al., 1984). Para o cálculo de ambos, emprega-se a densidade do leito (ρ_b) e a densidade do leito compactado (ρ_t), expressos nas Equações 2.1 e 2.2, respectivamente (TURCHIULI et al., 2005).

$$HR = \frac{\rho_t}{\rho_b} \quad (2.1)$$

$$I_{Carr} = \frac{\rho_t - \rho_b}{\rho_t} \quad (2.2)$$

A Tabela 2.1 apresenta a relação entre o índice de Hausner (HR) e o nível de fluidez, e a Tabela 2.2 a relação entre o índice de Carr (I_{Carr}) e o nível de fluidez.

Tabela 2.1: Relação entre o índice de Hausner (HR) e o nível de fluidez.

HR	Nível de Fluidez
HR < 1,2	Escoa livremente
1,2 < HR < 1,4	Intermediário
HR > 1,4	Coesivo

Fonte: TURCHIULI et al. (2005).

Tabela 2.2: Relação entre o índice de Carr (I_{Carr}) e o nível de fluidez.

I_{Carr} (%)	Nível de Fluidez
< 15	Escoa livremente
15 - 20	Bom Escoamento
20 - 35	Moderado
35 - 45	Coesivo
> 45	Muito Coesivo

Fonte: TURCHIULI et al. (2005).

O escoamento de materiais sólidos pode ser influenciado por diversos fatores, tais como o tamanho e formato da partícula, a sua esfericidade, a aspereza da superfície, a carga eletrostática e a umidade. A combinação desses fatores pode alterar as características de escoamento do material (VASCONCELOS, 2011).

2.5.2 Instantaneização

Pós alimentícios são geralmente dispersos e/ou dissolvidos em líquidos antes de serem utilizados, ou seja, são empregados após a sua reconstituição em um líquido. Entretanto, a molhabilidade de partículas finas não é direta devido à tensão superficial. Para aumentar a velocidade de reconstituição, pós com partículas finas são usualmente submetidos ao processo de aglomeração, que é uma técnica comumente utilizada para produzir produtos instantâneos (TAKEITI et al., 2008).

A instantaneidade de pós também pode ser melhorada pela adição de agentes dispersantes (HOGEKAMP e SCHUBERT, 2003), tais como emulsificantes e tensoativos (DACANAL, 2009). No entanto, para produtos alimentícios, a maioria destas substâncias é de uso restrito ou proibido (DACANAL, 2009).

Segundo Schubert (1987), quando um pó é adicionado em um líquido, ocorrem as seguintes etapas:

- Penetração do líquido no interior da estrutura porosa por capilaridade. A capacidade de o pó ser penetrado pelo líquido é denominada de molhabilidade;
- Imersão das partículas ou de porções do pó no líquido (imersibilidade);
- Dispersão do pó no líquido (dispersibilidade);
- Dissolução das partículas, quando o pó é solúvel no líquido (solubilidade).

As propriedades físicas de um pó associadas com essas quatro etapas são denominadas de propriedades de instantaneização. Para um pó com boas propriedades de instantaneização (pó instantâneo), essas quatro etapas devem ser completadas em poucos segundos (SCHUBERT, 1987). Essas etapas podem ocorrer na sequência indicada ou se sobrepor (TURCHIULI et al., 2005).

A molhabilidade é normalmente a etapa que controla a reconstituição de pós em líquidos (HLA e HOGEKAMP, 1999; TURCHIULI et al., 2005; VISSOTTO, 2014), sendo utilizada para caracterizar a instantaneidade de pós alimentícios (HLA e HOGEKAMP, 1999). Assim, a melhora das propriedades instantâneas é obtida por meio da aceleração dessa etapa, sendo a aglomeração uma das formas de melhorar a molhabilidade de pós (VISSOTTO, 2014).

Partículas grandes, porosas e de forma irregular, permitem que a água penetre mais facilmente em sua estrutura, favorecendo a molhabilidade, enquanto que, partículas pequenas e simétricas acarretam na redução dos interstícios, dificultando a molhabilidade (HOGEKAMP e SCHUBERT, 2003). A composição do sólido também desempenha um papel importante na etapa de molhabilidade (LAZGHAB et al., 2005). Se a superfície do sólido for constituída principalmente por grupos polares, ela apresentará afinidade por líquidos polares como a água e elevadas forças adesivas, fazendo com que o molhamento seja praticamente instantâneo. Já, se a superfície for composta majoritariamente por grupos apolares, ela apresentará forças de adesão mais fracas com líquidos polares e, portanto, molhabilidade reduzida (BARNES e GENTLE, 2011).

Os quatro maiores constituintes presentes nos alimentos são água, lipídeos, carboidratos e proteínas. Os carboidratos, incluindo açúcares, amidos e celulose, são dispersos/solúveis em água, enquanto que os lipídeos, possuem estrutura apolar e são hidrofóbicos. As proteínas, por sua vez, são moléculas complexas e apresentam diferentes graus de afinidade com a água, dependendo da temperatura, pH, e concentração salina do meio (FORNY et al., 2011). Desse modo, pós alimentícios com gordura e/ou proteínas na composição podem apresentar instantaneidade reduzida.

A molhabilidade de pós alimentícios pode ser determinada por diversos métodos, entretanto, os comumente empregados são os que utilizam os princípios de molhamento por espalhamento (método da gota séssil), molhamento por ascensão capilar (método de Washburn modificado) e molhamento por imersão (método de molhamento estático).

No molhamento por espalhamento, uma determinada quantidade de líquido se espalha pela superfície do sólido (LAZGHAB et al., 2005), sendo o método da gota séssil um dos métodos por espalhamento mais empregados na determinação da molhabilidade de pós alimentícios (JI et al., 2016; GALET et al., 2004). Neste método, uma gota de líquido é depositada sobre a superfície do sólido. A gota é observada com uma lente e o ângulo de contato é medido com o auxílio de um goniômetro. O ângulo de contato indica o grau de molhamento e a interação do sólido com o líquido (LAZGHAB et al., 2005).

No molhamento por ascensão capilar uma quantidade de líquido ascende em um capilar previamente preenchido com o sólido. O método de ascensão capilar mais utilizado para a determinação da molhabilidade de pós alimentícios é o método de Washburn modificado (JI et al., 2016; THAKKER et al., 2013). De acordo com a teoria de Washburn modificada, quando um sólido é colocado em contato com um líquido, o aumento do líquido nos poros do sólido (subida do líquido) obedece a Equação 2.3, que descreve a razão de embebição em termos da massa de líquido que sobe pelo capilar (THAKKER et al., 2013):

$$m^2 = C \times \left(\frac{\rho_l^2 \gamma \cos \theta}{2\eta} \right) \times t \quad (2.3)$$

em que, m é a massa de líquido embebido (penetrante); ρ_l , a massa específica do líquido; γ , a tensão superficial do líquido; θ , o ângulo de contato; η , a viscosidade do líquido; t , tempo de penetração; e C , a constante do material, determinada pela embebição do material em n-hexano,

pois se considera que o ângulo de contato deste solvente é 0° devido a sua baixa tensão superficial. São determinadas curvas de m^2 versus t , e a partir dos coeficientes angulares dessas retas é possível determinar o ângulo de contato. O ângulo de contato e o ganho de massa devido ao líquido que penetra no sólido em função do tempo indicam a molhabilidade.

Para o método da gota séssil e para método de Washburn modificado, baixos ângulos de contato, inferiores a 90° , indicam que o líquido molha a superfície e se espalha facilmente, enquanto que altos ângulos de contato, superiores a 90° , indicam que o líquido não molha a superfície do sólido, havendo uma tendência para a formação de grumos (LAZGHAB et al., 2005).

No molhamento por imersão, a molhabilidade é avaliada por meio da medida do tempo necessário para o completo molhamento do sólido (HLA e HOGEKAMP, 1999; HOGEKAMP e SCHUBERT, 2003). O teste de molhamento estático utiliza o princípio de molhamento por imersão, sendo uma análise simples, prática e largamente utilizada para determinar a molhabilidade de pós alimentícios (DACANAL, 2009; HIRATA, 2015; MACHADO et al., 2014; RAYO et al., 2015; JI et al., 2016) e, utilizado no presente trabalho. Nesse teste, uma determinada quantidade de sólido é colocada em contato com uma quantidade conhecida de líquido e o tempo para que todo o sólido esteja molhado, ou seja, o tempo necessário para o sólido desaparecer da superfície do líquido é medido usualmente com o auxílio de um cronômetro (HLA e HOGEKAMP, 1999; HOGEKAMP e SCHUBERT, 2003). Na literatura são encontradas diferentes designações para o tempo medido por esse método, tempo de instantaneização (DACANAL, 2005; DACANAL, 2009; MENDEZ, 2013; HIRATA, 2015), tempo de molhabilidade (VISSOTTO, 2014; MEDEIROS e LANNES, 2010; SANTOS, 2013) e tempo de molhamento (TAKEITI, 2007). No presente estudo, esse método foi utilizado para avaliar a instantaneidade dos produtos, sendo nomeado como tempo de instantaneização.

As porções molhadas e submersas de pós com boas propriedades instantâneas devem se desintegrar rapidamente em partículas primárias ou em partículas suficientemente finas, preferencialmente com pouca ou nenhuma energia mecânica aplicada, caracterizando a sua dispersibilidade (HOGEKAMP e SCHUBERT, 2003). Diferentes técnicas são reportadas na literatura para a medida da dispersibilidade. Hirata (2015) relacionou a dispersibilidade com a turbidez da solução contendo o pó. A autora usou um turbidímetro para medir a turbidez da solução em função do tempo após a colocação do pó sobre a superfície do líquido em agitação

em um turbidímetro. A turbidez foi interpretada em termos da qualidade de dispersão. Galet et al. (2004) realizaram a medida da cinética de dispersão usando um sensor de fibra ótica, o qual coleta a luz refletida pelas partículas em suspensão. Ji et al. (2016) monitoraram a dispersão por meio da alteração da distribuição de tamanho das partículas da suspensão contendo o pó, mantida sob agitação constante. A distribuição de tamanho das partículas foi medida continuamente por difração a laser até o valor da mediana (D_{50}) atingir aproximadamente $1\ \mu\text{m}$.

Como a molhabilidade é frequentemente a etapa limitante do processo de reconstituição de pós alimentícios, especialmente no caso de pós com alto conteúdo proteico, que são geralmente hidrofóbicos (HAVEA, 2006; Ji et al., 2016), o presente trabalho utilizou essa propriedade para avaliar a qualidade dos pós antes e após o processo de aglomeração.

2.6 Arroz e proteínas do arroz

O arroz (*Oryza sativa* L.) é um dos principais cereais produzidos e consumidos no mundo e representa o alimento base de aproximadamente 2,4 bilhões da população mundial (EMBRAPA, 2014). Segundo dados da FAO (2014), a produção mundial de arroz no ano de 2013 foi estimada em 744,3 milhões de toneladas.

O Brasil é o nono maior produtor mundial de arroz, sendo o principal produtor fora do continente asiático (EMBRAPA, 2014). Na safra 2013/2014, a produção brasileira de arroz (em casca) apresentou valores em torno de 12,5 milhões de toneladas, sendo o Rio Grande do Sul o maior estado produtor, respondendo por 67,8% da produção nacional (IBGE, 2014).

Na Figura 2.10 é mostrado o grão de arroz, o qual é composto pela casca e pelo arroz integral (grão sem casca).

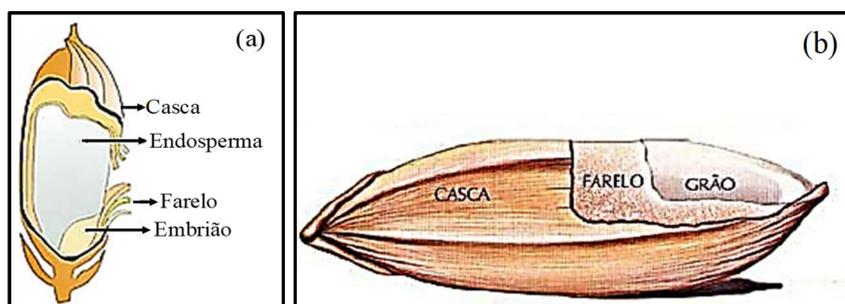


Figura 2.10: (a) Secção longitudinal de um grão de arroz compilada (modificado de FRAIA, 2014) e (b) estrutura do grão de arroz (modificado de CHAUD et al., 2009).

O farelo é composto pelas camadas externas do arroz integral que são o pericarpo, o tegumento, a camada de aleurona e também pelo embrião. A maior parte do grão é formada pelo endosperma que consiste de células ricas em grânulos de amido e com alguns corpos proteicos. No processo de beneficiamento, o arroz integral, pode ser polido para remoção do farelo, obtendo-se o arroz branco polido (JULIANO, 1993).

O conteúdo de proteínas presente no endosperma é consideravelmente baixo, em média 7% (LUMEN e CHOW, 1995). A composição de proteínas do endosperma difere da composição do farelo. No endosperma, a glutelina forma a principal fração, com valores entre 77 a 80%, as albuminas, globulinas e prolaminas correspondem a frações menores, com valores de aproximadamente 5%, 10% e 5-8%, respectivamente (JULIANO, 1993). Por sua vez, o farelo do arroz possui maior quantidade de proteínas, com valores entre 12-20% (ABDUL-HAMID e LUAN, 2000; HAMADA et al., 1998; SAUNDERS, 1990), possuindo cerca de 60% de albumina, 27% de prolamina e glutelina e 7% de globulina (JULIANO, 1993).

A qualidade das proteínas depende de seu conteúdo em aminoácidos. As proteínas do arroz se destacam, pois, são ricas em aminoácidos essenciais, porém, assim como nos outros cereais, a lisina é o aminoácido limitante no arroz. Contudo, o arroz integral apresenta uma das maiores concentrações de lisina entre os cereais, resultando em um balanço mais completo de aminoácidos. Além da biodisponibilidade de aminoácidos, a qualidade das proteínas do arroz é evidenciada, devido à essas proteínas apresentam maior digestibilidade (99,7%), em comparação com as proteínas de outros cereais (trigo 96%, milho 95%, aveia 84,1%). A digestibilidade refere-se à quantidade de proteínas absorvidas em relação à quantidade ingerida (JULIANO, 1993).

Dentre os componentes do arroz e de seus subprodutos, as proteínas se destacam devido às suas propriedades nutritivas, nutracêuticas e funcionais (SAUNDERS, 1990). A excelente qualidade destas proteínas tem despertado cada vez mais o interesse de pesquisadores e indústrias.

As proteínas do arroz podem ser obtidas por meio de métodos químicos ou enzimáticos. O método mais comum é a extração alcalina, seguida de precipitação ácida (PINCIROLI et al., 2009; PARAMAN et al., 2008; GNANASAMBANDAM e HETTIARACHCHY, 1995). A extração enzimática apresenta efeito positivo sobre o

rendimento de extração, sendo que diversas enzimas têm sido utilizadas para este fim (AGBOOLA et al., 2005; TANG et al., 2003; SHIH e DAIGLE, 1997; SHIH e DAIGLE, 2000).

A extração das proteínas do farelo do arroz permite que um subproduto altamente nutritivo e de baixo custo seja reaproveitado, gerando um produto de alto valor agregado. Por outro lado, a utilização do grão inteiro possibilita obter um perfil de aminoácidos mais completo. Atualmente, são encontrados no mercado concentrados e isolados proteicos oriundos de ambas as fontes, com teor de proteínas na faixa de 70% a 90%.

As proteínas do arroz são de origem vegetal, isentas de glúten e lactose o que as torna um produto alimentício hipoalergênico e abrange o seu campo de consumo, podendo ser ingeridas por pessoas que têm alergia às proteínas do leite, soja ou glúten, intolerância à lactose, vegetarianos e veganos. Tais características fazem destas proteínas um ingrediente apropriado para formulações infantis especiais (HELM e BURKS 1996), proporcionando maior variedade e incremento nutricional nas dietas restritas de crianças ou adultos com alergia ou intolerância alimentar, além de apresentarem um rico perfil de aminoácidos essenciais.

Os concentrados e isolados proteicos de arroz têm sido utilizados para a suplementação proteica de indivíduos carentes nutricionalmente deste componente ou que buscam ganho muscular, sendo uma alternativa à proteína do soro do leite (comercialmente conhecida como *whey protein*). No que se refere ao ganho muscular, a proteína do soro do leite é frequentemente utilizada devido à rápida absorção, elevado valor biológico e alto teor de leucina (8-11%) (WILKINSON et al., 2007; RASMUSSEN e PHILLIPS, 2003), um aminoácido indispensável e que sozinho apresenta maior potencial para maximizar a síntese proteica muscular, permitindo o ganho de massa muscular (GARLICK, 2005).

No entanto, apesar do menor teor de leucina presente na proteína isolada do arroz (6-8%) (WILKINSON et al., 2007; RASMUSSEN E PHILLIPS, 2003), um estudo recente comprovou que a suplementação com esta proteína foi equivalente à proteína isolada do soro do leite, demonstrando o potencial de aplicação desta proteína vegetal para ganho muscular (JOY et al., 2013). Neste estudo, os autores utilizaram doses iguais de proteína isolada de arroz (RPI) e do soro do leite (WPI) para a suplementação proteica pós-treino de jovens com peso médio de 76 kg, sendo respeitado um protocolo específico de exercícios. A dose de ambas as proteínas foi de 48 g, correspondendo a 3,8 g de leucina no caso da RPI (80 mg leucina/g proteína) e 5,5 g para a WPI (115 mg leucina/g proteína). Considerando que existe um limiar

de leucina a partir do qual não há benefício acrescido na síntese proteica (0,05 g/kg de peso diário) e levando em conta o peso médio dos indivíduos, a dose limiar de leucina foi atingida nas duas condições experimentais. Apesar da quantidade de leucina ingerida por meio da RPI ter sido menor, os resultados mostraram que após oito semanas de experiência não foram verificadas diferenças significativas nos indicadores de força, potência ou composição corporal dos indivíduos supridos com ambas as proteínas. Essa pesquisa comprovou que desde que a dose ingerida no pós-treino seja suficientemente alta, atingindo o limiar de leucina, os dois tipos de proteína são equivalentes para o ganho de massa magra, ganho de massa muscular e aumento do desempenho esportivo em longo prazo.

Além de empregados em suplementos alimentares, os concentrados e isolados proteicos do arroz podem ser utilizados na formulação de géis, pudins, sorvetes, produtos de panificação entre outros (CHRASTIL, 1992). A elevada qualidade nutritiva e propriedade hipoalergênica, bem como as propriedades funcionais das proteínas do arroz, fazem dos concentrados e isolados proteicos de arroz produtos competitivos no mercado de ingredientes alimentares (JU et al., 2001).

O emprego do arroz e seus derivados como ingredientes alimentares vem ao encontro do grande desafio tecnológico para a busca de alternativas ao glúten na fabricação de alimentos, em especial, produtos da panificação. Os produtos isentos de glúten são destinados, principalmente, aos portadores de doença celíaca, que tem como único tratamento efetivo uma dieta livre de glúten. No entanto, a demanda de alimentos sem glúten abrange um número crescente de pessoas motivadas por preocupações com a saúde e pelo desejo de evitar o trigo na dieta (NACHAY, 2010).

Com a crescente demanda por produtos saudáveis, presencia-se a exigência dos consumidores por produtos sem glúten com qualidade equivalente aos tradicionais. Isso porque, muitos produtos sem glúten disponíveis no mercado podem apresentar baixo volume, fácil desintegração, além de baixo teor de proteína e alto teor de gordura (MATOS e ROSELL, 2011). Com isso, pesquisas têm sido desenvolvidas buscando melhorar a qualidade de produtos de panificação isentos de glúten, sendo a farinha de arroz um dos principais substituintes para a farinha de trigo (TURABI et al., 2008; GULARTE et al., 2012; MATOS et al., 2014). Entretanto, a farinha de arroz pode proporcionar características viscoelásticas ruins, havendo a necessidade da utilização de aditivos para viabilizar a produção destes produtos (OSVALD et

al., 2008), sendo a escolha de um composto adequado, primordial para manter as propriedades antialérgicas do produto final.

Diante disso, estudos recentes provaram que o enriquecimento da farinha do arroz com isolado proteico de arroz e transglutaminase (KIM et al., 2014) ou com concentrado proteico de arroz (*orezina*) (MACHADO, 2012) proporcionaram melhores características viscoelásticas das massas de farinha de arroz, resultando em melhor qualidade dos produtos formulados com esta massa. Estas pesquisas forneceram resultados importantes e aplicáveis para o desenvolvimento de outros produtos de panificação a base de arroz.

Ingredientes lácteos são frequentemente empregados em formulações isentas de glúten (GALLAGHER et al., 2003; MEZAIZE et al., 2009; SÁNCHEZ, et al., 2004). No entanto, na maioria dos casos, produtos com lactose não são adequados para pacientes celíacos, pois estes apresentam também intolerância à lactose, uma vez que a enzima lactase já não pode ser produzida pelas vilosidades intestinais danificadas (GALLAGHER et al., 2004). Por sua vez, as proteínas do arroz por serem hipoalergênicas podem ser empregadas com segurança.

As proteínas desempenham um papel fundamental na qualidade dos produtos alimentícios dos quais são adicionadas, em decorrência de suas propriedades funcionais, podendo melhorar características, tais como formação e estabilidade de espuma e emulsão. Estudos demonstraram que dependendo do método e condições empregadas para a extração das proteínas do arroz, as propriedades funcionais de concentrados e isolados proteicos do arroz podem ser melhoradas significativamente, o que possibilita o aumento do campo de aplicação destas proteínas (CHANDI e SOGI, 2007; WANG et al., 1999; TANG et al., 2003). Os resultados destas pesquisas indicaram aumento da solubilidade, excelente capacidade de formação e estabilização de espuma e emulsões em diferentes pH, além de boa capacidade de absorção de óleo e água, que são propriedades físico-químicas essenciais para formulação de sopas, molhos, derivados cárneos, produtos de panificação, entre outros. Adicionalmente, estas propriedades contribuem para a redução da perda de umidade em produtos de panificação durante o armazenamento.

O grande potencial de utilização das proteínas do arroz na formulação de alimentos é também associado aos seus benefícios à saúde. Estudos têm reportado que concentrados, isolados e hidrolisados proteicos de arroz, bem como seus subprodutos, possuem efeitos benéficos para a saúde, apresentando potenciais propriedades anticancerígenas (KAWAMURA

e MURAMOTO, 1993; SHOJI et al., 2001) e de redução dos níveis de colesterol ruim (LDL) associada à capacidade antioxidante destas proteínas contra o estresse oxidativo (YANG et al., 2013a; YANG e KADOWAKI, 2009; MORITA et al., 1996, YANG et al., 2013b; CAI et al., 2014). Também tem sido relatado o efeito potencial de tripeptídeos obtidos a partir do hidrolisado de proteína do arroz na prevenção e tratamento de hipertensão (CHEN et al., 2013), potencial atividade imunoestimulante de fração da glicoproteína obtida do farelo de arroz (PARK et al., 2013) e potencial ação no tratamento de diabetes (KUBOTA et al., 2013).

Considerando a crescente aplicação das proteínas do arroz, comumente comercializadas na forma de pós finos e coesivos, torna-se interessante o estudo da aglomeração desse material. Isso porque, o aumento do tamanho das partículas por meio da aglomeração fornece produtos instantâneos, facilitando a utilização, manipulação e armazenamento destes pós proteicos de arroz.

2.7 Propriedades dos agentes ligantes

Um ligante é um material que tem como função favorecer e/ou melhorar a adesão de partículas individuais durante o processo de granulação, propiciando com isso, o aumento do tamanho da partícula. Sua forma de atuação pode ser comparada a ação de um adesivo ou cola (KADAM, 1991).

Os ligantes utilizados em processos de aglomeração de diferentes tipos de materiais podem ser compostos por substâncias orgânicas ou inorgânicas. Os ligantes inorgânicos usualmente utilizados incluem: água, sais, óxido de magnésia, cal, entre outros. Por sua vez, os ligantes orgânicos abrangem uma maior extensão de materiais, sendo alguns destes as caseínas, alginatos, compostos de celulose (ex. metilcelulose, carboximetilcelulose de sódio), dextrina, gelatina, gomas naturais (ex. goma arábica), maltose, álcool polivinílico (PVA), amidos, açúcares, polpas vegetais e ceras (PIETSCH, 2002).

O agente ligante pode ser adicionado ao processo como uma solução ou na forma de pó. Se adicionado na forma de solução, é caracterizado por apresentar certa viscosidade, tensão superficial e ângulo de contato (CHITU et al., 2011).

Estudos têm reportado a influência das propriedades do agente ligante, tais como viscosidade, tensão superficial e ângulo de contato nos mecanismos de aglomeração (MILLS et al., 2000; KENINGLEY et al., 1997; BARKOUTI et al., 2012; DHENGE et al., 2012; HIRATA, 2015).

Keningley et al. (1997) estudaram o efeito da viscosidade do ligante no processo de granulação de carbonato de cálcio não-poroso (tamanho médio entre 8-230 μ m). Como ligante, foi utilizado um fluido de silicone (polidimetilsiloxano) com viscosidade entre 0,001-56 Pa.s. Os autores verificaram que tanto a viscosidade do ligante quanto o tamanho das partículas influenciaram no processo de aglomeração. Foi verificada a rápida formação de grânulos quando o processo foi realizado com partículas finas e alta viscosidade do ligante. Em contrapartida, para partículas maiores e baixa viscosidade do ligante, os grânulos não se formaram e o material ficou aderido nas paredes do equipamento. Os autores constataram que para a formação de grânulos é requerida uma viscosidade mínima do ligante, a qual aumenta com o aumento do tamanho das partículas do material. Deste modo, uma viscosidade mínima de 10 mPa.s foi necessária para a formação de grânulos para as partículas com tamanho médio de 8 μ m. Para partículas com tamanho médio entre 50 μ m e 80 μ m, este valor foi 100 mPa.s e de 1 Pa.s para partículas com tamanho médio de 230 μ m. A utilização de um ligante de maior viscosidade possibilitou a aglomeração no caso de partículas maiores.

Mills et al. (2000) estudaram a aglomeração de areia de sílica utilizando como ligantes óleos de silicone (polidimetilsiloxano) com viscosidades entre 20 e 50 mPa.s a 25°C. Os autores verificaram que o aumento da viscosidade do ligante até um valor crítico proporcionou um efeito benéfico na granulação, acima deste valor a granulação foi afetada negativamente. Para uma baixa viscosidade do ligante (≤ 100 mPa.s), a granulação foi controlada por mecanismos de crescimento em camadas, enquanto que para alta viscosidade do ligante (> 100 mPa.s), a coalescência foi considerada o mecanismo predominante no processo. Essa constatação foi baseada na ausência de camadas de material na superfície dos grânulos obtidos com os ligantes de maior viscosidade, o que foi observado por meio de análise de imagens por microscópio, e também nos valores de circularidade, que foram inferiores aos dos grânulos obtidos com ligantes de menor viscosidade.

Hirata (2015) estudou o processo de aglomeração de pectina usando como ligantes soluções aquosas de goma arábica e sacarose em diferentes concentrações. A autora verificou que uma menor afinidade, ou seja, ângulos de contato maiores entre ligante-partícula foram melhores para o processo de granulação, permitindo uma adesão maior entre as partículas. O crescimento dos grânulos também foi influenciado pela viscosidade dos agentes ligantes. Para as soluções de sacarose, o aumento dos grânulos ocorreu para valores de viscosidade mais

baixos, enquanto que, para as soluções de goma arábica o aumento foi proporcional ao aumento da viscosidade.

2.7.1 Alginato de sódio

O alginato de sódio é um polissacarídeo de cadeia linear, abundante na natureza e extraído a partir de algas marinhas marrons que pertencem à classe *Phaeophyceae* dos gêneros *Macrocystis*, *Laminaria*, *Ecklonia*, *Durvillea* e *Ascophyllum*, podendo também ser obtido de bactérias como a *Azotobacter vinelandii* e *Pseudomonas spp* (RINAUDO, 2008; ONSOYEN, 1997; CLEMENTI et al., 1995; CLEMENTI, 1997).

Estruturalmente, o alginato é um copolímero constituído por resíduos de dois ácidos, o ácido β -D-manurônico (M) e o ácido α -L-gulurônico (G) unidos por ligações glicosídicas do tipo (1-4) (QIN, 2008). As unidades monoméricas M e G podem aparecer organizadas em blocos contendo apenas resíduos G consecutivos (Blocos G) ou apenas resíduos M consecutivos (Blocos M), os quais são denominados de blocos homopoliméricos ou, ainda, em blocos constituídos por resíduos alternados de M e G (Blocos MG), denominados de blocos heteropoliméricos (ERTESVÅG e VALLA, 1998; CLEMENTI, 1997; GARCIA-CRUZ et al., 2008). A Figura 2.11 mostra uma representação dos blocos homopoliméricos e heteropoliméricos, que constituem a molécula de alginato.

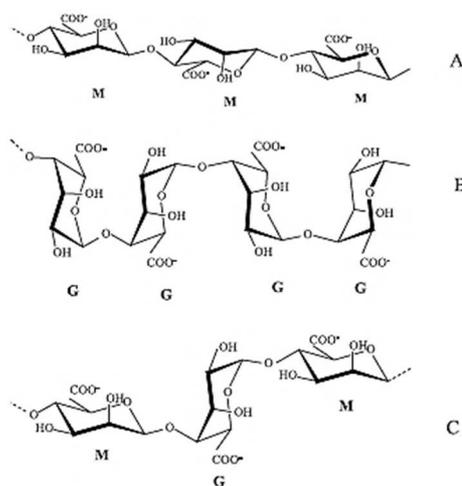


Figura 2.11: Estrutura dos blocos homopoliméricos M e G e dos blocos heteropoliméricos MG. (A) sequência M-M; (B) sequência G-G e (C) sequência M-G-M (GARCIA-CRUZ et al., 2008).

As propriedades físicas do alginato dependem das proporções dos ácidos gulurônico e manurônico presentes em sua cadeia, que estão relacionadas à espécie de alga do qual o polímero é obtido e, também, das proporções relativas dos blocos (QIN, 2008).

O alginato de sódio pode se apresentar na forma de um pó fino ou grosso, com cor amarelo-esbranquiçado, sendo praticamente insípido e inodoro. Esse polímero forma soluções coloidais viscosas quando solubilizado em água (DE VILLIERS, 2013), sendo que o preparo de soluções aquosas de alginato requer sua dispersão em água, sob alta taxa de cisalhamento (agitação) ou com aquecimento (OLIVEIRA, 2004).

O comportamento reológico e, portanto, a viscosidade do alginato em dispersões aquosas é dependente da concentração, do seu peso molecular (ou seja, o comprimento da cadeia desse polímero) e da proporção e disposição das unidades monoméricas que os constitui (MANCINI et al., 1996; GOMBOTZ e WEE, 1998). A viscosidade pode variar de acordo com a concentração, temperatura, pH e presença de íons metálicos. A viscosidade de soluções de alginato diminui com o aumento de temperatura (QIN, 2008) e, também, com o aumento da taxa de cisalhamento, podendo ser classificadas como fluido não-newtoniano (AUGST et al., 2006). De acordo com Oliveira (2004), à concentração de 2,5% (m/v) o fluido é considerado pseudoplástico, enquanto a 0,5% é considerado um fluido newtoniano. Mancini et al. (1996) reportaram que as soluções de alginato na faixa de concentração entre 0,125% e 1,5% apresentaram comportamento de fluido pseudoplástico.

O alginato é amplamente empregado em várias áreas como a farmacêutica, médica, biotecnológica, química e alimentícia, com destaque para esta última, onde a sua utilização é extensa e já consolidada (ERTESVÅG e VALLA, 1998). As diversas aplicações industriais do alginato são decorrentes das suas propriedades físicas e químicas, como capacidade de retenção de água, estabilizante, espessante, gelificante, agente encapsulante, agente de formação de filmes. Além disso, a biocompatibilidade, biodegradabilidade e atoxicidade desse biopolímero ampliam seu campo de aplicação (GOH et al., 2012; MANDAL e KUNDU, 2009; BROWNLEE et al., 2005). Na indústria de alimentos e bebidas, os alginatos representam um dos ingredientes mais importantes das formulações alimentícias, devido à sua ação como estabilizante e espessante em diversos produtos, dentre esses as gelatinas, os derivados de leite, os pães, as massas, as cervejas, e sobremesas, como os sorvetes (GOH et al., 2012; BROWNLEE et al., 2005).

Pasin et al. (2012) destacaram que alginatos apresentam diversas vantagens tanto para o consumo quanto para aplicações industriais, sendo que alginatos de baixo peso molecular podem apresentar efeitos benéficos para a saúde, como a redução dos níveis de colesterol e açúcar no sangue, bem como a capacidade de prolongar a vida de prateleira de produtos.

O alginato é um polissacarídeo não-digerível, sendo considerado como uma fonte de fibra alimentar (também denominada de fibra dietética) (BROWNLEE et al., 2005). O alginato é um tipo de fibra alimentar denominado de polissacarídeo não amido, que pertence ao grupo das gomas e mucilagens, o qual também inclui a goma guar, goma locusta, goma karaya, goma tragacanto, alginatos, agar, carragenanas e *psyllium*. O consumo adequado de fibras alimentares proporciona inúmeros benefícios a saúde, como a redução de doenças crônicas (doença arterial coronariana, acidente vascular cerebral, hipertensão arterial, diabetes melito) e algumas desordens gastrointestinais. Além disso, a ingestão de fibras melhora os níveis dos lipídeos séricos, reduz os níveis de pressão arterial, melhora o controle da glicemia em pacientes com diabetes, auxilia na redução do peso corporal e atua na melhora do sistema imunológico (BERNAUD e RODRIGUES, 2013).

Brownlee et al. (2005) e Brownlee et al. (2012) reuniram em suas pesquisas de revisão uma série de estudos que relatam os benefícios à saúde decorrentes da inclusão de alginato na dieta, os quais estão relacionados à redução do risco de doenças cardiovasculares, doenças gastrointestinais, diabetes tipo II, obesidade e hipertensão. Os autores sugerem o alginato como uma potencial fonte de fibra dietética, que pode ser usado como um componente alimentar funcional. Yavorska (2012) também menciona o alginato de sódio como uma fibra dietética viscosa solúvel, que apresenta vantagens como a estabilidade térmica e melhor palatabilidade. Esses mesmos autores reuniram em seu artigo de revisão inúmeras pesquisas que relacionaram o consumo de alginato de sódio com benefícios à saúde, concluindo que o alginato de sódio é um potencial agente para o controle de peso, podendo auxiliar na redução do risco e no tratamento de diabetes tipo II e obesidade. O potencial uso do alginato de sódio no auxílio à redução de peso também é reportado por Jensen et al. (2012).

Devido às suas propriedades biologicamente favoráveis, incluindo a facilidade de gelificação e a sua biocompatibilidade, os hidrogéis à base de alginato têm sido reportados como materiais atraentes para a aplicação em regeneração cardíaca e em técnicas de

substituição de válvulas cardíacas (LIBERSKI et al., 2016). Em seu artigo de revisão, Liberski et al. (2016) reportaram as atuais aplicações deste biopolímero para a regeneração cardíaca.

O alginato de sódio é um dos biopolímeros mais utilizados como agente encapsulante e também como agente carreador e ligante, devido às suas propriedades de barreira, sendo capaz de formar uma matriz versátil, atóxica e biocompatível para a proteção de componentes ativos, células e micro-organismos probióticos, os quais são sensíveis ao calor, pH, oxigênio e outros fatores (GOH et al., 2012; PASIN et al., 2012; CORRÊA, 2003; COPPI et al., 2002; DEWETTINCK et al., 1998; POTHAKAMURY e BARBOSA-CÁNOVAS, 1995; MENDEZ, 2013; CODEMO et al., 2013; ETCHEPARE et al., 2015).

O uso do alginato de sódio é mais amplo em processos de encapsulação e microencapsulação, do que em processos de aglomeração e recobrimento. Todavia, o alginato de sódio tem sido empregado com êxito como agente ligante em processos de recobrimento (DEWETTINCK et al., 1998) e de aglomeração (CODEMO et al., 2013), especialmente para a aglomeração de pós alimentícios (FELTRE, 2015; RAYO et al., 2015; MENDEZ, 2013).

Rayo et al. (2015) estudaram aglomeração em leite fluidizado de farinha de banana verde com alto conteúdo de amido resistente, utilizando alginato de sódio como ligante. Os autores constataram que os diâmetros de partícula representados pelo diâmetro médio aritmético $D[1,0]$, diâmetro médio de *Sauter* $D[3,2]$, diâmetro de *Brouckere* $D[4,3]$ e mediana D_{50} aumentaram após o processo de aglomeração, sendo os aumentos mais expressivos verificados para os diâmetros $D[3,2]$ e $D[4,3]$, que aumentaram de 24,99 μm para 374,52 μm e de 35,99 μm para 444,26 μm , respectivamente. Os grânulos formados apresentaram melhores características de fluidez e instantaneização. Além disso, a aglomeração com o ligante alginato de sódio não alterou as propriedades funcionais da farinha de banana verde, conservando o amido resistente no produto aglomerado, como era desejado.

Feltre (2015) estudou os processos de aglomeração de amido de milho por *high shear* e *dripping* utilizando soluções de alginato de sódio como ligante, com o intuito de produzir partículas de amido resistentes à degradação térmica. A autora verificou que o uso desse ligante permitiu a aglomeração das partículas do amido de milho por *high shear*, resultando em um diâmetro médio de *Brouckere* de 661,14 μm , sendo esse valor maior do que o diâmetro médio do amido nativo (50,83 μm). Entretanto, devido ao baixo teor de alginato de sódio nas partículas obtidas por esse método (0,5%), essas não apresentaram diferenças

significativas quanto à sua temperatura de gelatinização, quando comparadas ao amido nativo. Logo, a aglomeração por *high shear* e posterior secagem em leito fluidizado não resultou em partículas resistentes à degradação térmica. Em contrapartida, o método *dripping* permitiu a produção de partículas com elevada concentração de alginato de cálcio, formado pelo gotejamento da suspensão de alginato de sódio e amido de milho em solução de cloreto de cálcio. O aumento da concentração de alginato resultou em um aumento da temperatura de gelatinização, produzindo grânulos de amido resistentes à degradação térmica, devido à formação de uma barreira física pelo ligante. Esse método foi o mais indicado pela autora para a produção de partículas de amido resistentes à degradação térmica.

Diante do exposto, entende-se que o alginato de sódio é um potencial agente ligante para o processo de aglomeração de pós estritamente proteicos, como é o caso da proteína concentrada de arroz, uma vez que o alginato é uma fibra alimentar, que apresenta benefícios a saúde, podendo também contribuir para as propriedades funcionais do produto final, além de atuar como uma barreira física, protegendo o produto final.

2.7.2 Uva (*Vitis vinifera* L.)

A videira (*Vitis* spp.) é considerada uma das principais culturas frutíferas mundiais, em termos de hectares cultivados e valor econômico (BOUQUET et al., 2006), sendo cultivada mundialmente, tanto em regiões de clima temperado quanto em regiões de clima tropical (BOUQUET et al., 2006; BOUQUET, 2011). O fruto da videira, popularmente conhecido como uva (Figura 2.12), é do tipo baga e o conjunto de bagas forma o cacho (SIMÃO, 1998). Dentre as inúmeras espécies de videira, destaca-se a *Vitis vinifera* L. que é uma espécie perene do gênero *Vitis* pertencente à família Vitaceae, de origem europeia e produtora de frutos de excelente qualidade, denominados de uvas finas (SIMÃO, 1998; CAMARGO et al., 2011).



Figura 2.12: Frutos de *Vitis vinifera* L. (uva).

A viticultura brasileira teve início com chegada dos colonizadores portugueses, porém, somente se consolidou como uma atividade comercial a partir do início do século XX, iniciativa dos imigrantes italianos que se estabeleceram na região sul do país. A viticultura comercial brasileira ficou limitada aos três Estados do Sul e regiões leste de São Paulo e sul de Minas Gerais até a década de 1960. A partir de então, ocorreu uma grande expansão da fronteira vitícola, com o plantio de uvas no Vale do São Francisco, norte do Paraná, noroeste de São Paulo e norte de Minas Gerais. Desse modo, o cultivo da uva no Brasil está difundido desde o Rio Grande do Sul até o Rio Grande do Norte e Ceará, abrangendo zonas de produção com clima temperado, subtropical e tropical (CAMARGO et al., 2011).

A viticultura é uma atividade de grande importância para a fruticultura nacional (BOTELHO et al., 2006). A importância socioeconômica do cultivo da uva no cenário nacional é demonstrada pelos dados de seu cultivo, produção e comercialização de seus derivados. De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2015, a área de videiras plantada no Brasil atingiu 79.094 hectares e a produção de uvas foi de 1.499.353 toneladas. A produção de uvas destinadas ao processamento (vinho, suco e derivados) foi de 781.412 milhões de quilos de uvas, representando 52,12% da produção nacional em 2015, sendo o restante da produção (47,88%) destinado ao consumo *in natura* (DE MELLO, 2016).

A uva se destaca devido ao seu valor nutricional e pela versatilidade na forma que pode ser consumida, *in natura* ou processada na forma de vinhos, sucos, polpas, frutas secas e geleias (BOUQUET, 2011). As características finais do suco de uva apresentam estreita relação com a qualidade da uva e com o processo de elaboração. Em relação ao aspecto nutricional, o suco de uva é comparado à própria fruta, pois na sua composição estão presentes todos os constituintes principais, tais como açúcares, ácidos, vitaminas, minerais e compostos fenólicos (RIZZON et al., 1998). No entanto, a quantidade dos constituintes, bem como a quantidade e o tipo dos compostos fenólicos não são necessariamente os mesmos da uva fresca. Os conteúdos de fenólicos totais e de antocianinas nas uvas podem variar de acordo com a espécie, variedade, cultivar, maturidade e condições climáticas. Além disso, alguns tratamentos realizados durante a elaboração dos sucos, tais como extração, tempo de contato entre o suco e as partes sólidas da uva (casca e sementes), prensagem, tratamentos térmicos, tratamentos enzimáticos, adição de dióxido de enxofre, adição de ácido tartárico e condições de armazenamento, também podem interferir na quantidade destes compostos no suco (MALACRIDA e MOTTA, 2005).

Na Tabela 2.3 consta a composição química de duas variedades de uva (*Vitis vinífera* L.) e do suco concentrado, de acordo com a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO) (NEPA/UNICAMP, 2011).

Tabela 2.3: Composição centesimal por 100g de parte comestível: Centesimal, minerais, vitaminas e colesterol (NEPA/UNICAMP, 2011).

Compostos	Uva Itália	Uva Rubi	Suco concentrado
Umidade (%)	85,0	86,0	85,1
Energia (kcal)	53	49	58
Proteínas (g)	0,7	0,6	Tr
Lipídeos (g)	0,2	0,2	Tr
Fibra alimentar (g)	0,9	0,9	0,2
Carboidratos (g)	13,6	12,7	14,7
Cinzas (g)	0,6	0,5	0,2
Colesterol (mg)	NA	NA	NA
Cálcio (mg)	7	8	9
Magnésio (mg)	5	6	7
Manganês (mg)	0,13	0,07	0,20
Fósforo (mg)	12	23	10
Ferro (mg)	0,1	0,2	0,1
Sódio (mg)	Tr	8	10
Potássio (mg)	162	159	54
Cobre (mg)	0,11	0,05	0,13
Zinco (mg)	Tr	Tr	0,1
Retinol (mcg)	NA	NA	NA
Tiamina (mg)	Tr	0,02	0,07
Riboflavina (mg)	Tr	0,02	0,02
Piridoxina (mg)	0,03	Tr	0,05
Niacina (mg)	Tr	Tr	Tr
Vitamina C (mg)	3,3	1,9	21

Tr: traços; NA: não aplicável.

A comercialização de suco de uva no mercado interno tem apresentado uma trajetória crescente, atendendo ao aumento da demanda dos últimos anos. A comercialização de suco de uva em 2015 apresentou um aumento de 5,80% em relação ao ano anterior, sendo comercializados 115.389.024 L de suco de uva integral e 185.967.593 L de suco de uva concentrado. O destaque foi para o suco de uva integral, pronto para consumo, que apresentou um aumento de 31,10% na comercialização nesse mesmo ano (DE MELLO, 2016).

O aumento no consumo da uva e seus derivados, nos últimos anos, bem como a expansão da sua utilização em formulações pelas indústrias alimentícias e farmacêuticas é decorrente do seu alto valor nutricional e de seus benefícios à saúde, associados aos compostos bioativos presentes nesta fruta, sendo considerada um potente antioxidante natural (BURIN et al., 2014; ROCKENBACH et al., 2011; ADÁMEZ et al., 2012; ABE et al., 2007; SHRIKHANDE, 2000; SUBBARAMAIAH et al., 1998; JANG et al., 1997).

A uva é considerada uma das frutas com maior fonte de compostos fenólicos, dentre esses os principais presentes na uva são os flavonoides (antocianinas, flavanóis e flavonóis), os estilbenos (resveratrol), os ácidos fenólicos (derivados dos ácidos cinâmicos e benzoicos) e uma ampla variedade de taninos (FRANCIS, 2000). As antocianinas são importantes fenólicos presentes em uvas, pois são ao mesmo tempo antioxidantes que agem na inativação de radicais livres e pigmentos que conferem a coloração das uvas, sendo que as cultivares mais escuras apresentam os maiores teores de antocianinas (ORAK, 2007; NEGRO et al., 2003; PASTRANA-BONILLA et al., 2003; MAZZA e FRANCIS, 1995).

As antocianinas são pigmentos naturais hidrossolúveis de vegetais, responsáveis pela coloração vermelha-alaranjado, rosa, vermelho, violeta, azul e roxo em flores, frutos, algumas folhas, caules e raízes de plantas (BRIDLE e TIMBERLAKE, 1997; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). As antocianinas são caracterizadas por possuírem uma estrutura policíclica constituída por 15 carbonos. Na Figura 2.13 consta a estrutura química da cianidina 3-glucosídeo, uma antocianina presente na maioria dos vegetais (MARÇO et al., 2008).

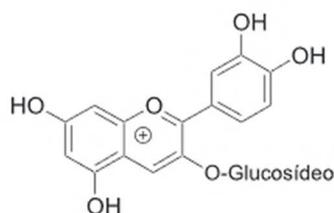


Figura 2.13: Estrutura química da antocianina cianidina 3-glucosídeo (MARÇO et al., 2008).

Os pigmentos majoritários antociânicos em uvas são malvidina-3-glicosídeo, petunidina-3-glicosídeo, cianidina-3-glicosídeo, delphinidina-3-glicosídeo, peonidina-3-glicosídeo (MAZZA e FRANCIS, 1995; KELEBEK et al, 2006; GONZÁLEZ-NEVES et al., 2001; PASTRANA-BONILLA et al., 2003). A atividade antioxidante é, possivelmente, o principal mecanismo associado à redução do risco de certas doenças, como as Doenças Crônicas Não-Transmissíveis (DCNT), na medida em que estas são estimuladas por processos oxidativos (HALLIWELL, 2006). Diversos estudos têm reportado a potente atividade antioxidante das antocianinas e seus benefícios à saúde, relacionados ao auxílio na redução do risco de doenças cancerígenas e cardiovasculares (HIRVONEN et al. 2001; DUARTE et al. 2001; MARTIN et al., 2003; HAKIMUDDIN et al., 2004; NEUHouser, 2004; OLSSON et al., 2004; CHEN et al., 2005; MANACH et al., 2005; DING et al., 2006; COOKE et al., 2006; LALA et al., 2006; BOBE et al., 2006; PRIOR e WU, 2006; SINGLETARY et al., 2007; ANSELM et al., 2007; PEZZUTO, 2008; AFAQ et al., 2007).

Devido à importância da uva como fonte de compostos bioativos, especialmente de antocianinas, este fruto tem despertado cada vez mais o interesse de indústrias e pesquisadores para o desenvolvimento de novas formulações alimentícias com a uva e seus derivados, com o intuito de agregar valor nutricional e econômico ao produto final. Além disso, a utilização da uva e derivados em formulações alimentícias permite que os consumidores possam desfrutar dos benefícios deste fruto durante o ano todo, visto que este fruto é sazonal e perecível, o que limita a sua comercialização *in natura* e nos períodos de entressafra.

Nesse contexto, a polpa de uva representa um potencial ligante para a aglomeração de pós proteicos, pois além de atuar como um ligante pode também agregar valor nutricional ao produto aglomerado, uma vez que os compostos bioativos da fruta podem ser incorporados no produto final. Além disso, a polpa de uva apresenta um custo financeiro relativamente baixo e vasta disponibilidade, o que torna o seu uso como ligante ainda mais atrativo. Diante disso, no presente trabalho foi avaliado o emprego dessa polpa como ligante para a aglomeração de proteína concentrada de arroz, tendo como intuito incorporar as antocianinas dessa fruta no produto final, o que agrega valor nutricional e econômico ao produto. É importante ressaltar que não foram encontrados estudos que reportem a utilização de polpa de uva como agente ligante em processos de aglomeração de pós alimentícios, o que torna interessante esse estudo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados para a condução dos ensaios experimentais realizados nessa tese. As análises de caracterização das soluções ligantes foram realizadas no Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos (LPTF), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). O estudo do processo de aglomeração foi realizado em um sistema experimental instalado no Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos (LPTF/FEQ/UNICAMP). O monitoramento *in-line* do tamanho das partículas foi realizado com o auxílio da sonda Parsum IPP 70-S. As análises de caracterização da matéria-prima e do produto aglomerado foram realizadas no Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos (LPTF) e no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) ambos localizados na FEQ/UNICAMP, bem como no Laboratório de Engenharia de Processos (LEP) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA/ UNICAMP).

3.1 Etapas de execução do trabalho

As etapas realizadas durante a execução dessa tese são apresentadas no fluxograma da Figura 3.1. A matéria-prima e as soluções ligantes foram inicialmente caracterizadas quanto às suas propriedades físico-químicas. Em seguida foram definidas as condições de trabalho em leite fluidizado por meio de ensaios preliminares, para posterior execução dos ensaios experimentais de aglomeração. Durante os ensaios de aglomeração o tamanho das partículas foi monitorado em tempo real e amostras do produto foram avaliadas quanto à sua umidade em determinados instantes ao longo do processo. A qualidade do produto final foi avaliada por meio de suas propriedades físico-químicas, que são fundamentais para as etapas de manipulação, transporte, armazenamento e consumo.

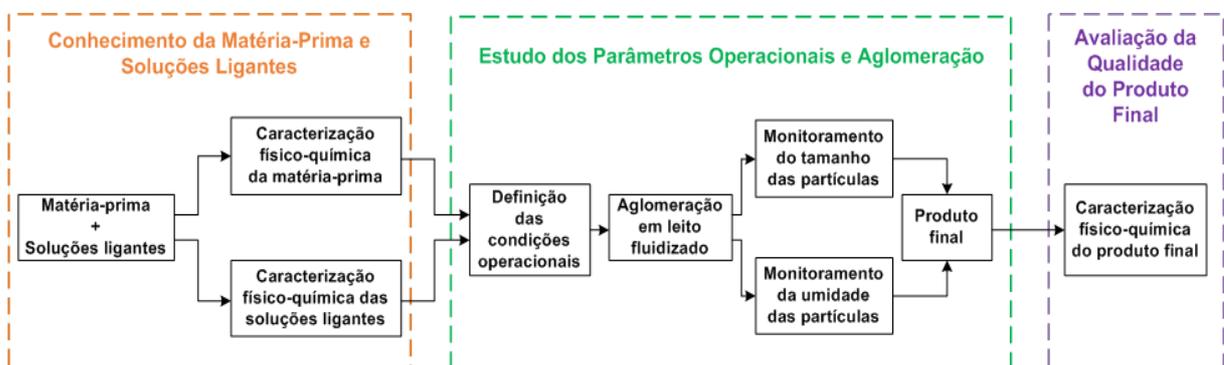


Figura 3.1: Fluxograma das etapas do trabalho.

3.2 Materiais

3.2.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada nos ensaios de aglomeração dessa tese foi a proteína concentrada de arroz na forma de pó (CONVENTIONAL ORYZATEIN® 80), adquirida da empresa CA Gramkow Comércio Exterior Ltda (Joinville/SC, Brasil) e produzida pela empresa Axiom Foods (Los Angeles/CA, Estados Unidos). De acordo com informações do fabricante, a proteína concentrada de arroz é obtida por meio do processo de extração enzimática do grão bruto do arroz, o que inclui o farelo e o endosperma do grão. Após a extração, é realizado o processo de secagem em estufa e posterior moagem do produto seco, resultando em um pó. A proteína concentrada de arroz em pó adquirida comercialmente foi designada como *in natura*, para diferenciar da proteína aglomerada. Essa proteína apresenta em sua composição os nove aminoácidos essenciais, de acordo com o laudo técnico do produto, que consta no Anexo A.

3.2.2 Agentes ligantes

Para a realização dos ensaios preliminares e ensaios de aglomeração para validação de tamanho das partículas foi utilizado como ligante solução aquosa de maltodextrina (MOR-REX® 1910, $9 \leq DE \leq 12$, Corn Products, Brasil).

Como agentes ligantes do processo de aglomeração foram utilizadas soluções aquosas de alginato de sódio (PROTANAL® VK14, FMC Biopolymer, EUA), comercializado para aplicação específica em alimentos e polpa de uva (*Vitis vinifera* L.) (DeMarchi, Brasil), comercializada para utilização industrial e doméstica, tais como para o preparo de sucos e geleias. Na Tabela 3.1 consta a composição nutricional da polpa de acordo com o fabricante.

Tabela 3.1: Composição nutricional da polpa de uva em g/100g de polpa.

Componente	Quantidade (g/100g)
Carboidratos	17,0
Fibra alimentar	0,5
Proteínas	0,6
Gorduras totais	0,7
Valor energético	68 kcal

Fonte: DeMarchi (2015).

Para facilitar o entendimento, as soluções de alginato de sódio serão designadas como SAS e a polpa de uva pura como PUP. Os ligantes foram mantidos em temperatura ambiente durante a atomização sobre o leito de partículas.

3.2.2.1 Preparo das soluções ligantes

Para o ligante maltodextrina a concentração utilizada foi de 20% (m/m). O preparo dessa solução consistiu da completa dissolução do pó de maltodextrina em água destilada à temperatura ambiente sob forte agitação mecânica até completa solubilização.

Para o ligante alginato de sódio foram preparadas soluções aquosas contendo alginato de sódio nas concentrações de 1,0, 1,5 e 2,0 (g/100 g de solução). O alginato de sódio apresentava-se na forma de um pó fino de cor amarelo-esbranquiçado. O preparo das soluções de alginato consistiu na dissolução de pequenas quantidades do pó de alginato em água destilada à temperatura ambiente sob forte agitação mecânica. Após a adição completa da quantidade desejada, a solução permaneceu sob agitação durante cerca de 30 minutos, a fim de se obter uma solução homogênea. Durante a realização dos ensaios, as soluções de alginato de sódio foram mantidas sob agitação constante.

A polpa de uva foi utilizada na forma pura, ou seja, sem diluições. Essa polpa foi adquirida na forma congelada, sendo realizado o seu descongelamento à temperatura ambiente antes da sua utilização como ligante. A polpa de uva descongelada apresentava-se na forma de um líquido semelhante a um suco, com algumas pequenas partículas em suspensão.

3.3 Caracterização físico-química das soluções ligantes

A caracterização das soluções ligantes é importante, pois propriedades como a densidade e o teor de sólidos totais podem interferir nas características do bombeamento e no tamanho da gota formada, o que pode influenciar no crescimento das partículas durante a aglomeração. Ainda, o ângulo de contato fornece informações relevantes sobre a interação do ligante e do sólido a ser aglomerado, o que também pode influenciar na formação dos grânulos. Para o ligante polpa de uva, o conhecimento do teor de antocianinas na polpa e no pó aglomerado é necessário para verificar o possível enriquecimento do produto final com esse composto. A caracterização físico-química das soluções ligantes foi realizada pelas análises e respectivas metodologias descritas a seguir.

3.3.1 Sólidos totais

A concentração de sólidos totais foi determinada por meio de secagem direta em estufa a 105°C, de acordo com metodologia da AOAC (1995).

3.3.2 Densidade

A densidade das soluções ligantes foi determinada por picnometria líquida, utilizando picnômetro de vidro de 25 mL previamente calibrado segundo norma analítica nº 011/IV do Instituto Adolfo Lutz (2008). A densidade foi obtida pela relação entre a massa de amostra e o volume do picnômetro.

3.3.3 Ângulo de contato

As medidas dos ângulos de contato foram realizadas utilizando um goniômetro (Tentec Contact Angle Meter, USA). Uma gota da solução ligante foi depositada sobre uma placa feita de proteína concentrada de arroz e as medidas foram obtidas durante 60 segundos (NOWAK et al., 2013). A imagem da gota foi projetada em um plano graduado, no qual foi medido o ângulo de contato. Para cada solução e suas respectivas concentrações foram realizadas 10 medidas.

As placas de proteína concentrada de arroz em pó foram feitas com o auxílio de uma prensa hidráulica (MH Equipamentos, Guarulhos, São Paulo), disponível no Laboratório de Processamento de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP. Para a confecção das placas, cerca de 3 gramas de proteína concentrada de arroz em pó foi depositada em um suporte constituído por duas chapas metálicas com bordas delimitadas. Esse suporte foi então inserido na prensa e mantido sob pressão de oito toneladas e temperatura de 70 °C durante, aproximadamente, 10 minutos. Os valores de pressão e temperatura de operação da prensa foram estabelecidos após vários testes preliminares, nos quais foi possível determinar os valores que resultaram em placas de proteína integras e sem partes queimadas. O procedimento utilizado para a confecção das placas de proteína concentrada de arroz foi baseado nos estudos de Nowak et al. (2013) e Hirata (2015).

3.3.4 Sólidos solúveis

O teor de sólidos solúveis (°Brix) foi determinado por meio de refratometria, segundo norma analítica n° 010/IV do Instituto Adolfo Lutz (2008), que permite determinar a quantidade de soluto pelo conhecimento do índice de refração.

3.3.5 Antocianinas

O teor de antocianinas foi determinado de acordo com o método oficial da AOAC 2005.02 (AOAC, 2005) para antocianinas monoméricas totais em sucos de frutas, bebidas, corantes naturais e vinhos. A extração das antocianinas foi realizada utilizando solução de etanol acidificada com ácido clorídrico (85:15 v/v), pH=1, segundo método proposto por Fuleki e Francis (1968). A absorvância (A) foi medida nos comprimentos de onda de 520 nm e 700 nm, com o auxílio de um espectrofotômetro (UV-Visível Femto, Cirrus 80 ST). A concentração de antocianinas totais (C_a) em mg/L é calculada por meio da Equação 3.1, sendo expressa em termos de cianidina-3-glicosídeo:

$$C_a = \frac{A \times MW \times DF \times 1000}{\epsilon \times l} \quad (3.1)$$

$$A = \left(A_{520nm} - A_{700nm} \right)_{pH1} - \left(A_{520nm} - A_{700nm} \right)_{pH4,5} \quad (3.2)$$

em que MW é o peso molecular da cianidina-3-glicosídeo (449,2 g/mol); DF é o fator de diluição; l é o caminho óptico em cm; ϵ é a absorvância molar da cianidina-3-glicosídeo (26900 L/mol.cm) e 1000 é o fator de conversão de g para mg. Esse método é conhecido como método do pH diferencial e apresenta a vantagem de eliminar possíveis interferências de outros pigmentos presentes, devido à medida de absorvância a 700 nm.

A massa de amostra para a análise de antocianinas foi definida pela utilização de diferentes massas do pó aglomerado na etapa de extração. Para isso, foram realizadas extrações com massas de 2 g, 5 g e 10 g do pó aglomerado obtido no ensaio 3 do planejamento, utilizando polpa de uva como ligante (ensaio 3 - T_{ar} : 65 °C e Q_{lig} : 2,5 mL). Os resultados do teor de antocianinas para cada massa de amostra utilizada na extração constam na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Teor de antocianinas para diferentes massas de amostra.

Massa de amostra (g)	C _a (mg/100g)
2	4,36 ± 0,62 ^a
5	4,17 ± 0,71 ^a
10	3,91 ± 0,74 ^a

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

Pelos resultados da Tabela 3.2 é possível observar que a massa de amostra que se mostrou mais apropriada para a extração foi de 2 gramas, visto que resultou em um maior valor para o teor de antocianinas. No entanto, os resultados são estatisticamente iguais para todas as massas utilizadas. Desse modo, optou-se por utilizar 2 gramas de amostra, pois essa quantidade é a menor testada, o que facilita a filtração e permite uma maior quantidade de material remanescente para a realização das demais análises.

3.4 Sistema experimental: montagem e descrição dos equipamentos

Os experimentos de aglomeração foram realizados em leito fluidizado localizado no Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos (LPTF) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). A Figura 3.2 apresenta o esquema do sistema experimental que foi projetado e construído para a realização deste trabalho. O projeto de construção do leito fluidizado foi baseado em modelos de leitos com base cônica reportados na literatura e também nos leitos existentes no mercado atual, conhecidos como granuladores de leito fluidizado. O uso desses leitos é amplamente utilizado para a aglomeração de diferentes tipos de sólidos particulados (DACANAL, 2005; JIMÉNEZ et al., 2006; HU et al., 2008; DACANAL, 2009; NÄRVÄNEN et al., 2009; EHLERS et al., 2009; BURGGRAEVE et al., 2010; HUANG et al., 2010; MEHR et al., 2012; ALSHIHABI et al., 2013; ZIYANI e FATAH, 2014; FOLTTMANN et al., 2014). O tempo de construção da unidade experimental foi de aproximadamente um ano.

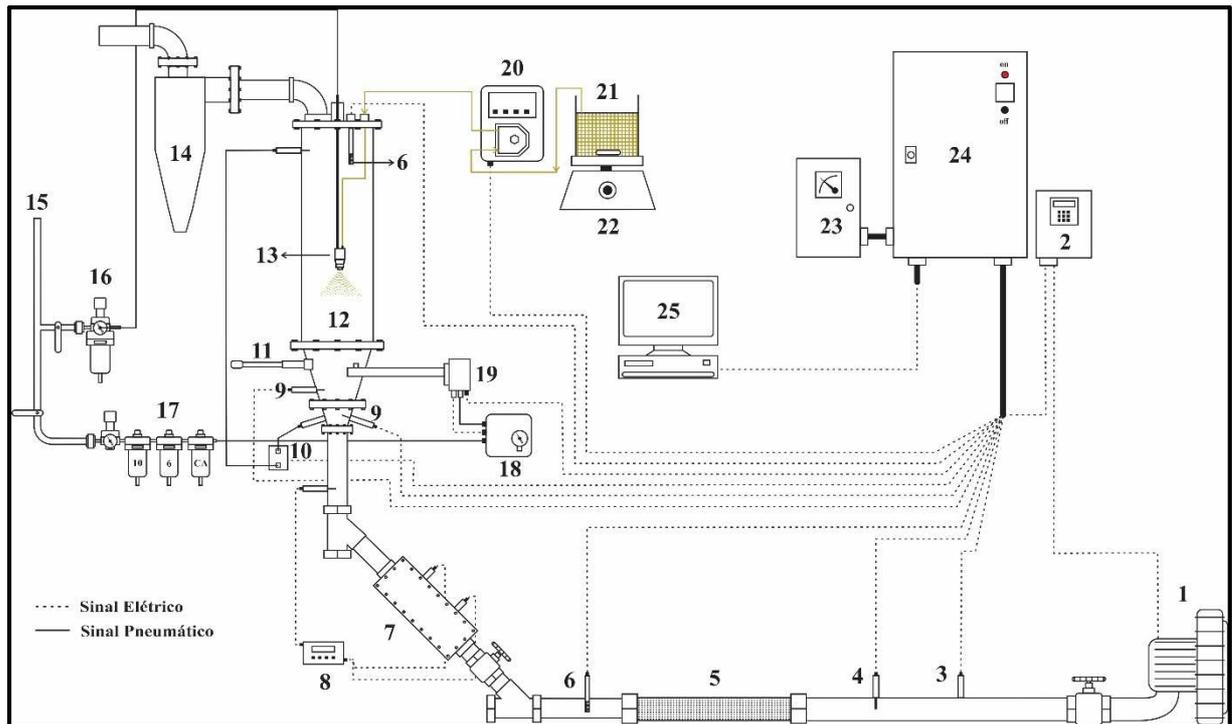


Figura 3.2: Esquema do sistema experimental.

LEGENDA – (1) soprador de ar; (2) inversor de frequência; (3) transdutor de pressão absoluta; (4) anemômetro de fio quente; (5) leito de sílica-gel; (6) termohigrômetro; (7) resistência elétrica; (8) controlador de temperatura; (9) termorresistência; (10) transdutor diferencial de pressão; (11) amostrador; (12) leito fluidizado; (13) bico aspersor; (14) ciclone; (15) linha de ar comprimido; (16) regulador de pressão; (17) sistema de filtros coalescentes; (18) regulador da purga de ar comprimido da sonda Parsum; (19) Sonda Parsum IPP 70-S; (20) bomba peristáltica; (21) reservatório de líquido ligante; (22) agitador magnético; (23) sistema de baterias; (24) sistema elétrico e de aquisição de dados, (25) computador.

A estrutura principal do leito fluidizado LF (12) é formada por uma base cônica unida a uma coluna cilíndrica, ambas construídas em acrílico Plexiglas[®], para que fosse possível a observação do comportamento do material durante a execução dos ensaios. A base cônica possui 0,15 m de altura, 0,075 m de diâmetro interno inferior e 0,15 m de diâmetro interno superior, enquanto que, a coluna cilíndrica possui diâmetro interno de 0,15 m e altura de 0,60 m. Na parte superior do leito situa-se o ciclone (14) para retenção das partículas elutriadas. Na parte inferior situa-se uma placa distribuidora de ar de aço inoxidável, do tipo perfurada, com 1,62 mm de espessura, que possui orifícios de 1,0 mm de diâmetro distribuídos em arranjo triangular com espaçamentos de 8,5 mm. Essa placa foi utilizada para promover uma

distribuição uniforme das bolhas de ar sobre o leito. Para evitar a passagem das partículas sólidas para a câmara *plenum*, uma tela de aço inoxidável com abertura de 33,0 µm foi inserida na parte superior da placa distribuidora de ar.

O ar que alimenta o LF passa por uma tubulação de aço galvanizado e atravessa um leito de sílica gel (5), sendo fornecido por um soprador de ar (WEG, 7,5 hp) (1), conectado a um inversor de frequência (2) (WEG, CFW 08), cuja função é regular a rotação do motor do soprador para manipulação da velocidade do ar, a qual é determinada por um anemômetro de fio quente (4) (Delta OHM, HD2903TC2.2). O ar é aquecido por um aquecedor de resistência elétrica blindada de 2kW de potência (7), controlado por um regulador PID (8) (Novus, N1100). Duas termorresistências do tipo Pt-100 (9) (Novus, Ø 3,0 mm x 100 mm) estão instaladas no sistema experimental para monitorar a temperatura; um ponto de medida na câmara *plenum* para monitorar a temperatura do ar de entrada; e outro ponto na base cônica do leito para medir a temperatura no leito, ou seja, a temperatura média das partículas. Dois sensores de umidade relativa e temperatura de bulbo seco (6) (Novus, RHT-XS) fornecem estes dados na entrada e saída do leito. A queda de pressão no leito é medida por um transdutor diferencial (10) (Cole Parmer, 98073-12, faixa de leitura de 0 a 6,2 kPa) e a pressão estática na linha é medida por um transdutor de pressão absoluta (3) (NOVUS, NP300, faixa de leitura de 0 a 300 kPa).

Uma bomba peristáltica (20) (Cole Parmer, 7780-60, Masterflex L/S) é utilizada para o transporte do líquido ligante até o bico aspersor do tipo duplo fluido (13) (Spraying Systems, SU12A), o qual fornece um jato de geometria cônica com área de projeção circular. A atomização do líquido ligante foi realizada em modo contracorrente ao fluxo do ar de fluidização. Para realização da atomização do ligante na forma de gotículas sobre o leito de partículas, ar comprimido é inserido no bico aspersor com o auxílio de um compressor (15) (Schulz, MSV 40 MAX 10 hp). A pressão de atomização do ar é regulada por um regulador de pressão (16) (Norgren, B74G6AKQP3RMN) acoplado a um filtro. O monitoramento *in-line* do tamanho das partículas foi realizado com o auxílio de um analisador *in-line* de tamanho de partículas, a sonda Parsum IPP 70-S (19) (Parsum GmbH, Chemnitz, Alemanha).

Os sensores de pressão, de temperatura e de umidade estão acoplados ao computador por sistema de aquisição de dados (24) composto por uma placa NI cDAQ-9172 (*National InstrumentsTM*), a qual registra e coleta os dados a uma taxa de amostragem de 400 Hz, tomando 2048 pontos de dados, o que produz um tempo de aquisição de 5,12 s. Os sensores

são acoplados a um módulo de entrada analógica NI 9205 (*National InstrumentsTM*), que adquire os valores das variáveis em tensão de 0 a 10 V. A bomba peristáltica e o inversor de frequência são acionados por um módulo de saída analógica NI 9263 (0 a 10 V) (*National InstrumentsTM*). A interface entre o processo e a placa de aquisição de dados é feita por meio do *software* LabVIEW 8.6 (*Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*) e de um instrumento virtual (VI), utilizando um computador (25) (Intel[®] Core[™] i5). No instrumento virtual foi montada a rotina de aquisição, processamento e monitoramento dos dados do processo. Todos os sensores são energizados por meio de duas baterias seladas de 12 V ligadas em série (23) (Moura, 12MVA-7), para evitar possíveis instabilidades nas medições, que podem ser ocasionadas por interferência da rede elétrica.

3.5 Procedimento para operação do sistema experimental

O procedimento realizado para a operação do sistema experimental foi definido após diversos ensaios preliminares de aglomeração e consistiu das etapas descritas a seguir:

I) Entrada em regime estacionário: antes do início do ensaio de aglomeração a velocidade e a temperatura do ar foram fixadas nos valores desejados, bem como a pressão de atomização. Para isso, liga-se o sistema de aquisição de dados e aciona-se o soprador, ajustando a velocidade do ar no valor pré-estabelecido no estudo fluidodinâmico. Em seguida, liga-se o controlador de temperatura, ajustando a temperatura do ar no valor desejado em cada ensaio. Após, aciona-se o compressor e regula-se a pressão de ar que passa pelo bico aspersor. Nessas condições, manteve-se o equipamento em funcionamento até atingir o equilíbrio térmico (cerca de 30 minutos). A partir de então, a sonda é acoplada ao leito e energizada, sendo regulada a pressão de ar comprimido que passa pela sonda no valor pré-estabelecido.

II) Alimentação: após atingir o regime estacionário, a velocidade do ar é reduzida e interrompe-se o fornecimento de ar comprimido no bico aspersor. Posteriormente, retira-se a tampa do orifício de alimentação presente na parte superior do leito e adiciona-se no interior do leito a matéria-prima previamente pesada.

III) Operação: imediatamente após o fechamento do orifício de alimentação, a velocidade do ar de fluidização é corrigida para o valor previamente fixado (0,38 m/s). Posteriormente, aciona-se o compressor e a bomba peristáltica, iniciando a atomização do líquido ligante sobre o leito de partículas em movimento. Após a alimentação da quantidade de ligante pré-estabelecida, desliga-se a bomba peristáltica e interrompe-se o fornecimento de ar comprimido no bico

aspersor. A partir de então, o material é seco até o conteúdo de umidade pré-definido ($\leq 3,5\%$ b.u.), caso ainda não tenha atingido esse valor. O conteúdo de umidade do material é verificado com o auxílio de um analisador de umidade de halogênio (Mettler Toledo, HR83). Para isso, cerca de 2 gramas de material são retirados do leito em intervalos de 10 minutos durante a fase de atomização e em intervalos de cerca de 5 minutos durante a fase de secagem, utilizando um amostrador de PVC localizado na base cônica do leito. As amostras são armazenadas em cadinhos de vidro com tampa de metal, para transporte até o analisador de umidade, sendo analisadas em instantes seguintes à coleta.

IV) Retirada da amostra: ao término da secagem, o controlador de temperatura, o soprador de ar, a sonda, o compressor e a aquisição de dados são desligados e o produto é retirado do leito, pesado e acondicionado em sacos plásticos de polietileno, até o momento das análises.

V) Limpeza: finalizado o processo, a limpeza do equipamento é realizada por lavagem com água. Em relação à sonda, é realizada a limpeza do orifício de medição, onde encontra-se a janela de safira, que é cuidadosamente limpa a seco com o auxílio de um pincel de cerdas macias, para retirada de material remanescente nesse local.

3.6 Ensaio fluidodinâmicos

O estudo fluidodinâmico foi realizado com o intuito de obter as curvas de queda de pressão em função da velocidade do ar, para a determinação da velocidade de mínima fluidização (u_{mf}) da proteína concentrada de arroz em pó. A velocidade do ar foi calculada com base no diâmetro de entrada do leito (0,075 m). Inicialmente, foi construída a curva que representa a perda de carga devido à placa que suporta as partículas no leito (placa distribuidora de ar e tela de aço inoxidável), conhecida como curva do branco. Foi realizado o ajuste polinomial da curva do branco, obtendo-se a equação da perda de carga devido a estes acessórios em função da velocidade do ar, que foi subtraída do valor da queda de pressão total no leito, obtida a partir da queda de pressão do leito de partículas.

Os ensaios fluidodinâmicos consistiram do carregamento do leito com 0,4 kg de material. Essa massa preenche apenas a parte cônica do leito, quando em leito fixo. Após, acionou-se o sistema de aquisição de dados e o soprador. Realizou-se o aumento gradativo da velocidade do ar até uma condição limite, sendo observado o comportamento do material. Os ensaios foram realizados em duplicata e em leito seco, ou seja, sem atomização de ligante. A temperatura de entrada do ar foi mantida na condição ambiente, próxima a 27 °C. Os dados de

queda de pressão no leito, medidos pelo transdutor diferencial de pressão, foram monitorados em tempo real e utilizados para a construção dos gráficos das curvas fluidodinâmicas.

3.7 Ensaios preliminares

Os ensaios preliminares de aglomeração da proteína concentrada de arroz em leite fluidizado constituíram a etapa inicial do estudo, a qual consistiu de três objetivos majoritários.

O primeiro objetivo foi verificar a possibilidade de aglomeração da proteína concentrada de arroz em leite fluidizado, visto que na literatura não foram encontrados trabalhos sobre a aglomeração desse material. Além disso, esse material é um pó com partículas muito finas, o que pode ocasionar complicações no processo. O segundo objetivo foi verificar a possível influência de variáveis operacionais de interesse sobre o rendimento do processo e umidade das partículas e, a partir dos resultados, propor um estudo mais abrangente utilizando os ligantes propostos para o estudo de aglomeração da proteína concentrada de arroz (alginato de sódio e polpa de uva). Durante esta primeira etapa do trabalho, o aumento do tamanho das partículas foi observado visualmente. O terceiro objetivo foi selecionar uma condição de processo adequada para a realização dos ensaios com monitoramento *in-line* do tamanho das partículas, ou seja, uma condição com complicações operacionais mínimas, de modo a proporcionar boa dinâmica do processo para realizar os ensaios de validação de tamanho.

Nesses ensaios preliminares foi utilizado como agente ligante solução aquosa de maltodextrina (20% m/m). Esse ligante foi escolhido para o início dos estudos devido à sua ampla utilização como ligante em processos de aglomeração de pós alimentícios e farmacêuticos (DACANAL e MENEGALLI, 2010, JINAPONG et al., 2008, TURCHIULI et al., 2005; DA CUNHA et al., 2009), sendo um ligante já consolidado na literatura.

Os ensaios preliminares de aglomeração com solução aquosa de maltodextrina foram realizados a partir de um planejamento fatorial completo de dois níveis (2^2) com três repetições no ponto central, totalizando 7 ensaios experimentais. As variáveis de entrada escolhidas nesta primeira etapa foram temperatura do ar (T_{ar}) e vazão de atomização do ligante (Q_{lig}). Como respostas do planejamento foram analisadas a umidade final do material (U) e o rendimento do processo (η).

As variáveis operacionais de entrada estudadas, com seus respectivos valores reais e codificados são apresentadas na Tabela 3.3, e a matriz de planejamento utilizada é mostrada na Tabela 3.4. O estudo dos efeitos das variáveis de entrada sobre as respostas estudadas foi

realizado com auxílio do *software* Statistica® 8.0, considerando nível de confiança de 90%. Esse nível de confiança foi escolhido, pois, caso fosse considerado o nível de confiança de 95%, o efeito da T_{ar} que foi significativo para o rendimento ao nível de 90%, seria eliminado ao nível de 95%, conforme será discutido no Capítulo 4.

Tabela 3.3: Variáveis operacionais e níveis do planejamento experimental 2^2 .

Variáveis reais	Variáveis codificadas	Níveis		
		-1	0	1
T_{ar} (°C)	X_1	60	70	80
Q_{lig} (mL/min)	X_2	1,5	2,0	2,5

T_{ar} : temperatura do ar; Q_{lig} : vazão de atomização do ligante.

Tabela 3.4: Matriz utilizada no planejamento experimental 2^2 .

Ensaio	T_{ar} (°C) (X_1)	Q_{lig} (mL/min) (X_2)
1	60 (-1)	1,5 (-1)
2	60 (-1)	2,5 (1)
3	80 (1)	1,5 (-1)
4	80 (1)	2,5 (1)
5	70 (0)	2,0 (0)
6	70 (0)	2,0 (0)
7	70 (0)	2,0 (0)

T_{ar} : temperatura do ar; Q_{lig} : vazão de atomização do ligante.

Os valores de temperatura do ar e vazão de atomização do ligante foram escolhidos de modo a evitar a saturação da umidade do ar na saída do leito. Além disso, foram tomados como referência valores utilizados em trabalhos similares que envolvem a aglomeração de pós alimentícios (DACANAL e MENEGALLI, 2010; MACHADO et al., 2014, HIRATA et al., 2013; HIRATA, 2015). O limite máximo da temperatura do ar foi determinado com base no resultado da análise de DSC, mostrado no Capítulo 4.

As variáveis operacionais massa de material, pressão de atomização, velocidade do ar de fluidização, quantidade de solução ligante atomizada, concentração de ligante e a altura

do bico aspersor em relação à base do leito foram mantidas em valores fixos em todos os ensaios, conforme mostrado na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Variáveis operacionais fixadas nos ensaios preliminares de aglomeração.

Variável	Nível
Massa de material	0,4 kg
Pressão de atomização	15 psig
Velocidade do ar	0,38 m/s
Quantidade de ligante atomizada	100 mL
Concentração de ligante (maltodextrina)	20% (m/m)
Altura do bico aspersor em relação à base do leito	0,3 m

Os valores de massa de material e da velocidade do ar foram escolhidos com base nos resultados do estudo fluidodinâmico. Os valores de pressão de atomização, concentração de ligante e altura do bico aspersor foram definidos com base em trabalhos semelhantes que avaliaram o processo de aglomeração em leito gás-sólido de pós proteicos (DACANAL e MENEGALLI., 2010; MACHADO et al., 2014). Contudo, peculiaridades referentes ao material e ao sistema experimental utilizados na presente tese foram consideradas, uma vez que esses diferem dos utilizados nos trabalhos pesquisados. A quantidade de ligante atomizada nesses ensaios iniciais foi de 100 mL, pois essa quantidade proporcionou o aumento do tamanho das partículas que pôde ser observado visualmente, sem ocasionar a defluidização do leito devido à saturação e/ou formação de grandes torrões na condição em que se usou maior vazão de atomização (2,5 mL/min) e menor temperatura do ar (60 °C).

3.8 Monitoramento *in-line* do tamanho das partículas

O monitoramento *in-line* (em tempo real e dentro do processo) do tamanho das partículas durante os ensaios de aglomeração foi realizado com o auxílio de um analisador de tamanho de partículas, a sonda Parsum (Parsum, IPP 70-S, Chemnitz, Alemanha). Esse dispositivo utiliza a técnica de velocimetria de filtro espacial (*Spatial Filter Velocimetry* - SFV) para medir simultaneamente a velocidade e o tamanho (corda) das partículas que passam pelo volume de medição. Portanto, a velocidade da partícula se refere à velocidade desta no volume de medição. O comprimento de corda, representa a distância entre dois pontos opostos na borda

da superfície de projeção da partícula medida. A faixa de medição da sonda Parsum abrange de 50 μm a 6000 μm . Com o monitoramento em tempo real do tamanho das partículas foi possível avaliar a evolução do crescimento das partículas durante a aglomeração e também a redução de tamanho dos grânulos durante a secagem.

O princípio da velocimetria de filtro espacial consiste na evolução da sombra deixada pelas partículas, quando um feixe de laser atravessa as mesmas em movimento aleatório, gerando um sinal. A frequência do sinal (f_0) é medida por fotodetectores e é proporcional à velocidade da partícula, expressa por $g \cdot f_0$, em que g representa a distância entre dois fotodetectores. Como as partículas passam através do feixe de laser, um sinal de pulso secundário é gerado por meio de uma fibra óptica simples. Com o tempo do sinal (t), a velocidade da partícula (v) e o diâmetro da fibra óptica (b), é calculado o comprimento de corda (x), que representa o tamanho da partícula (DIETER et al., 2011). Na Figura 3.3 é apresentado um esquema do princípio de medição da sonda Parsum por velocimetria de filtro espacial.

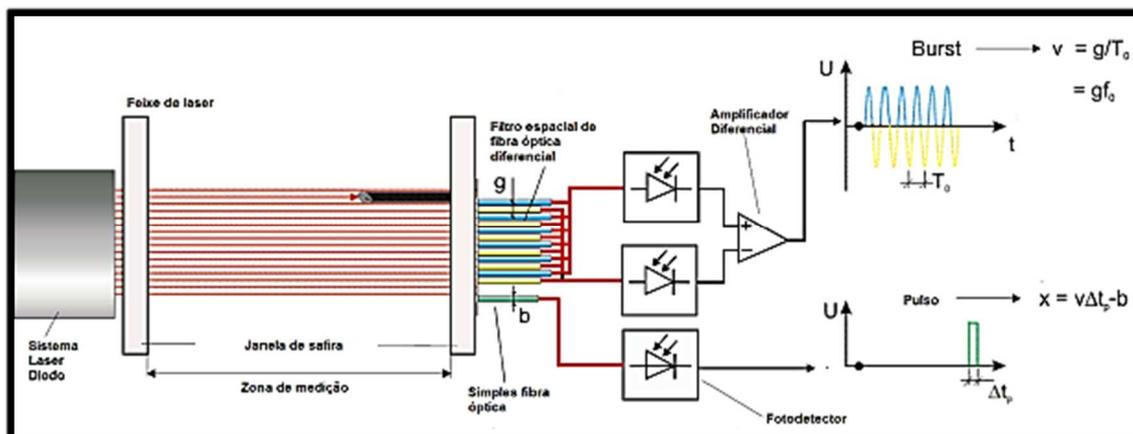


Figura 3.3: Princípio de medição da sonda Parsum IPP 70-S por velocimetria de filtro espacial (adaptado de Stöckel et al. 2013).

Na Figura 3.4 é mostrado o princípio empregado pela sonda para a construção das distribuições de tamanho. As análises de tamanho das partículas são baseadas numa avaliação estatística de um determinado número de partículas individuais. Inicialmente, partículas individuais são continuamente escritas no *ring buffer*, que é um anel de armazenamento de dados, onde certa quantidade de partículas é armazenada e utilizada nas medições. Tão logo isso é feito, os valores de medição mais antigos são substituídos por novos valores. A distribuição é mostrada em intervalos de tempo de 1 segundo, no entanto, os dados apresentados

são a cada 5,12 segundos, mesmo tempo de aquisição das demais variáveis monitoradas. Antes do *ring buffer* ser completamente construído, o que demanda um tempo variável que depende do tamanho do *ring buffer* (quantidade de partículas utilizada nas medições) e dos processadores do computador utilizado, começa a ser realizada a separação das partículas em classes de tamanhos, dentro da faixa especificada, que foi de 10 μm nesse trabalho. Após a classificação das partículas, são montados os histogramas e a curva de distribuição é obtida, a qual fornece o tamanho das partículas (SILVA, 2015).

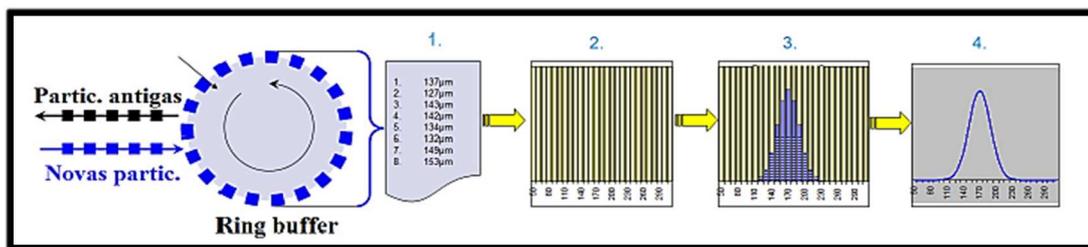


Figura 3.4: Representação esquemática da montagem das distribuições de tamanho pela sonda Parsum. Fonte: Silva (2015).

Para efetuar as medições de tamanho com a sonda é preciso conhecer a faixa de tamanho inicial do material a ser analisado. Esse conhecimento é necessário, visto que, uma faixa de tamanho deve ser estipulada e inserida no *software* da sonda antes de se efetuar as medições *in-line* com a sonda Parsum. Também é necessário determinar um valor para o nível de coincidência e um valor para o tamanho do *ring buffer*. O nível de coincidência é um parâmetro usado para eliminar coincidências das distribuições calculadas, que podem ocorrer quando pelo menos duas partículas passam pelo volume de medição simultaneamente e são interpretadas como uma única partícula. Tal efeito é reduzido por meio de métodos estatísticos durante o processamento da medição, sendo utilizado o parâmetro nível de coincidência para definir um valor de limiar estatístico para cada classe da distribuição. O nível de coincidência foi estipulado em 1% que é um valor utilizado para a maioria das aplicações de acordo com o manual de operação do equipamento. O tamanho do *ring buffer*, que é a quantidade de partículas utilizada nas medições, foi definido em 5000 partículas, com base nos resultados dos ensaios de validação de tamanho que serão apresentados no Capítulo 4.

A Figura 3.5 (a) mostra uma fotografia da sonda Parsum IPP-70S, construída em aço inoxidável 316L e na Figura 3.5 (b) é apresentado o acessório D23 que fica alocado sobre a zona de medição da sonda. O acessório D23 funciona como um dispersor de partículas que

ocasiona um fluxo contínuo e individual de partículas, sendo ideal para utilização em sistemas altamente concentrados e com partículas finas, pois minimiza problemas de incrustação e evita a ocorrência de efeitos de coincidência, pela regulagem do fluxo de ar de purga. A sonda é operada com purga de ar comprimido contínua, de modo que o ar passa internamente pelo tubo de aço inoxidável em duas linhas, denominadas de purga interna e externa. A purga interna desloca as partículas para dentro do dispersor D23, forçando a passagem linear das partículas no feixe de laser. A purga externa expulsa as partículas que se depositam no D23, deixando o orifício de entrada das partículas livre de incrustações e hábil para a realização das leituras. A purga de ar interna é mantida constante e o fluxo de ar da purga externa é controlado por uma válvula solenoide, a qual é alojada no sistema de fornecimento de ar comprimido, mostrado na Figura 3.5 (c), que possui também um regulador de pressão e um medidor de fluxo de ar comprimido. A purga externa foi estipulada para atuar a cada 10 segundos, possuindo duração de 2,0 segundos. O regulador de pressão do sistema de purga foi mantido em 3,0 bar, resultando em uma vazão de ar interna de 13,0 L/min e uma vazão de ar externa de 8,0 L/min.

O ar comprimido utilizado pela sonda foi filtrado por um conjunto de filtros coalescentes (Parker Hannifin Ltda), utilizados a fim de impedir a passagem de umidade, óleo e partículas para o sensor de medição. O conjunto de filtros coalescentes é composto por dois elementos filtrantes, o primeiro com porosidade padrão de grau 10 (Parker, 3532 - 2300F10) e o segundo com porosidade padrão de grau 6 (Parker, 3532 - 2300F06), ambos constituídos por microfibras de borosilicato e, finalmente, por um elemento de carvão ativado (Parker, 3532 - 2300FAU). O filtro coalescente de grau 10 é um pré-coalescedor (pré-filtro) para o grau 6 e atua na remoção primária de aerossóis de difícil drenagem, promovendo melhor eficiência na coalescência de partículas, sem aumento da perda de carga. O filtro coalescente de grau 6 atua na remoção total dos aerossóis líquidos e finos em suspensão. O elemento de carvão ativado atua na eliminação final dos últimos traços de hidrocarbonetos da corrente gasosa, na faixa de 0,5 ppm a 2 ppm. Na Figura 3.5 (d) é apresentada uma fotografia da sonda acoplada ao leito.



Figura 3.5: (a) Fotografia da sonda Parsum IPP 70-S; (b) Dispensador D23; (c) Sistema de fornecimento de ar comprimido; (d) Fotografia da sonda acoplada ao leito.

A posição da sonda no leito foi definida com base no projeto do leito, a fim de suportar as tensões no acrílico, visto que, a sonda pesa 1,5 kg. Desse modo, a sonda foi alocada na parte cônica a 3,0 cm da base do leito. O acessório D23 (zona de medição da sonda) foi posicionado a cerca de 1,0 cm da parede do leito e voltado para cima. Essas escolhas também foram baseadas em observações visuais durante ensaios preliminares, de modo a minimizar a influência desse equipamento sobre a dinâmica de movimento das partículas e possibilitar a obtenção de medições contínuas. Na parte cônica, tem-se uma maior quantidade de partículas durante todo o processo, garantindo a manutenção contínua da taxa de circulação de partículas. Germer et al. (2009) e Foltmann et al. (2014) em seus estudos de monitoramento de tamanho de partículas, também posicionaram a sonda Parsum na parte cônica de leitos fluidizados cônico-cilindros. Segundo os autores essa posição foi a mais adequada para a aquisição de medições confiáveis do tamanho das partículas.

Durante a realização de um ensaio preliminar com a sonda inserida na região central, foi observada a formação de torrões entre a base do leito e a sonda, o que prejudicou o movimento das partículas. A escolha da posição e direção do acessório D23 foi também baseada nos bons resultados obtidos por Silva (2015) em ensaios de recobrimento de celulose microcristalina na forma de pó e de pellets em leito fluidizado. O autor definiu a direção do acessório D23 para cima e a 1,0 cm da parede como apropriada para a obtenção de resultados comparáveis com técnicas de medições *off-line*, ao invés da direção para baixo e posicionamento na região central.

Os sinais obtidos pelos sensores de fibra óptica da sonda Parsum são enviados para o computador por meio do *hardware* NI USB-5132 (*National InstrumentsTM*). Os dados de distribuição de tamanho são processados pelo *software* Inline Particle Probe 7.14, que fornece os valores dos tamanhos característicos (D_{10} , D_{50} e D_{90}) com base em número e volume, as distribuições de tamanho das partículas em número e volume, além do peneiramento *on-line* com base em peneiras conhecidas da série *Tyler* e a velocidade das partículas que passam pela zona de medição. Esses dados são, então, enviados para o LabVIEW por protocolo OPC Server, procedimento desenvolvido por Silva (2015). Nesta tese, são apresentadas as informações de tamanho (D_{10} , D_{50} e D_{90}) com base em volume, com foco na informação do D_{50} , que representa o tamanho médio da distribuição, bem como as distribuições de tamanho em volume e o peneiramento *on-line*.

3.9 Método *off-line* para determinação do tamanho das partículas

A técnica de difração a laser foi utilizada para caracterizar a proteína concentrada de arroz em pó (matéria-prima) em relação ao seu tamanho. A difração a laser também foi a técnica empregada para a validação dos resultados obtidos pela sonda Parsum nos ensaios a seco e a úmido realizados na etapa de validação. É importante ressaltar que, embora o peneiramento seja a técnica clássica e, comumente, utilizada para determinação de tamanho de partículas, a técnica de difração a laser foi escolhida para as análises *off-line*, uma vez que o peneiramento da matéria-prima foi inviável, pois ocorreu a obstrução das aberturas das malhas das peneiras, devido à presença de partículas muito finas no material. A difração a laser, assim como o peneiramento, apresenta limitações para a análise de tamanho de partículas aglomeradas, devido à quebra dos grânulos, pois em ambas as análises é utilizado determinado nível de agitação/vibração das partículas. Portanto, um cuidado especial deve ser tomado ao realizar essas análises com partículas aglomeradas.

Na difração a laser as partículas são dispersas num fluido em movimento e uma luz laser incidente sobre as partículas ocasiona diversos fenômenos de descontinuidade na luz, tais como a difração, a refração, a reflexão e a absorção. A partir da difração da luz incidente, os sinais de luz espalhados são detectados por diversos detectores, que captam os sinais de luz em função do ângulo de espalhamento. A luz não espalhada, a qual é analisada como obscuração, também é captada para tentar reduzir o ruído do espalhamento de luz, que pode ser ocasionado pelo fluido e por interferentes. O tamanho da partícula modifica o ângulo e a intensidade de

espalhamento da luz incidente. Desse modo, partículas grandes apresentam alto sinal de intensidade com baixo ângulo de espalhamento, já partículas pequenas apresentam baixo sinal de intensidade com alto ângulo de espalhamento. As informações de tamanho das partículas podem ser obtidas por meio de correlações matemáticas desenvolvidas por Mie e Fraunhofer (SILVA, 2015). A base da técnica é a consideração de que as partículas apresentam formato esférico, sendo que a informação obtida é o tamanho de partículas equivalente a esferas de mesmo volume que a partícula, ou seja, o tamanho das partículas com base em volume.

As medidas de tamanho foram realizadas no Mastersizer (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, UK), disponível no Laboratório de Engenharia de Processos (LEP/FEA/UNICAMP), utilizando a aproximação de Fraunhofer para obtenção das informações. A faixa de medição do Mastersizer 2000 abrange de 0,02 μm a 2000 μm . Para a matéria-prima as análises foram conduzidas a seco em triplicata, sendo que em cada análise foram realizadas duas medições.

As análises dos pós aglomerados foram realizadas via úmida, pela dispersão das partículas em meio líquido com agitação mínima na cuba de entrada onde a amostra é inserida e sem o uso do banho ultrassônico, a fim de evitar a quebra dos grânulos. As análises foram realizadas em duplicata, sendo que em cada análise são realizadas duas medições. Os valores médios foram apresentados. Para a escolha do meio líquido, cerca de 2 gramas do material aglomerado foi inserido em béqueres contendo água e etanol 99%, sendo realizada a agitação manual desse sistema por cerca de 5 minutos. As partículas em água deixaram o meio com coloração bege, indicando que houve dispersão de parte das partículas, enquanto que o meio contendo etanol não apresentou mudança brusca de coloração, mantendo os grânulos praticamente íntegros, o que pôde ser observado visualmente. Como a análise no Mastersizer ocorre em poucos segundos, o etanol 99% foi o líquido escolhido para a dispersão das amostras.

As informações de tamanho (D_{10} , D_{50} e D_{90}) com base em volume, obtidas pelo método *in-line* e pelo método *off-line*, foram utilizadas na discussão dos resultados.

3.10 Método *off-line* para determinação do conteúdo de umidade

O conteúdo de umidade da matéria-prima e dos pós aglomerados foi determinado com o auxílio de um analisador de umidade com aquecimento por lâmpada de halogênio (Mettler Toledo, HR83), mostrado na Figura 3.6. Com este equipamento foi possível realizar o monitoramento do conteúdo de umidade do material durante os ensaios de aglomeração. O

analisador de umidade com aquecimento por lâmpada de halogênio emprega o princípio termogravimétrico, de modo que um radiador de halogênio seca a amostra enquanto uma balança analítica integrada determina continuamente a perda de peso, que é interpretada como o conteúdo de umidade da amostra.

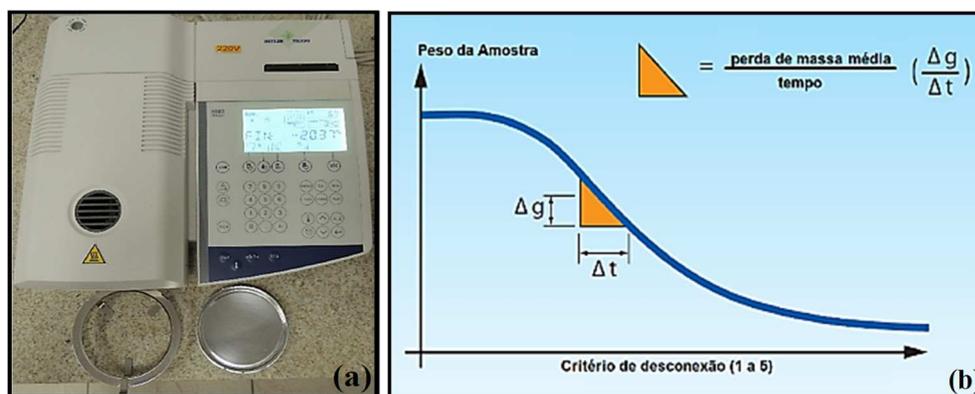


Figura 3.6: (a) Analisador de umidade HR83; (b) Curva esquemática da perda de massa da amostra em função da taxa de aquecimento. Fonte: Silva, 2015.

Para a utilização do analisador de umidade é preciso definir a temperatura de aquecimento, o critério de desligamento (CD) e o programa de secagem. O critério de desligamento, também denominado de critério de desconexão, determina o ponto em que a medição com o analisador de umidade de halogênio será automaticamente encerrada, que ocorre quando a relação entre variação de peso (Δg) por unidade de tempo (Δt) é menor do que a perda de peso fixada ao longo de um determinado período de tempo. Em relação ao programa de secagem, optou-se pelo aquecimento em degrau instantâneo, que é o programa padrão de fábrica, adequado para a maioria das amostras.

Foi realizada a calibração do analisador com base no método de referência para determinação de umidade (AOAC, 1995), por meio de secagem direta em estufa a 105 °C até peso constante, a fim de determinar a temperatura de aquecimento e o critério de desligamento mais adequados. Para tanto, foi efetuado um procedimento que consistiu em variar a temperatura (105 °C, 135 °C, 140 °C e 150 °C) em função dos 5 critérios de desligamento disponíveis no sistema de medição do analisador. Esses ensaios foram realizados em triplicata, sendo utilizada uma amostra de 2 gramas de proteína concentrada de arroz em pó *in natura*. O conteúdo de umidade da amostra também foi analisado, em triplicata, pelo método de referência

em estufa. A temperatura e o critério de desligamento mais adequados foram definidos com base na menor diferença observada entre os valores de umidade obtidos com os dois métodos.

A Figura 3.7 mostra os resultados médios de umidade obtidos com cada critério de desligamento e temperatura de aquecimento e também a umidade obtida em estufa.

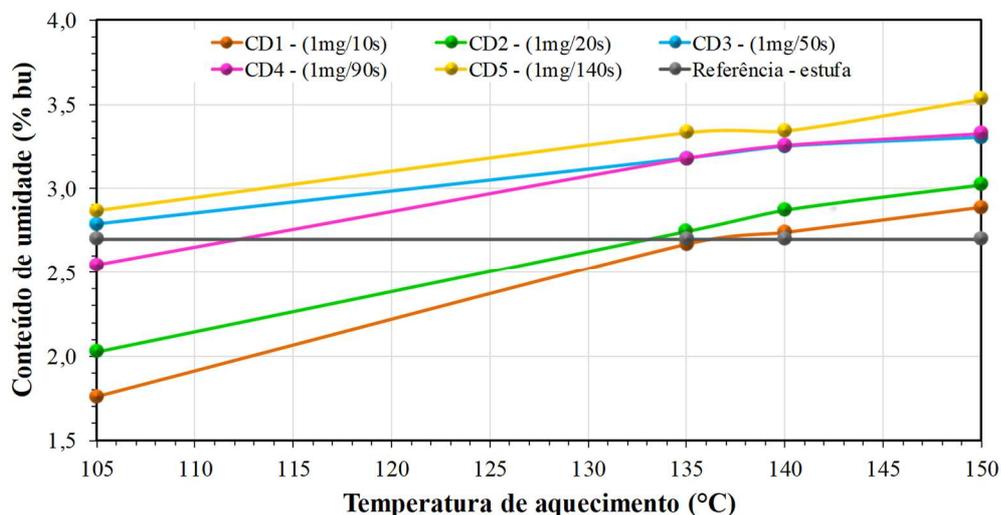


Figura 3.7: Curvas de calibração do analisador de umidade para a proteína concentrada de arroz.

O conteúdo de umidade da proteína concentrada de arroz *in natura* obtido em estufa foi de $2,70\% \pm 0,10\%$ (b.u.). Foi observado que o critério de desligamento 1 associado com a temperatura de $135\text{ }^{\circ}\text{C}$, apresentou o menor desvio em relação ao método de referência, resultando em um valor de umidade de $2,67\% \pm 0,05\%$ (b.u.). Portanto, esses parâmetros foram utilizados para a análise do conteúdo de umidade dos pós durante os ensaios de aglomeração.

3.11 Ensaios de validação do tamanho das partículas

Os ensaios para validação do tamanho das partículas foram conduzidos em leite seco, apenas com a presença das fases gasosa (ar) e sólida (partículas) e também em leite úmido, com a adição de ligante. Em ambos os casos, foram realizadas medições *in-line* de tamanho das partículas com a sonda Parsum, variando o tamanho do *ring buffer* (quantidade de partículas utilizada nas medições), a fim de verificar qual valor desse parâmetro é adequado para obter informações de tamanho próximas às obtidas por difração a laser. Além disso, foi considerado o tempo necessário para a construção do *ring buffer*, visto que altos valores aumentam a dinâmica de atraso no cálculo estatístico das distribuições. Os valores testados de *ring buffer* foram 500, 1000, 2000, 3000, 5000, 10000, 15000 e 20000 partículas.

Os ensaios em leito seco foram realizados com velocidade do ar de 0,38 m/s e massa de material de 0,4 kg em temperatura ambiente, de acordo com o estudo fluidodinâmico. Nesses ensaios, o material permaneceu em fluidização por cerca de 17 minutos, o que permitiu a aquisição de 200 valores de tamanho, uma vez que a cada 5,12 segundos é registrada uma medição de tamanho com a sonda. Para os ensaios em leito úmido, ou seja, ensaios de aglomeração, foi utilizada vazão de atomização de 2 mL/min, pressão de atomização de 15 psig, temperatura do ar de 80 °C, massa de material de 0,4 kg e 120 mL de solução aquosa de maltodextrina 20%. Essas condições operacionais foram baseadas nos resultados obtidos nos ensaios preliminares de aglomeração.

3.12 Ensaio de aglomeração utilizando água como ligante

Após a definição dos parâmetros necessários para efetuar o monitoramento *in-line* do tamanho das partículas utilizando a sonda foi realizado um ensaio de aglomeração utilizando água como agente ligante. Nesse ensaio, o tamanho das partículas foi monitorado *in-line* com a sonda Parsum. Os valores das variáveis operacionais utilizadas foram os mesmos utilizados nos ensaios de aglomeração para validação de tamanho, descritos no item 3.11.

3.13 Ensaios preliminares de aglomeração utilizando SAS como ligante

Preliminarmente aos ensaios do planejamento composto central utilizando SAS como ligante, foram realizados cinco ensaios a fim de avaliar a influência da temperatura do ar (T_{ar}), da vazão de atomização do ligante (Q_{lig}) e da concentração de ligante (C_{lig}) no tamanho médio (D_{50v}) e no rendimento do processo (η). O tamanho médio final das partículas (D_{50v}), base em volume, corresponde à média dos valores dos cinco últimos *loops* registrados (cada *loop* representa 5,12 segundos de instante de tempo em que as informações são atualizadas).

As vazões de atomização do ligante foram iguais a 1,5 mL/min e 2,5 mL/min, mesma faixa utilizada nos ensaios preliminares utilizando maltodextrina como ligante.

A concentração da solução ligante foi escolhida com base em trabalhos que utilizaram alginato de sódio em processos de aglomeração (MENDEZ, 2013) e de recobrimento (DEWETTINCK et al., 1998). Para isso, foram preparadas diferentes soluções com alginato de sódio nas concentrações de 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 (g/100 g de solução), resultando nas soluções denominadas de SAS 1,0%, SAS 1,5%, SAS 2,0% e SAS 2,5%. Em relação à solução SAS 2,5%, foi observado visualmente que esta solução apresentou aspecto de um gel altamente

viscoso. Adicionalmente, foi constatado durante alguns ensaios iniciais, o difícil escoamento dessa solução através da mangueira que conduz até o bico aspersor. De acordo com Codemo et al. (2013), o aumento da concentração de soluções de alginato de sódio resulta em um aumento da viscosidade. Maior viscosidade aumenta o atrito nas paredes da mangueira, ocasionando maior perda de carga, o que exige maior trabalho da bomba. Além do difícil escoamento, a solução SAS 2,5% provocou o entupimento do bico aspersor, sendo necessária a parada do processo, tornando o uso dessa solução inviável, considerando a pressão de atomização e vazões de ligantes utilizadas nessa tese. As demais soluções não apresentaram problemas de escoamento. Portanto, optou-se por realizar os ensaios preliminares com concentrações de 1,0% e 2,0% (m/m).

Nesses ensaios, optou-se por utilizar temperaturas 5 °C maiores que as temperaturas utilizadas nos ensaios preliminares com maltodextrina, sendo utilizadas temperaturas de 65 °C e 85 °C. Isso porque, foi verificado nos ensaios com maltodextrina que o uso da temperatura de 60 °C e da vazão de ligante de 2,5 mL/min prejudicou a dinâmica de movimento das partículas e resultou em alta umidade do produto. Além disso, o aumento na temperatura foi empregado para evitar que no nível extremo inferior do planejamento composto central (-1,68) seja utilizada uma temperatura inferior à 60 °C. Temperaturas inferiores a esse valor comprometeriam o processo e o produto, devido à alta umidade no interior do leito.

Para evitar o arraste excessivo de finos, principalmente no início do processo, devido à contribuição de ambos os sistemas de ar comprimido (bico aspersor e sonda), optou-se por diminuir a pressão de atomização de 15 psig (utilizada nos ensaios preliminares com maltodextrina) para 12,5 psig. Essa hipótese foi baseada nos ensaios de validação de tamanho, nos quais se utilizou a sonda e o rendimento foi em torno de 50%, sendo inferior do que nos ensaios preliminares com maltodextrina, nos quais não se usou a sonda. A quantidade de ligante atomizada foi de 125 mL. Os valores de massa de material, velocidade do ar e a altura do bico aspersor foram os mesmos utilizados nos ensaios preliminares de aglomeração utilizando maltodextrina como ligante (Tabela 3.5) e foram mantidos fixos.

O processo de aglomeração consistiu da fase de atomização do ligante seguido pela fase de secagem, que foi realizada até o produto atingir teor de umidade igual ou inferior a 3,5% (b.u.). O teor de umidade final do produto foi estipulado com base no conteúdo de umidade da matéria-prima. De acordo com o laudo técnico do produto, para armazenamento seguro o teor

de umidade da matéria-prima deve ser menor do que 5% (b.u.). No entanto, segundo informações relatadas pelo fabricante, por questão de segurança, a maioria dos lotes da matéria-prima são, preferencialmente, comercializados com teor de umidade entre 2% e 4%, que são valores inferiores ao valor limite para o armazenamento. Desse modo, foi estipulado como desejável um teor de umidade final igual ou inferior a 3,5% (b.u.) para o produto aglomerado. Nesses ensaios foi realizado o monitoramento *in-line* do tamanho das partículas e o monitoramento *off-line* do conteúdo de umidade.

3.14 Planejamento dos experimentos de aglomeração

O estudo de aglomeração de proteína concentrada de arroz em leite fluidizado foi realizado utilizando experimentos planejados para cada ligante estudado (SAS e PUP). Foram propostos planejamentos do tipo composto central rotacional (PCCR), com o intuito de avaliar a influência das variáveis operacionais selecionadas nas respostas de interesse para cada caso.

Para todas as condições estudadas, o processo de aglomeração consistiu da fase de atomização do ligante seguido pela fase de secagem, que foi realizada até o produto atingir teor de umidade igual ou inferior a 3,5% (b.u.). Durante os ensaios foi realizado o monitoramento *in-line* do tamanho das partículas e o monitoramento *off-line* do conteúdo de umidade. A quantidade de ligante atomizada foi estipulada em 80 mL, a fim de estudar a possibilidade de formação de grânulos em um curto tempo de atomização do ligante. O maior tempo de atomização foi de 69 minutos, levando em consideração a menor vazão de atomização estudada (1,16 mL/min), que foi empregada no PCCR utilizando SAS como ligante.

3.14.1 Planejamento experimental para a aglomeração de proteína concentrada de arroz utilizando soluções de alginato de sódio como ligante

Para o estudo da aglomeração de proteína concentrada de arroz utilizando soluções aquosas de alginato de sódio (SAS) como ligante foi proposto um planejamento composto central rotacional (PCCR), com triplicata no ponto central, totalizando 17 experimentos. As variáveis de entrada e de resposta do PCCR e as variáveis fixadas nos ensaios foram definidas com base no conhecimento adquirido nos ensaios preliminares. As variáveis de entrada escolhidas foram: temperatura do ar de fluidização (T_{ar} , X_1), vazão de atomização do ligante (Q_{lig} , X_2) e concentração de ligante (C_{lig} , X_3). Como respostas foram analisados o tamanho

médio final das partículas (D_{50v}) e o rendimento do processo (η). O valor do D_{50v} utilizado (base em volume), corresponde à média dos valores dos cinco últimos *loops* registrados.

O estudo dos efeitos das variáveis de entrada sobre as respostas foi realizado com auxílio do *software* Statistica® 8.0, considerando nível de confiança de 90%. Esse nível de confiança foi utilizado, pois, caso fosse considerado o nível de confiança de 95%, o efeito da T_{ar} que foi significativo para o D_{50v} ao nível de 90% seria eliminado ao nível de 95%, conforme será discutido no Capítulo 4.

As condições experimentais estudadas no PCCR constam na Tabela 3.6, enquanto que na Tabela 3.7 são mostradas as variáveis operacionais mantidas fixas durante os ensaios.

Tabela 3.6: Variáveis operacionais e níveis do PCCR utilizando SAS como ligante.

Variáveis reais	Variáveis codificadas	Níveis				
		-1,68	-1	0	1	1,68
T_{ar} (°C)	X ₁	58,2	65	75	85	91,8
Q_{lig} (mL/min)	X ₂	1,16	1,5	2,0	2,5	2,84
C_{lig} (% m/m)	X ₃	0,66	1,0	1,5	2,0	2,34

T_{ar} : temperatura do ar; Q_{lig} : vazão de atomização do ligante; C_{lig} : concentração de ligante.

Tabela 3.7: Variáveis operacionais fixadas nos ensaios do PCCR.

Variável	Nível
Massa de material	0,4 kg
Pressão de atomização	10 psig
Velocidade do ar	0,38 m/s
Quantidade de ligante atomizado	80 mL
Altura do bico aspersor em relação à base do leito	0,3 m

A massa de produto obtida ao final de cada ensaio foi passada por uma peneira com abertura de 850 μm e as partículas maiores que esse tamanho foram denominadas como torrões. Optou-se por utilizar a peneira de 850 μm para classificar os torrões, pois foi constatado que para a maioria dos ensaios, as maiores partículas aglomeradas ficaram retidas entre as peneiras de 600 μm e 710 μm . A massa de torrões foi contabilizada e então calculou-se a fração de torrões, com base na massa de produto obtida ao final de cada ensaio.

3.14.2 Planejamento experimental para a aglomeração de proteína concentrada de arroz utilizando polpa de uva como ligante

O estudo do processo de aglomeração de proteína concentrada de arroz em leite fluidizado utilizando polpa de uva (PUP) como ligante foi realizado de acordo com um planejamento composto central rotacional (PCCR) com triplicata no ponto central, totalizando 11 experimentos. As variáveis de entrada estudadas foram temperatura do ar de fluidização (T_{ar} , X_1) e vazão de atomização do ligante (Q_{lig} , X_2). As variáveis de entrada e as variáveis fixadas foram as mesmas utilizadas no PCCR utilizando SAS como ligante. Entretanto, no caso da polpa de uva a variável concentração de ligante não foi analisada, uma vez que a polpa de uva foi utilizada pura, ou seja, sem diluições. Os valores das variáveis de entrada nos níveis -1, 0 e 1 para o PCCR com PUP foram os mesmos do PCCR com SAS, para que fosse possível realizar a comparação dos ensaios com ambos os ligantes sob as mesmas condições operacionais. As variáveis de resposta analisadas foram: tamanho médio final das partículas (D_{50v}), rendimento do processo (η) e teor de antocianinas (C_a), sendo as mesmas respostas analisadas para o PCCR utilizando SAS como ligante, exceto o teor de antocianinas.

O estudo dos efeitos das variáveis de entrada sobre as respostas foi realizado com auxílio do software Statistica® 8.0, considerando nível de confiança de 90%, mesmo nível utilizado para o ligante SAS, para efeitos de comparação, embora nesse caso seja possível utilizar 95% confiança sem alteração da significância dos efeitos das variáveis independentes sobre as respostas, conforme será mostrado no Capítulo 4. As condições experimentais estudadas no PCCR com PUP constam na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Variáveis operacionais e níveis do PCCR utilizando PUP como ligante.

Variáveis reais	Variáveis codificadas	Níveis				
		-1,41	-1	0	1	1,41
T_{ar} (°C)	X_1	60,9	65	75	85	89,1
Q_{lig} (mL/min)	X_2	1,295	1,5	2,0	2,5	2,705

T_{ar} : temperatura do ar; Q_{lig} : vazão de atomização do ligante.

3.15 Definição das condições ótimas de processo

Os resultados dos planejamentos experimentais foram estatisticamente analisados usando o *software* Statistica v.8.0 (StatSoft, Inc., USA). A determinação da condição ótima do processo de aglomeração para cada ligante foi realizada utilizando a Metodologia das Superfícies de Resposta (MSR), baseando-se nos modelos estatísticos completos gerados pelos planejamentos. Para tanto, foi realizada a otimização simultânea das múltiplas repostas por meio de um processo de otimização multiobjetivo, utilizando-se o programa *Solver toolbox* (Microsoft Excel v.2016) e o algoritmo do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG). Segundo Sekulski (2014), o problema de otimização multiobjetivo pode ser resolvido considerando-se cada um dos objetivos individualmente e incluindo os demais objetivos no conjunto de restrições. Assim, na primeira etapa da otimização foi realizada a otimização individual das variáveis de resposta para a obtenção dos valores alvo. Na segunda etapa da otimização, foi realizada a otimização múltipla. A variável de resposta rendimento foi selecionada para ser otimizada, e as demais variáveis de resposta foram tratadas como restrições, sendo os pontos ótimos individuais utilizados como alvo nas restrições.

3.16 Rendimento do processo

O rendimento do processo (η) foi definido como sendo a razão entre a massa de sólidos remanescente no leito ao final dos ensaios (m_f) e a massa de sólidos adicionada no leito (m_i), ambas em base seca. A massa de sólidos adicionada no leito (m_i) inclui a massa de matéria-prima (base seca) e a massa de sólidos presente na solução ligante. A massa de material elutriado (m_{elut}) e as perdas decorrentes da incrustação de produto na parede do leito (m_{inc}), ou pela formação de torrões ($m_{torrões}$), foram desconsideradas conforme mostrado na Equação 3.3:

$$\eta(\%) = \frac{m_f}{m_i} = \frac{m_i - (m_{elut} + m_{inc} + m_{torrões})}{m_i} \cdot 100 \quad (3.3)$$

3.17 Monitoramento da eficiência de evaporação

Durante a realização dos ensaios de aglomeração foi monitorada a eficiência de evaporação. Primeiramente, foram determinados os parâmetros psicrométricos do ar de entrada e de saída do leito, tais como: temperatura de bulbo seco/úmido, umidade relativa/absoluta e umidade/temperatura na condição de saturação adiabática do ar de saída. Os termohigrômetros

instalados na entrada e na saída do leito forneceram os valores da umidade relativa e temperatura de bulbo seco. O termohigrômetro da entrada foi alocado antes do aquecedor, pois o mesmo é sensível a altas temperaturas (superior a 70 °C). Com os dados da umidade relativa e temperatura de bulbo seco do ar de entrada, foi possível calcular a umidade absoluta na entrada (antes do aquecimento, que é a mesma após o aquecimento) e a temperatura de bulbo úmido, por meio de uma sub-rotina desenvolvida no instrumento virtual (VI) do *software* LabVIEW. Com os dados de umidade relativa e temperatura de bulbo seco do ar de saída, foi calculada, de forma semelhante, a umidade absoluta e a temperatura de bulbo úmido na saída.

A eficiência de evaporação foi obtida conforme proposto por Kage et al. (1996), Dewettinck et al. (1998) e Dewettinck et al. (1999). Kage et al. (1996) definiram uma eficiência de evaporação para o processo de recobrimento em leito fluidizado, baseado na relação entre a umidade absoluta do ar de saída (Y_{out}) e a umidade absoluta avaliada na saturação adiabática (Y_s), ou seja, na temperatura de bulbo úmido do ar, conforme mostrado na Equação 3.4.

$$R = Y_{out}/Y_s \quad (3.4)$$

Por sua vez, Dewettinck et al. (1998) e Dewettinck et al. (1999) definiram eficiência de evaporação para recobrimento de acordo com a Equação 3.5, considerando a umidade absoluta do ar de entrada (Y_{in}).

$$E = (Y_{out} - Y_{in})/(Y_s - Y_{in}) \quad (3.5)$$

Quando as eficiências (E e R) aproximam-se da unidade é um indicativo de que a energia térmica do ar de entrada não é suficiente para garantir boas condições de secagem, e o leito tende à saturação de umidade. A rotina dos cálculos utilizados para determinar as propriedades psicrométricas do ar durante os ensaios de aglomeração foi desenvolvida por Silva (2015) e encontra-se descrita no Apêndice A.

3.18 Caracterização físico-química dos sólidos particulados

A caracterização da matéria-prima e dos pós aglomerados foi realizada a fim de identificar possíveis alterações das propriedades físico-químicas do produto ocasionadas pelo processo, possibilitando a comparação do produto final com o produto inicial. Tal caracterização é interessante, pois fornece informações relevantes para as etapas de manipulação, transporte, embalagem, armazenamento e consumo, sendo indicativos da qualidade e da aceitação do produto. A caracterização físico-química da matéria-prima e dos

pós aglomerados foi realizada por meio de análises de tamanho médio e distribuição de tamanho de partículas, fluidez, tempo de instantaneização, conteúdo de umidade e teor de antocianinas. A determinação do tamanho médio e distribuição de tamanho de partículas foi realizada *in-line* e também *off-line*, conforme descrito nos itens 3.8 e 3.9. A determinação do conteúdo de umidade foi efetuada conforme descrito no item 3.10. Para a matéria-prima, também foram realizadas análises de densidade absoluta e análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC). A matéria-prima e os pós aglomerados nas condições ótimas de processo, também foram analisados quanto a sua morfologia. As metodologias utilizadas para a caracterização dos sólidos particulados estão descritas nos subitens a seguir.

3.18.1 Fluidez

A fluidez refere-se à facilidade com que um determinado material particulado escoar. Uma estimativa deste parâmetro pode ser obtida por meio de correlações, tais como o índice de Hausner (HR) e o índice de compressibilidade de Carr (I_{Carr}) (TURCHIULI et al., 2005; JONG et al., 1999; GELDART et al., 1984). Esses índices relacionam a densidade do leito de partículas (ρ_b - densidade aparente aerada) e densidade do leito de partículas compactado (ρ_t - densidade aparente compactada), conforme apresentado no Capítulo 2.

Para a determinação da densidade do leito, um volume de aproximadamente 20 mL de partículas foi colocado em uma proveta de 20 mL. Em seguida, a proveta foi pesada em balança analítica para obter a massa das partículas, sendo conhecida a massa da proveta vazia. A densidade do leito foi calculada pela razão entre a massa e o volume das partículas ($\rho_b = m_{partículas} / V_{partículas}$). Para a determinação da densidade do leito compactado, a mesma proveta utilizada para obtenção da densidade do leito, incluindo o seu conteúdo, foi colocada em agitação no equipamento *Autotap Tap Density Analyzer* (Quantachrome Instruments®, DAT-4). Foi utilizado um número padronizado de 1250 batidas para a compactação da amostra de acordo com a European Pharmacopoeia (2010). A densidade do leito compactado foi obtida pela razão entre a massa, que foi a mesma utilizada anteriormente, pelo volume final medido na proveta após a compactação. Os resultados obtidos foram comparados com as Tabelas 2.1 e 2.2, apresentadas no Capítulo 2, a partir das quais obteve-se uma estimativa do nível de fluidez.

3.18.2 Tempo de instantaneização

O tempo de instantaneização ou tempo de molhamento é o tempo necessário para a submersão completa de todas as partículas do pó após serem colocadas sobre a superfície de um líquido. O tempo de instantaneização foi determinado por meio de um dispositivo semelhante ao descrito por Hoge Kamp e Schubert (2003) e, posteriormente, modificado por Dacanal (2005). A Figura 3.8 (a) mostra um esquema do dispositivo e a Figura 3.8 (b) uma fotografia do mesmo dispositivo.

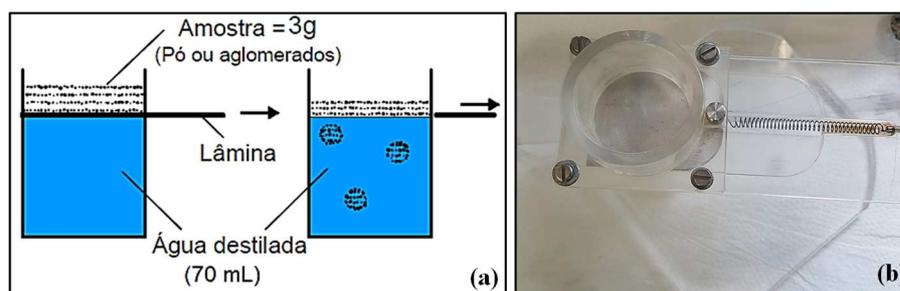


Figura 3.8: (a) Esquema representativo (adaptado de DACANAL, 2009) e (b) fotografia do dispositivo para determinação do tempo de instantaneização.

O reservatório é preenchido com 70 mL de água destilada à temperatura ambiente (27 °C), sendo este tampado com uma lâmina presa por um pino. Em seguida, 3g de amostra é distribuída sobre a superfície da lâmina e o dispositivo é colocado, por alguns segundos, sobre uma superfície vibratória para uniformizar a camada de partículas sobre a lâmina. O teste é iniciado quando o pino é acionado provocando o deslocamento da lâmina, de modo que a amostra de pó entra em contato com o líquido. O teste é finalizado quando ocorre a imersão completa da camada de partículas do pó (tempo de instantaneização). O teste foi filmado com o auxílio de uma câmera digital e o tempo de instantaneização foi determinado por meio do processamento dos vídeos utilizando o *software* Windows Movie Maker (v 5.1, Microsoft).

3.18.3 Densidade absoluta

A densidade absoluta foi avaliada por picnometria a gás hélio, em picnômetro (Micromeritics, AccuPyc 1330), disponível no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ/UNICAMP).

3.18.4 DSC - *Differential Scanning Calorimetry*

A desnaturação e mudanças de funcionalidade das proteínas podem ocorrer durante processos de secagem, moagem e armazenamento, o que pode influenciar na sua qualidade e propriedades funcionais. Desse modo, as propriedades térmicas da proteína são informações úteis para o processamento de alimentos proteicos e *design* de processos que envolvem calor (JU et al., 2001). A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada a fim de avaliar a estabilidade térmica da matéria-prima. As curvas de DSC fornecem a transição endotérmica atribuída à desnaturação da proteína (entalpia de desnaturação, ΔH), além da temperatura de desnaturação (T_d) que indica a estabilidade térmica da proteína (ZHOU et al., 2016), sendo um método reportado na literatura para avaliação das propriedades térmicas do arroz, farinha de arroz e proteínas do arroz (NORMAND e MARSHALL, 1989; WANG et al., 1999; JU et al., 2001; TANG et al., 2003). Para proteínas, as curvas de desnaturação resultam de alterações térmicas associadas à quebra das ligações envolvidas na estabilização da estrutura proteica (ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e interações eletrostáticas) (MOLINA ORTIZ e AÑÓN, 2001). A temperatura de desnaturação (T_d) da proteína concentrada de arroz em pó foi determinada por meio dessa análise. Com o conhecimento da T_d foi possível empregar uma temperatura de segurança durante o processo de aglomeração.

A análise de DSC foi realizada em calorímetro diferencial de varredura (MDSC-2920 (TA Instruments, EUA) com resfriamento controlado por um resfriador mecânico RCS (Refrigerated Cooling Accessory), disponível no Laboratório de Engenharia de Processos (LEP/FEA/UNICAMP). A metodologia utilizada foi adaptada de Wang et al. (1999), na qual foram dissolvidos 0,36 mg de proteína concentrada de arroz em 6 μ L de tampão fosfato 0,06 M (pH 7,0) contendo NaCl 0,1 M. Esse procedimento foi realizado em cápsula de alumínio, a qual foi hermeticamente fechada e submetida à análise. A amostra foi aquecida de 25 a 100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de nitrogênio de 150 mL/min. Foi utilizada como referência uma cápsula de alumínio contendo a solução de tampão fosfato 0,06M (pH 7,0) e NaCl 0,10M hermeticamente fechada.

3.18.5 Teor de proteínas

O teor de proteínas foi determinado pelo método clássico de Kjeldahl, segundo a metodologia AOAC (1995). O fator utilizado na conversão do teor de nitrogênio em proteína foi de 5,95, que é o fator utilizado para o arroz e farinha de arroz (SGARBIERI, 1996).

3.18.6 Antocianinas

Para os pós aglomerados utilizando polpa de uva como ligante, foi determinado o teor de antocianinas, a fim de avaliar o possível enriquecimento do pó com esse composto. O teor de antocianinas foi determinado como descrito no item 3.3.5.

3.18.7 Morfologia

A morfologia das partículas dos pós foi analisada utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Leo 440i, LEO Electron Microscopy, Oxford, Inglaterra), disponível no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ/UNICAMP). As magnitudes analisadas foram de 100, 500, 1000 e 5000 vezes.

3.19 Apresentação dos resultados

As análises de caracterização dos sólidos particulados e das soluções ligantes foram realizadas no mínimo em triplicata e os resultados apresentados são as médias dos resultados de cada análise com os respectivos desvios padrão (s), calculados pela Equação 3.6:

$$s = \sqrt{\left(\frac{1}{n-1}\right) \times \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.6)$$

em que N é o número total de repetições x_i é o i -ésimo valor, e \bar{x} é a média dos resultados.

As diferenças entre as médias dos resultados foram avaliadas estatisticamente por Análise de Variância, aplicando-se o Teste de *Tukey* ao nível de 5% de significância, com o auxílio do *software* Minitab® 16.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dessa tese. Primeiramente, são mostradas as caracterizações da matéria-prima e dos ligantes. Em seguida, são apresentados os resultados dos ensaios fluidodinâmicos, ensaios preliminares e ensaios da validação de tamanho das partículas. Após, são apresentados os ensaios de aglomeração para cada ligante, com base nos planejamentos experimentais. Por fim, é mostrada a caracterização dos produtos obtidos pelo processo de aglomeração.

4.1 Caracterização físico-química da proteína concentrada de arroz em pó

A proteína concentrada de arroz em pó *in natura*, utilizada como matéria-prima para os ensaios de aglomeração nessa tese é, visualmente, um sólido particulado fino de coloração bege e com umidade de $2,67\% \pm 0,05\%$ (b.u.).

As curvas de distribuição de tamanho e as curvas cumulativa obtidas em triplicata por difração a laser para a matéria-prima são apresentadas na Figura 4.1.

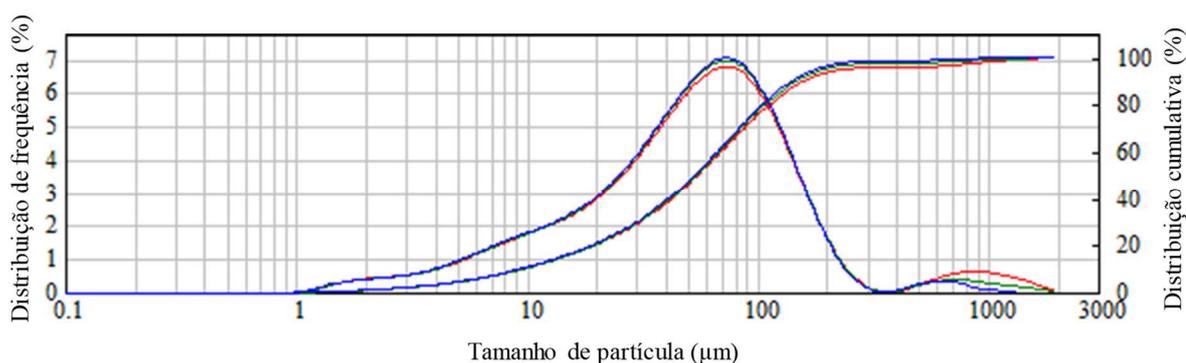


Figura 4.1: Curvas da distribuição de frequência e distribuição cumulativa obtidas por difração a laser para a proteína concentrada de arroz *in natura* (base volumétrica).

Pela Figura 4.1, verifica-se que a distribuição de tamanho das partículas se estende de um mínimo de $1,0 \mu\text{m}$ a um máximo $2000 \mu\text{m}$. Esse resultado mostra que partículas muito finas estão presentes no material, sendo que considerando o volume total de material, 90% das partículas apresentam diâmetro menor que $148,13 \mu\text{m} \pm 8,67 \mu\text{m}$ (D_{90}), 50% possuem diâmetro menor que $54,18 \mu\text{m} \pm 0,96 \mu\text{m}$ (D_{50}) e 10% das partículas têm diâmetro menor que $9,55 \mu\text{m} \pm 0,17 \mu\text{m}$ (D_{10}). Esses valores de tamanhos característicos representam a média da triplicata.

Com o conhecimento da faixa de tamanho da matéria-prima foram escolhidos os valores das peneiras utilizadas no peneiramento *on-line* obtido com o auxílio da sonda. No *software* da sonda é possível inserir dez peneiras e, como o intuito principal é detectar os aglomerados (partículas maiores), as peneiras escolhidas foram de $75 \mu\text{m}$, $150 \mu\text{m}$, $250 \mu\text{m}$, $300 \mu\text{m}$, $350 \mu\text{m}$, $420 \mu\text{m}$, $500 \mu\text{m}$, $600 \mu\text{m}$, $710 \mu\text{m}$ e $850 \mu\text{m}$.

A densidade absoluta da proteína concentrada de arroz *in natura* foi de $1,331 \text{ g/cm}^3 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$. Os resultados do D_{50} e da densidade absoluta demonstram que o comportamento fluidodinâmico da proteína concentrada de arroz *in natura* pode ser teoricamente classificado no Grupo A de Geldart, conforme mostrado na Figura 4.2. As partículas deste grupo, quando fluidizadas por ar, expandem-se entre velocidades acima da velocidade de mínima fluidização (u_{mf}) e a velocidade de mínimo borbulhamento (u_{mb}), ou seja, há uma região de fluidização não-borbulhante que começa na velocidade mínima de fluidização, seguida por fluidização borbulhante, à medida que se aumenta a velocidade do ar (KUNII e LEVENSPIEL, 1991). É importante ressaltar que o diagrama de Geldart foi obtido utilizando partículas com estreita faixa de distribuição de tamanho (GELDART, 1973). Desse modo, embora o comportamento fluidodinâmico da proteína concentrada de arroz tenha sido classificado como pertencente ao Grupo A, espera-se certa dificuldade em sua fluidização, devido à ampla distribuição de tamanho e a presença de partículas muito finas no material, conforme mostrado na Figura 4.1.

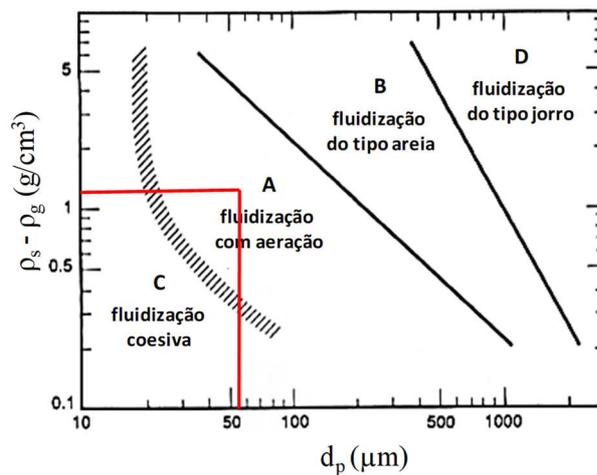


Figura 4.2: Comportamento fluidodinâmico da proteína concentrada de arroz em pó de acordo com o diagrama de Geldart.

A composição química da proteína concentrada de arroz foi determinada por meio de análises físico-químicas e por informações do fabricante. A Tabela 4.1 mostra a composição centesimal, em gramas por 100g de material, na qual pode ser observado que os principais constituintes são proteínas (82,40%) e fibras (10,77%).

Tabela 4.1: Composição centesimal da proteína concentrada de arroz.

Componente	Média	Desvio padrão
Umidade (%) ¹	2,67	0,05
Proteínas (g/100g) ¹	82,40	0,81
Fibras (g/100g) ¹	10,77	0,30
Lipídeos (g/100g) ²	2,40	n.i.
Carboidratos (g/100g) ²	< 18	n.i.
Cinzas (g/100g) ²	< 4,5	n.i.

¹Resultado obtido experimentalmente; ²Informações do fornecedor; n.i.: não informado.

O uso de soluções ligantes para a aglomeração de pós proteicos é abordado na literatura. Dacanal (2009) também observou que proteínas e fibras são os constituintes majoritários de proteína isolada de soja, sendo que tal composição confere à proteína características parcialmente hidrofóbicas e determinada insolubilidade em água, o que acarreta na necessidade do uso de soluções ligantes, tais como biopolímeros, para a aglomeração. O autor utilizou soluções aquosas de maltodextrina para realizar a aglomeração desse material. Por sua vez, Machado et al. (2014) utilizaram solução aquosa de carboximetilcelulose (CMC) ao aglomerar proteína isolada de soja. Para confirmar a necessidade de se utilizar um agente ligante na aglomeração da proteína concentrada de arroz, foi realizado um ensaio de aglomeração utilizando água como ligante, o qual será apresentado posteriormente.

Na Figura 4.3 consta o termograma obtido pela análise de DSC da proteína concentrada de arroz *in natura*, pela qual verifica-se que a temperatura de desnaturação é de 82,73 °C. Esse resultado está de acordo com os valores encontrados na literatura para a temperatura de desnaturação de produtos proteicos de arroz. Wang et al. (1999) encontraram um valor de 83,4 °C para a temperatura de desnaturação de isolado proteico de farelo de arroz obtido por extração enzimática. Tang et al. (2003) reportaram valores de 84,1 °C e 84,6 °C para proteínas do farelo de arroz liofilizada e seca em *spray dryer*, respectivamente, obtidas por extração enzimática. Zhou et al. (2016) encontraram o valor de 79,9 °C para a temperatura de desnaturação da proteína do farelo de arroz liofilizada obtida por extração química. A proteína estudada neste trabalho foi obtida por extração enzimática a partir do grão inteiro do arroz (farelo e endosperma), na forma concentrada. Logo, a temperatura de desnaturação apesar de

muito próxima, não é exatamente igual à dos trabalhos citados, o que pode ser atribuído aos diferentes métodos e/ou condições de extração, à matéria-prima da extração (grão inteiro ou farelo) e também ao grau proteico do produto (concentrado, isolado ou hidrolisado).

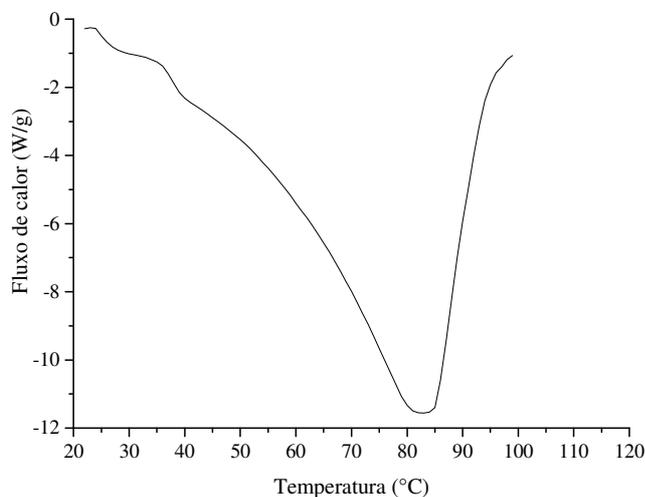


Figura 4.3: Termograma para a proteína concentrada de arroz *in natura* em pó.

Com base no conhecimento da temperatura de desnaturação da proteína concentrada de arroz foi possível empregar uma temperatura de segurança durante os ensaios de aglomeração. Tal temperatura está relacionada à temperatura das partículas dentro do leito (temperatura no leito), a qual dever ser menor do que 82,73 °C.

4.2 Caracterização das soluções ligantes

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados do conteúdo de umidade, sólidos totais, densidade, sólidos solúveis (SST, °Brix) e concentração de antocianinas (base úmida) para os ligantes estudados (SAS e PUP). Observa-se que o teor de sólidos totais é proporcional à concentração das soluções de alginato de sódio, conforme esperado, sendo que o teor de sólidos totais é maior para as soluções de maior concentração. De forma análoga, o teor de umidade é maior quando a concentração é menor. Ainda, percebe-se que o teor de umidade das soluções de alginato de sódio é maior do que o teor de umidade da polpa de uva, uma vez que a quantidade de sólidos dessas soluções é menor do que a quantidade de sólidos presente na polpa. O teor de sólidos totais da polpa de uva, 16,131% \pm 0,1% corrobora com o obtido por Butzge (2016) que relatou um valor de 16,1% \pm 0,1% para polpa de uva da mesma marca que a utilizada no presente trabalho.

Tabela 4.2: Características físico-químicas das soluções ligantes.

Solução ligante	Umidade (% b.u.)	Sólidos totais (%)	Densidade (g/cm³)	SST (°Brix)	C_a (mg/100g)
SAS1,0%	99,199 ± 0,003	0,801 ± 0,003	1,0007 ± 0,0002	-	-
SAS1,5%	98,797 ± 0,008	1,203 ± 0,008	1,0023 ± 0,0003	-	-
SAS2,0%	98,375 ± 0,004	1,625 ± 0,004	1,0044 ± 0,0005	-	-
PUP	83,869 ± 0,035	16,131 ± 0,035	1,0655 ± 0,0005	15,5 ± 0,7	12,8 ± 0,6

SAS: solução de alginato de sódio; PUP: polpa de uva pura; SST: sólidos solúveis totais; C_a: teor de antocianinas.

Ainda pela Tabela 4.2, pode-se notar que a densidade mostrou ser dependente da concentração do ligante para as soluções de alginato de sódio, de modo que o aumento da concentração resulta em maiores valores de densidade. As soluções de alginato de sódio apresentaram valores de densidade comparáveis com os da literatura. Dewettinck et al. (1998) reportaram valores de densidade comparáveis com os da literatura. Dewettinck et al. (1998) reportaram valores entre 1,0000 g/cm³ e 1,0004 g/cm³ para soluções de alginato de sódio com concentrações entre 0,05% e 0,6% (m/m). Mazur et al. (2014) relataram valores entre 1,0000 g/cm³ e 1,0500 g/cm³ para soluções de alginato com concentrações entre 0,05 mol/L e 1,0 mol/L. Masuelli e Illanes (2014) encontraram valores de densidade entre 0,9988 g/cm³ e 1,0014 g/cm³ para soluções de alginato em concentrações entre 0,25% a 1,0% (m/v) preparadas com NaCl 0,1M. A densidade da polpa de uva também apresentou valor de acordo com a literatura. Butzge (2016) relatou um valor de 1,071 ± 0,001 para a polpa de uva da mesma procedência que a polpa utilizada no presente trabalho. Toaldo et al. (2015) reportaram valores de 1,069 g/cm³ ± 0,002 g/cm³ e 1,064 g/cm³ ± 0,002 g/cm³ para sucos de uva (*Vitis labrusca* L.) vermelha convencional e orgânica, respectivamente.

A concentração de antocianinas na polpa de uva foi de 12,8 mg/100g ± 0,6 mg/100g (equivalente a 79,17 mg/100g ± 3,85 mg/100g em base seca). Esse resultado é semelhante aos valores encontrados na literatura. Butzge (2016) determinou a concentração de antocianinas para polpa de uva da mesma procedência do presente trabalho e encontrou um valor de 13,9 mg/100g ± 1,3 mg/100g. Da Silva et al. (2011) analisaram a concentração de antocianinas para polpa de uvas de diferentes variedades e reportaram valores entre 9,43 mg/100g ± 0,32 mg/100g e 16,95 mg/100g ± 0,66 mg/100g. Munhoz et al. (2016) relataram que a concentração de

antocianinas em sucos de uvas artesanal, integral e integral-orgânico variou de $34,67 \pm 1,27$ mg/100g a $256,79 \pm 8,46$ mg/100g, equivalentes de cianidina-3-glicosídeo, verificando-se diferenças significativas entre os mesmos. Toaldo et al. (2015) analisaram o conteúdo de antocianinas (expresso em antocianidina -3-5 diglicosídeo) de sucos de uva (*Vitis labrusca* L.) e encontraram valores de $785,53$ mg/L \pm $39,56$ mg/L e $152,02$ mg/L \pm $6,98$ mg/L para as uvas orgânicas e convencionais, respectivamente. Malacrida e Motta (2005) observaram que a concentração média de antocianinas (expressa em malvidina-3,5-diglicosídeo) em sucos de uva reconstituídos variou de $2,13$ mg/L a $36,23$ mg/L e de $1,17$ mg/L a $66,80$ mg/L em sucos de uva convencional. Gurak et al. (2008) reportaram que a concentração de antocianinas em suco de uva integral variou de $44,2$ mg/L a $164,9$ mg/L (expressa em malvidina 3,5 diglicosídeo).

De acordo com o exposto, pode-se notar que a literatura abrange uma ampla faixa de valores para a concentração de antocianinas em polpas e sucos de uva. O teor de compostos fenólicos e antocianinas em uvas e, conseqüentemente, em polpas e sucos de uva, podem variar de acordo com fatores genéticos (espécie, variedade, cultivar), maturação, condições climáticas e características físico-químicas do solo de cultivo. Ainda, a variação no teor de antocianinas de sucos e polpas pode estar relacionada às diferenças no processamento dos mesmos, principalmente no tipo e tempo de extração, tratamento térmico, tratamentos enzimáticos e condições de estocagem (MALACRIDA e MOTTA, 2005; VILAS BOAS et al., 2014).

O teor de sólidos solúveis (SST) é expresso pelo °Brix. Os sólidos solúveis representam o total de sólidos dissolvidos na água, que são constituídos principalmente de açúcares e, em menor quantidade, por sais, proteínas, ácidos, entre outros. Portanto, o teor de sólidos solúveis indica, aproximadamente, a porcentagem de açúcares existentes na amostra (CHITARRA e CHITARRA, 2005). O teor de sólidos solúveis (SST) da polpa de uva foi de $15,5^\circ \pm 0,7^\circ$ Brix. Esse resultado está em concordância com os resultados obtidos por Butzge (2016) que relatou um valor de $17^\circ \pm 2^\circ$ Brix para polpa de uva e também de acordo com Toaldo et al. (2015), que reportaram resultados de $15,03^\circ$ Brix para suco de uva orgânico e de $16,73^\circ$ Brix para suco de uva convencional.

A molhabilidade de um sólido por um líquido pode ser mensurada pelo ângulo de contato (θ), o qual é definido como o ângulo formado entre as interfaces líquido-vapor e sólido-líquido de um sistema sólido-líquido-gás (DE GENNES 1985; DECKER et al., 1999). Desse modo, o ângulo de contato é um indicativo da hidrofobicidade ou hidrofiliicidade relativa da

superfície sólida. Assim, superfícies altamente hidrofóbicas possuem pobres propriedades de molhabilidade, o que resulta em elevado ângulo de contato (DAHLBERG et al., 2008). Quando a superfície sólida é receptiva ao líquido o ângulo de contato é inferior a 90° e o líquido se espalha pela superfície do sólido, indicando que o sólido é molhado pelo líquido. Para superfícies não receptivas, o ângulo de contato é superior a 90° e o líquido não se espalha tão facilmente na superfície sólida, indicando que o sólido não é bem molhado pelo líquido. Nas condições limites, tem-se que para $\theta = 0^\circ$ a molhabilidade é completa, ou seja, a gota de líquido se espalha totalmente sobre a superfície sólida e para $\theta = 180^\circ$ não há molhabilidade. Desse modo, a molhabilidade da superfície é alta para $0^\circ < \theta < 90^\circ$, enquanto que a molhabilidade da superfície é baixa para $90^\circ \leq \theta < 180^\circ$ (BAUER, 2010; FOX et al., 2014).

A molhabilidade desempenha um papel importante na aglomeração, pois apresenta influência na formação das pontes líquidas, as quais são necessárias para a formação das pontes sólidas e, portanto, para formação dos grânulos. Idealmente, o primeiro estágio no processo de aglomeração é a formação de uma fina camada de líquido no sólido, sendo que a eficiência e eficácia deste recobrimento depende da molhabilidade do sólido envolvido. São necessárias boas propriedades de molhabilidade para se obter uma distribuição líquida uniforme e um crescimento controlado dos grânulos. Se o sólido apresentar baixa molhabilidade (isto é, elevado ângulo de contato), o filme não será formado e a adesão necessária não será obtida. Uma vez que a camada líquida é formada, haverá um aumento no contato entre as partículas, e a força da ligação aumentará por meio das forças de Van der Waal (BAUER, 2010). O conhecimento da molhabilidade do pó a ser aglomerado pelo líquido ligante é um pré-requisito para melhor compreender o processo de aglomeração via úmida, uma vez que o ligante é utilizado para formar pontes líquidas entre as partículas sólidas. Desse modo, a escolha do líquido ligante deve ser feita com cautela, visto que o líquido deve molhar o pó para ocorrer a formação das pontes líquidas e, portanto, a aglomeração (SUSANA et al., 2012).

As medidas de ângulo de contato foram realizadas conforme descrito no item 3.3.3. Os valores do ângulo de contato (θ) entre a superfície de proteína e os ligantes (SAS e PUP) nos tempos de 0, 30 e 60 segundos são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Ângulo de contato (θ) entre a superfície de proteína concentrada de arroz e as soluções ligantes nos tempos de 0, 30 e 60 segundos.

Solução ligante	θ (°)		
	0s	30s	60s
SAS 1,0%	84 ± 3	66 ± 4	54 ± 4
SAS 1,5%	86 ± 4	73 ± 4	62 ± 4
SAS 2,0%	92 ± 4	76 ± 4	73 ± 3
PUP	79 ± 3	0 ± 0	0 ± 0

SAS: solução de alginato de sódio; PUP: polpa de uva pura.

Pelos resultados da Tabela 4.3, verifica-se que os valores de ângulo de contato tendem a diminuir com o tempo, para todas as soluções ligantes avaliadas. Para a polpa de uva, foi observado que após cerca de 15 segundos a gota de ligante se espalhou totalmente sobre a superfície sólida contendo a proteína, de modo que o ângulo de contato após esse instante foi de 0°, indicando a molhabilidade completa. Para as soluções de alginato de sódio, o ângulo de contato aumentou com o aumento da concentração de ligante. Hirata (2015) também observou o aumento do ângulo de contato com o aumento da concentração de ligante quando utilizou soluções aquosas de goma arábica (5%, 10%, 15% e 20%) em uma superfície contendo pectina de alto grau de metoxilação.

É possível observar ainda que tanto para as soluções de alginato de sódio quanto para a polpa de uva, os ângulos de contato foram menores que 90°, indicando que a superfície sólida de proteína é molhada por esses líquidos ligantes, independente da concentração. Esse resultado é satisfatório, visto que a molhabilidade do pó pelo ligante é fundamental para que aconteça a aglomeração (SUSANA et al., 2012; BAUER 2010).

4.3 Ensaio fluidodinâmico

O estudo fluidodinâmico foi realizado com o intuito de definir a velocidade de mínima fluidização (u_{mf}) da proteína concentrada de arroz em pó, que é um parâmetro de grande importância prática para o processo de aglomeração. Isso porque, a partir da velocidade de mínima fluidização é possível definir a velocidade do ar a ser utilizada nos ensaios de aglomeração, a qual deve garantir um regime fluidodinâmico estável durante o processo em leito úmido e com o aumento de tamanho das partículas.

Na Figura 4.4 são apresentadas as curvas fluidodinâmicas obtidas a partir das médias dos valores experimentais de queda de pressão e velocidade do ar crescente e decrescente para 0,4 kg de proteína concentrada de arroz à temperatura ambiente.

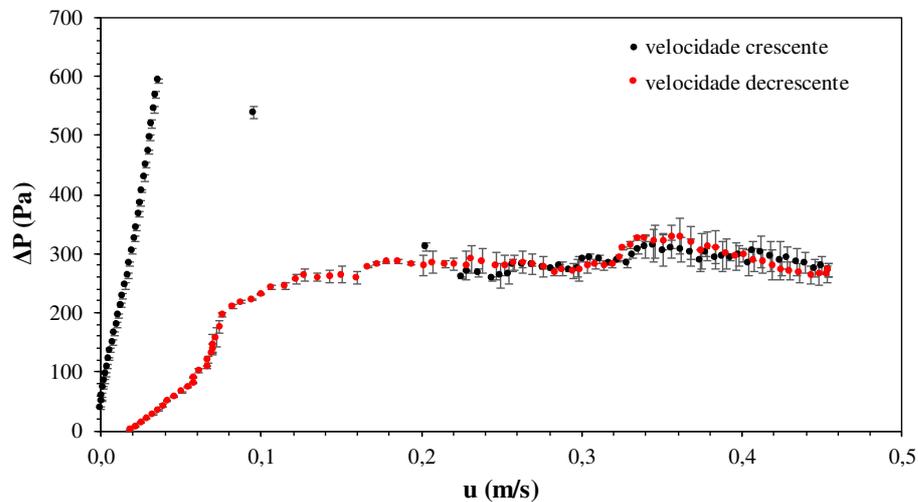


Figura 4.4: Curvas fluidodinâmicas para 0,4 kg de proteína concentrada de arroz em pó.

A velocidade mínima de fluidização é classicamente estimada pela curva fluidodinâmica obtida pelo decréscimo da velocidade do ar, traçando-se linhas extrapoladas correspondentes à queda de pressão no leito fixo e à queda de pressão no leito fluidizado, sendo definida pela intersecção dessas linhas, ou seja, entre os estados de leito fixo e fluidizado. No entanto, foi encontrada certa dificuldade em traçar essas linhas na curva de volta, especialmente na parte da curva que se refere ao leito fixo (abaixo de 0,082 m/s), a qual não apresentou comportamento linear. Tal fato está atrelado às características do material (ampla distribuição de tamanho de partículas e elevada fração de finos), o qual se acomodou de forma desorganizada à medida que a velocidade do ar foi reduzida, o que foi observado visualmente.

Além disso, foi constatado em um ensaio preliminar que 10% da massa total de material é arrastada do leito durante a realização da curva de ida (velocidade crescente). Assim, a massa de material e, conseqüentemente, a distribuição de tamanho difere para as curvas de ida e de volta, o que contribui para a diferença existente entre as curvas de ida e volta, observada na região de leito fixo. Essa diferença também se deve ao fato de que, na condição da volta, o leito se encontra expandido e o ar não necessita vencer a resistência do leito para o afloramento de partículas na sua superfície.

Devido a essas constatações e também pelo fato de que a curva obtida com o acréscimo da velocidade do ar se mostrou mais representativa em relação às observações visuais relacionadas ao comportamento do material, optou-se por utilizar a curva de ida para determinar a velocidade de mínima fluidização. Pavani (2016), Dacanal (2009), Hirata (2011), Dacanal (2005) e Sau et al. (2007) também utilizaram as curvas fluidodinâmicas obtidas com o acréscimo da velocidade do ar para determinar a velocidade mínima de fluidização de diferentes pós em leito fluidizado cônico.

As curvas mostradas na Figura 4.4 apresentam comportamento semelhante ao relatado na literatura para leitos cônicos (SHI, et al. 1984; PENG e FAN, 1997; SAU et al, 2007; KAEWKLUM e KUPRIANOV, 2008; JING et al., 2000).

Na Figura 4.5 é mostrada a curva fluidodinâmica obtida a partir das médias dos valores experimentais da queda de pressão e velocidade do ar crescente. Tal curva, embora apresente comportamento semelhante ao observado para leitos cônicos, também se assemelha a curvas de leito de jorro rápido (MARKOWSKI e KAMINSKI, 1983). Entretanto, foi observado visualmente o surgimento de bolhas com o aumento da velocidade do ar, conforme será abordado a seguir, o que não é característico do comportamento em leito de jorro rápido.

Durante a realização dos ensaios fluidodinâmicos foi realizada a observação visual do comportamento do material, possibilitando identificar 4 regimes diferentes:

I - Leito fixo (LF): com as partículas inicialmente em leito fixo ($H_{estática} = 10$ cm), o ar que escoava nos espaços entre as partículas não é suficiente para promover a sua movimentação. O aumento da velocidade do ar resultou em um aumento aproximadamente linear da queda de pressão.

II - Fluidização parcial (FP): quando a queda de pressão máxima foi atingida ($\Delta P_{máx} = 592,36$ Pa \pm 4,19 Pa) a região inferior do leito foi movimentada. A velocidade do fluido nesse ponto foi de 0,04 m/s, sendo definida como a velocidade mínima da fluidização parcial (u_{mf}). Com o incremento da velocidade do ar, foi observada a formação de um jato central que provocou o movimento ascendente das partículas, evoluindo até a superfície do leito, o que resultou na redução da queda de pressão devido ao aumento da movimentação das partículas (aumento da porosidade do leito). Fora dessa região central o leito permanecia praticamente fixo. O avanço desse jato até a superfície do leito ocorreu rapidamente. Com um ligeiro aumento da velocidade do ar, as partículas fora da região central começaram a se movimentar para baixo, caracterizando um movimento cíclico do leito. Na faixa de velocidade em que aconteceu esse

período, a movimentação ocorreu sem a formação de bolhas (característico do Grupo A), não podendo se garantir a homogeneidade na distribuição do ar entre as partículas no leito.

III - Fluidização total, borbulhante ou vigorosa (FV): ocorreu a partir da velocidade mínima de fluidização vigorosa (u_{mfv}), onde foi observado o surgimento de bolhas (início do borbulhamento). O aumento da velocidade do ar não resultou mais em uma mudança considerável da queda de pressão. A faixa de velocidade do ar em que ocorreu esse período proporcionou uma fluidização com formação de bolhas e boa mistura entre as partículas e o ar de fluidização, não havendo uma fronteira definida entre o movimento ascendente e descendente de sólidos, ou seja, o leito se encontrava totalmente fluidizado.

IV - Fluidização turbulenta (FT): nessa faixa, a fluidização ocorreu de maneira turbulenta, sendo observado visualmente o arraste de algumas partículas, ocasionado devido à alta velocidade do ar.

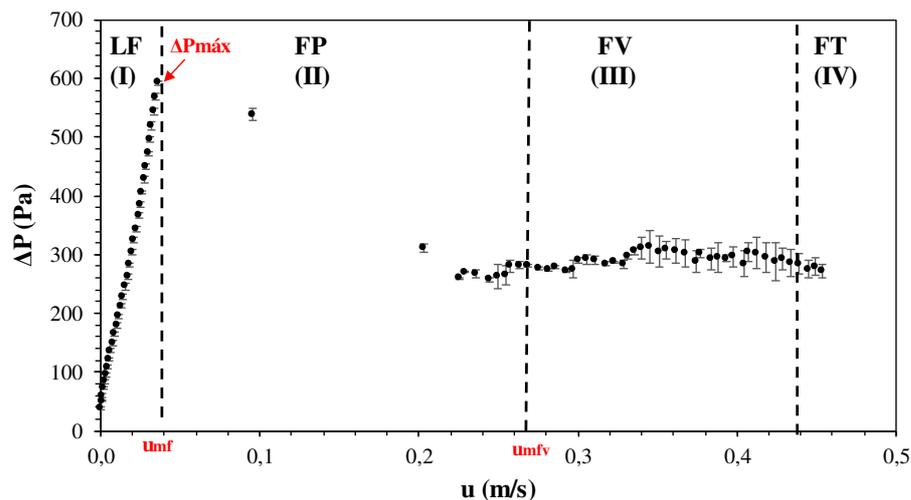


Figura 4.5: Curva fluidodinâmica de 0,4 kg de proteína concentrada de arroz em pó obtida pelo incremento da velocidade do ar.

A velocidade de mínima fluidização vigorosa (u_{mfv}) das partículas de proteína concentrada de arroz foi determinada por meio de observação visual, sendo encontrado o valor de 0,27 m/s, que corresponde à velocidade em que ocorre a transição entre os regimes FP (II) e FV (III), conforme mostrado na Figura 4.5. Levando em consideração que na aglomeração as partículas aumentam de tamanho, tornando-se maiores e mais pesadas ao final do processo, optou-se por utilizar uma velocidade operacional de 1,4 vezes maior que a velocidade mínima de fluidização vigorosa ($1,4 \times u_{mfv}$), ou seja, 0,38 m/s. Machado et al. (2014) utilizaram

velocidade do ar de fluidização 1,3 vezes a velocidade mínima, para a aglomeração de proteína isolada de soja em leito fluidizado pulsado.

4.4 Ensaios preliminares

Com base no conhecimento da temperatura de desnaturação da proteína concentrada de arroz obtida pela análise de DSC (82,73 °C), foi realizado um ensaio de aquecimento do material para avaliar a diferença entre a temperatura do ar de entrada e a temperatura das partículas no interior do leito, visto que o leito não possui isolamento térmico. Nesse ensaio foi utilizado 0,4 kg de material e velocidade do ar de 0,38 m/s, escolhidos com base no estudo fluidodinâmico. A temperatura de entrada do ar foi de 80 °C e o ensaio durou 30 minutos. A temperatura do ar foi escolhida com base em temperaturas utilizadas durante processos de aglomeração (DACANAL 2009; HIRATA, 2015; MACHADO et al., 2014).

Esse ensaio foi realizado sem a atomização de ligante para simular a temperatura das partículas na fase de secagem, que é a fase na qual as partículas tendem a atingir maior temperatura. Durante o ensaio foram obtidos os valores de temperatura do ar de entrada (medida na câmara *plenum*) e a temperatura das partículas no leito, obtida por duas termorresistências, uma localizada na posição 1 (Pt100-1), mais próxima a base do leito e outra localizada na posição 2 (Pt100-2), ambas inseridas na parte cônica do leito, conforme indicado na Figura 4.6.

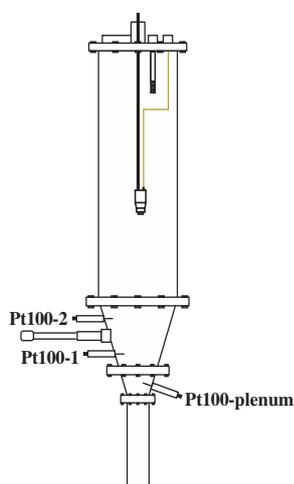


Figura 4.6: Medida de temperatura do ar de entrada (Pt100-*plenum*) e temperatura das partículas no leito (Pt100-1 e Pt100-2).

Na Figura 4.7 constam os valores de temperatura obtidos durante o ensaio, pela qual verifica-se que a temperatura das partículas dentro do leito (Pt100-1 e Pt100-2), manteve-se

abaixo da temperatura do ar de entrada durante os 30 minutos de aquecimento. Ao final do aquecimento, a temperatura das partículas medida pelo Pt100-1 foi 64,66 °C e para o Pt100-2 de 63,70 °C. A diferença entre a temperatura das partículas obtidas nos dois Pt100 foi de 0,96 °C. A maior temperatura foi observada no Pt100-1, conforme esperado, visto que esse Pt100 está localizado mais próximo a base do leito. Pelos resultados, também foi verificada uma diferença de cerca de 15 °C entre a temperatura do ar de entrada e a temperatura das partículas no leito. Essa diferença pode ser atribuída às trocas térmicas entre o ambiente e o interior do leito, ocasionando a perda de calor, uma vez que o equipamento não possui um sistema de isolamento térmico. Além disso, o leito de partículas também oferece resistência as trocas térmicas de calor, uma vez que a camada de partículas está inicialmente em temperatura ambiente. Assim, para que as partículas atinjam a temperatura de desnaturação (82,73 °C) a temperatura de entrada do leito deve ser de 97,73 °C, considerando a diferença de 15°C.

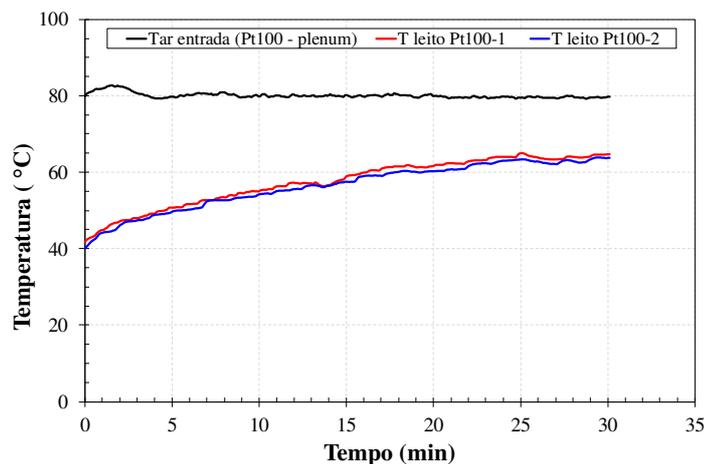


Figura 4.7: Temperatura do ar de entrada e temperatura das partículas no leito.

Portanto, estipulou-se uma máxima temperatura do ar de entrada para ser utilizada nos ensaios preliminares de aglomeração que foi de 80 °C, uma vez que essa temperatura resultou em temperatura das partículas abaixo do limite dentro do leito. Desse modo, pôde-se estudar a influência da temperatura nas variáveis de resposta, sem a desnaturação total da proteína e/ou alteração da composição do produto devido à exposição a altas temperaturas.

Devido à necessidade de conhecer o comportamento da matéria-prima perante o processo de aglomeração em leito fluidizado e entender as peculiaridades do sistema em estudo, foram realizados ensaios preliminares de aglomeração da proteína concentrada de arroz utilizando solução de maltodextrina 20% (m/m), que é um ligante já consolidado na literatura.

Os ensaios preliminares de aglomeração foram realizados de acordo com um planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, pelo qual foi possível estudar o efeito das variáveis operacionais, temperatura do ar de fluidização (T_{ar}) e vazão de atomização do ligante (Q_{lig}) sobre a umidade final do produto (U%) e rendimento do processo ($\eta\%$). A adição de 100 mL de solução ligante foi definida como sendo o ponto final do processo de aglomeração. Nesta fase inicial dos estudos, o aumento do tamanho das partículas foi avaliado visualmente, uma vez que, um dos objetivos dessa etapa foi de selecionar uma condição adequada para a realização dos ensaios com monitoramento *in-line* do tamanho das partículas e validação dos resultados.

A Tabela 4.4 mostra a matriz de planejamento fatorial completo 2^2 e os respectivos resultados obtidos em cada condição operacional.

Tabela 4.4: Matriz do planejamento fatorial 2^2 e resultados.

Ensaio	T_{ar} (°C)	Q_{lig} (mL/min)	U (% b.u)	η (%)
1	60 (-1)	1,5 (-1)	7,40	58,9
2	80 (+1)	1,5 (-1)	4,64	56,0
3	60 (-1)	2,5 (+1)	11,40	64,0
4	80 (+1)	2,5 (+1)	6,60	57,4
5	70 (0)	2,0 (0)	7,35	60,4
6	70 (0)	2,0 (0)	7,46	61,4
7	70 (0)	2,0 (0)	7,82	62,2

T_{ar} : temperatura do ar (°C); Q_{lig} : vazão de atomização do ligante (mL/min); U: teor de umidade final do produto (% b.u.); η : rendimento do processo (% b.s.).

Pela Tabela 4.4, pode-se observar que, dentro domínio experimental estudado, a umidade final do produto variou de 4,64% a 11,40% (b.u.) e o rendimento do processo variou entre 56,0% e 64,0%. Portanto, nota-se que todas as condições testadas forneceram produtos com teor de umidade final superior ao valor estipulado como aceitável ($\leq 3,5\%$ b.u.).

Para todas as condições do planejamento, a maior perda de material ocorreu devido ao arraste de partículas para o ciclone, sendo que as perdas por incrustação na parede do leito e por formação de torrões foram mínimas. Para fins de aglomeração de pós finos, considera-se que os resultados de rendimento obtidos nas condições estudadas são satisfatórios, uma vez que

apresentaram valores acima de 50%, possibilitando a aglomeração de um pó com elevada fração de partículas finas e ampla distribuição granulométrica. As perdas de material por arraste podem ser contidas por meio da instalação de filtros manga suspensos no canal de escoamento do gás, como utilizado por Burggraeve et al. (2010) durante a aglomeração de partículas de dextrose e amido de milho em granulador de leito fluidizado.

O maior rendimento do processo (64,0%) foi alcançado em condições de baixa temperatura do ar (60 °C) e alta vazão de atomização (2,5 mL/min), ensaio 3, o que também resultou no maior teor de umidade final do produto (11,40%). Alta vazão de ligante aumenta a zona de umedecimento ativa no interior do leito, permitindo que mais partículas penetrem nesta zona e tenham a sua superfície molhada pelo ligante (LIU et al., 2000). Assim, a combinação de alta vazão e baixa temperatura do ar, favoreceu o umedecimento das partículas que prevaleceu sobre a secagem, levando a um regime de fluidização pesado com o avanço do processo, o qual foi observado visualmente. Esse tipo de regime evitou a perda de finos por arraste, resultando em maior rendimento do processo. Apesar de não ter ocorrido a defluidização total do leito, essa condição levou à instabilidade no regime fluidodinâmico, com baixa movimentação do leito de partículas. Nas demais condições estudadas, foi observado visualmente um regime de fluidização estável.

Por outro lado, as condições operacionais que proporcionaram menor rendimento do processo (56,0%) também resultaram em menor conteúdo de umidade (ensaio 2), uma consequência do uso de alta temperatura do ar (80 °C) e baixa vazão de atomização (1,5 mL/min). Alta temperatura do ar aliada a baixa vazão de ligante favorece a transferência de calor, o que reduz a umidade relativa do ar dentro do leito e aumenta a taxa de secagem, resultando em um produto mais seco. Nessas condições, pode ocorrer a evaporação de parte das gotas do ligante antes dessas atingirem o material. Em ambos os casos, secagem do material e/ou evaporação do ligante, as partículas podem não estar suficientemente molhadas, dificultando a formação de pontes líquidas entre partículas e, portanto, a formação de grânulos. Como resultado ocorre a perda excessiva de finos por arraste, resultando em menor rendimento.

A partir dos resultados do ponto central é possível observar a reprodutibilidade dos valores de rendimento e de umidade final do produto. Na condição do ponto central foi possível alcançar rendimento do processo acima de 60% em condições de regime estável de fluidização, e um teor de umidade intermediário comparado aos valores obtidos nas demais condições.

Os efeitos principais e de suas interações sobre a umidade final e rendimento do processo são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Estimativa dos efeitos para as variáveis de resposta U e η .

Fatores	Umidade final (U)		Rendimento do processo (η)	
	Efeitos \pm Erro	p	Efeitos \pm Erro	p
Média	7,52 \pm 0,08	<0,001*	60,04 \pm 0,70	<0,001*
T_{ar}	-3,78 \pm 0,20	<0,001*	-4,75 \pm 1,86	0,083*
Q_{lig}	2,98 \pm 0,20	<0,001*	3,25 \pm 1,86	0,178
Interação T_{ar} e Q_{lig}	-1,02 \pm 0,20	0,015*	-1,85 \pm 1,86	0,393

T_{ar} : temperatura do ar; Q_{lig} : vazão de atomização do ligante; *Valores estatisticamente significativos ($p < 0,1$); p: probabilidade de significância.

Pela Tabela 4.5, observa-se que ambas as variáveis operacionais (T_{ar} e Q_{lig}) e também a interação dessas ($T_{ar} \times Q_{lig}$) apresentaram efeito significativo sobre a umidade final do produto, enquanto que apenas a variável T_{ar} apresentou efeito significativo sobre o rendimento do processo, uma vez que os correspondentes valores da probabilidade de significância são menores do que o nível de significância adotado ($p < 0,1$).

Caso fosse considerado o nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), ainda assim o efeito das variáveis T_{ar} e Q_{lig} e o efeito de interação dessas variáveis seriam significativos para a umidade final do produto. Entretanto, para o rendimento do processo nenhuma das variáveis apresentaria efeito significativo, uma vez que os valores de p são maiores que 0,05. Nesse caso, o efeito da temperatura do ar que é significativo para o rendimento ao nível de 90% de confiança seria eliminado ao nível de 95%. A temperatura do ar é uma das variáveis mais importantes em processos que envolvem a operação de secagem e, por isso, deve ser analisada com cautela, já que pode afetar tanto o processo quanto a qualidade do produto final.

Em diversas áreas de pesquisa, o nível de significância de 5% é, usualmente, considerado como o valor máximo aceitável. No entanto, na área de Engenharia de Processos, diversos ensaios experimentais são de natureza complexa, pois englobam um grande número de variáveis intrínsecas e extrínsecas de difícil controle, como nas operações de fluidização, aglomeração e secagem em leito fluidizado. A complexidade dos ensaios de aglomeração é ainda maior quando esses são conduzidos com fluidos reais e sólidos alimentícios, como no

caso do presente estudo. Essa natureza complexa dos ensaios deve ser levada em consideração quando se define o nível de confiança a ser utilizado. De acordo com Rodrigues e Iemma (2009), quando o processo é complexo é mais prudente estabelecer um nível de significância de 10% ao invés de 5%, assim, minimiza-se o risco de exclusão de algum fator importante para o processo. Considerando a natureza complexa dos ensaios do presente trabalho, considera-se que o nível de confiança de 90% é suficiente para que o tratamento estatístico dos resultados forneça resultados confiáveis quanto aos efeitos. Esse nível de confiança indica que existe uma probabilidade de 10% de que a relação entre as variáveis observadas seja devida ao acaso. Desse modo, um efeito será significativo sempre que seu valor de p calculado for menor do que 0,1. Portanto, como a temperatura do ar é uma das variáveis mais importantes em processos que envolvem secagem e esses são ensaios preliminares, foi considerado o nível de confiança de 90% para que essa variável não fosse excluída do estudo mais abrangente realizado por meio de planejamento composto central rotacional.

Os gráficos de Pareto para U e η constam na Figura 4.8. Os efeitos com significância estatística aparecem à direita da reta vertical indicativa do limiar de significância ($p < 0,1$).

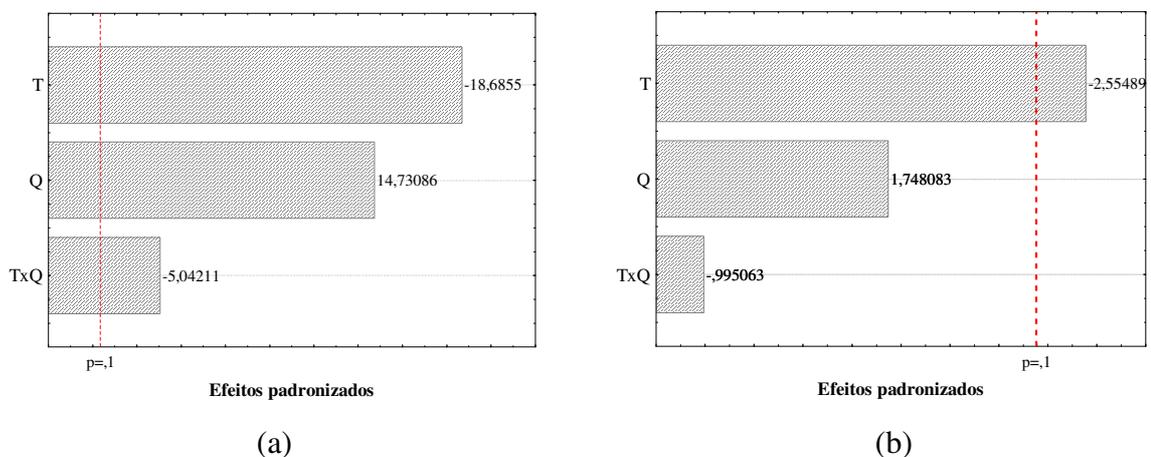


Figura 4.8: Gráficos de Pareto para as respostas (a) teor de umidade final do produto e (b) rendimento do processo.

Pela análise dos resultados da Tabela 4.5 e da Figura 4.8, verifica-se que a temperatura do ar foi a variável com maior efeito tanto sobre a umidade final do produto quanto sobre o rendimento do processo. O efeito negativo dessa variável sobre as respostas, demonstra que o aumento nos níveis da temperatura do ar ocasiona um decréscimo no teor de umidade final do produto e no rendimento do processo. O efeito negativo da temperatura do ar sobre a

umidade final do produto já era esperado, uma vez que maior temperatura do ar favorece a transferência de calor, o que resulta no aumento da taxa de secagem e, conseqüentemente, em menor teor de umidade final do produto, o que é desejável. No entanto, quando as partículas estão mais secas, a baixa disponibilidade de umidade na sua superfície dificulta a formação de pontes líquida, e, portanto, a aglomeração das partículas. Nessas condições ocorre maior perda de finos por arraste, resultando em menor rendimento, o que é indesejável.

A vazão de atomização do ligante influenciou positivamente no teor de umidade final do produto, ou seja, o aumento dessa variável resulta em um aumento da umidade final do produto, o que pode prejudicar a qualidade do produto em pó. Pelos resultados da Tabela 4.4, constata-se que o efeito da vazão de atomização é mais pronunciado em baixa temperatura do ar (nível -1), condição em que a capacidade de evaporação de líquido é menor, o que leva a um produto mais úmido. Em relação ao rendimento do processo, essa variável de entrada não teve efeito estatisticamente significativo, o que pode ser observado na Tabela 4.4, na qual pode-se verificar que o maior valor (64,0%) e um dos menores valores (57,4%) de rendimento foram obtidos utilizando-se a mesma vazão de atomização do ligante (2,5 mL/min).

Pela análise do planejamento experimental foi possível conhecer as tendências das respostas estudadas (η e U) em função das variações na temperatura do ar e na vazão de atomização do ligante, além da significância estatística de cada uma dessas variáveis. Os resultados mostram a dificuldade de se alcançar, simultaneamente, baixa umidade final do produto e alto rendimento de processo, dentro do domínio experimental estudado. Além disso, pôde-se notar que nenhuma das condições estudadas resultou no teor de umidade final estipulado como aceitável ($\leq 3,5\%$ b.u.). Desse modo, percebe-se a necessidade da secagem das partículas após a atomização do ligante, para que o produto atinja a umidade final requerida, o que é uma prática comumente empregada em processos de aglomeração de diferentes tipos de materiais (KONA et al., 2013; MEHR et al., 2012; BURGGRAEVE et al., 2010; HUANG et al., 2010; EHLERS et al., 2009; NÄRVÄNEN et al., 2008).

Em relação ao tamanho, foi verificado visualmente o aumento do tamanho das partículas para todas as condições estudadas, o que é confirmado pela melhora dos parâmetros de qualidade avaliados. O nível de fluidez da matéria-prima (MP) foi alterado de moderado ($I_{Carr} = 22,6\% \pm 1,1\%$, matéria-prima) para bom escoamento ($15 \leq I_{Carr} < 20$), para os produtos obtidos na maioria das condições estudadas, conforme apresentado na Figura 4.9. Na condição

aplicada no ensaio 3 (T_{ar} : 60 °C; Q_{lig} : 2,5 mL/min), o nível de fluidez permaneceu o mesmo da matéria-prima, ou seja, moderado. Nessa condição, a umidade final do produto foi a mais elevada ($U=11,40\%$), o que possivelmente afetou a fluidez do produto. Esse resultado demonstra que o teor de umidade pode influenciar no nível de fluidez, de modo que valores de umidade abaixo de 8,0% resultaram em melhor escoamento do material.

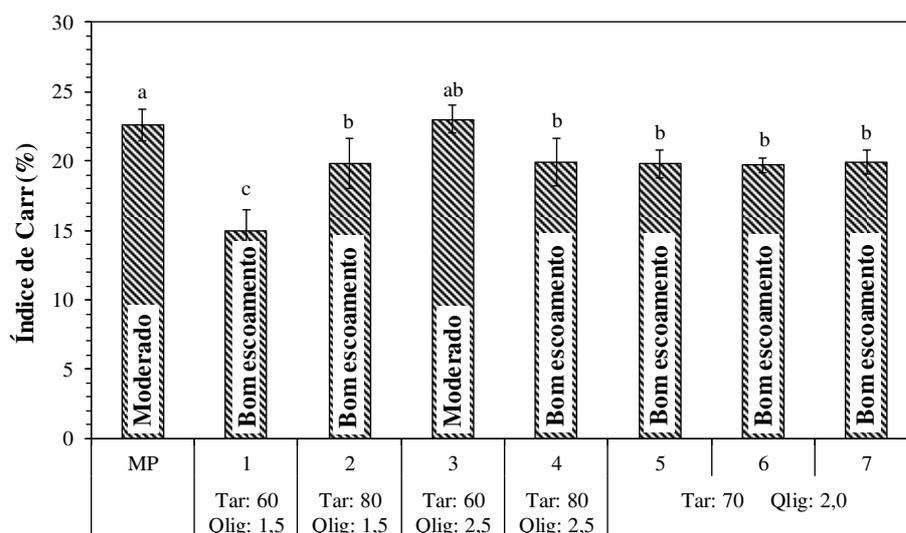


Figura 4.9: Índice de *Carr* e nível de fluidez para a matéria-prima e produtos aglomerados.

Além da melhora no nível de fluidez, os produtos aglomerados também apresentaram melhores propriedades de instantaneização, demonstrados pelo decréscimo no tempo de instantaneização, conforme mostrado na Figura 4.10.

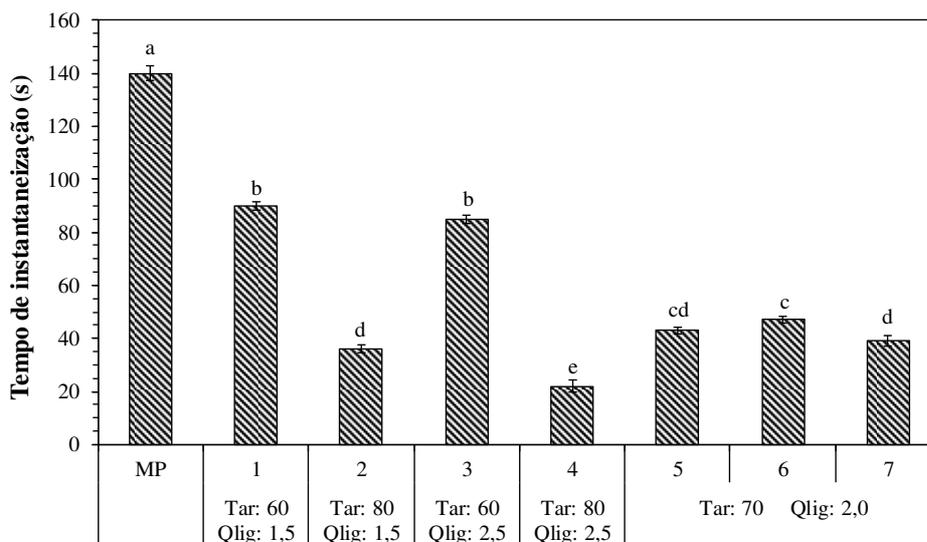


Figura 4.10: Tempo de instantaneização da matéria-prima e dos produtos aglomerados.

Pela Figura 4.10 verifica-se que a matéria-prima (MP) apresentou tempo de instantaneização de 140 segundos, enquanto que, para os produtos aglomerados o tempo de instantaneização variou entre 90 e 22 segundos. Tal resultado está associado ao aumento do tamanho das partículas devido à aglomeração, que favorece a taxa de penetração do líquido no interior da estrutura porosa via capilaridade e, também, nos espaços entre os grânulos, resultando no decréscimo do tempo de instantaneização (SCHUBERT, 1987).

Ainda pela Figura 4.10, nota-se que maiores temperaturas resultaram em menores tempos de instantaneização, o que pode estar relacionado às menores umidades do produto nessas condições ($U_4 = 6,60\%$ b.u. e $U_2 = 4,65\%$ b.u.), o que facilitou a penetração da água no interior dos grânulos e da estrutura porosa. No entanto, não foi encontrada nenhuma relação entre os valores de umidade e tempo de instantaneização, o que demonstra que outros fatores como porosidade, forma, tamanho e distribuição de tamanho das partículas, composição química do ligante e do pó, entre outros, podem alterar o tempo de instantaneização.

Portanto, os ensaios preliminares de aglomeração realizados nesta etapa inicial indicaram que é possível obter proteína concentrada de arroz aglomerada em leito fluidizado, utilizando solução aquosa de maltodextrina como ligante. Adicionalmente, pôde-se perceber que as variáveis operacionais estudadas (T_{ar} e Q_{lig}) nos níveis escolhidos apresentaram influência significativa nas respostas estudadas e possibilitaram a obtenção de um produto aglomerado com rendimento satisfatório (acima de 50%) em condições de regime de fluidização estável. Portanto, o uso dessas variáveis operacionais é interessante para o estudo com os outros ligantes.

A partir dos ensaios do planejamento utilizando maltodextrina como ligante, foi possível conhecer o comportamento do material perante as variações das condições operacionais, o que possibilitou a definição de uma condição operacional adequada do ponto de vista da estabilidade dinâmica para a realização dos ensaios iniciais com o monitoramento *in-line* do tamanho das partículas. A manutenção de um bom regime fluidodinâmico durante o monitoramento *in-line* do tamanho das partículas é fundamental para a aquisição contínua das informações de tamanho. Devido à necessidade de secagem do material após a atomização, conforme exposto anteriormente, optou-se por utilizar a combinação de vazão intermediária de atomização (2 mL/min) com alta temperatura do ar (80 °C), a fim de se reduzir o tempo de secagem e minimizar o impacto sobre a umidade do produto.

4.5 Avaliação do potencial de aplicação da técnica de velocimetria de filtro espacial para monitoramento *in-line* do tamanho das partículas

Os resultados obtidos nesta etapa visam mostrar a confiabilidade e aplicabilidade das medições de tamanho de partícula obtidas *in-line* por velocimetria de filtro espacial (sonda Parsum) quando comparados com o método de análise *off-line* por difração a laser.

4.5.1 Resultados de tamanho obtidos *in-line* via seca e comparação com o método *off-line*

Na Tabela 4.6 são mostrados os resultados dos tamanhos característicos (D_{10} , D_{50} e D_{90}) da matéria-prima, obtidos *in-line* via seca em leito fluidizado, para os diferentes tamanhos de *ring buffer*, e também o valor obtido *off-line* por difração a laser. O tamanho do *ring buffer* representa a quantidade de partículas medidas para compor a distribuição de tamanho. Os valores dos tamanhos D_{10} , D_{50} e D_{90} representam a média de 200 medições realizadas com a sonda e a média de 3 análises (triplicata) efetuadas por difração a laser.

Tabela 4.6: Medições de tamanho *in-line* em leito fluidizado via seca e medições *off-line*.

Método	Tamanhos característicos		
	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
Sonda Parsum - RB 500	58,70 ± 1,63	92,17 ± 9,44	162,68 ± 27,88 ^a
Sonda Parsum - RB 1000	58,72 ± 1,09	90,50 ± 5,25	157,61 ± 16,97 ^b
Sonda Parsum - RB 2000	58,97 ± 0,78	92,65 ± 4,13	159,57 ± 10,80 ^{ab}
Sonda Parsum - RB 3000	58,43 ± 0,56	89,88 ± 3,33	157,03 ± 9,19 ^b
Sonda Parsum - RB 5000	58,15 ± 0,43	88,79 ± 2,16	156,11 ± 6,34 ^{bc}
Sonda Parsum - RB 10000	58,46 ± 0,32	89,80 ± 1,74	156,93 ± 4,46 ^{bc}
Sonda Parsum - RB 20000	58,25 ± 0,29	89,12 ± 1,48	152,66 ± 3,99 ^c
Mastersizer 2000 - via seca	9,55 ± 0,17	54,18 ± 0,96	148,13 ± 8,67 ^{abcd}

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

Pela Tabela 4.6 observa-se que os valores dos percentis D_{10} e D_{50} obtidos *in-line* para todos os tamanhos de *ring buffer* são maiores do que os valores desses percentis obtidos *off-line* por difração a laser. O afastamento desses valores pode ser explicado pelo fato de que o D_{50} do material (54,18 µm) é muito próximo ao valor do limite mínimo de medição da sonda, que é de 50 µm. Assim, somente partículas com tamanho maior que 50 µm são detectadas pela

sonda e, como a matéria-prima possui partículas menores que $50\ \mu\text{m}$, o afastamento dos valores dos percentis D_{10} e D_{50} era esperado. Contudo, pode-se perceber que os valores do percentil D_{90} obtidos pela sonda para os diferentes tamanhos de *ring buffer* são estatisticamente iguais ao valor medido *off-line*. Tal resultado mostra que, embora a velocimetria de filtro espacial e a difração a laser empreguem diferentes princípios físicos de medição, os valores do percentil D_{90} se confirmam, demonstrando a confiabilidade dos resultados obtidos *in-line* com a sonda.

Em relação ao efeito do tamanho do *ring buffer* sobre o percentil D_{90} , observa-se que os valores obtidos entre 1000 e 10000 partículas são estatisticamente iguais. Já os valores obtidos com os tamanhos de *ring buffer* extremos, 500 e 20000 partículas, diferem entre si, de modo que, quanto maior é o tamanho do *ring buffer* menor é o valor do percentil D_{90} e também menor é o desvio padrão das medições. Foltmann et al. (2014) analisaram o efeito do tamanho do *ring buffer* em medições *in-line* usando a sonda Parsum IPP-70S, durante o monitoramento do crescimento (recobrimento) de *pellets* de celulose microcristalina com HCT (hidroclorotiazida) e de *pellets* de teofilina em leito fluidizado Wurster. Os autores observaram que quanto maior o tamanho do *ring buffer*, menor foi o valor do D_{50v} obtido no ponto final dos ensaios, para ambos os materiais estudados.

Na Figura 4.11 (a) e (b) são mostradas as medições *in-line* do percentil D_{90} obtidas via seca para diferentes tamanhos do *ring buffer* e comparação com o método *off-line*.

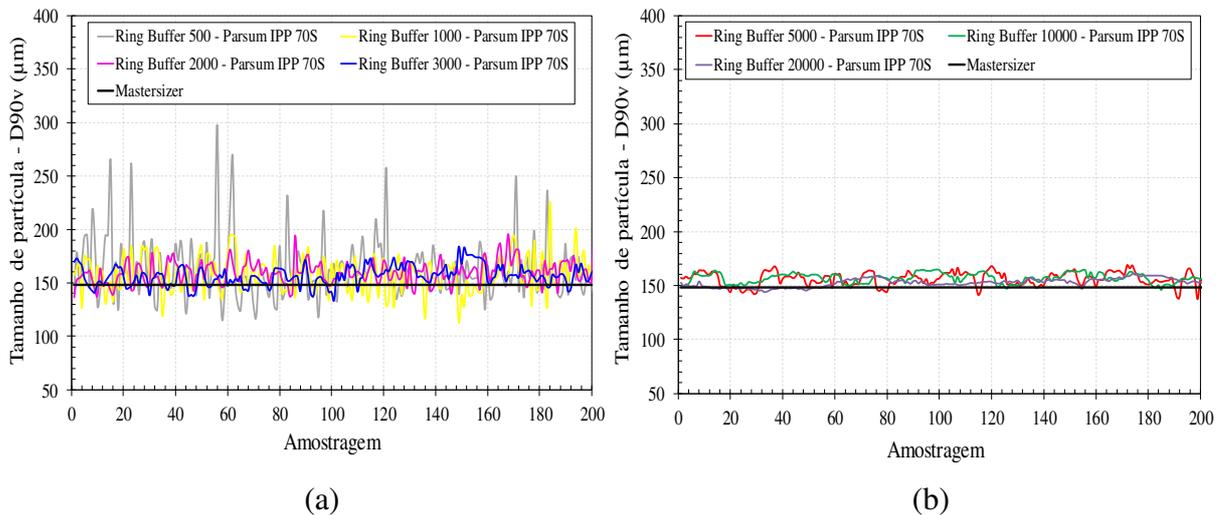


Figura 4.11: Medições *in-line* do percentil D_{90} em leito fluidizado via seca para diferentes tamanhos do *ring buffer* (linhas coloridas) e comparação com o método *off-line* (linha preta).

Pode-se observar pela Figura 4.11 que as oscilações nas medições do percentil D₉₀ foram mais pronunciadas quando foram usados menores valores de tamanho do *ring buffer* (500, 1000, 2000 e 3000 partículas). Por outro lado, menores oscilações foram observadas para os maiores tamanhos de *ring buffer* (5000, 10000 e 20000 partículas), o que resultou em menores valores de desvio padrão em relação às medições com baixos tamanho do *ring buffer*, conforme mostrado na Tabela 4.6. Menores valores de desvio são mais interessantes, pois indicam melhor qualidade das medições. Além disso, para altos valores do *ring buffer* os valores do D₉₀ são mais próximos ao valor obtido *off-line*, o que é desejável.

É importante ressaltar que quanto maior o tamanho do *ring buffer* maior é a quantidade de partículas usada na medição e, portanto, maior é o tempo necessário para que o *ring buffer* seja completamente construído, ou seja, maior é o tempo para iniciar as medições. Desse modo, menores valores de *ring buffer* são vantajosos, uma vez que valores maiores aumentam a dinâmica de atraso no cálculo estatístico das distribuições, o que acarreta em um tempo mais lento de repasse da primeira informação de tamanho. Para os valores de *ring buffer* de 20000 e 10000 partículas o tempo de repasse da primeira informação de tamanho foi em torno de 6 minutos e 3 minutos, respectivamente. Para os demais valores de *ring buffer* testados esse tempo foi menor do que 1 minuto.

Portanto, considerando o desvio padrão das medições e o tempo de repasse da primeira informação de tamanho, nota-se que o valor do *ring buffer* de 5000 partículas foi um valor adequado. Isso porque, com esse valor foi possível obter baixo tempo de repasse da primeira informação de tamanho e menor valor de desvio padrão quando comparado com os desvios obtidos para os *ring buffer* de 3000, 2000, 1000 e 500 partículas, que também forneceram tempo de repasse menor que 1 minuto. Contudo, uma definição mais precisa do valor do tamanho do *ring buffer* foi obtida considerando também os valores de tamanho obtidos em ensaios via úmida, ou seja, em ensaios de aglomeração, como será descrito no item a seguir.

4.5.2 Validação do tamanho em ensaios de aglomeração: resultados obtidos *in-line* via úmida e comparação com o método *off-line*

Nessa etapa, foram realizados ensaios via úmida em leito fluidizado com atomização contínua de solução ligante, ou seja, ensaios de aglomeração. Esses ensaios foram realizados com o intuito de validar a dinâmica de crescimento das partículas (informações de tamanho) obtida *in-line* utilizando a sonda com o método *off-line* de difração a laser. Foi

utilizada temperatura do ar de 80 °C e vazão de atomização de ligante de 2 mL/min, variáveis definidas de acordo com os ensaios preliminares mostrados no item 4.4. As demais condições foram mantidas constantes, conforme realizado nos ensaios preliminares. Optou-se por utilizar uma quantidade de 120 mL da solução ligante (solução aquosa de maltodextrina 20% m/m), a fim de se observar um crescimento mais expressivo das partículas, em relação ao crescimento observado visualmente nos ensaios preliminares com 100 mL da mesma solução ligante. O material foi inicialmente aquecido por, aproximadamente, 15 minutos antes da atomização. Após a adição da quantidade definida de ligante (120 mL), foi realizada a secagem do material até a umidade definida como aceitável ($\leq 3,5\%$ b.u.).

Durante os ensaios, medições *in-line* de tamanho foram realizadas com a sonda Parsum e amostras de cerca de 2 gramas foram retiradas do leito em três pontos do processo. O primeiro ponto aos 35 minutos a partir do início da atomização (P_{1A}), o segundo no final da atomização (60 minutos a partir do início da atomização - P_{2FA}) e o terceiro ponto no final da secagem (ponto final do processo - P_{3FP}). Essas amostras foram armazenadas em potes de polietileno para posterior análise de tamanho por difração a laser, realizada em duplicata.

Os tamanhos do *ring buffer* utilizados nas medições *in-line* via úmida foram estipulados em 500, 5000, 10000 e 15000 partículas. Esses valores foram definidos com base nos resultados obtidos via seca, sendo escolhido o menor valor (500 partículas), dois valores intermediários (5000 e 10000 partículas) e um valor extremo (15000 partículas). O valor de 20000 foi descartado, pois apresentou o maior tempo de repasse da informação de tamanho.

A Figura 4.12 e a Figura 4.13 mostram a evolução dos tamanhos característicos D_{50v} e D_{90v}, respectivamente, em função do tamanho do *ring buffer* (RB). Pela Figura 4.13, verifica-se que o tamanho inicial das partículas (antes da atomização) representado pelo tamanho D_{90v} situa-se entre 150 e 170 μm para o *ring buffer* de 15000, 10000 e 5000, o que está de acordo com os valores obtidos em leito seco e por difração a laser mostrados no item 4.5.1. As medidas realizadas com o *ring buffer* de 500 para ambos os tamanhos, D_{50v} e D_{90v}, apresentaram grande variação em toda a faixa de tamanho analisada, conforme pode ser observado na Figura 4.12 e na Figura 4.13, o que leva à menor precisão dos resultados. Esse valor de *ring buffer* também resultou em maiores desvios para as medições em leito seco, conforme exposto anteriormente. Desse modo, entende-se que esse valor de *ring buffer* não é

adequado para realizar as medições de tamanho *in-line*, considerando as condições operacionais e o material utilizado nessa tese.

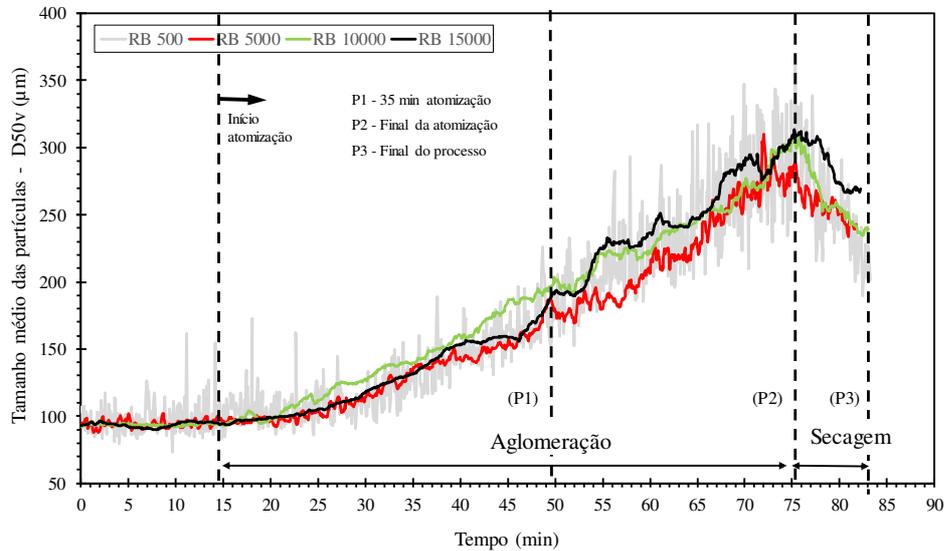


Figura 4.12: Evolução do D_{50v} para diferentes *ring buffer* (RB).

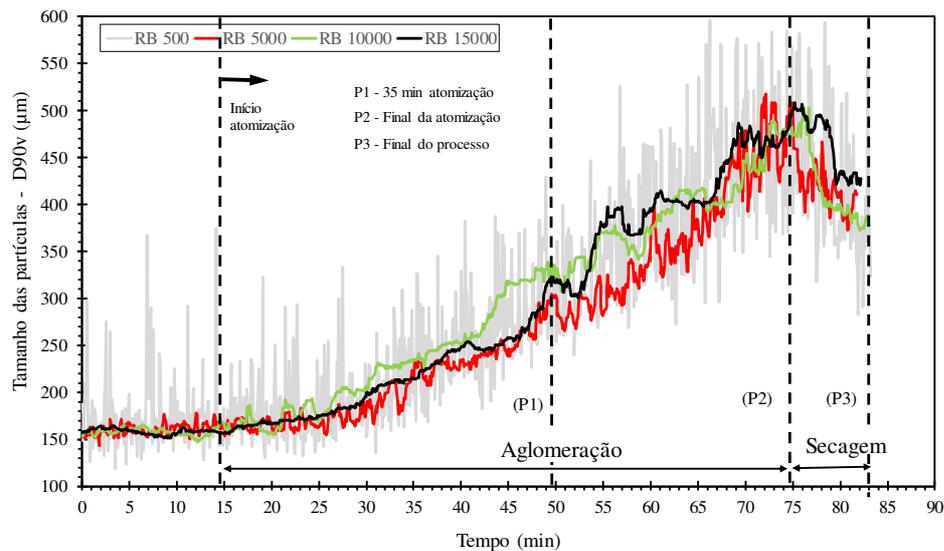


Figura 4.13: Evolução do percentil D_{90v} para diferentes *ring buffer* (RB).

Também é possível analisar que as curvas para o tamanho D_{50v} (Figura 4.12) e D_{90v} (Figura 4.13) para os diferentes *ring buffer* utilizados seguem a mesma tendência, sendo possível observar o crescimento das partículas durante a fase de atomização e a redução de tamanho durante a fase de secagem. Nos 10 minutos iniciais da atomização, o aumento de tamanho das partículas é menos acentuado, sendo que a partir desse instante é observado um

crescimento mais expressivo, mostrado pelo aparecimento da inclinação das curvas. Pela curva de evolução do D_{90v} obtida com o *ring buffer* de 5000, observa-se que nos 10 minutos iniciais de atomização o D_{90v} aumentou de 161,4 μm para 171,6 μm , ou seja, um aumento de 10,2 μm . Nesse período, possivelmente houve a predominância da nucleação e baixa taxa de coalescência das partículas. A partir deste instante, o D_{90v} das partículas aumentou de 171,6 μm para 506,6 μm , ou seja, um aumento de 335 μm . Nesse período, provavelmente predominaram os fenômenos de coalescência e consolidação, resultando no crescimento expressivo das partículas. Com o início da secagem, a sonda detectou a redução de tamanho em decorrência da quebra dos grânulos, que ocorreu até o final do processo, resultando em um valor final de 410,4 μm para o D_{90v} e de 239,3 μm para o D_{50v} . Esses valores de tamanho final mostram que o processo de aglomeração foi bastante satisfatório, uma vez que o tamanho médio do material aumentou cerca de 4 vezes em relação ao tamanho médio inicial ($D_{50} = 54,18 \mu\text{m}$).

Na Tabela 4.7 constam as informações de tamanho obtidas pela sonda para os diferentes *ring buffer* e comparação com o método *off-line* por difração a laser. As informações de tamanho obtidas pela sonda Parsum referem-se à média dos valores obtidos em 5 *loops* antes do instante em que as amostras foram coletadas. Cada *loop* representa 5,12 segundos de instante de tempo em que as informações são atualizadas, de modo que a amostra foi coletada para a análise *off-line* em um horizonte de 25,6 segundos. A média dos valores foi utilizada, pois existe um certo desvio entre o instante exato da medida e o instante da coleta da amostra.

De modo geral, pode-se observar pelos resultados da Tabela 4.7 que todos os valores de tamanho do *ring buffer* avaliados forneceram informações dos tamanhos característicos D_{50v} e D_{90v} (base volume) próximas às informações obtidas pelo método *off-line* e também próximas entre si, sobretudo, quando se analisa o valor do tamanho médio (D_{50v}). Esses resultados mostram a confiabilidade nas medições de tamanho *in-line* feitas pela sonda nos instantes de tempo analisados. O *ring buffer* de 500 partículas foi o que mais apresentou variações nas medições, assim como observado nas medições em leito seco.

No que se refere ao efeito do *ring buffer* sobre as medições, não foi observada nenhuma relação entre os tamanhos do *ring buffer* e as informações de tamanho obtidas para os aglomerados, diferentemente do que foi observado quando se analisou o valor do D_{90v} da matéria-prima (via seca) para diferentes valores do *ring buffer*.

Tabela 4.7: Medições *in-line* em ensaios de aglomeração utilizando a sonda Parsum em diferentes tamanhos do *ring buffer* e comparação com o método *off-line* por difração a laser. (P_{1A}: 35 min de atomização; P_{2FA}: final da atomização; P_{3FP}: final do processo; R1: 1° análise com Mastersizer; R2: 2° análise com Mastersizer).

Método		D50v (µm)			D90v (µm)		
		P _{1A} (35 min)	P _{2FA} (60 min)	P _{3FP} (68 min)	P _{1A} (35 min)	P _{2FA} (60 min)	P _{3FP} (68 min)
RB 500	Sonda Parsum	146,46 ± 6,52	291,00 ± 24,91	232,70 ± 11,70	267,20 ± 34,66	453,56 ± 74,77	405,96 ± 51,14
	Mastersizer R1	120,22 ± 0,86	320,59 ± 3,18	222,24 ± 4,92	266,93 ± 5,37	612,87 ± 7,00	475,50 ± 5,95
	Mastersizer R2	125,52 ± 1,88	323,60 ± 4,13	231,36 ± 8,23	272,27 ± 11,98	602,63 ± 9,60	468,16 ± 10,81
RB 5000	Sonda Parsum	186,22 ± 1,45	291,28 ± 3,53	240,62 ± 1,54	301,54 ± 2,90	504,18 ± 5,36	411,30 ± 1,91
	Mastersizer R1	176,19 ± 1,66	308,05 ± 3,03	230,46 ± 4,32	382,31 ± 1,28	587,93 ± 1,92	478,35 ± 5,88
	Mastersizer R2	170,17 ± 1,91	310,59 ± 4,89	227,64 ± 4,77	363,01 ± 4,07	591,24 ± 5,90	474,02 ± 2,78
RB 10000	Sonda Parsum	202,40 ± 2,50	304,22 ± 2,80	239,84 ± 0,92	339,26 ± 6,85	473,20 ± 1,29	384,48 ± 3,44
	Mastersizer R1	206,01 ± 2,26	312,94 ± 2,37	256,28 ± 2,93	435,06 ± 5,89	535,86 ± 5,48	469,25 ± 6,08
	Mastersizer R2	226,84 ± 3,75	314,56 ± 4,00	262,07 ± 2,95	459,02 ± 10,12	540,02 ± 6,03	474,37 ± 2,26
RB 15000	Sonda Parsum	191,76 ± 0,88	306,30 ± 2,49	268,36 ± 1,43	319,04 ± 3,13	497,66 ± 3,05	425,58 ± 3,21
	Mastersizer R1	184,18 ± 2,04	302,85 ± 3,29	275,55 ± 13,37	405,86 ± 4,00	562,43 ± 8,27	529,78 ± 20,98
	Mastersizer R2	183,33 ± 3,51	296,90 ± 15,96	269,96 ± 17,87	398,13 ± 11,28	556,98 ± 26,88	521,12 ± 26,32

Em relação ao tamanho D_{50v} , pode-se notar pela Tabela 4.8, que a maior diferença entre as técnicas foi de aproximadamente 30 μm , que foi obtida com o uso do *ring buffer* de 500 partículas no ponto 2 (P_{2FA} 60 min - final da atomização). Em relação aos valores do D_{90v} , observa-se que esses foram os que mais apresentaram variações entre as técnicas, cerca de 100 μm , sendo que os valores obtidos pela sonda foram menores do que aqueles obtidos por difração a laser. O *ring buffer* de 5000 foi um dos que apresentou menor diferença entre as técnicas em relação ao D_{90v} , em torno de 80 μm , para os três pontos de medição analisados.

Diversos fatores tais como tempo de análise, concentração e quantidade de partículas analisadas podem influenciar nos valores de tamanho de uma mesma amostra obtidos por diferentes técnicas, em especial as informações extremas de tamanho D_{10} e D_{90} . As diferenças mais pronunciadas no D_{90v} podem estar relacionadas à quantidade de amostra analisada em cada técnica. Para a análise de tamanho *in-line* com a sonda foram analisados 400 gramas de material, enquanto que na difração a laser, cerca de 2 gramas do mesmo material foi analisado. Assim, a sonda fez um número muito maior de medições sobre um *ring buffer* de 500 a 15000 partículas. Logo, a sonda mediu um número maior de partículas em relação ao Mastersizer, o que resultou nas diferenças mais pronunciadas na informação do D_{90v} . Silva (2015) também observou maior variabilidade nas informações do D_{90v} em relação as informações do D_{50v} , quando avaliou o tamanho de partículas de celulose microcristalina por diferentes técnicas de medição, sendo essas a velocimetria de filtro espacial (sonda Parsum), a difração a laser (Mastersizer) e a análise de microscopia ótica automatizada (Morphology). O autor relatou diferenças nos valores do D_{90v} obtidos pelas diferentes técnicas de medição, que foram da mesma ordem de grandeza das diferenças observadas nesse trabalho.

É importante ressaltar que a finalidade da comparação entre diferentes técnicas de medição de tamanho de partículas não é a obtenção de valores idênticos, isso porque, as técnicas utilizadas apresentam diferenças quanto aos princípios físicos de medição.

As Figuras 4.14 a 4.19 mostram as curvas de distribuição de tamanho cumulativas obtidas com a sonda plotadas juntamente com as curvas obtidas com o Matersizer, para as amostras analisadas (P_{1A} , P_{2FA} e P_{3FP}) com os valores de *ring buffer* de 500 e 5000. As curvas para os valores de *ring buffer* de 10000 e 15000 constam no Apêndice B.

De uma maneira geral, pôde-se verificar que todas as curvas obtidas com a sonda ficaram próximas às curvas obtidas por difração a laser, sendo que os percentis D_{10v} e D_{50v} foram os que mais se aproximaram e o percentil D_{90v} o que mais se afastou. No geral, a sonda Parsum identificou partículas mais grossas (valores maiores para o percentil D_{10v}) e mais finas (valores menores para o percentil D_{90v}) em relação ao Mastersizer.

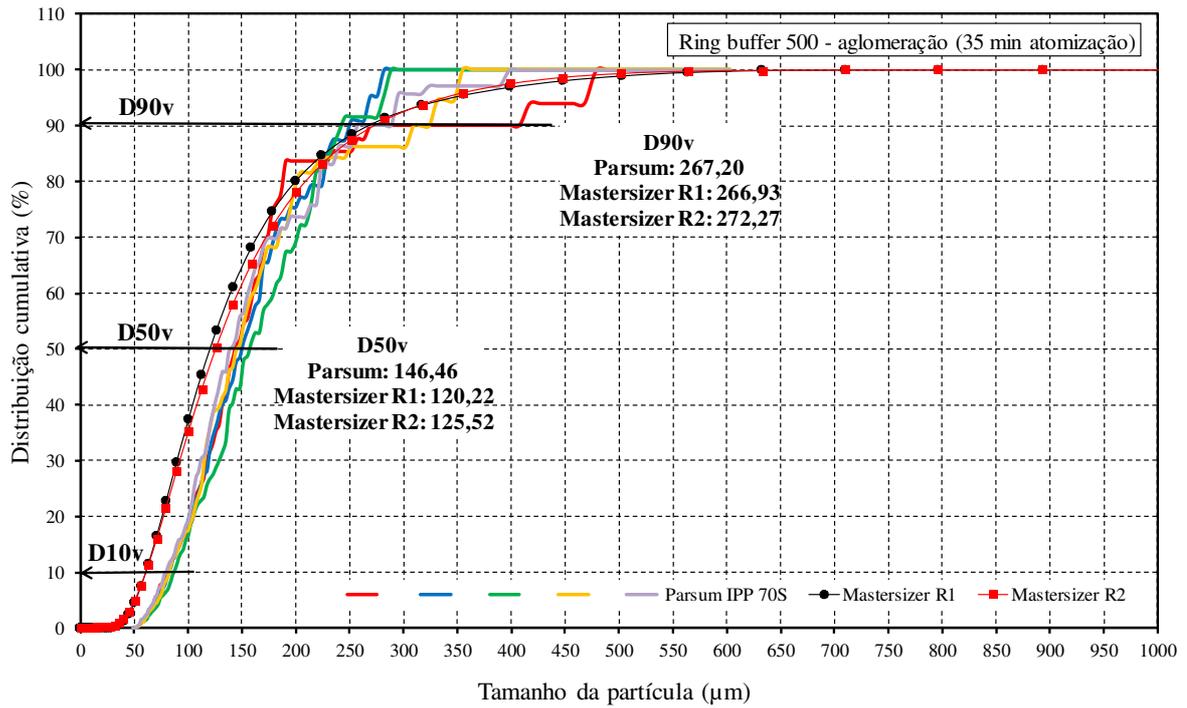


Figura 4.14: Curvas de distribuição cumulativas para *ring buffer* de 500 no tempo de atomização de 35 minutos (P_1).

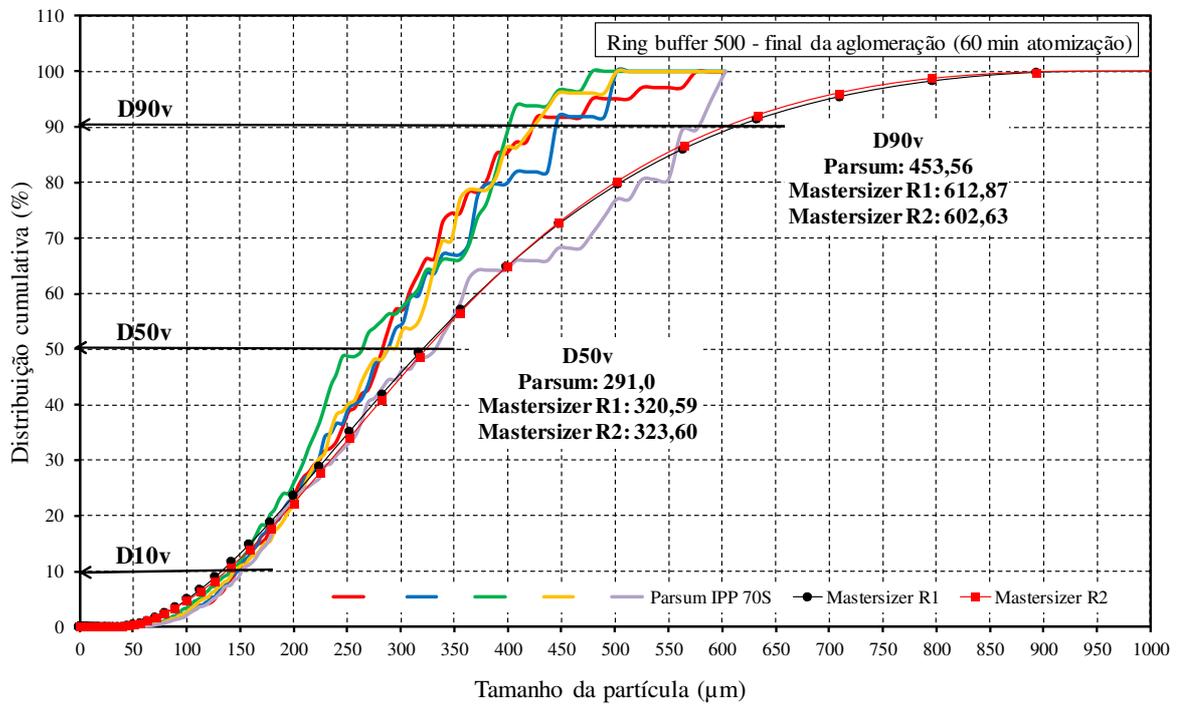


Figura 4.15: Curvas de distribuição cumulativas para *ring buffer* de 500 no tempo de atomização de 60 minutos (final da aglomeração, P_2).

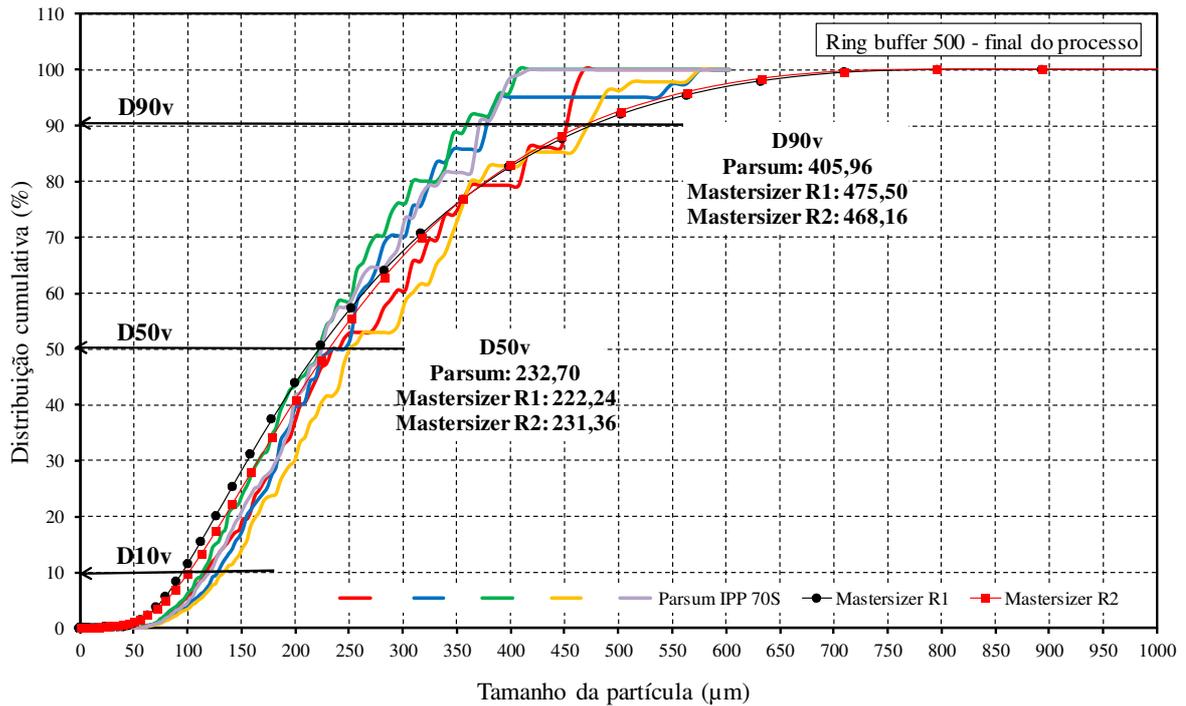


Figura 4.16: Curvas de distribuição cumulativas para *ring buffer* de 500 no final do processo (final da fase de secagem, P_3).

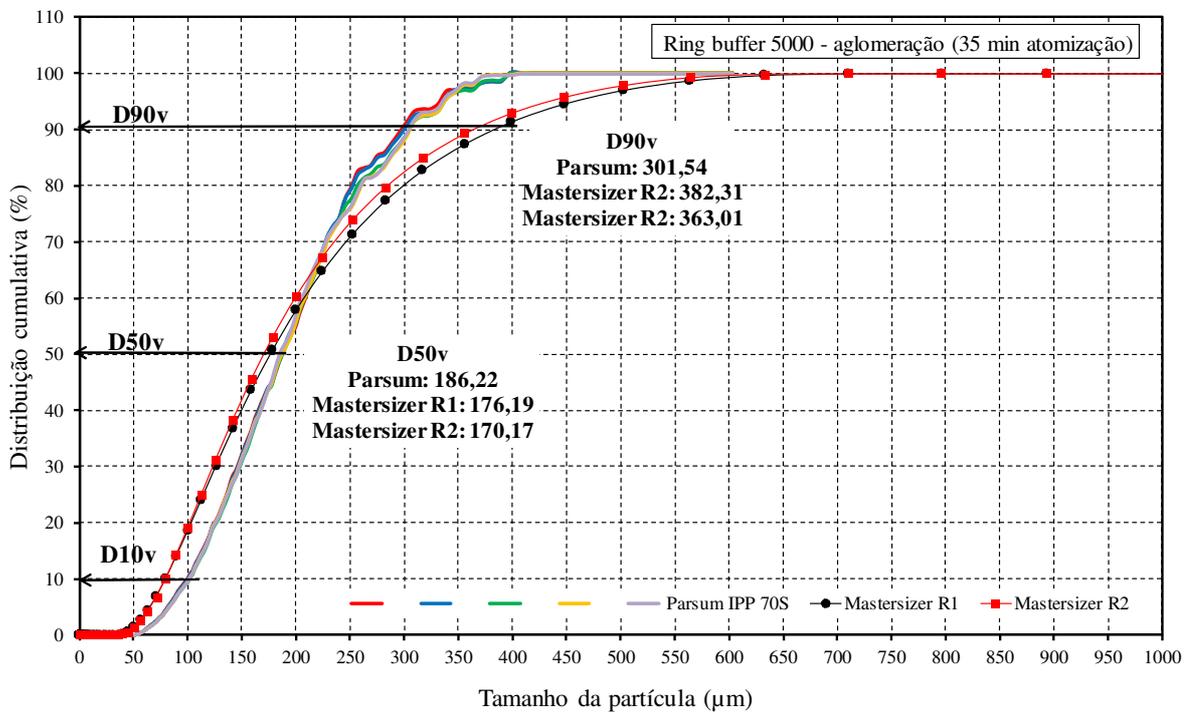


Figura 4.17: Curvas de distribuição cumulativas para *ring buffer* de 5000 no tempo de atomização de 35 minutos (P_1).

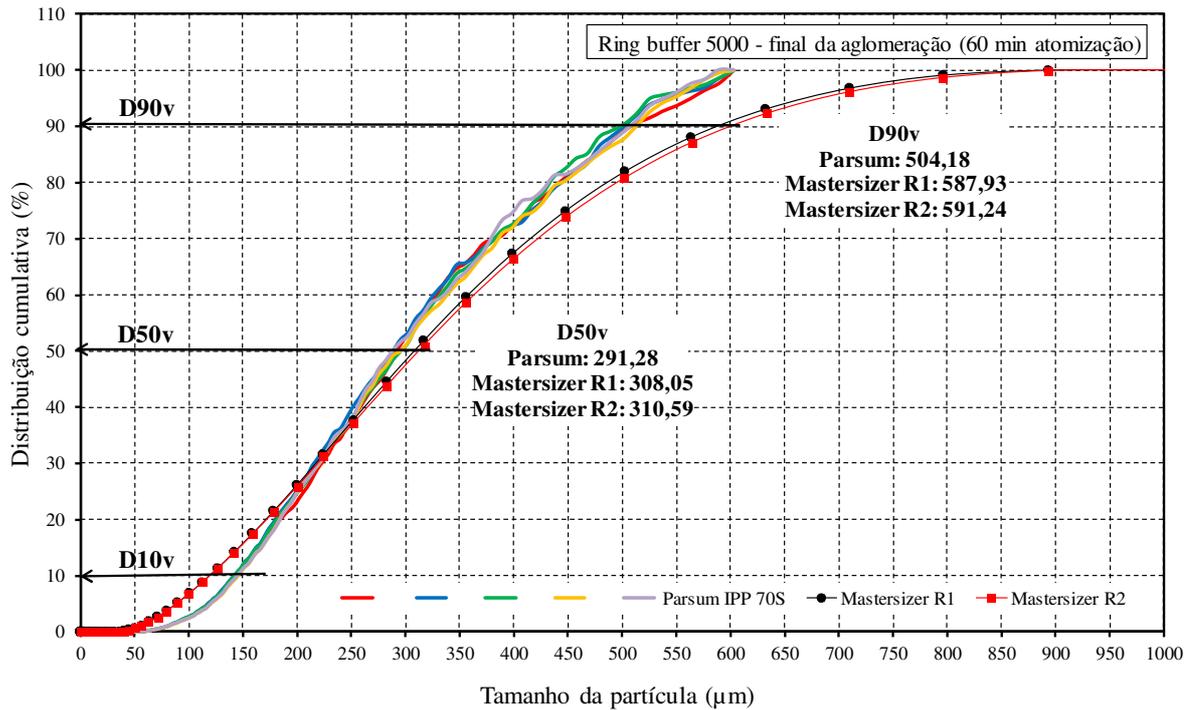


Figura 4.18: Curvas de distribuição cumulativas para *ring buffer* de 5000 no tempo de atomização de 60 minutos (final da aglomeração, P_2).

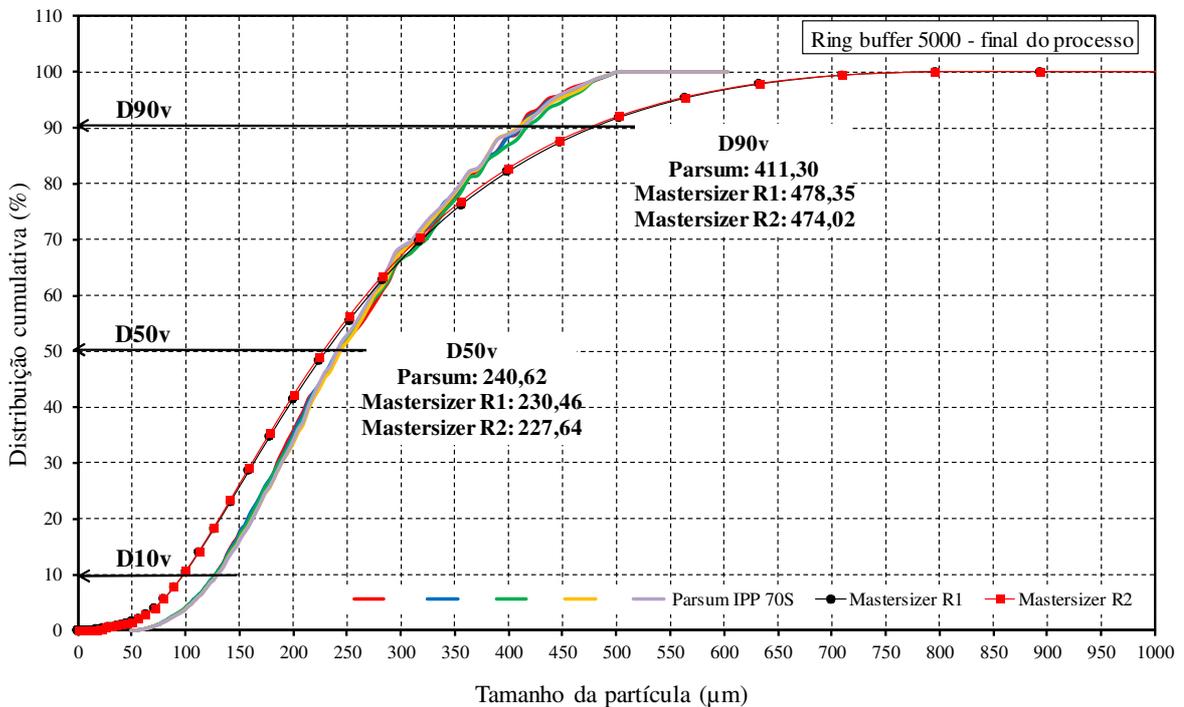


Figura 4.19: Curvas de distribuição cumulativas para *ring buffer* de 5000 no final do processo (final da fase de secagem, P_3).

A comparação dos resultados de tamanho mostrou que embora as técnicas utilizadas empreguem princípios físicos diferentes nas suas determinações, os resultados de tamanho se confirmaram, mostrando que a comparação entre a sonda Parsum e o Mastersizer é possível, quando realizada sob a mesma base, no caso, base em volume.

Portanto, levando em consideração as informações de tamanho obtidas via seca e via úmida e seus respectivos desvios, as curvas de distribuição e o tempo de repasse da informação, optou-se por escolher o valor de tamanho do *ring buffer* de 5000 partículas para ser usado nos ensaios de aglomeração dessa tese. Com esse valor, foi possível obter resultados de tamanho (D_{50v} e D_{90v}) próximos aos obtidos por difração a laser e curvas de tamanho representativas em toda a faixa de tamanho analisada durante a aglomeração, com um tempo curto de repasse da informação de tamanho, menor do que 1 minuto.

Os resultados obtidos nesta etapa demonstram a confiabilidade das medições obtidas *in-line* pela sonda Parsum, dado que foram validadas pela comparação com o método *off-line* de difração a laser, mostrando a aplicabilidade da técnica de VFE para o monitoramento *in-line* do tamanho das partículas no processo de aglomeração de proteína concentrada de arroz em leite fluidizado. Além disso, os resultados mostraram que foi possível identificar o crescimento e a quebra das partículas ao longo do processo utilizando a técnica de VFE.

4.6 Aglomeração de proteína concentrada de arroz utilizando água como ligante

Com o intuito de verificar a possibilidade de aglomeração utilizando água como ligante, foi realizado um ensaio com este líquido conforme descrito no item 3.12. Esse ensaio é importante, pois o uso de água como ligante é uma alternativa economicamente viável.

Após 34 minutos de atomização (68 mL de água adicionada) o processo foi interrompido, pois nesse instante grande parte do material já havia sido arrastado do leite e o regime apresentava característica de transporte pneumático, perdendo-se, portanto, a funcionalidade do sistema. O rendimento do processo foi de 18,1%, um valor considerado baixo para a aglomeração em leite fluidizado, o que demonstra que a água não consegue atuar de forma eficaz como um ligante para a aglomeração de proteína concentrada de arroz.

Pela Figura 4.20 (a), pode-se visualizar a evolução do tamanho das partículas (D_{50v} e D_{90v}) e do conteúdo de umidade do material. Verifica-se que, ao final do processo, o tamanho médio das partículas (D_{50v}) foi de 188,20 μm e o tamanho D_{90v} foi de 340,40 μm . Embora tenha sido observado um ligeiro aumento de tamanho das partículas que ocorreu simultaneamente ao

aumento de umidade do material, o rendimento do processo foi extremamente baixo, o que torna essa condição técnica e economicamente inviável. Os valores de eficiência de evaporação (E e R) apresentados na Figura 4.20 (b) aumentaram com o início da atomização, mostrando a redução na capacidade de secagem do leito devido à atomização de água à temperatura ambiente. Com o decorrer da atomização, os valores de eficiência permaneceram praticamente estáveis e abaixo da unidade, demonstrando que não houve a saturação do leito.

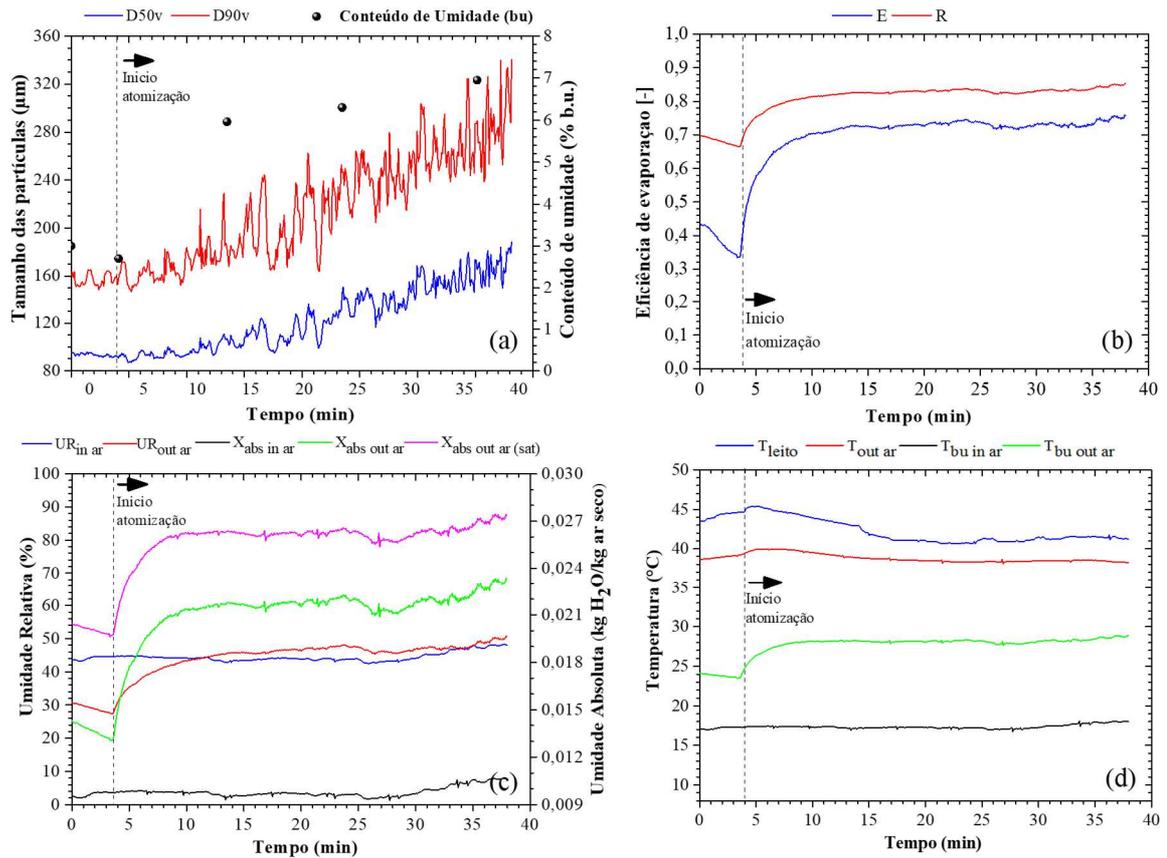


Figura 4.20: (a) Perfil de umidade e tamanho das partículas, (b) parâmetros de eficiência de evaporação, (c) perfil de umidade do ar e (d) perfil de temperatura do ar e do leito.

Pelos perfis de umidade absoluta e relativa do ar mostrados na Figura 4.20 (c), pode-se notar um aumento nos valores desses parâmetros, devido ao início da atomização. Com o decorrer da atomização, os valores permaneceram praticamente constantes até o final do processo. Pelo perfil de umidade também pode-se notar que não houve tendência à saturação do leito durante o processo, uma vez que os valores de umidade absoluta do ar na saída permaneceram bastante afastados da umidade na condição de saturação adiabática. Na Figura

4.20 (d), observa-se o decréscimo da temperatura do leito devido ao início da atomização ($T_{\text{água}} = 25^{\circ}\text{C}$), sendo os valores praticamente constantes após 10 minutos de atomização.

Portanto, a aglomeração utilizando água como ligante não foi viável devido ao baixo rendimento. Esse resultado já era esperado, pois os constituintes majoritários nesse material são proteínas e fibras, conferindo ao material determinada insolubilidade em água e, com isso, a necessidade do uso de soluções ligantes para a aglomeração.

4.7 Ensaios preliminares de aglomeração utilizando SAS como ligante

Na Tabela 4.8 constam as condições analisadas nos ensaios preliminares de aglomeração utilizando SAS como ligante e os respectivos resultados de umidade (U_{FA}) e tamanho médio ao final da atomização ($D_{50\text{vFA}}$), tempo de secagem (t_s), tamanho médio final das partículas ($D_{50\text{v}}$) e rendimento do processo (η).

Tabela 4.8: Condições operacionais dos ensaios preliminares de aglomeração utilizando SAS.

Ensaio	T_{ar} ($^{\circ}\text{C}$)	Q_{lig} (mL/min)	C_{lig} (%)	U_{FA} (%)	$D_{50\text{vFA}}$ (μm)	t_s (min)	$D_{50\text{v}}$ (μm)	η (%)
1	65	1,5	2,0	6,03	336,3	10,71	$276,5 \pm 3,3$	45,8
2	65	2,5	2,0	7,91	342,2	19,21	$305,1 \pm 2,3$	52,7
3	85	2,5	2,0	5,92	322,7	8,02	$262,4 \pm 5,8$	51,5
4	85	2,5	1,0	6,55	299,6	9,98	$245,3 \pm 3,9$	52,1

Pela Tabela 4.8 verifica-se que o aumento da vazão e da concentração de ligante resultou em um aumento do tamanho médio das partículas ($D_{50\text{FA}}$ e $D_{50\text{v}}$). Já o aumento da temperatura do ar resultou em menor tamanho ($D_{50\text{FA}}$ e $D_{50\text{v}}$). Altas temperaturas do ar favorecem a secagem das partículas, o que é demonstrado pelo menor valor de umidade do material obtido com maior temperatura do ar. A baixa disponibilidade de umidade na superfície das partículas dificulta a formação de pontes líquidas e, assim, a aglomeração das partículas.

O aumento da vazão de atomização resultou em maior umidade do produto ao final da atomização, resultando em maior tempo de secagem. De forma oposta, a umidade e o tempo de secagem decrescem com o aumento da temperatura do ar e da concentração de ligante, como era esperado. Em relação ao rendimento do processo, observa-se que o aumento da vazão de atomização reflete em um aumento do rendimento. Variações na temperatura do ar e na

concentração de ligante não alteraram o rendimento. As perdas de produto foram decorrentes principalmente do arraste de partículas para o ciclone.

No geral, os valores de rendimento foram inferiores aos valores obtidos quando se utilizou maltodextrina como ligante, o que pode ser atribuído à menor quantidade de sólidos presente nas soluções de alginato de sódio e também às diferentes condições operacionais utilizadas, visto que nesses ensaios foi realizada a secagem do material e utilizada uma maior quantidade de ligante. Embora tenha se reduzido à pressão de atomização do ligante, conforme descrito no item 3.13, a fase de secagem pode ter contribuído para o arraste de partículas para o ciclone, uma vez que foi constatada a redução do tamanho das partículas após a fase de atomização, possivelmente devido à quebra dos grânulos. Ainda, como uma maior quantidade de ligante foi utilizada o material permaneceu por mais tempo dentro do leite, o que pode ter contribuído para o arraste do material, gerando menores rendimentos. Assim, com o intuito de obter maiores rendimentos e reduzir os tempos de processo, optou-se por utilizar nos ensaios do planejamento composto central uma menor pressão de atomização, sendo esta de 10 psig, e também uma menor quantidade de ligante, sendo de 80 mL.

Portanto, a partir dos resultados obtidos nesses ensaios foi possível constatar que as variáveis operacionais T_{ar} , Q_{lig} e C_{lig} apresentaram influência em pelo menos uma das repostas estudadas e, portanto, são coerentes para um estudo mais abrangente. A variável Q_{lig} influenciou na umidade do produto e no rendimento do processo quando se utilizou maltodextrina como ligante, enquanto a variável T_{ar} influenciou apenas no rendimento. Esses resultados mostram que, de fato, essas variáveis influenciam de alguma maneira o processo de aglomeração de proteína concentrada de arroz, sendo apropriadas para um estudo mais detalhado. Os valores das variáveis T_{ar} , Q_{lig} e C_{lig} analisados nesses ensaios preliminares com SAS foram utilizados nos níveis -1 e 1 do planejamento composto central proposto.

4.8 Aglomeração de proteína concentrada de arroz utilizando soluções de alginato de sódio como ligante

O estudo do processo de aglomeração de proteína concentrada de arroz em leite fluidizado utilizando soluções de alginato de sódio (SAS) como ligante foi realizado de acordo com um planejamento composto central rotacional (PCCR). As variáveis independentes e as variáveis fixadas nos ensaios do PCCR foram definidas com base no conhecimento adquirido nos ensaios preliminares de aglomeração.

Na Tabela 4.9 é apresentada a matriz de experimentos com as variáveis reais e codificadas, bem como os resultados obtidos para as respostas estudadas.

Tabela 4.9: Matriz de experimentos do PCCR com SAS e resultados das respostas estudadas.

Ensaio	T_{ar} (°C)	Q_{lig} (mL/min)	C_{lig} (%)	D_{50v} (µm)	η (%)
1	65 (-1)	1,5 (-1)	1,0 (-1)	222,0 ± 1,9	70,3
2	65 (-1)	1,5 (-1)	2,0 (+1)	248,5 ± 4,9	70,8
3	65 (-1)	2,5 (+1)	1,0 (-1)	223,1 ± 2,1	73,9
4	65 (-1)	2,5 (+1)	2,0 (+1)	256,5 ± 3,2	75,5
5	85 (+1)	1,5 (-1)	1,0 (-1)	229,3 ± 2,8	68,1
6	85 (+1)	1,5 (-1)	2,0 (+1)	247,8 ± 2,5	70,1
7	85 (+1)	2,5 (+1)	1,0 (-1)	207,8 ± 2,9	75,7
8	85 (+1)	2,5 (+1)	2,0 (+1)	228,8 ± 2,8	76,8
9	58,2 (-1,68)	2,0 (0)	1,5 (0)	275,2 ± 1,1	70,7
10	91,8 (+1,68)	2,0 (0)	1,5 (0)	257,7 ± 2,2	73,1
11	75 (0)	1,16 (-1,68)	1,5 (0)	189,8 ± 3,5	65,7
12	75 (0)	2,84 (+1,68)	1,5 (0)	215,6 ± 11,4	73,0
13	75 (0)	2,0 (0)	0,66 (-1,68)	230,6 ± 5,2	73,4
14	75 (0)	2,0 (0)	2,34 (+1,68)	273,4 ± 3,9	74,3
15	75 (0)	2,0 (0)	1,5 (0)	266,3 ± 4,3	73,7
16	75 (0)	2,0 (0)	1,5 (0)	257,7 ± 4,1	72,1
17	75 (0)	2,0 (0)	1,5 (0)	264,9 ± 6,4	75,9

T_{ar} : temperatura do ar; Q_{lig} : vazão de atomização do ligante; C_{lig} : concentração de ligante; D_{50v} : tamanho médio final das partículas; η : rendimento do processo.

O estudo dos efeitos das variáveis independentes (T_{ar} , Q_{lig} e C) sobre as respostas (D_{50v} e η) foi realizado considerando nível de confiança de 90%. Esse nível de confiança foi utilizado pois, caso fosse considerado o nível de confiança de 95%, o efeito da T_{ar} que foi significativo para o D_{50v} ao nível de 90% seria eliminado ao nível de 95%, conforme pode ser observado na tabela dos efeitos que consta no item 4.8.3. Ainda, foi observado pelo monitoramento do tamanho das partículas que, na maioria dos ensaios, a variação na T_{ar} influenciou no D_{50v} durante todo o processo, o que resultou em diferentes tamanhos ao final do

processo, conforme será mostrado no item 4.8.3.2. A diferença no D_{50v} dos pós aglomerados obtidos com diferentes T_{ar} foi em torno de 20 μm , o que representa cerca de 10% do valor do D_{50v} final. Portanto, como a T_{ar} foi uma variável importante para o processo, utilizou-se o nível de confiança de 90%.

Pela Tabela 4.9 pode-se notar pelos ensaios números 15, 16 e 17 que houve boa reprodutibilidade nos pontos centrais do planejamento, uma vez que as respostas estudadas apresentaram valores próximos, com médias e desvios padrão no ponto central de 263,0 $\mu\text{m} \pm 4,6 \mu\text{m}$ para o tamanho médio final das partículas e de 73,9% $\pm 1,9\%$ para o rendimento do processo. A reprodutibilidade dos ensaios também é demonstrada pela evolução do tamanho médio e da umidade do material nas condições do ponto central, que são mostrados na Figura 4.21. A cinética de crescimento das partículas bem como a umidade do material ao longo do processo, foi semelhante nos três ensaios. Esse resultado demonstra a viabilidade de utilização da técnica de velocimetria de filtro espacial (sonda Parsum) para monitorar o tamanho das partículas, podendo-se atingir repetidamente um valor de tamanho desejado.

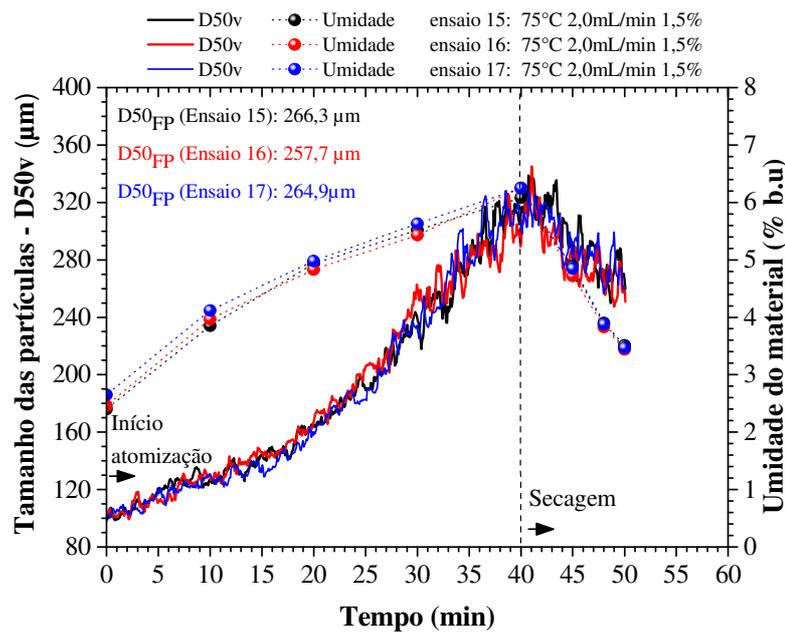


Figura 4.21: Evolução do tamanho médio e da umidade das partículas nas condições do ponto central ($T_{ar} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $Q_{lig} = 2 \text{ mL/min}$) utilizando SAS como ligante.

Pela Tabela 4.9, observa-se que o tamanho médio final das partículas (D_{50v}) variou entre 189,8 $\mu\text{m} \pm 3,5 \mu\text{m}$ e 275,2 $\mu\text{m} \pm 1,1 \mu\text{m}$. Esse resultado mostra que todas as condições estudadas resultaram em um aumento significativo no D_{50v} , sendo no mínimo 3,5 vezes maior

que o D_{50v} da matéria-prima ($54,18 \mu\text{m} \pm 0,96 \mu\text{m}$). Desse modo, a aglomeração de proteína concentrada de arroz utilizando alginato de sódio como ligante foi satisfatória, demonstrando que as soluções de alginato de sódio apresentam boas propriedades adesivas e coesivas.

Rayo et al. (2015) também relataram que o uso de alginato de sódio como agente ligante proporcionou bons resultados na aglomeração de farinha de banana verde com alto conteúdo de amido resistente, permitindo o aumento do tamanho dos grânulos que apresentaram melhora nas características de fluidez e redução do tempo de instantaneização, sem alteração das características funcionais da farinha de banana verde.

Ainda pela Tabela 4.9, verifica-se que o tamanho médio final aumentou com o acréscimo da concentração de ligante, de modo que um dos maiores valores de tamanho ($273,4 \mu\text{m}$) foi obtido no nível superior dessa variável (+1,68, ensaio 14). Uma maior concentração leva ao aumento da viscosidade de soluções de alginato de sódio (CODEMO et al., 2013), bem como da quantidade de ligante disponível no leite, facilitando a adesão entre as partículas. O aumento do tamanho das partículas também foi favorecido com o uso de baixa temperatura do ar (-1,68, ensaio 9), uma vez que em menores temperaturas a umidade na superfície das partículas é maior, o que facilita a formação de pontes líquidas e, portanto, o crescimento.

Em relação ao rendimento do processo, nota-se pelos resultados da Tabela 4.9 que a maioria dos valores foi superior a 70%. Esse resultado é satisfatório, visto que o pó inicial apresenta ampla distribuição de tamanho de partícula com elevada fração de finos, o que dificulta a aglomeração e favorece a perda de material por arraste, sobretudo nos momentos iniciais do processo. As perdas de produto foram decorrentes principalmente devido ao arraste de material para o ciclone, sendo observado, em menor quantidade, a formação de torrões. As perdas por incrustação de material no leite foram mínimas e, por isso, não foram quantificadas. No geral, o uso de alta vazão de atomização ($2,5 \text{ mL/min}$) favoreceu o rendimento do processo, alcançando-se valores acima de 75%. Para um mesmo tempo de processo, a quantidade de ligante introduzida no leite é maior em alta vazão de atomização, o que favorece a adesão de uma partícula a outra, permitindo que o início da formação dos grânulos ocorra em menor tempo, reduzindo a taxa de arraste de partículas finas, o que resulta em maiores rendimentos. Contudo, o uso de vazão de atomização no nível extremo ($2,84 \text{ mL/min}$) ocasionou um leve decréscimo no rendimento em relação aos valores obtidos com $2,5 \text{ mL/min}$, o que se deve à formação de maior quantidade de torrões nessa condição, como será mostrado posteriormente.

Na Tabela 4.10 constam os resultados de tamanho médio das partículas no final da atomização (D_{50vFA}), umidade do produto no final da atomização (U_{FA}), tempo de secagem (t_s) e redução do tamanho das partículas durante a fase de secagem (R_{D50v}). A redução de tamanho das partículas foi calculada utilizando-se os valores do D_{50v} obtidos ao final da atomização e os valores obtidos ao final da secagem. Essas variáveis não foram escolhidas como respostas do PCCR, entretanto, sua análise é conveniente, pois contribui para uma melhor compreensão da influência das variáveis operacionais (T_{ar} , Q_{lig} e C_{lig}) sobre as respostas estudadas (η e D_{50v})

Tabela 4.10: Tamanho médio das partículas (D_{50vFA}) e teor de umidade no final da atomização (U_{FA}), tempo de secagem (t_s) e redução do tamanho das partículas durante a secagem (R_{D50v}).

Ensaio	T_{ar} (°C)	Q_{lig} (mL/min)	C_{lig} (%)	U_{FA} (% b.u.)	D_{50vFA} (μ m)	t_s (min)	R_{D50v} (%)
1	65	1,5	1,0	6,16	278,5	11,34	20,3
2	65	1,5	2,0	6,71	305,3	10,92	18,6
3	65	2,5	1,0	8,12	280,7	23,89	20,5
4	65	2,5	2,0	7,68	324,7	19,28	21,0
5	85	1,5	1,0	3,78	228,6	1,62	0,0
6	85	1,5	2,0	4,32	244,1	2,90	0,0
7	85	2,5	1,0	6,63	280,9	10,92	26,0
8	85	2,5	2,0	6,01	281,4	8,53	18,7
9	58,2	2,0	1,5	9,03	311,1	25,17	11,6
10	91,8	2,0	1,5	4,58	286,2	6,42	10,0
11	75	1,16	1,5	4,09	181,9	1,28	0,0
12	75	2,84	1,5	6,75	276,7	12,7	22,1
13	75	2,0	0,66	5,65	271,7	10,60	15,1
14	75	2,0	2,34	7,11	382,4	14,10	28,5
15	75	2,0	1,5	6,08	314,8	10,00	15,4
16	75	2,0	1,5	6,25	307,5	10,00	16,2
17	75	2,0	1,5	6,25	305,6	10,00	15,3

T_{ar} : temperatura do ar; Q_{lig} : vazão de atomização do ligante; C_{lig} : concentração de ligante.

Pode-se observar pelos resultados da Tabela 4.10 que o aumento da concentração de ligante e o decréscimo da temperatura do ar favoreceram o aumento do tamanho das

partículas durante a fase de atomização (D_{50vFA}), assim como observado para o valor de D_{50v} ao final do processo. A redução de tamanho das partículas durante a fase de secagem foi menor que 20% para a maioria das condições estudadas. Esse resultado mostra que na fase de secagem houve atrito e/ou quebra dos grânulos. Nas condições do ensaio 5, 6 e 11 não houve redução de tamanho dos grânulos na fase de secagem, o que pode ser atribuído ao curto tempo de secagem requerido nessas condições, que foi menor do que 3 minutos.

Pelos resultados da Tabela 4.10 é possível observar ainda que a temperatura do ar e a vazão de atomização apresentaram maior influência na redução do tamanho das partículas durante a fase de secagem (R_{D50v}) do que a concentração de ligante. Por exemplo, com a variação na concentração de ligante, o que pode ser observado pela comparação entre os ensaios 1 (C_{lig} : 1,5%) e 2 (C_{lig} : 2,5%), verifica-se que ambos resultaram em tempos de secagem (t_s) e valores de R_{D50v} similares. Logo, o tempo de secagem é o fator limitante quando se varia apenas a concentração de ligante, de modo que quanto maior o tempo de secagem, maior será a redução de tamanho dos grânulos.

Já a influência da temperatura do ar na redução de tamanho dos grânulos pode ser observada, por exemplo, pela comparação dos ensaios 9 e 10, onde a variação de temperatura foi a maior. Esses ensaios resultaram em valores semelhantes de R_{D50v} , no entanto, o tempo de secagem do ensaio 9 (T_{ar} : 58,2 °C, t_s = 25,17 min) foi cerca de 4 vezes maior do que o tempo do ensaio 10 (T_{ar} : 91,8 °C, t_s = 6,42 min). Esse resultado mostra que menor T_{ar} resultou em grânulos mais resistentes. As constatações sobre a influência das variáveis T_{ar} e C_{lig} sobre a R_{D50v} também são válidas para os demais ensaios nos quais se variou apenas uma das variáveis.

No que se refere à influência da vazão de atomização do ligante na redução de tamanho foi observado que o aumento de Q_{lig} resultou em menores valores de R_{D50v} , mantendo-se fixa T_{ar} em 65°C (baixa temperatura), o que pode ser observado pela comparação entre os ensaios 1 e 3. Esses ensaios resultaram em valores similares de R_{D50v} , entretanto, o tempo de secagem do ensaio 3 (Q_{lig} : 2,5 mL/min, t_s = 23,89 min) foi cerca de 2 vezes maior do que o tempo do ensaio 1 (Q_{lig} : 1,5 mL/min, t_s = 11,34 min), indicando que maior Q_{lig} resultou em grânulos mais resistentes, o que também é observado pela comparação entre os ensaios 2 e 4. No entanto, o mesmo não é válido para a variação de Q_{lig} mantendo-se T_{ar} em 75 °C ou 85 °C (altas temperaturas), nessas condições, o tempo de secagem foi o fator limitante, sendo que maiores tempos resultaram em maiores valores de R_{D50v} .

Portanto, de uma maneira geral, baixas temperaturas do ar e altas vazões de atomização do ligante, resultaram em grânulos mais resistentes à quebra durante a secagem.

Pela Tabela 4.10 também se verifica que o teor de umidade do produto no final da atomização variou entre 3,78% e 9,03% (b.u.). Portanto, para todas as condições estudadas foi necessária a secagem do material, visto que, em nenhum dos ensaios o produto apresentou teor de umidade desejável ($U \leq 3,5\%$ b.u.). No final do processo, ou seja, no final da secagem, a umidade dos produtos variou entre 3,35% e 3,56% (b.u.).

A maioria das condições resultou em produtos com umidade em torno de 6,0% ao final da atomização, o que levou a tempos de secagem de cerca de 10 minutos. Esse tempo é curto perante o tempo da fase de atomização que variou entre 28 min e 69 min, dependendo da vazão de atomização empregada. Um tempo curto de secagem do produto aglomerado é interessante, uma vez que na fase de secagem em leito fluidizado, pode ocorrer a redução do tamanho dos grânulos formados na fase de atomização, devido à agitação do produto na ausência de ligante, o que leva ao atrito e/ou quebra dos grânulos. Tal fato foi observado para todos os ensaios do PCCR, no entanto, mesmo com a maior redução de tamanho obtida (ensaio 14 - $R_{D50v} = 28,5\%$), ou com o maior tempo de secagem (ensaio 9 - 25,17 min), as partículas não voltaram ao patamar inicial de tamanho, indicando que a aglomeração foi eficiente.

Ainda pela Tabela 4.10 é possível notar que as variáveis Q_{lig} e T_{ar} influenciaram na umidade do produto ao final da atomização, como esperado. No geral, o aumento da vazão de atomização resultou no aumento da umidade do produto no final da atomização. De forma oposta, o conteúdo de umidade decresce com o aumento da temperatura do ar. A concentração de ligante não apresentou uma relação direta com a umidade do produto no final da atomização, o que pode ser devido à pequena variação imposta para esta variável.

A umidade do produto ao final da atomização refletiu diretamente no tempo de secagem. Produtos aglomerados mais secos, com umidade em torno de 4,0%, demandaram menores tempos de secagem, em torno de 2 minutos. Por outro lado, produtos aglomerados mais úmidos, com umidade acima de 8,0%, demandaram maiores tempos de secagem, acima de 20 minutos. A influência significativa da T_{ar} e da Q_{lig} na umidade do produto ao final da atomização (U_{FA}) e no tempo de secagem (t_s) é confirmada pela análise estatística dos resultados, demonstrada pelo gráfico de Pareto na Figura 4.22, onde os efeitos estatisticamente significativos localizam-se à direita do limiar de significância ($p < 0,1$).

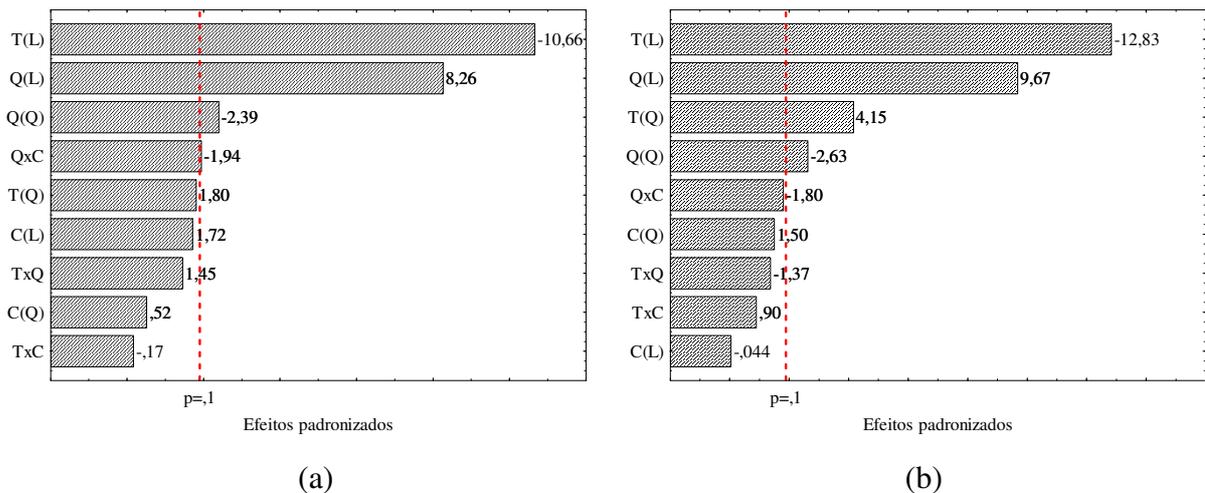


Figura 4.22: Gráficos de Pareto para (a) teor de umidade do produto ao final da atomização e (b) tempo de secagem.

Pela Figura 4.22, observa-se que os efeitos lineares das variáveis temperatura do ar (T_{ar}) e vazão de atomização (Q_{lig}), assim como o efeito quadrático da vazão de atomização e a interação ($Q_{lig} \times C_{lig}$) apresentaram influência significativa sobre o teor de umidade do produto ao final da atomização. Para o tempo de secagem, essas mesmas variáveis com exceção da interação ($Q_{lig} \times C_{lig}$) e incluindo o efeito quadrático da temperatura do ar foram significativas. Também, verifica-se que os valores dos efeitos lineares da temperatura do ar foram negativos, indicando que quanto maior a temperatura do ar menor a umidade do produto ao final da atomização e, conseqüentemente, menor o tempo de secagem. Esse resultado já era esperado, uma vez que em processos que envolvem secagem, a temperatura do ar é uma das variáveis operacionais que apresenta maior influência na umidade do produto. Adicionalmente, constatou-se que os efeitos lineares da vazão de atomização foram positivos, o que significa que o aumento da vazão resulta no aumento da umidade do produto ao final da atomização e no aumento do tempo de secagem.

Portanto, os resultados discutidos previamente estão de acordo com os resultados da análise estatística. Hirata et al. (2013) observaram um comportamento semelhante em relação à influência da temperatura do ar e da vazão de atomização na umidade final de pectina aglomerada em leito fluidizado pulsado.

Na Figura 4.23 são mostradas as frações de torrões formadas em cada ensaio do PCCR, pela qual se nota que, para a maioria das condições estudadas, a fração de torrões foi menor do que 3%, ou seja, os torrões formados somaram cerca de 3% da massa de produto

obtida ao final do processo. Portanto, de um modo geral, a fração de torrões foi baixa em relação à massa de produto coletada ao final do processo, o que é um resultado satisfatório, visto que a massa de torrões é contabilizada como perdas do processo.

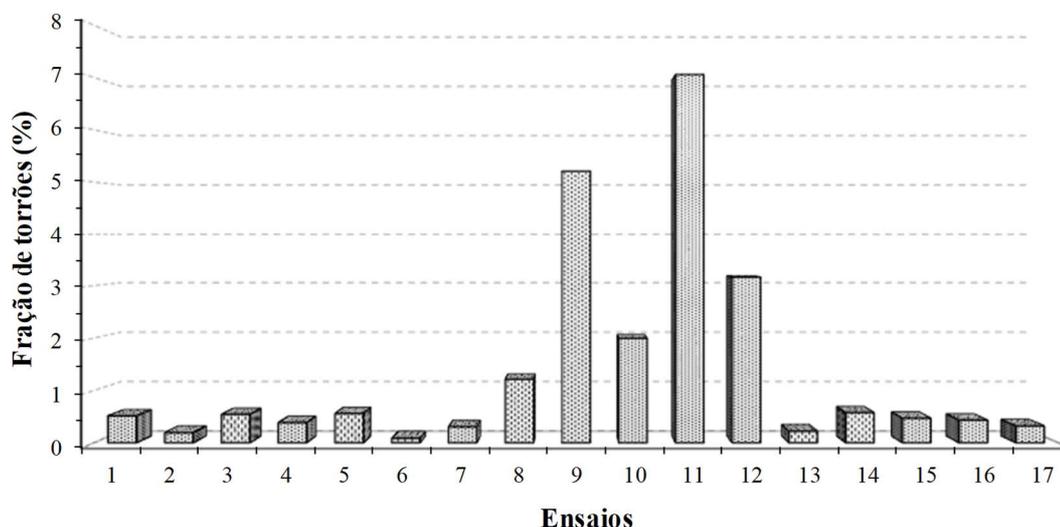


Figura 4.23: Fração de torrões para cada ensaio do PCCR utilizando SAS como ligante.

Ainda pela Figura 4.23, verifica-se que as maiores frações de torrões foram obtidas nas condições dos ensaios 9 e 11, onde a fração de torrões foi superior a 5%. Na condição do ensaio 9, o uso da menor temperatura do ar ($58,2^{\circ}\text{C}$) levou a um aumento excessivo da umidade do produto ao final da atomização (9,03% b.u.), sendo essa a maior umidade observada dentre os ensaios realizados, o que levou a formação de torrões que somaram 5,2% da massa de produto coletada ao final do processo. Portanto, o aumento excessivo da umidade favoreceu o aumento do tamanho das partículas, que apresentaram o maior tamanho médio final ($275,2\ \mu\text{m}$), mas também ocasionou a formação de torrões, que são indesejáveis para produtos em pó, pois alteram a aparência e a qualidade do produto. Já na condição do ensaio 11, foi observado o gotejamento da solução ligante em alguns instantes ao longo da fase de atomização devido ao uso de baixa vazão de atomização ($1,16\ \text{mL}/\text{min}$), o que levou a formação dos torrões.

Nesses ensaios, foi observado que os torrões permaneceram na parte inferior do leito com pouca movimentação, ocasionando uma leve alteração na dinâmica do movimento do leito, que não foi o suficiente para provocar a defluidização parcial ou total do leito.

Nas condições dos ensaios 8, 10 e 12, as frações de torrões ficaram entre 1% e 3%. A formação de torrões nas condições dos ensaios 8 e 12, deve-se ao uso de alta vazão de atomização ($2,84\ \text{mL}/\text{min}$ e $2,5\ \text{mL}/\text{min}$), o que leva a um maior umedecimento das partículas

durante a fase de atomização, propiciando a formação de torrões. Na condição do ensaio 10, o uso de alta temperatura do ar (91,8 °C) favoreceu a secagem das partículas, o que pode ter ocasionado a secagem de parte das gotas do ligante antes de sua distribuição no material particulado, sendo essas gotas recobertas pelo material, ocasionando a formação dos torrões.

Na Figura 4.24 (a) e (b) constam as fotografias dos torrões formados nos ensaios 9 e 11, pelas quais se observa nitidamente a diferença na aparência dos torrões.

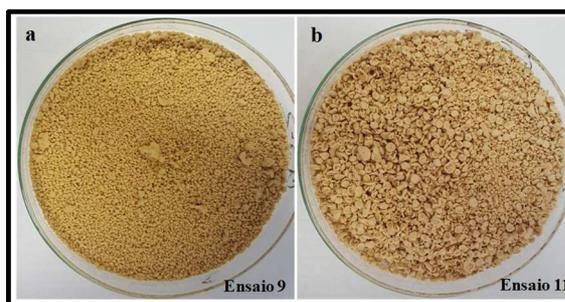


Figura 4.24: Torrões formados no processo de aglomeração (a) ensaio 9 e (b) ensaio 11.

No ensaio 9, Figura 4.24 (a), os torrões formados apresentaram coloração semelhante à do pó aglomerado e forma irregular, semelhante a grandes aglomerados de partículas. Já os torrões obtidos ao final do ensaio 11, Figura 4.24 (b), apresentaram coloração um pouco mais clara do que o pó aglomerado e forma semelhante a esferas achatadas. Isso é um indicativo de que esses torrões são as gotas de ligante que ao atingirem o material não se espalharam, sendo então recobertas pelas partículas do pó e secas pela ação do ar quente, dando origem aos torrões que somaram 7,1% da massa de produto coletada ao final do processo. Nessa condição, o tamanho médio final das partículas foi o menor (189,8 μm) dentre os demais ensaios, o que pode ser atribuído à distribuição ineficiente das gotas de ligante sobre a superfície das partículas e a sua secagem antes da formação de pontes líquidas entre as partículas, retardando o crescimento. Também, concomitantemente a esses fatos pode ter ocorrido a secagem de parte do ligante antes desse atingir as partículas, devido à baixa vazão de atomização, o que resultou no menor tamanho médio final.

Os ensaios que resultaram em frações de torrões abaixo de 3% forneceram pós aglomerados com aparência mais homogênea em relação aos pós obtidos nos ensaios em que a fração de torrões ficou acima desse valor. Na Figura 4.25 (a), (b) e (c) são mostradas fotografias dos materiais obtidos no ensaio 15 (ponto central), ensaio 9 e ensaio 11, respectivamente. Observa-se que o pó aglomerado na condição do ensaio 15, onde a fração de torrões foi de

0,5%, apresenta uma aparência mais homogênea do que os pós obtidos nos ensaios 9 e 11, que resultaram em frações de torrões de 5,2% e 7,1%, respectivamente.

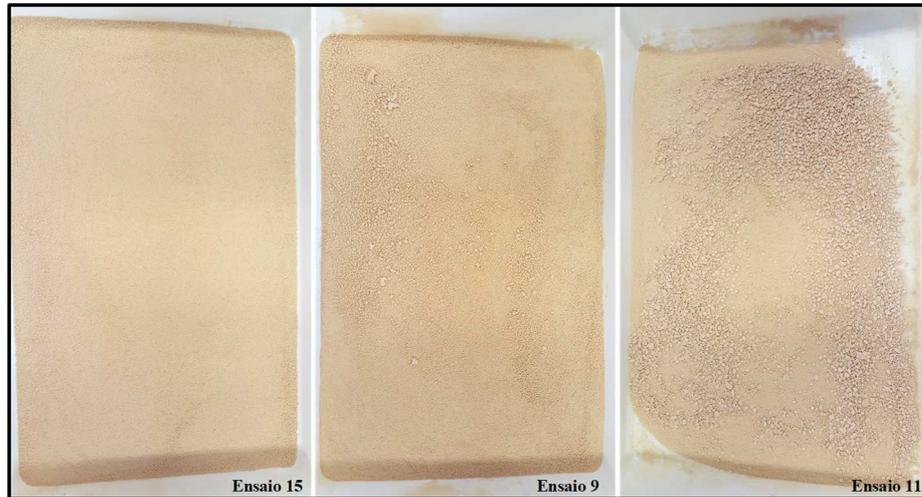


Figura 4.25: Produtos aglomerados obtidos ao final do processo de aglomeração (a) ensaio 15 (ponto central); (b) ensaio 9 e (c) ensaio 11.

4.8.1 Propostas dos modelos de regressão

Para cada variável de resposta estudada no PCCR (D_{50v} e η) foi obtido um modelo polinomial, descrito pela Equação 4.1:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + \dots$$

$$\dots b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (4.1)$$

em que Y representa a variável de resposta, X_i a variável independente em valores codificados, e b_i o coeficiente do modelo para a variável i . Pela análise estatística dos resultados, obteve-se os coeficientes de regressão e os modelos para cada resposta estudada no PCCR.

A significância estatística dos modelos, pressupondo que os erros seguem uma distribuição normal e representa a qualidade do modelo, foi determinada pela análise de variância (ANOVA), pela qual foi possível realizar o teste F de Fischer. De acordo com esse teste, um modelo pode ser considerado significativo quando o F calculado para a regressão é maior do que o F tabelado. Além disso, foram avaliados os coeficientes de determinação (R^2), que representam o ajuste do modelo aos dados experimentais.

Os modelos polinomiais propostos para as respostas tamanho médio final das partículas (D_{50v}) e rendimento do processo (η), são apresentados nas Equações 4.2 e 4.3,

respectivamente. As análises de variância (ANOVA) para cada resposta e os respectivos coeficientes de determinação constam nas Tabelas 4.11 e 4.12. Pelos resultados, verificou-se um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais, já que os coeficientes de determinação (R^2) obtidos foram altos ($> 0,89$) e, para ambos os casos, o fator F calculado foi superior ao fato F tabelado, o que demonstra que os modelos são significativos.

- Modelo codificado e ANOVA para o tamanho médio final das partículas (D_{50v}):

$$D50_v = 263,36 - 4,82X_1 + 0,88X_2 + 12,55X_3 - 6,20X_1X_2 - 2,55X_1X_3 + 1,17X_2X_3 - 0,11X_1^2 - 22,65X_2^2 - 5,22X_3^2 \quad (4.2)$$

Tabela 4.11: Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta D_{50v} .

Fonte de Variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	9166,65	9	1018,52	11,7	> 2,72
Resíduos	608,48	7	86,93		
Total	9775,13	16			

% de variação explicada: 0,94

- Modelo codificado e ANOVA para o rendimento do processo (η):

$$\eta = 73,83 + 0,31X_1 + 2,55X_2 + 0,49X_3 + 0,75X_1X_2 + 0,12X_1X_3 + 0,02X_2X_3 - 0,47X_1^2 - 1,37X_2^2 + 0,22X_3^2 \quad (4.3)$$

Tabela 4.12: Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta η .

Fonte de Variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	124,82	9	13,87	6,5	> 2,72
Resíduos	15,00	7	2,14		
Total	139,82	16			

% de variação explicada: 0,89

A partir dos modelos gerados, foram construídas as superfícies de resposta pelas quais foi possível identificar a influência de cada variável independente nas respostas de

interesse (D_{50v} e η), bem como determinar as variáveis operacionais (T_{ar} , Q_{lig} e C_{lig}) que levaram a um aumento máximo rendimento, mantendo o tamanho médio final das partículas também elevado. Os modelos completos conseguiram prever de forma satisfatória as respostas na condição ótima, o que foi confirmado por meio de ensaio experimental, conforme será mostrado no item 4.8.4, o que justifica a sua utilização. Outros autores utilizaram modelos estatísticos completos obtidos por meio de planejamento experimental na otimização de processos e obtiveram resultados satisfatórios quanto à predição dos dados experimentais (LIYANAPATHIRANA e SHAHIDI, 2005; ZHANG et al., 2014; ZHANG et al., 2015; COSTA, 2015; ZOU et al., 2015; PHONGTHAI et al., 2016; PHONGTHAI et al., 2017).

4.8.2 Análise dos efeitos das variáveis sobre o rendimento do processo (η)

Pela análise estatística dos resultados, foi possível verificar a significância dos efeitos das variáveis estudadas (T_{ar} , Q_{lig} e C_{lig}) sobre o rendimento do processo (η). Na Tabela 4.13 são apresentados os efeitos principais e de interação obtidos com 90% de confiança, os quais são também mostrados no gráfico de Pareto, Figura 4.26, onde os efeitos estatisticamente significativos localizam-se à direita do limiar de significância ($p < 0,1$).

Tabela 4.13: Estimativa dos efeitos para a variável de resposta rendimento do processo (η).

Fatores	Efeito	Erro padrão	p
Média	73,83	0,84	<0,001*
T_{ar} (L)	0,62	0,79	0,459
Q_{lig} (L)	5,11	0,79	<0,001*
C_{lig} (L)	0,98	0,79	0,254
T_{ar} (Q)	-0,93	0,87	0,320
Q_{lig} (Q)	-2,74	0,87	0,016*
C_{lig} (Q)	0,45	0,87	0,624
$T_{ar} \times Q_{lig}$	1,50	1,03	0,190
$T_{ar} \times C_{lig}$	0,25	1,03	0,816
$Q_{lig} \times C_{lig}$	0,05	1,03	0,962

*Valores estatisticamente significativos ($p < 0,1$); p: probabilidade de significância. L: linear; Q: quadrático.

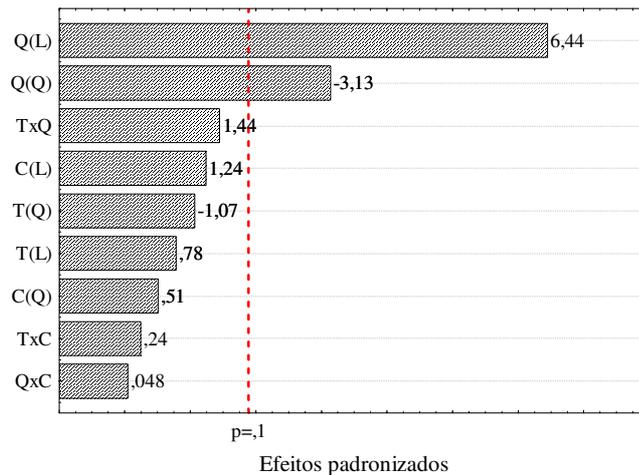


Figura 4.26: Gráfico de Pareto para a resposta rendimento do processo (η).

Pelos resultados da Tabela 4.13 e Figura 4.26 pode ser observado que apenas a variável vazão de atomização do ligante influenciou no rendimento, sendo que os efeitos linear e quadrático dessa variável foram estatisticamente significativos para essa resposta. Esse resultado indica que variações na vazão podem alterar consideravelmente o rendimento.

O efeito linear positivo da vazão de atomização indica que o aumento dessa variável proporciona um aumento no rendimento do processo, conforme discutido na análise da Tabela 4.9. Nos gráficos de superfície resposta e curvas de nível apresentados nas Figuras 4.27 e 4.28, verifica-se com clareza essa influência, onde pode ser observado que a partir da região central ($X_1 = 0$; $X_2 = 0$; $X_3 = 0$) são obtidos altos valores de rendimento (acima de 73%). Entretanto, o aumento da vazão de atomização para valores próximos ao nível extremo +1,68 ($Q_{lig} = 2,84$ mL/min) tende a causar um leve decréscimo no rendimento em relação ao uso de vazão de 2,5 mL/min, o que pode estar relacionado ao efeito quadrático significativo dessa variável sobre o rendimento. O aumento excessivo da vazão de ligante leva à formação de maior quantidade de torrões, o que afeta negativamente o rendimento do processo. Para os ensaios em que se usou vazão de ligante no nível +1 (2,5 mL/min) a fração de torrões foi menor do que 1%, enquanto que a fração de torrões foi de 3,16% quando se usou vazão de atomização no nível +1,68 (2,84 mL/min). Assim, a maior fração de torrões obtida no nível extremo de vazão de atomização resultou em um leve decréscimo no rendimento. Variações na temperatura do ar e na concentração de ligante, não causam mudanças significativas no rendimento.

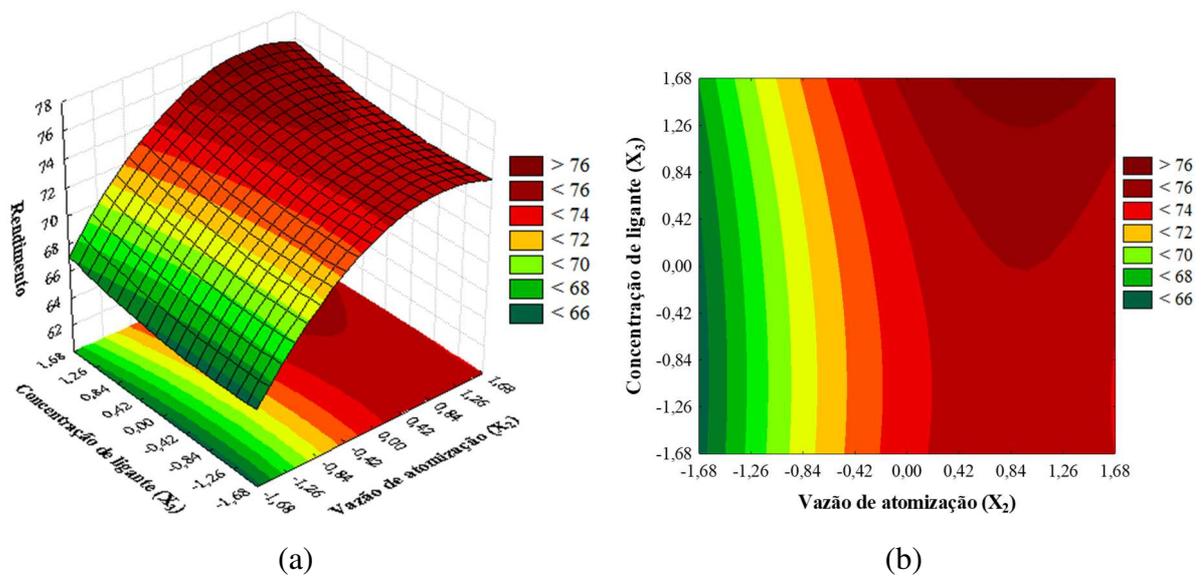


Figura 4.27: a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível para a resposta η , com $X_1=0$, ou seja, temperatura do ar de 75 °C.

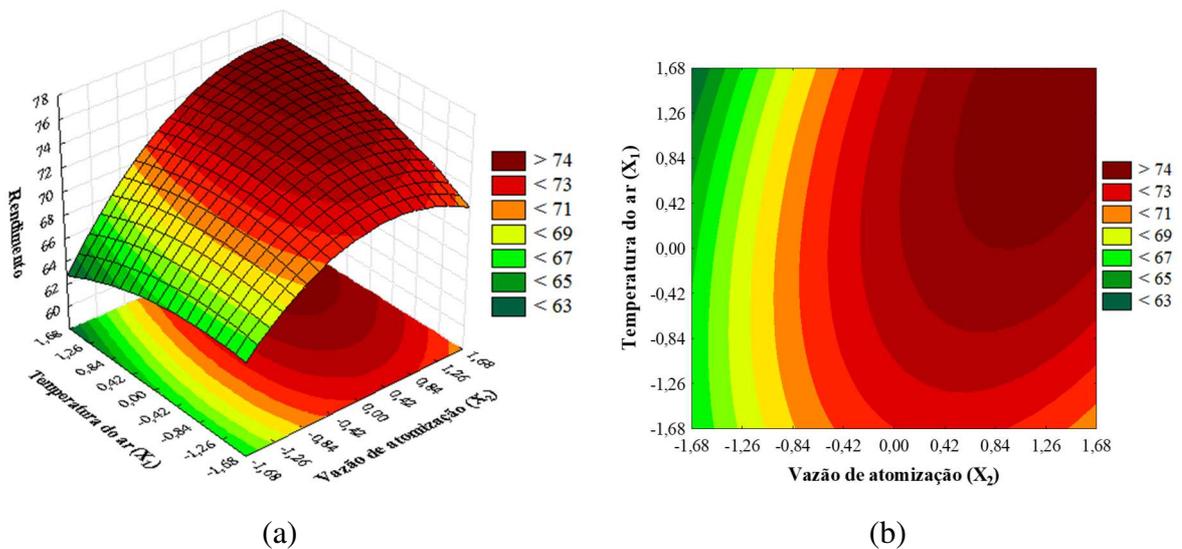


Figura 4.28: (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível para a resposta η , com $X_3=0$, ou seja, concentração de ligante de 1,5%.

Os efeitos das variáveis operacionais sobre o rendimento do processo, mostrados pela análise estatística dos resultados, podem ser melhor compreendidos pela análise dos resultados de tamanho das partículas e dos valores de eficiência de evaporação, que foram obtidos em tempo real durante o processo de aglomeração.

4.8.2.1 Influência da vazão de atomização do ligante

As perdas de produto durante o processo de aglomeração ocorreram principalmente pelo arraste de material para o ciclone, causa principal do decréscimo do rendimento. Diante dessa situação, comumente observada para pós com ampla faixa de distribuição de tamanho inicial e elevada fração de finos, condições operacionais que permitam o rápido crescimento das partículas, ou seja, maior taxa de crescimento desde o início do processo, tendem a favorecer o rendimento, devido à redução do arraste de finos contidos no pó inicial. Além disso, a etapa de secagem também apresenta um papel importante no rendimento do processo, uma vez que nessa fase pode ocorrer a redução de tamanho das partículas, levando à formação de finos e seu subsequente arraste, que é favorecido pelo aumento da movimentação das partículas na ausência do ligante, prejudicando o rendimento do processo.

O efeito da vazão de atomização no rendimento do processo, pode ser interpretado pela comparação entre os ensaios 6 e 8 e ensaios 11 e 12, separadamente. A evolução do crescimento e da umidade do material para esses ensaios é mostrada na Figura 4.29, pela qual observa-se que, para ambos os casos, as diferenças nas taxas de crescimento foram bastante acentuadas desde os momentos iniciais da atomização, devido à maior taxa de crescimento proporcionada pela maior vazão de atomização.

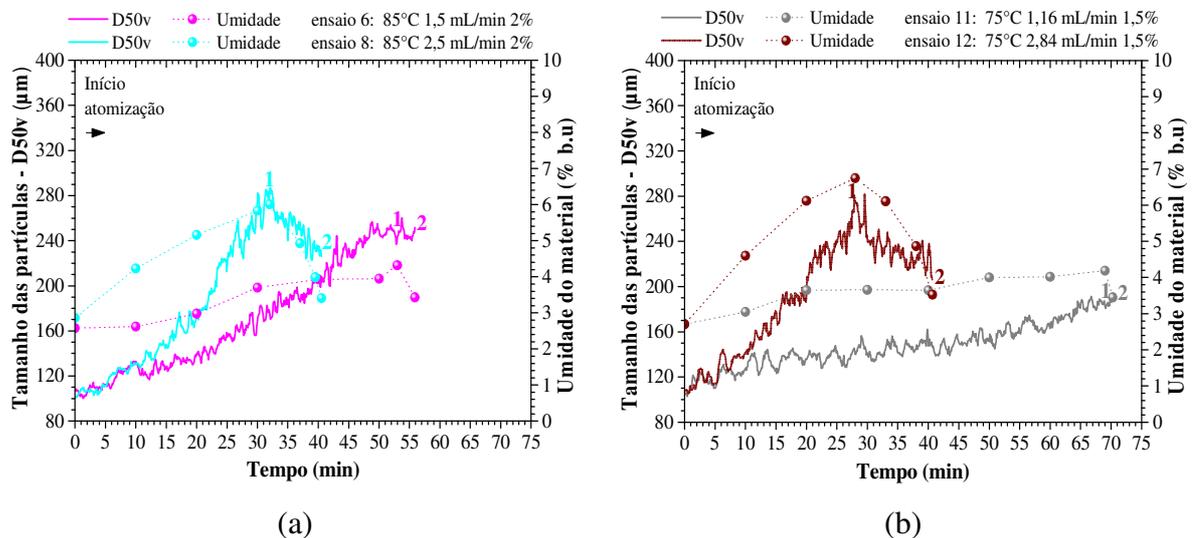


Figura 4.29: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 6 e 8 e (b) 11 e 12. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.

Para um mesmo tempo de processo, a quantidade de ligante introduzida no leito é maior quanto mais alta a vazão de atomização, o que favorece a adesão de uma partícula à outra, permitindo que o início da formação dos grânulos ocorra em menor tempo, reduzindo a taxa de arraste de partículas finas, o que resulta em maiores rendimentos. Maior vazão de ligante aumenta a quantidade de ligante disponível no interior do leito, considerando um mesmo tempo de processo, com isso a adesão e coalescência entre as partículas é favorecida, levando a maiores taxas de crescimento. Um rápido aumento do tamanho das partículas leva a menores taxas de arraste do material e, portanto, em maior retenção de material no interior do leito, resultando em maiores rendimentos (η_6 : 70,1% e η_8 : 76,8%; η_{11} : 65,7% e η_{12} : 73,0%). Assim, as diferenças expressivas nas taxas de crescimento devido ao uso de alta vazão levaram a maiores rendimentos ao final do processo, independente do tempo de secagem. Machado et al. (2014) também observaram que o uso de maiores vazões de atomização gerava maiores rendimentos de processo ao aglomerar proteína isolada de soja em leito fluidizado pulsado, no entanto, diferente do presente trabalho, não foi realizada a fase de secagem.

Na Figura 4.30 (a) e (b) são mostrados os valores de eficiência de evaporação (E) para os ensaios 6 e 8 e para os ensaios 11 e 12, respectivamente.

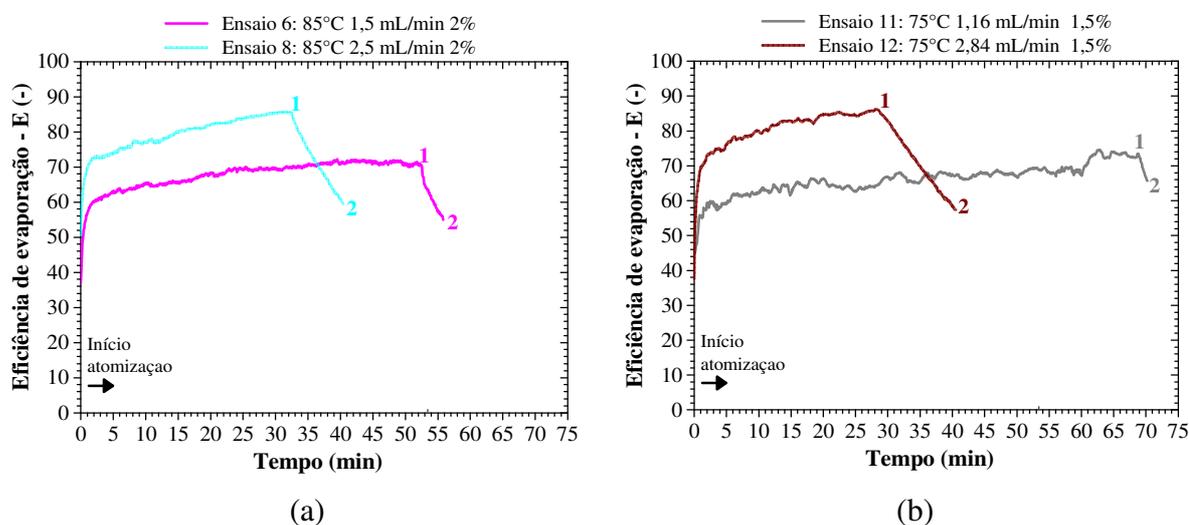


Figura 4.30: Eficiência de evaporação para os ensaios (a) 6 e 8 e (b) 11 e 12. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.

Na Figura 4.30 os menores valores de eficiência de evaporação dos ensaios 6 e 11 ($Q_{lig} = 1,5$ mL/min) em comparação aos ensaios 8 e 12 ($Q_{lig} = 2,5$ mL/min), indicam maior capacidade de secagem do leito, o que justifica os menores valores de umidade do material

observados durante esses ensaios ao longo do tempo. Nessas condições de baixa vazão de atomização, a menor umidade dentro do leito e a menor quantidade de ligante faz com que a superfície das partículas permaneça menos úmida e menos pegajosa. Com isso, a taxa de crescimento é atenuada e a secagem das partículas passa a ser priorizada, levando a uma maior perda de material por arraste e, por conseguinte, em menor rendimento. De forma análoga, os valores de eficiência de evaporação (E) em condições de alta vazão de atomização (ensaios 8 e 12) mostram menor capacidade de secagem do leito durante a atomização, uma vez que esses valores aumentam consideravelmente com o início da atomização, sendo aproximadamente 30% maior que os valores dos ensaios 6 e 11. Com isso, é possível perceber que a taxa de crescimento, ou seja, a aglomeração, é favorecida pelo umedecimento das partículas, como é confirmado pela evolução do crescimento das partículas. Contudo, os valores de eficiência de evaporação permaneceram abaixo de 100%, demonstrando que não houve a saturação do leito quando se utilizou alta vazão de atomização.

Além disso, foi observado visualmente que o regime de fluidização foi mais vigoroso em condições de baixa vazão de ligante (ensaios 6 e 11), o que pode ter aumentado o arraste de material para o ciclone. Em relação ao ensaio 11, vale ressaltar que não somente o arraste de material, mas também a fração de torrões, que somou 7,1% do material coletado ao final do processo, contribuiu para o decréscimo do rendimento, sendo essa a maior fração de torrões observada dentre as condições estudadas, conforme discutido mostrado na Figura 4.23.

4.8.2.2 Influência da temperatura do ar e da concentração de ligante

Pela análise estatística dos resultados também foi constatado que as variáveis temperatura do ar (T_{ar}) e concentração de ligante (Q_{lig}) não apresentaram influência significativa sobre o rendimento do processo, o que pode ser melhor compreendido pela análise das cinéticas de crescimento das partículas.

No que se refere à temperatura do ar, a variação dessa variável resultou em diferenças nas cinéticas de crescimento, em razão do crescimento mais acentuado das partículas proporcionado pela menor temperatura do ar, como pode ser visualizado na Figura 4.31 (a) e (b), que mostram a comparação dos ensaios 9 e 10 e ensaios 4 e 8, separadamente. O acréscimo da temperatura do ar para uma mesma vazão de atomização e mesma concentração de ligante, aumenta a transferência de calor, o que torna a secagem mais eficiente. Com isso, a superfície das partículas permanece mais seca, o que leva a um crescimento mais lento como ocorreu nos

ensaios 10 e 8. Como resultado do crescimento mais lento, era esperado menor rendimento nessas condições, uma vez que menor taxa de crescimento propicia a perda de material por arraste de finos. No entanto, os rendimentos foram estatisticamente iguais ao final do processo, ($\eta_9 = 70,7\%$ e $\eta_{10} = 73,1\%$; $\eta_4 = 75,5\%$ e $\eta_8 = 76,8\%$), indicando a influência da fase de secagem no rendimento.

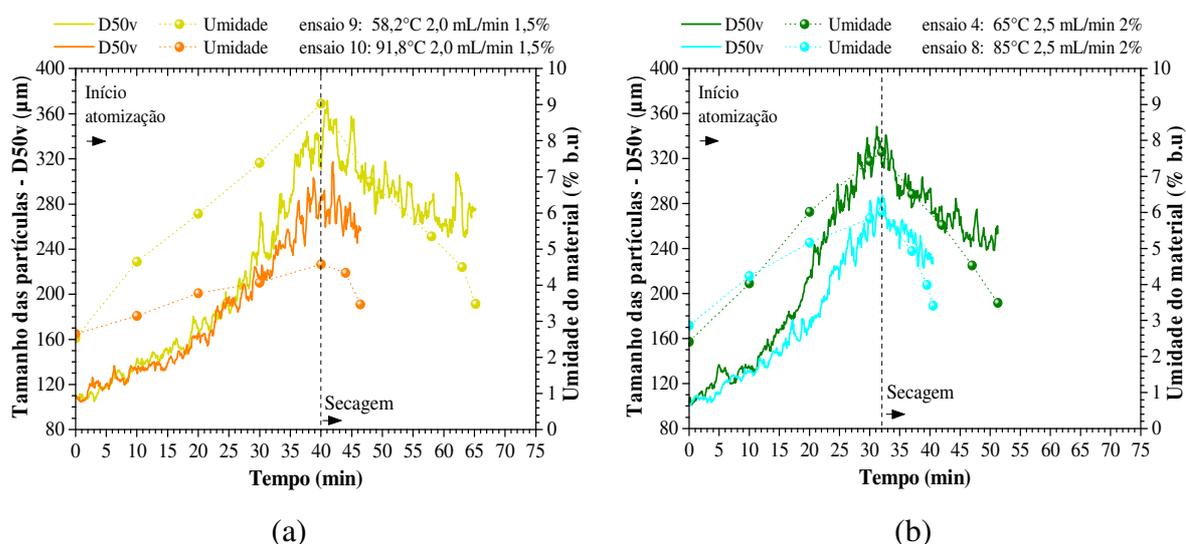


Figura 4.31: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 9 e 10 e (b) 4 e 8.

As condições dos ensaios 9 e 4, Figura 4.31, resultaram em elevados conteúdos de umidade do produto ao final da atomização ($U_9 = 9,03\%$ e $U_4 = 7,68\%$), o que levou a tempos de secagem de cerca de 20 minutos, enquanto que os tempos de secagem dos ensaios 10 e 8 foram menores que 10 minutos. Durante a secagem, ocorreu a quebra dos grânulos para todas as condições, como pode ser observado na Figura 4.31, levando à formação de partículas menores (finos) que são passíveis de serem arrastadas para o ciclone. Desse modo, quanto maior o tempo de secagem maior a taxa de arraste de finos, o que pode ter alterado o rendimento do ensaio 9, que possivelmente se igualou ao rendimento do ensaio 10. Entende-se que esse comportamento pode ocorrer, pois as diferentes condições operacionais testadas no PCCR resultaram em valores de rendimento próximos, com uma diferença máxima de 11%. O mesmo pode ser inferido para os ensaios 4 e 8.

Outra constatação importante, refere-se ao fato de que as diferenças nas cinéticas de crescimento foram menos acentuadas em relação às diferenças observadas quando variou-se a vazão de atomização, conforme mostrado na Figura 4.29, o que também pode ter contribuído para os valores de rendimento estatisticamente iguais. Ainda, foi observado que a fração de

torrões no ensaio 9 (5,21% menor T_{ar}) foi maior do que no ensaio 10 (2,0% maior T_{ar}) o que pode ter influenciado no menor rendimento do ensaio 9. No entanto, o mesmo não foi observado para os ensaios 4 e 8, em que a fração de torrões foi menor para o ensaio 4 (ensaio 4 = 0,39% e ensaio 8 = 1,21%), o que reitera a influência da fase de secagem no rendimento.

Em relação à concentração de ligante, a insignificância do efeito dessa variável operacional sobre o rendimento do processo pode ser explicada pelo fato de que, no geral, a alteração da concentração de ligante não proporcionou diferenças acentuadas nem nas cinéticas de crescimento, nem nos tempos de secagem. Tal fato pode ser observado na Figura 4.32 (a) que mostra a comparação entre os ensaios 5 e 6, que resultaram em valores de rendimento estatisticamente iguais ($\eta_5 = 68,1\%$ e $\eta_6 = 70,1\%$). A maior diferença entre as taxas de crescimento foi observada pela comparação dos ensaios 13 e 14, Figura 4.32 (b), em que o aumento da concentração de ligante de 0,66% para 2,34%, proporcionou um rápido aumento do tamanho das partículas durante a fase de atomização, sendo esperado um maior rendimento nessa condição (ensaio 14). Contudo, maior concentração de ligante levou a um maior conteúdo de umidade das partículas ao final da atomização ($U_{13} = 5,65\%$ e $U_{14} = 7,11\%$) e, portanto, em maior tempo de secagem ($t_{s13} = 10,60$ min e $t_{s14} = 14,10$ min). Assim, infere-se que o maior tempo de secagem resultou em maior taxa de arraste de material, o que ocasionou um possível decréscimo no rendimento do ensaio 14, que no final do processo foi estatisticamente igual ao rendimento do ensaio 13 ($\eta_{13} = 73,4\%$ e $\eta_{14} = 74,3\%$).

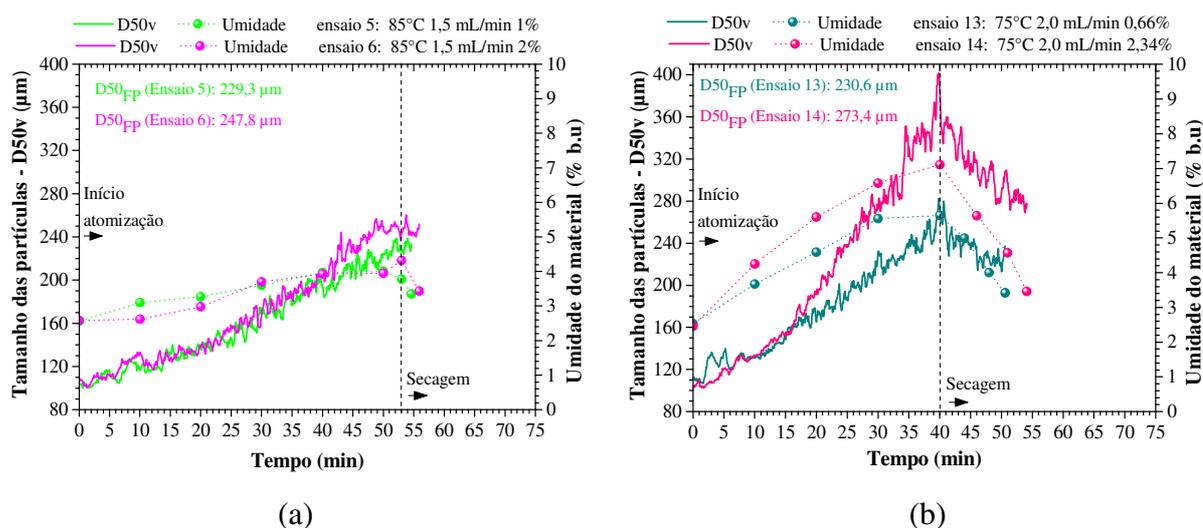


Figura 4.32: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 5 e 6 e (b) 13 e 14.

Pelo monitoramento do tamanho das partículas e dos valores de eficiência de evaporação foi possível obter um melhor entendimento dos efeitos das variáveis operacionais estudadas sobre o rendimento. Observou-se que a vazão de atomização apresentou forte influência no rendimento do processo, de modo que o aumento da vazão de ligante gera maiores valores de rendimento, pois favorece o rápido crescimento das partículas, reduzindo a perda de partículas finas por arraste, que foi a causa principal do decréscimo nos valores de rendimento.

Também foi observado que não somente a taxa de crescimento, mas também o tempo de secagem, pode influenciar no rendimento do processo. A insignificância dos efeitos da temperatura do ar e da concentração de ligante pôde ser melhor compreendida pela avaliação da fase de secagem. Mesmo que a taxa de crescimento tenha sido maior em uma determinada condição de processo, o que possivelmente levaria a elevados valores de rendimento, longos tempos de secagem podem ocasionar a formação e o arraste excessivo das partículas finas presentes no leito, afetando os valores de rendimento esperados.

4.8.3 Análise dos efeitos das variáveis sobre o tamanho médio final das partículas (D_{50v})

Os efeitos principais e de interação das variáveis sobre o D_{50v} são mostrados na Tabela 4.14 e no gráfico de Pareto, Figura 4.33, no qual os efeitos estatisticamente significativos para o tamanho médio final (D_{50v}) localizam-se à direita do limiar de significância ($p < 0,1$).

Tabela 4.14: Estimativa dos efeitos para a variável de resposta D_{50v} .

Fatores	Efeito	Erro padrão	p
Média	263,35	5,37	<0,001*
T_{ar} (L)	-9,64	5,05	0,097*
Q_{lig} (L)	1,76	5,05	0,738
C_{lig} (L)	25,01	5,05	0,001*
T_{ar} (Q)	-0,22	5,55	0,969
Q_{lig} (Q)	-45,29	5,55	<0,001*
C_{lig} (Q)	-10,43	5,55	0,102
$T_{ar} \times Q_{lig}$	-12,40	6,59	0,102
$T_{ar} \times C_{lig}$	-5,10	6,59	0,464
$Q_{lig} \times C_{lig}$	2,35	6,59	0,731

*Valores estatisticamente significativos ($p < 0,1$); p: probabilidade de significância. L: linear; Q: quadrático.

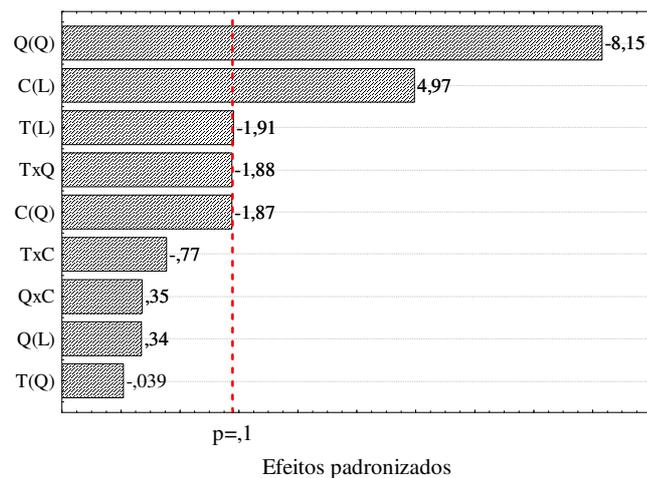


Figura 4.33: Gráfico de Pareto para a resposta D_{50v} .

Pela análise dos resultados da Tabela 4.14 e Figura 4.33, verifica-se que a variável quadrática da vazão de atomização (Q_{lig}) e as variáveis individuais concentração de ligante (C_{lig}) e temperatura do ar (T_{ar}) apresentaram efeitos estatisticamente significativos para a resposta tamanho médio final das partículas (D_{50v}), indicando que variações em suas faixas alteram significativamente o tamanho final do produto. Nota-se ainda que o efeito linear da concentração de ligante é positivo, indicando que o aumento da concentração gerou grânulos maiores ao final do processo de aglomeração. Ademais, o efeito linear da temperatura é negativo, ou seja, o aumento da temperatura resulta em grânulos menores ao final do processo.

Os efeitos das variáveis sobre o tamanho médio final das partículas podem ser visualizados nos gráficos de superfície resposta e curvas de níveis ilustrados nas Figuras 4.34 e 4.35. Verifica-se pela Figura 4.34 que o D_{50v} se torna maior quando a temperatura é inferior a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ (nível 0) e a concentração de ligante é superior a 1,5% (nível 0), para uma mesma condição de vazão de ligante. Pela Figura 4.35, verifica-se que vazões de ligante próximas à região do ponto central também resultam em maiores valores de D_{50v} .

O uso de vazões de atomização nos níveis extremos, resultou nos menores valores de D_{50v} (Figura 4.35). O uso de vazão no nível extremo superior resulta em pós com alta umidade ao final da fase de atomização, aumentando o tempo de secagem necessário para atingir a umidade desejada ($\leq 3,5\%$), o que leva a maior taxa de quebra dos grânulos e consequente decréscimo do tamanho final. Já para o uso de vazão no nível extremo inferior a secagem das partículas prevalece sobre o umedecimento, o que atenua a taxa de crescimento, levando a menores valores de D_{50v} .

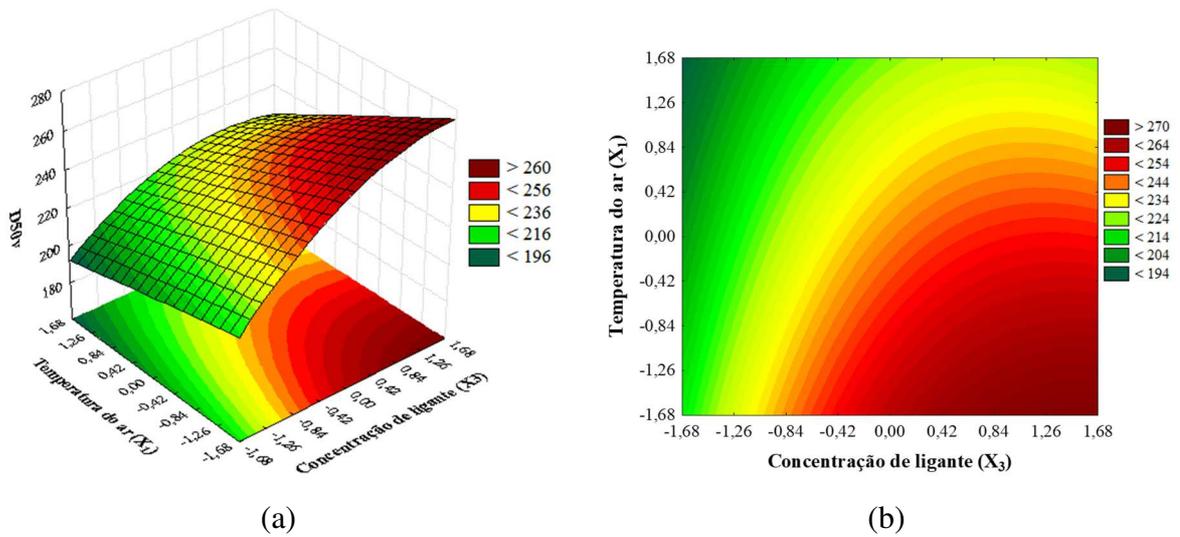


Figura 4.34: (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível para a resposta D_{50v} , com $X_2 = +1$, ou seja, vazão de atomização de 2,5 mL/min.

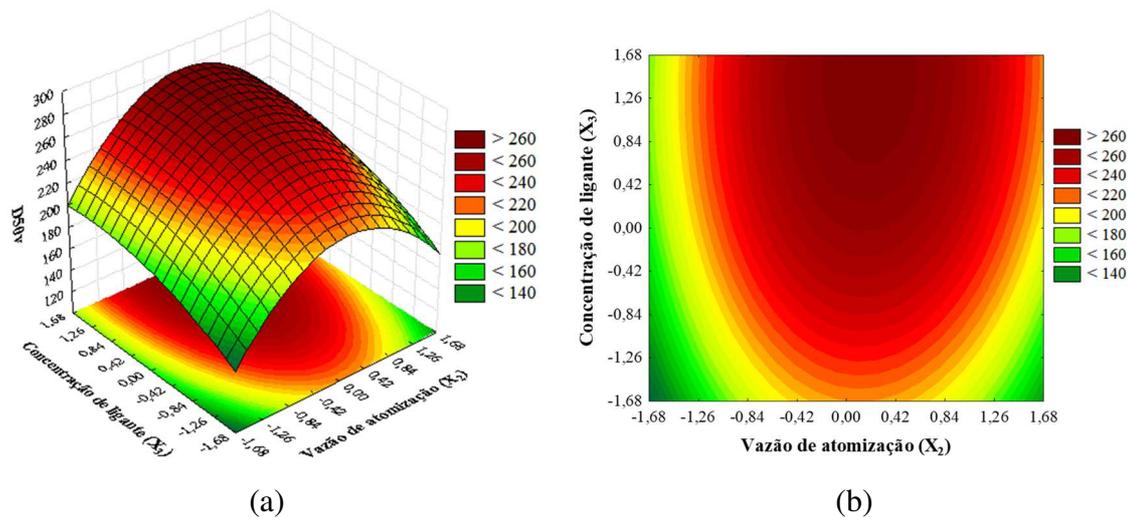


Figura 4.35: (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível para a resposta D_{50v} , com $X_1 = -1$, ou seja, temperatura do ar de 65 °C.

A significância estatística dos efeitos das variáveis operacionais sobre a resposta tamanho médio final das partículas pode ser melhor explicada pelas informações de tamanho obtidas em tempo real, uma vez que o tamanho final das partículas pode ser um reflexo dos fenômenos ocorridos tanto na fase de atomização, quanto na fase de secagem.

4.8.3.1 Influência da vazão de atomização do ligante

De maneira geral, o aumento da vazão de atomização, mantendo as variáveis T_{ar} e C_{lig} fixas, resultou em maior taxa de crescimento das partículas, produzindo grânulos maiores ao final da fase de atomização (D_{50vFA}), como pode ser observado na Figura 4.36 (ensaios 6 e 8), Figura 4.37 (ensaios 2 e 4) e Figura 4.38 (ensaios 11 e 12). Maior vazão de atomização aumenta a umidade dentro do leito, indicado pelos maiores valores de eficiência de evaporação dos ensaios 8, 4 e 12, o que mantém as superfícies das partículas mais úmidas. Além disso, maior vazão aumenta a quantidade de ligante presente no interior do leito, o que leva a um maior acúmulo de ligante sobre a superfície das partículas, tornando as superfícies mais pegajosas. Tais fatores favorecem o aumento da probabilidade de adesão e coalescência entre partículas, o que resulta no aumento das taxas de crescimento. Portanto, o aumento da vazão proporcionou a formação de grânulos mais grossos, em um menor intervalo de tempo, porém, com maior umidade. Logo, o tempo de secagem e a resistência dos grânulos durante a secagem, determinaram o tamanho médio final das partículas (D_{50v}), que foi a variável de resposta analisada no PCCR.

De tal modo, foram constatadas duas situações distintas em relação à influência da vazão de ligante sobre o D_{50v} , o que pode ter contribuído para a significância do efeito quadrático dessa variável, que foi identificado pela análise estatística dos resultados do PCCR.

Na primeira situação, que pode ser observada pela comparação dos ensaios 6 e 8 (Figura 4.36), o aumento da vazão de atomização resultou em menor D_{50v} , embora a taxa de crescimento tenha sido evidentemente maior com o uso de alta vazão de ligante (ensaio 8). Maior vazão também resultou em maior umidade do produto ao final da atomização, o que levou a um maior tempo de secagem ($t_{s6} = 2,90$ min e $t_{s8} = 8,53$ min) e, consequentemente, em menor D_{50v} devido à quebra dos grânulos durante essa fase. No ensaio 6, o curto tempo de secagem praticamente não alterou o tamanho dos grânulos, enquanto que no ensaio 8 foi observado uma redução de cerca de 20% no tamanho dos grânulos. Assim, o maior tempo de secagem resultou em menor tamanho final dos grânulos.

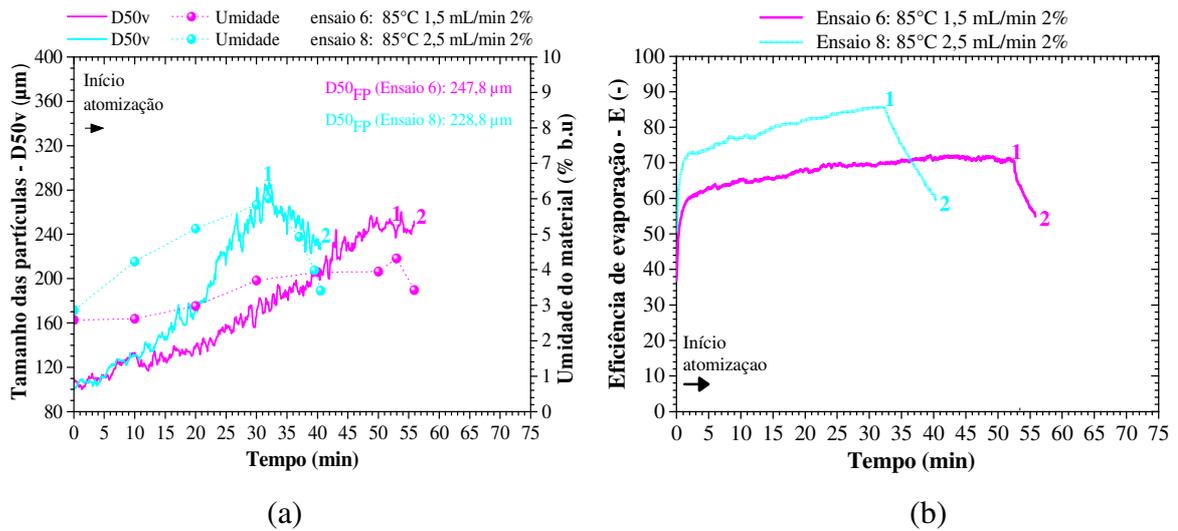


Figura 4.36: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 6 e 8. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.

A Figura 4.37 apresenta o cenário da segunda situação, que pode ser observada pela comparação dos ensaios 2 e 4, em que o aumento da vazão de atomização resultou em maior D_{50v} , mesmo sob um maior tempo de secagem.

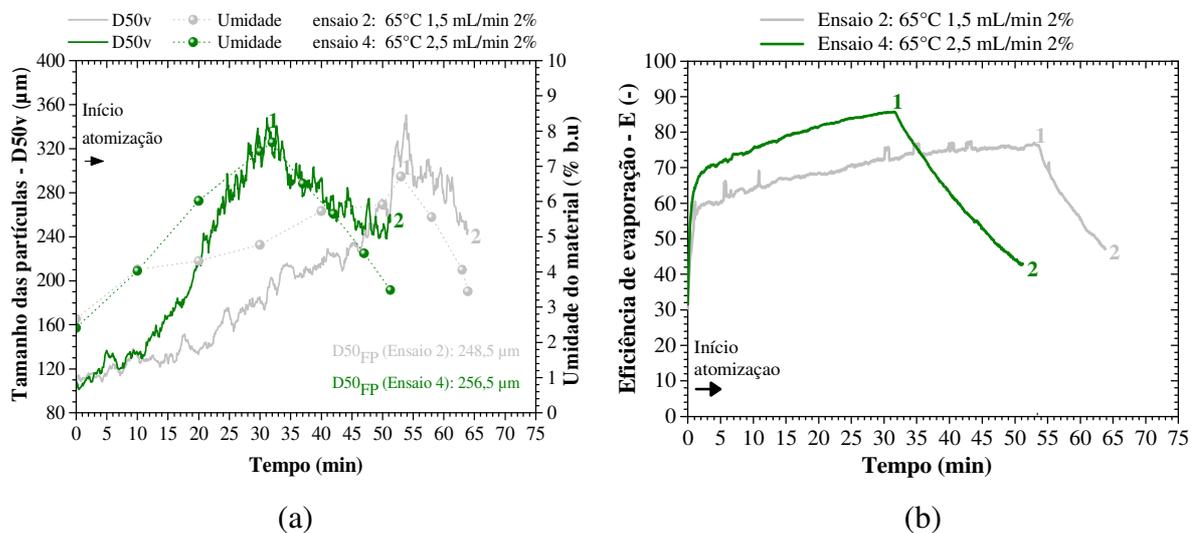


Figura 4.37: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 2 e 4. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.

Nessa segunda situação (Figura 4.37), os grânulos formados em baixa temperatura do ar e alta vazão de ligante (ensaio 4) foram mais resistentes, pois tiveram menor redução de tamanho em um maior tempo de secagem, o que levou a um maior valor de tamanho médio

final. No ensaio 4, o tempo de secagem foi o dobro do tempo do ensaio 2 ($t_{s2} = 10,92$ min e $t_{s4} = 19,28$ min), mas a redução foi praticamente a mesma em ambos os ensaios, cerca de 20%. Logo, o uso de alta vazão de ligante e baixa temperatura do ar (ensaio 4) formou grânulos mais resistentes, resultando em maior tamanho médio final.

Ainda no cenário da segunda situação, o aumento da vazão de atomização resultou em maior D_{50v} , quando a variação ocorreu do nível extremo inferior para o nível extremo superior dessa variável, conforme mostrado na Figura 4.38. O uso da vazão de ligante no nível extremo inferior (1,16 mL/min) resultou em valores de eficiência de evaporação próximos a 60% durante a fase de atomização, inferiores aos valores obtidos quando a vazão de atomização foi de 2,84 mL/min, os quais atingiram quase 90%. Menores valores de eficiência de evaporação demonstram maior capacidade de secagem do leito nas condições do ensaio 11. Nesse ensaio, a umidade relativa do ar na saída do leito ao final da atomização foi de 50%, enquanto que no ensaio 12 a umidade relativa foi de 70%. Esse resultado mostra que maiores umidades favorecem o processo de aglomeração. Hemati et al. (2003) também observaram que uma maior umidade relativa do ar no leito favorece a granulação e o recobrimento de partículas de sílica em leito fluidizado. Desta forma, mesmo com o maior tempo da fase de secagem ($t_{s12} = 12,7$ min e $t_{s11} = 1,28$ min) e com a maior redução de tamanho durante a secagem (cerca de 20%), maior vazão de ligante resultou em maior tamanho médio final das partículas.

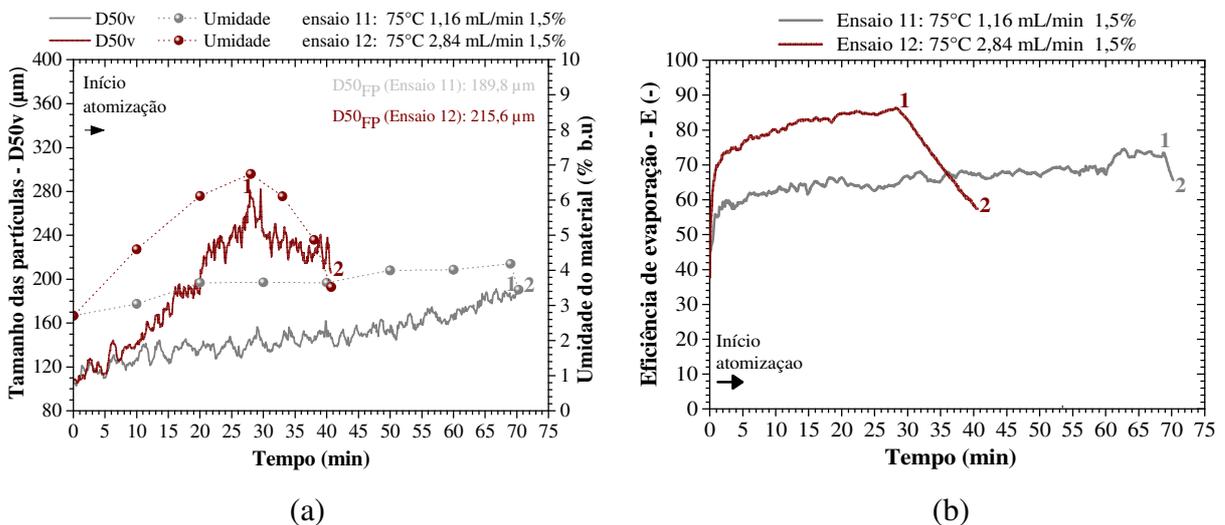


Figura 4.38: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 11 e 12. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.

Portanto, foi observado que os resultados de tamanho médio final das partículas estão diretamente relacionados com a vazão de atomização, a qual reflete na duração da fase de secagem. O uso de altas vazões favorece o crescimento das partículas devido à maior quantidade de ligante disponível para formar as pontes líquidas e maior umidade no interior do leito, que propiciam a adesão e coalescência entre partículas. No entanto, vazões extremamente altas resultam em pós com alta umidade ao final da fase de atomização, aumentando o tempo de secagem necessário para atingir a umidade desejada ($\leq 3,5\%$), o que pode levar a maior taxa de quebra dos grânulos e conseqüente decréscimo do tamanho final. De forma oposta, baixas vazões favorecem a secagem das partículas, principalmente quando aliadas à alta temperatura do ar, o que leva a menores tempos de secagem e, conseqüentemente, a manutenção do tamanho dos grânulos formados. Contudo, para vazões extremamente baixas, a secagem das partículas pode prevalecer sobre o umedecimento devido ao excesso de transferência de calor, o que atenua a taxa de crescimento.

Assim, dentro do domínio experimental estudado, o uso de vazões próximas a região do ponto central permitiu um maior equilíbrio entre o umedecimento e a secagem do material, resultando em maiores valores de tamanho médio final, da ordem de 260 μm . Contudo, variações na concentração de ligante para mais ou na temperatura do ar para menos, proporcionam um acréscimo no tamanho médio final das partículas.

4.8.3.2 Influência da temperatura do ar

De acordo com a análise estatística dos resultados, o efeito linear da temperatura do ar foi significativo e negativo para a resposta tamanho médio final das partículas, de modo que o aumento da temperatura resultou em menor tamanho médio final. Hirata et al. (2013) ao aglomerar pectina em pó em leito fluidizado pulsado também observou que o uso de maiores temperaturas resultava em grânulos menores ao final do processo, marcado pelo final da fase de atomização.

O efeito da temperatura do ar sobre a evolução do tamanho e da umidade das partículas e também sobre o tamanho médio final pode ser visualizado na Figura 4.39, que mostra a comparação das cinéticas de crescimento dos ensaios 4 e 8 e dos ensaios 9 e 10, separadamente.

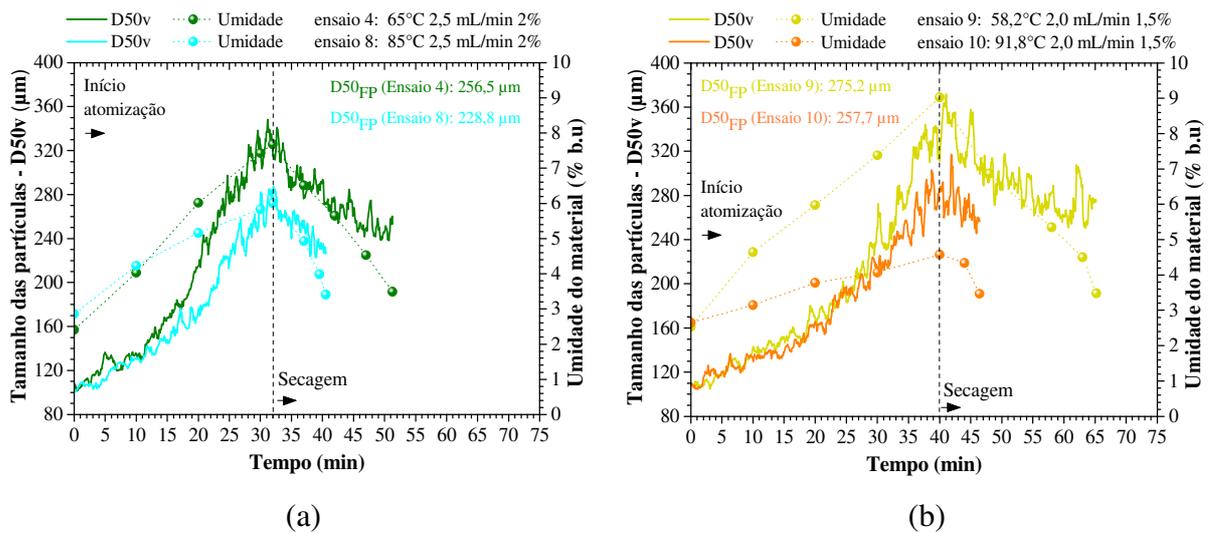


Figura 4.39: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 4 e 8 e (b) 9 e 10.

Pela Figura 4.39, pode-se perceber que o aumento da temperatura do ar, para uma mesma condição de vazão de atomização e concentração de ligante, resultou em menor taxa de crescimento das partículas. Esse resultado sugere que em baixas temperaturas o umedecimento das partículas prevaleceu sobre a secagem durante a fase de atomização, o que é demonstrado pelo valor de umidade do material, que foi maior ao longo do tempo para os ensaios em que se usou menor temperatura do ar (ensaios 4 e 9). Tais condições favoreceram a aglomeração durante a atomização, o que é confirmado pelos maiores valores das taxas de crescimento.

Para as condições do ensaio 4 houve uma redução de tamanho ($R_{D_{50v}}$) de 21% em 19,28 min de secagem à 65 °C, enquanto que no ensaio 8 a redução foi de 18,7% em 8,53 min de secagem à 85 °C. Assim, os grânulos produzidos em condições de baixa temperatura do ar apresentaram maior tamanho, tanto no final da atomização quanto no final da secagem.

No geral, condições de baixa temperatura do ar formaram grânulos maiores e mais resistentes ao final da atomização, que apresentaram menor redução de tamanho durante a secagem, o que levou a um maior tamanho final ou tamanho equivalente ao obtido em alta temperatura. Em alta temperatura do ar, a taxa de transferência de calor é maior, o que pode ocasionar dois fenômenos: a rápida evaporação do ligante (TAN et al. 2006) e/ou a secagem do ligante antes da formação dos grânulos (DAVIES e GLOOR, 1971), o que retarda o crescimento.

O aumento da taxa de crescimento a uma menor temperatura do ar pode ser explicado pelo fato de que baixa temperatura induzirá a uma taxa de secagem do ligante mais

lenta e, assim, o ligante permanecerá disponível por maior tempo na superfície da partícula. Isto significa que o ligante terá mais tempo para promover maior agregação de partículas por meio de pontes líquidas antes de formar pontes sólidas, levando a uma maior taxa de crescimento. Já a maior resistência dos grânulos formados a baixa temperatura pode estar relacionada ao fenômeno de consolidação durante a secagem. Nesse caso, a taxa de consolidação é favorecida durante a secagem, uma vez que os grânulos úmidos podem se juntar a outros grânulos e se consolidar, visto que, a consolidação dos grânulos durante a granulação em leite fluidizado ocorre numa pequena escala de tempo e só é possível quando o grânulo ainda está molhado (LISTER e ENNIS, 2004). Os grânulos assim formados são talvez mais fortes devido à sua menor porosidade. Por outro lado, em alta temperatura, a maior taxa de evaporação do ligante propicia a formação de pontes sólidas mais rapidamente, resultando em uma ligação mais fraca e em grânulos mais friáveis. Tais grânulos são mais propensos à quebra e, assim, a taxa de ruptura das pontes sólidas pode aumentar nessas condições (TAN et al., 2006).

Além disso, alta temperatura do ar pode ocasionar a secagem das gotículas do ligante antes da formação de grânulos, resultando em pouco ou nenhum crescimento das partículas (DAVIES e GLOOR, 1971). Desse modo, se houver crescimento tem-se uma menor disponibilidade de ligante para formar pontes líquidas entre as partículas, o que implica em uma força de coesão mais fraca envolvida na formação dos grânulos, resultando em grânulos menores e mais fracos (BOUFFARD et al., 2005).

4.8.3.3 Influência da concentração de ligante

Pelas Figuras 4.40 e 4.41 foi possível observar a influência positiva da concentração de ligante sobre a taxa de crescimento das partículas, o que refletiu no tamanho médio final, conforme identificado pela análise estatística dos resultados. No geral, as cinéticas de crescimento apresentaram perfis semelhantes para diferentes concentrações de ligante, durante a maior parte da fase de atomização. No entanto, maior variação na concentração de ligante resultou em maior diferença nas cinéticas de crescimento, como pode ser observado pela comparação das Figuras 4.40 e 4.41. Quando a variação na concentração de ligante foi menor, de 1% para 2% (ensaios 1 e 2 e ensaios 3 e 4 - Figura 4.40), as diferenças nas taxas de crescimento apareceram somente nos momentos finais da atomização, onde o efeito positivo da concentração de ligante resultou em maior crescimento dos grânulos, que permaneceram maiores mesmo durante a fase de secagem. Todavia, quando a concentração de ligante variou

de 0,66% para 2,34%, as diferenças nas taxas de crescimento já são evidentes a partir dos 20 minutos de atomização, sendo a taxa mais alta para a maior concentração, como pode ser observado na Figura 4.41. Portanto, maior concentração de ligante resultou na formação de grânulos maiores ao final da atomização, que permaneceram maiores até o final da secagem.

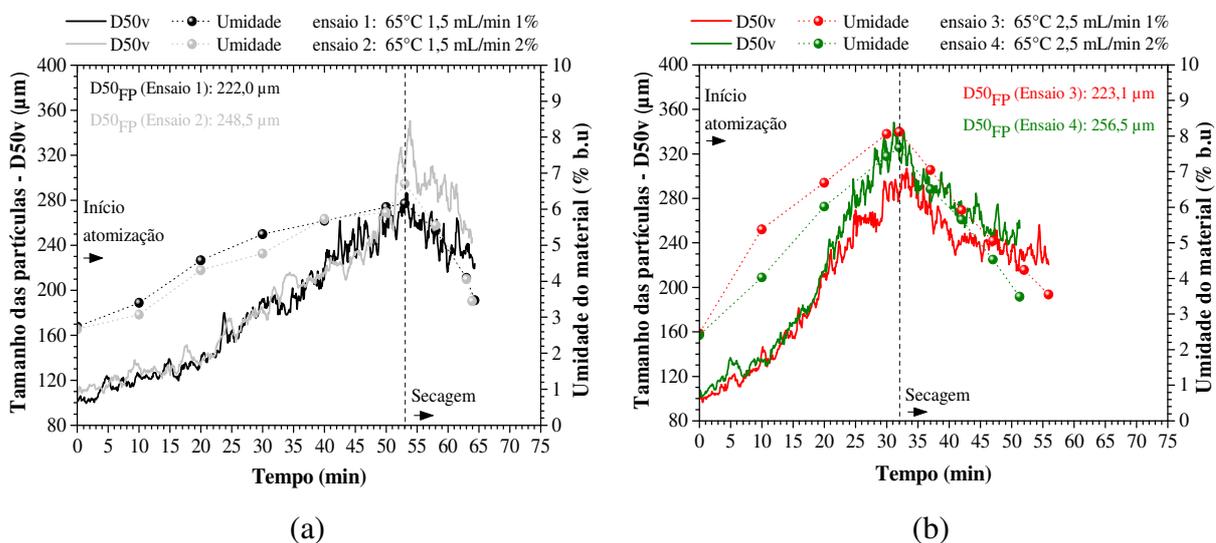


Figura 4.40: Evolução do D_{50v} e da umidade das partículas para os ensaios (a) 1 e 2 e (b) 3 e 4.

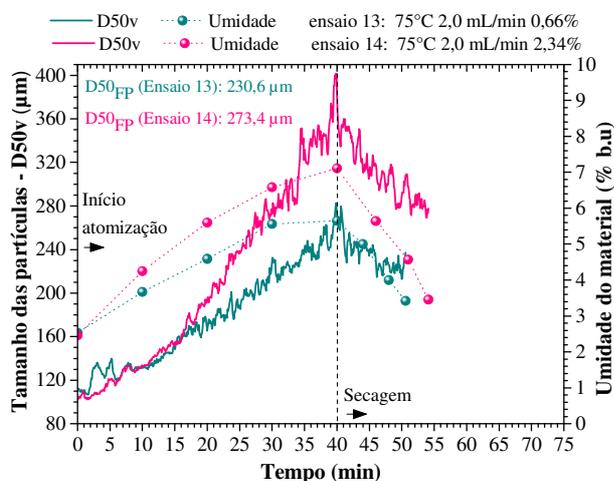


Figura 4.41: Evolução do D_{50v} e da umidade das partículas para os ensaios 13 e 14.

O aumento do tamanho das partículas com o aumento da concentração de ligante pode ser atribuído ao aumento da viscosidade da solução e também à maior quantidade de ligante disponível para formar pontes líquidas, pois ambas favorecem a adesão e a coalescência entre as partículas, o que leva a maiores taxas de crescimento e a formação de partículas maiores. De acordo com Hapgood et al. (2002), o tempo de penetração do ligante na matriz

porosa é proporcional à sua viscosidade. O aumento da viscosidade diminui a mobilidade do ligante, que permanece por mais tempo na superfície das partículas ao invés de penetrar nos poros, favorecendo a formação de pontes líquidas e o crescimento das partículas. Desse modo, o maior crescimento proporcionado por ligantes mais viscosos pode ser explicado pelo tempo de penetração mais lento desses ligantes, que formam um filme na superfície das partículas, propiciando à coalescência entre os grânulos (CHITU et al., 2011).

Codemo et al. (2013) e Bouffard et al. (2005) também constataram que concentrações maiores e, conseqüentemente, viscosidades mais altas dos ligantes levaram à formação de grânulos maiores. Segundo Bouffard et al. (2005), a maior disponibilidade de solução ligante na superfície das partículas devido à maior concentração, permite a formação de pontes mais resistentes às forças de ruptura presentes durante a fluidização, aumentando, assim, o potencial de crescimento do aglomerado por coalescência.

Burggraeve et al. (2010) também observaram o aumento do tamanho da partícula com o aumento da concentração de ligante ao aglomerar uma mistura de dextrose e amido de milho com solução aquosa de HPMC em leito fluidizado. Ao final do processo, que consistiu da atomização do ligante seguida pela secagem das partículas, o diâmetro médio dos grânulos obtidos com HPMC 1% era de aproximadamente 150 μm , enquanto que o uso de solução de HPMC 3% formou grânulos com diâmetro médio de cerca de 390 μm , com as demais variáveis operacionais mantidas no mesmo nível. Hirata (2015) verificou o mesmo na aglomeração de pectina em leito fluidizado usando suspensões de goma arábica como agente ligante. O aumento da concentração de ligante (goma arábica) de 5% para 15% resultou no aumento do diâmetro médio das partículas de 448 μm para 673 μm .

Em relação aos tempos de secagem e à redução de tamanho durante a secagem, ambos foram semelhantes para as diferentes concentrações de ligante estudadas, devido a isso, os grânulos de maior tamanho ao final da atomização permaneceram maiores ao final da secagem. Por exemplo, o tempo de secagem foi de 11,34 min para os grânulos formados no ensaio 1 ($C_{lig}=1\%$), o que levou a uma redução de tamanho de 20,3% durante a secagem. Para o ensaio 2 ($C_{lig}=2\%$), o tempo de secagem foi de 10,92 min, o que levou a uma redução de tamanho de 18,6%. Ou seja, tempos de secagem semelhantes resultaram em reduções de tamanho também semelhantes, independente da concentração de ligante. Esse resultado mostra

que a concentração de ligante teve menor influência do que a temperatura do ar, na resistência dos grânulos durante a secagem, conforme discutido anteriormente.

Ainda pela Figura 4.40, verifica-se que a concentração de ligante pouco influencia a evolução da umidade do produto para baixas vazões, sendo seu efeito ligeiramente mais pronunciado em altas vazões, de modo que a umidade do produto tende a diminuir com o aumento da concentração de ligante, visto que a quantidade de água a ser evaporada é menor para ligantes mais concentrados. O tênue efeito da concentração de ligante na umidade do produto se deve à pequena diferença na massa de ligante utilizada para a formulação das soluções. Assim, a quantidade de água a ser evaporada é muito semelhante para as soluções ligantes com concentrações de 1% ou 2%. Bouffard et al. (2005) também encontraram perfis e valores de umidade do produto semelhantes durante a aglomeração de manitol em leite fluidizado, utilizando diferentes concentrações de solução ligante de hidroxipropilcelulose (HPC a 4%, 6% e 8% m/m).

Entretanto, quando a concentração de ligante variou de 0,66% para 2,34% foi observada uma maior diferença nas curvas de evolução de umidade do produto, sendo que, de forma contrária ao esperado, maior concentração de ligante resultou em maior umidade do produto durante todo o processo, como pode ser observado na Figura 4.41.

Teoricamente, o aumento da concentração de ligante decresce o conteúdo de umidade das partículas e aumenta o tamanho da gota. Menor umidade na superfície das partículas prejudica o crescimento, enquanto que o crescimento é favorecido com o aumento do tamanho da gota do ligante. Esses dois fenômenos opostos atuam juntos e determinam o efeito da concentração do ligante no tamanho do grânulo (HU et al., 2008). Bouffard et al. (2005) reportaram que ao aumentar a concentração de ligante HPC de 2% para 8% m/m, o tamanho da gota do ligante aumentou, sendo esse aumento atribuído à maior viscosidade da solução com concentração de 8%.

No caso do presente trabalho, acredita-se que a maior variação na concentração do ligante, de 0,66% para 2,34%, tenha proporcionado uma diferença mais pronunciada no tamanho das gotículas do ligante, o que influenciou na umidade e no crescimento das partículas. Desta maneira, a menor concentração de ligante sob uma menor viscosidade, levou à formação de gotículas consideravelmente menores, que secaram rapidamente. Como resultado, grânulos menores e mais secos foram obtidos quando se usou a menor concentração de ligante (0,66%).

4.8.4 Determinação da condição ótima do processo utilizando SAS como ligante

A otimização simultânea das respostas foi obtida a partir dos modelos matemáticos propostos (Equações 4.6 e 4.7), conforme descrito no item 3.15. Utilizou-se o programa *Solver toolbox* (Microsoft Excel v.2016) para calcular os valores de T_{ar} , Q_{lig} e C_{lig} onde é possível obter, simultaneamente, elevados valores de η e D_{50v} . Tal condição é denominada de condição ótima de processo (COP), dentro do domínio experimental estudado. Para isso, estabeleceu-se um conjunto de restrições, de modo que o rendimento do processo fosse igual ou superior a 75% e o tamanho médio final das partículas fosse igual ou superior a 275 μm .

$$75\% \leq \eta \leq 100\% \quad (4.4)$$

$$D_{50v} \geq 275 \mu\text{m} \quad (4.5)$$

Onde:

$$\eta (\%) = 73,83 + 0,31X_1 + 2,55X_2 + 0,49X_3 + 0,75X_1X_2 + 0,12X_1X_3 + 0,02X_2X_3 - 0,47X_1^2 - 1,37X_2^2 + 0,22X_3^2 \quad (4.6)$$

$$D_{50v} (\mu\text{m}) = 263,36 - 4,82X_1 + 0,88X_2 + 12,55X_3 - 6,20X_1X_2 - 2,55X_1X_3 + 1,17X_2X_3 - 0,11X_1^2 - 22,65X_2^2 - 5,22X_3^2 \quad (4.7)$$

A condição ótima de processo foi obtida com $X_1 = 0,67$, $X_2 = 0,32$ e $X_3 = 1,68$, ou seja, $T_{ar} = 82 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_{lig} = 2,16 \text{ mL/min}$ e $C_{lig} = 2,34\%$ (Tabela 4.15). O valor exato da T_{ar} foi de $81,7 \text{ }^\circ\text{C}$, no entanto, devido à dificuldade de manter esse valor no controlador de temperatura, foi utilizado o valor aproximado de $82 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 4.15: Condição ótima de processo utilizando SAS como ligante.

Variável	Condição ótima (predita)
T_{ar} ($^\circ\text{C}$)	82 (0,67)
Q_{lig} (mL/min)	2,16 (0,32)
C_{lig} (%)	2,34 (1,68)

Os valores preditos pelos modelos para η e D_{50v} foram de 76,08% e 275,0 μm , respectivamente, conforme consta na Tabela 4.16. A validação da condição ótima foi realizada

por meio de ensaio experimental, utilizando-se as condições ótimas previstas pelo modelo. Na Tabela 4.16 são apresentados os resultados previstos e experimentais para a condição ótima de processo, pelos quais se verifica que os resultados previstos foram muito próximos aos valores obtidos experimentalmente, uma vez que o rendimento do processo foi de 77,7% e o tamanho médio final das partículas foi de 270,5 μm . Portanto, o ensaio de aglomeração realizado na condição ótima indicada valida a otimização realizada a partir dos modelos propostos.

Tabela 4.16: Resultados previstos e experimentais obtidos na condição ótima de processo.

Variável	Resultado previsto	Resultado experimental
η	76,08 (%)	77,7 (%)
D_{50v}	275,0 μm	270,5 μm

Na condição ótima, a umidade ao final da fase de atomização foi de 6,05% e o tempo de secagem foi de 8,87 minutos, o que resultou em uma redução de tamanho dos grânulos de 16,4%, valor próximo ao observado para a maioria dos ensaios do PCCR com SAS. O tempo total de processo foi de 45,87 minutos, um dos menores tempos de processo obtidos dentre os ensaios realizados, apenas maior que os tempos totais do ensaio 12 (40,70 min), ensaio 8 (40,53 min) e ensaio 7 (42,92 minutos). Portanto, os resultados na condição ótima de processo forneceram um processo de alta desejabilidade, com um curto tempo de processo e com aumento máximo no rendimento, mantendo o tamanho médio final das partículas também elevado, o que justifica a aplicação do método de otimização de variáveis.

4.8.5 Distribuição de tamanho das partículas

Com o auxílio da sonda, foram obtidos os resultados das distribuições de tamanho na forma de análise granulométrica em peneiras da série *Tyler*, que mostram as frações retidas (% volume) e a curva de distribuição cumulativa. Esses resultados são interessantes, pois mostram as distribuições de tamanho *in-line*, com base no método tradicional de peneiramento.

A Figura 4.42 (a) mostra a distribuição de tamanho da matéria-prima e a Figura 4.42 (b) a distribuição para o pó aglomerado obtido na condição ótima de processo. Na Figura 4.43 (a) e (b) são mostradas as distribuições para os pós que apresentaram os menores tamanhos médios e na Figura 4.44 (a) e (b) as distribuições dos pós que apresentaram os maiores tamanhos médios. As distribuições se referem ao ponto final do processo.

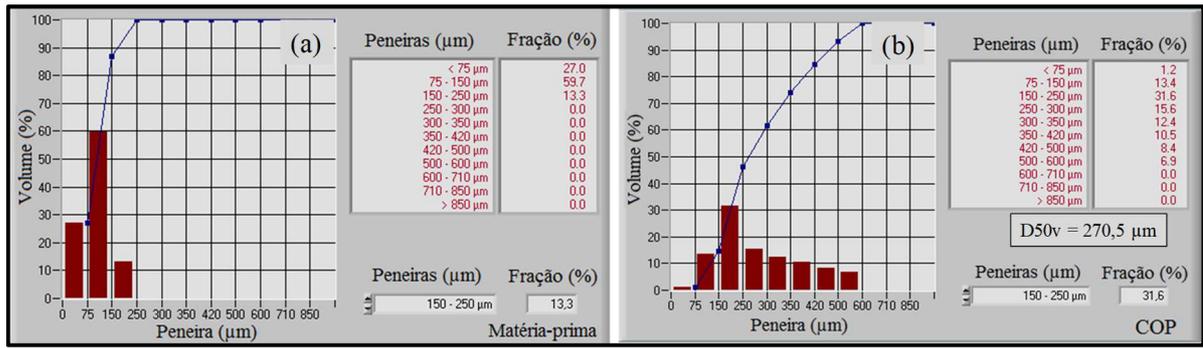


Figura 4.42: Distribuição de tamanho em termos de fração retida e curva cumulativa obtidas pela sonda Parsum (a) matéria-prima e (b) ponto final da condição ótima de processo.

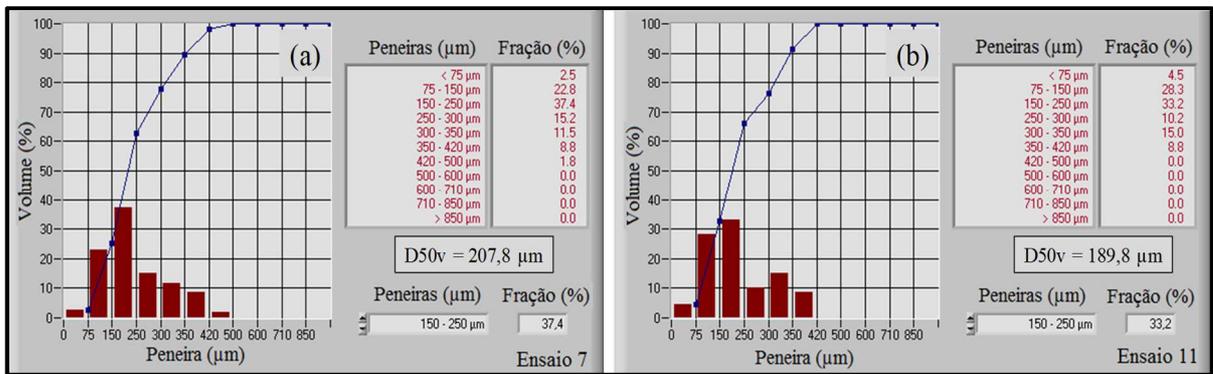


Figura 4.43: Distribuição de tamanho em termos de fração retida e curva cumulativa obtidas pela sonda Parsum (a) ensaio 7 e (b) ensaio 11.

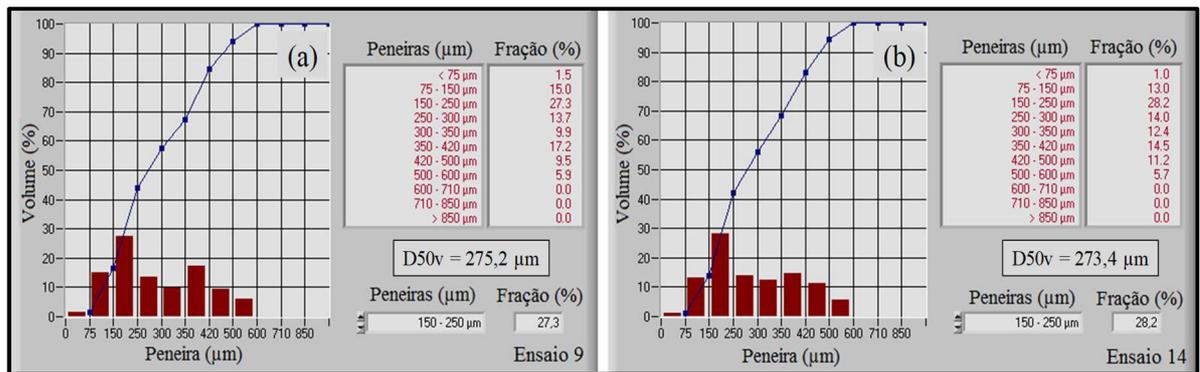


Figura 4.44: Distribuição de tamanho em termos de fração retida e curva cumulativa obtidas pela sonda Parsum no ponto final do (a) ensaio 9 e (b) ensaio 14.

Os resultados de distribuição da matéria-prima obtidos pela sonda (Figura 4.42a) apresentam maiores desvios, uma vez que o tamanho médio da matéria-prima obtido *off-line* ($54,18 \mu\text{m} \pm 0,96 \mu\text{m}$) é muito próximo ao limite mínimo de medição da sonda ($50 \mu\text{m}$).

Entretanto, o valor do D_{90v} (163 μm) que pode ser verificado na curva de distribuição cumulativa da matéria-prima, é próximo ao valor obtido pela análise *off-line* por difração a laser (148,13 $\mu\text{m} \pm 8,67\mu\text{m}$).

Pelas Figuras 4.42, 4.43 e 4.44 constata-se que houve a alteração da distribuição de tamanho do material após o processo de aglomeração, sendo que para os produtos aglomerados, a maior porcentagem das partículas ficou retida entre as peneiras de 150 μm e 250 μm . O mesmo foi observado para os demais ensaios do PCCR.

Os ensaios que resultaram em pós aglomerados com maior tamanho médio final (D_{50v}), ensaios 9, 14 e COP, também exibiram distribuições largas, com partículas maiores que 500 μm e menor porcentagem de finos (menor que 20%). Já, os ensaios 7 e 11 apresentaram maior porcentagem de finos (maior que 25%), ou seja, partículas menores que 150 μm , e também menores valores de tamanho médio final. O ensaio 12, que resultou em um pó aglomerado com tamanho médio final de 215,6 μm , também apresentou fração de finos maior que 25%, o qual será mostrado posteriormente.

A partir das distribuições de tamanho obtidas *in-line*, foram construídos gráficos com a distribuição do pó aglomerado nas diferentes condições operacionais, conforme apresentado nas Figuras 4.45 e 4.46. Pelos gráficos, é possível observar a influência da variação das variáveis operacionais (T_{ar} , Q_{lig} e C_{lig}) sobre as frações das partículas menores ($dp < 150$ - partículas que ficaram retidas no fundo e na peneira de 75 μm) e maiores ($dp \geq 420$ μm - partículas que ficaram retidas na peneira de 420 μm e acima desta). O fundo representado nas figuras, refere-se as partículas menores do que 75 μm detectadas pela sonda.

Pela análise da Figura 4.45, pode-se observar que, para ambas as vazões utilizadas, a fração das partículas menores ($dp < 150$ μm) é maior quando a concentração de ligante é menor, o que levou a menores valores de D_{50v} nessas condições. O contrário foi observado para as frações das partículas maiores ($dp \geq 420$ μm), que aumentaram com o acréscimo da concentração de ligante, resultando em maiores valores de D_{50v} nessas condições. Esses resultados mostram que a concentração de ligante afetou tanto o tamanho médio das partículas (D_{50v}), conforme visto na análise estatística do PCCR, como também as distribuições de tamanho das partículas, que por sua vez influenciaram as propriedades de fluidez e instantaneização do produto aglomerado.

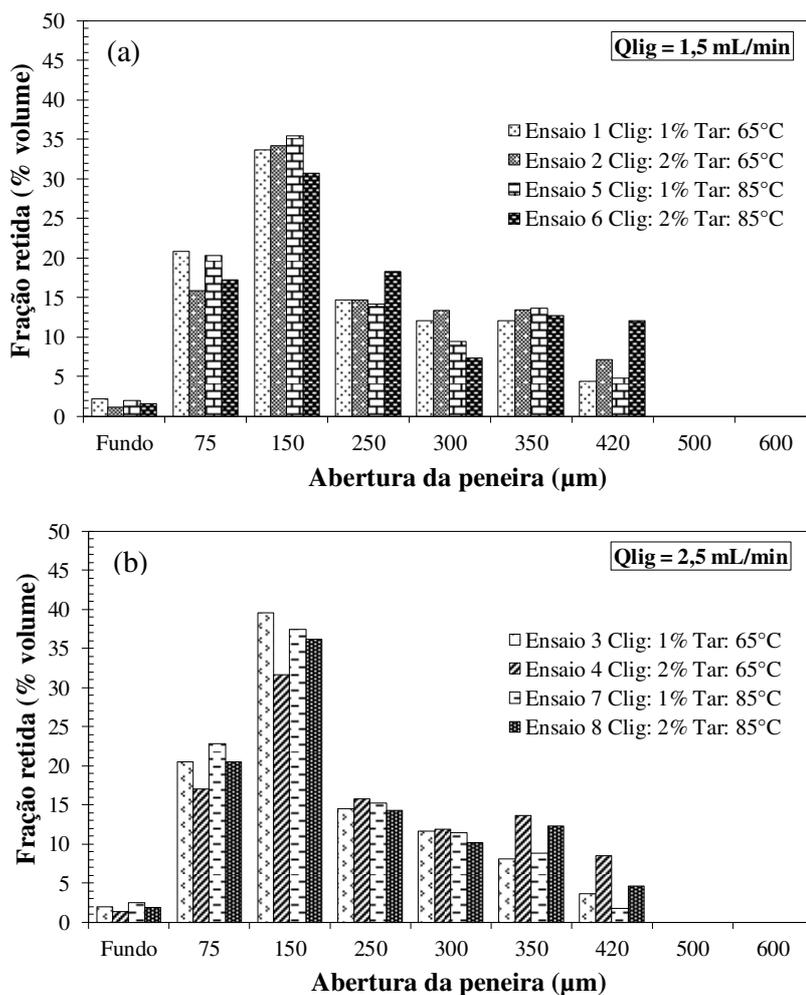


Figura 4.45: Distribuição de tamanho de partícula para a proteína aglomerada com vazões de ligante igual a (a) 1,5 mL/min e (b) 2,5 mL/min.

A influência das variáveis estudadas (T_{ar} , Q_{lig} e C_{lig}) na distribuição de tamanho das partículas também pode ser observada pela Figura 4.46 (a), (b) e (c), respectivamente, nos ensaios dos pontos axiais, onde a magnitude de variação dos níveis é maior. Observa-se que, a fração das partículas menores ($dp < 150 \mu m$) é maior quando a vazão e a concentração de ligante são menores (ensaio 11 e ensaio 13) e a temperatura é maior (ensaio 10). Já, as frações das partículas maiores aumentaram com o aumento da vazão e da concentração de ligante (ensaio 12 e 14) e com o decréscimo da temperatura do ar (ensaio 9). O aumento da concentração de ligante e o decréscimo da temperatura do ar resultaram em partículas com tamanho maior que $500 \mu m$. Os resultados das distribuições de tamanho condizem com os valores de tamanho médio (D_{50v}), de modo que, o aumento da fração de partículas maiores tende a aumentar o tamanho médio das partículas.

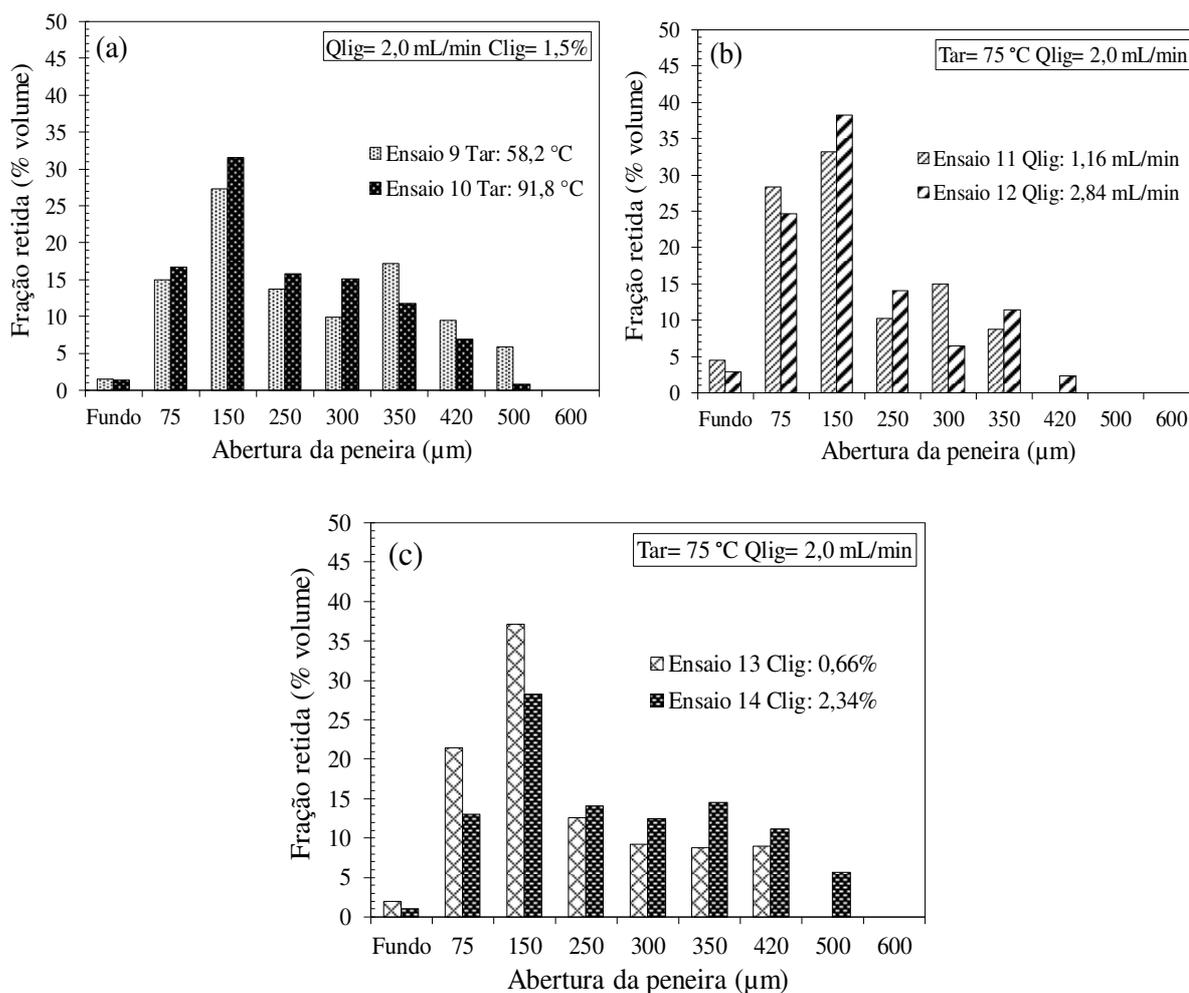


Figura 4.46: Distribuição de tamanho de partícula para a proteína aglomerada com diferentes (a) temperatura do ar, (b) vazão de atomização do ligante e (c) concentração de ligante.

4.8.6 Caracterização do produto aglomerado utilizando SAS como ligante

As possíveis alterações das propriedades físicas do material ocasionadas devido ao processo de aglomeração foram avaliadas em termos de propriedades de fluidez e tempo de instantaneização.

4.8.6.1 Propriedade de fluidez

Os índices de Carr (I_{Carr}) e de Hausner (HR), bem como os respectivos níveis de fluidez obtidos para cada condição do PCCR e COP, são apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Valores de I_{Carr} e HR para a matéria-prima e para os produtos obtidos nas condições do planejamento experimental.

Ensaio	T_{ar} (°C)	Q_{lig} (mL/min)	C_{lig} (%)	I_{Carr} (%)	HR (-)	Nível de Fluidez (I_{Carr})	Nível de Fluidez (I_{HR})
MP	-	-	-	22,6 ± 1,1	1,29 ± 0,02	Moderado	Intermediário
1	65	1,5	1,0	18,3 ± 0,8	1,22 ± 0,01	Bom escoamento	Intermediário
2	65	1,5	2,0	16,2 ± 1,0	1,19 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre
3	65	2,5	1,0	18,7 ± 1,1	1,23 ± 0,02	Bom escoamento	Intermediário
4	65	2,5	2,0	16,2 ± 1,1	1,19 ± 0,02	Bom escoamento	Escoamento livre
5	85	1,5	1,0	18,4 ± 0,6	1,22 ± 0,01	Bom escoamento	Intermediário
6	85	1,5	2,0	16,0 ± 1,0	1,19 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre
7	85	2,5	1,0	20,5 ± 0,8	1,26 ± 0,01	Moderado	Intermediário
8	85	2,5	2,0	18,6 ± 1,2	1,23 ± 0,02	Bom escoamento	Intermediário
9	58,2	2,0	1,5	16,0 ± 0,8	1,19 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre
10	91,8	2,0	1,5	16,2 ± 0,4	1,19 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre
11	75	1,16	1,5	22,6 ± 0,1	1,29 ± 0,00*	Moderado	Intermediário
12	75	2,84	1,5	21,1 ± 1,2	1,27 ± 0,02	Moderado	Intermediário
13	75	2,0	0,66	18,3 ± 1,3	1,22 ± 0,02	Bom escoamento	Intermediário
14	75	2,0	2,34	16,2 ± 0,9	1,19 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre
15	75	2,0	1,5	16,1 ± 0,9	1,19 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre
16	75	2,0	1,5	16,2 ± 0,7	1,19 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre
17	75	2,0	1,5	15,8 ± 1,0	1,19 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre
COP	82	2,16	2,34	16,0 ± 0,7	1,19 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre

*0,002; MP: matéria-prima; T_{ar} : temperatura do ar; Q_{lig} : vazão de atomização do ligante; C_{lig} : concentração de ligante; COP: condição ótima de processo.

Pelos resultados da Tabela 4.17, verifica-se que para a maioria dos produtos aglomerados, o I_{Carr} mudou de escoamento moderado ($I_{Carr} = 22,6\%$ matéria-prima) para valores abaixo de 20%, ou seja, bom escoamento e escoamento livre. Em relação ao HR, o nível de fluidez foi alterado de intermediário ($HR = 1,29$ matéria-prima) para valores abaixo de 1,2, ou seja, escoamento livre. A condição ótima de processo resultou em um produto com nível de fluidez classificado como bom escoamento pelo I_{Carr} e escoamento livre pelo HR.

Portanto, a aglomeração de proteína concentrada de arroz usando SAS como ligante proporcionou uma melhora no nível de fluidez do material. Esse resultado é satisfatório, visto que esta propriedade possui um papel importante na aplicação do pó e no seu desempenho durante as operações industriais. A melhora da fluidez facilita o manuseio, processamento, armazenamento e transporte do material sólido (PRESCOTT e BARNUM, 2000). Um bom nível de fluidez viabiliza, por exemplo, o transporte em dutos, além de diminuir a possibilidade do aparecimento de empedramento (*caking*) durante a estocagem (SZULC et al., 2012). Outros autores também verificaram uma melhora do nível de fluidez com o aumento do tamanho das partículas pelo processo de aglomeração (TURCHIULI et al., 2005; DACANAL e MENEGALLI, 2010; HIRATA et al., 2013; MACHADO et al., 2014; RAYO et al., 2015).

De uma maneira geral, maiores valores de D_{50v} resultaram em melhor nível de fluidez. Os melhores níveis de fluidez, classificados como bom escoamento e escoamento livre para I_{Carr} e HR, respectivamente, foram obtidos para partículas com D_{50v} maior que 245 μm (COP, ensaios do ponto central e ensaios 2, 4, 6, 9, 10 e 14). Nesses ensaios, a fração de finos foi menor do que 20%. Já, os menores valores de D_{50v} (ensaios 7, 11 e 12) resultaram em nível de fluidez igual ao da matéria-prima, ou seja, mantiveram a característica do escoamento como moderado/intermediário. Esses ensaios, além de resultarem nos menores valores de tamanho médio (D_{50v}) também proporcionaram maior porcentagem de partículas finas ($dp < 150 \mu\text{m}$) do que os demais ensaios, sendo a fração de finos maior que 25%, como discutido anteriormente. Desse modo, a maior fração de partículas finas atribuiu aos produtos desses ensaios a característica de escoamento moderado/intermediário. Com isso, pôde-se constatar que uma fração de finos maior que 25% prejudicou o escoamento do pó aglomerado com soluções de alginato de sódio. Esse resultado demonstra que não somente o tamanho médio das partículas, mas, também, as distribuições de tamanho das partículas apresentaram influência na fluidez do pó aglomerado. Jinapong et al. (2008) também observaram que tanto o tamanho médio das partículas quanto a distribuição de tamanho influenciaram na fluidez do leite de soja, de modo que o pó aglomerado com menor diâmetro de partícula (116,95 μm) e maior porcentagem de finos (40%) apresentou escoamento coesivo quanto aos índices de Carr e de Hausner.

4.8.6.2 Tempo de instantaneização

Na Tabela 4.18 é mostrado o tempo de instantaneização (t_i) obtido para cada condição estudada. O tempo de instantaneização da matéria-prima foi de $140 \pm 2,8$ s, enquanto que, para a proteína aglomerada o tempo de instantaneização variou entre 7,4 e 22,2 segundos. O tempo de instantaneização para o produto obtido na condição ótima de processo foi de 7,8 segundos. Desse modo, pôde-se perceber que o aumento do tamanho médio das partículas obtido pela aglomeração, acarretou no decréscimo do tempo de instantaneização.

Tabela 4.18: Tempo de instantaneização para os pós aglomerados com SAS como ligante.

Ensaio	T_{ar} (°C)	Q_{lig} (mL/min)	C_{lig} (%)	t_i (s)
1	65	1,5	1,0	$15,9 \pm 0,4^{bcd}$
2	65	1,5	2,0	$10,5 \pm 0,9^e$
3	65	2,5	1,0	$15,8 \pm 0,2^{bcd}$
4	65	2,5	2,0	$10,7 \pm 0,9^e$
5	85	1,5	1,0	$14,2 \pm 0,7^d$
6	85	1,5	2,0	$11,0 \pm 0,7^e$
7	85	2,5	1,0	$18,1 \pm 0,4^b$
8	85	2,5	2,0	$15,4 \pm 0,8^{cd}$
9	58,2	2,0	1,5	$7,4 \pm 0,3^g$
10	91,8	2,0	1,5	$10,8 \pm 0,4^e$
11	75	1,16	1,5	$22,2 \pm 0,2^a$
12	75	2,84	1,5	$17,6 \pm 0,5^{bc}$
13	75	2,0	0,66	$14,0 \pm 1,2^d$
14	75	2,0	2,34	$8,0 \pm 0,6^{fg}$
15	75	2,0	1,5	$9,8 \pm 0,7^{efg}$
16	75	2,0	1,5	$10,8 \pm 0,4^e$
17	75	2,0	1,5	$10,1 \pm 0,7^{ef}$
COP	85	2,16	2,34	$7,8 \pm 0,2^{fg}$

T_{ar} : temperatura do ar; Q_{lig} : vazão de atomização do ligante; C_{lig} : concentração de ligante; COP: condição ótima de processo; Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

Outros autores também observaram um decréscimo do tempo de instantaneização, também chamado de tempo de molhamento, com o aumento do tamanho das partículas após a aglomeração (TURCHIULI et al., 2005; JINAPONG et al., 2008; DACANAL e MENEGALLI, 2010; MACHADO et al., 2014; RAYO et al., 2015; JI et al., 2015). Vissotto (2014) observou um decréscimo do tempo de molhamento devido ao aumento do tamanho das partículas para achocolatado em pó aglomerado com vapor. Para o achocolatado formulado com açúcar moído, cuja área superficial é maior que para o produto formulado com o açúcar cristal, o aumento do diâmetro de partícula de $396,35 \mu\text{m} \pm 2,58 \mu\text{m}$ para até $546,02 \mu\text{m} \pm 3,00 \mu\text{m}$ resultou no decréscimo do tempo de molhamento de $11,79 \text{ s} \pm 1,56 \text{ s}$ para $< 1 \text{ s}$. Para o produto formulado com açúcar cristal, o tempo de molhamento passou de $19,63 \text{ s} \pm 1,55 \text{ s}$ para $1,07 \text{ s} \pm 0,10 \text{ s}$ devido ao aumento do diâmetro de $438,12 \mu\text{m} \pm 3,02 \mu\text{m}$ para $511,70 \mu\text{m} \pm 3,60 \mu\text{m}$.

De acordo com Freudig et al. (1999), o espaço intersticial das partículas grandes e irregulares favorece a molhabilidade. Ao contrário, partículas pequenas e simétricas acarretam na redução dos interstícios, dificultando a penetração de líquido. Portanto, o decréscimo do tempo de instantaneização observado com o aumento do tamanho das partículas pode ser interpretado pelo aumento da taxa de penetração do líquido nos espaços existentes entre os grânulos e também no interior dos poros das partículas, que ocorre via capilaridade (HLA e HOGKAMP, 1999; KNIGHT, 2001).

Na Figura 4.47 é apresentada a relação entre o tempo de instantaneização e o tamanho médio final das partículas.

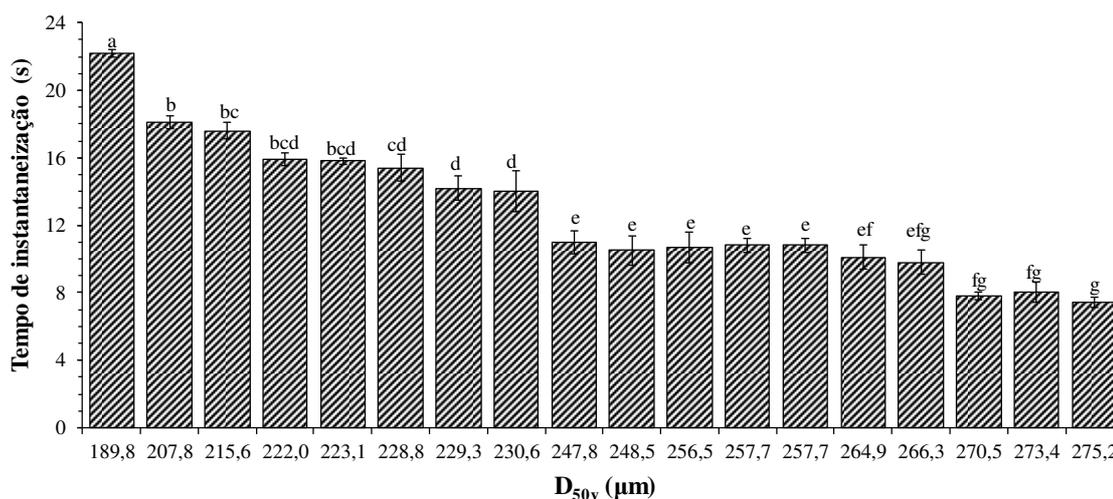


Figura 4.47: Relação entre o tempo de instantaneização e o D_{50v} para os pós aglomerados com SAS nas condições do PCCR e na COP.

De modo geral, verifica-se pela Figura 4.47 que o tempo de instantaneização tende a decrescer conforme aumenta o tamanho médio final das partículas. Os produtos com maiores valores de D_{50v} apresentaram menores tempos de instantaneização, sendo o contrário também verdadeiro. Por exemplo, o pó aglomerado obtido na condição ótima de processo (COP) apresentou um dos maiores tamanhos ($D_{50v} = 270,5 \mu\text{m}$) e um dos menores tempos de instantaneização (7,8 s), enquanto que, o pó obtido no ensaio 11 apresentou o maior tempo de instantaneização (22,2 s) e o menor tamanho ($D_{50v} = 189,8 \mu\text{m}$).

As condições dos ensaios 7, 11 e 12 que resultaram nos maiores tempos de instantaneização ($t_{i7} = 18,1 \text{ s}$, $t_{i11} = 22,2 \text{ s}$ e $t_{i12} = 17,6 \text{ s}$) e menores tamanhos ($D_{50v7} = 207,8 \mu\text{m}$, $D_{50v11} = 189,8 \mu\text{m}$ e $D_{50v12} = 215,6 \mu\text{m}$) também proporcionaram nível de fluidez moderado/intermediário, o que está relacionado ao menor tamanho médio e à maior porcentagem de partículas finas (acima de 25%) presentes nesses produtos. Preferencialmente, o produto em pó deve ter uma quantidade pequena de finos, visto que esses tendem a preencher os interstícios das partículas maiores, prejudicando a molhabilidade (VISSOTTO, 2014).

Para todos os produtos aglomerados, foi observado que a imersão (ou afundamento) de porções do material no líquido (água) ocorreu ainda durante o molhamento das partículas, sendo que a imersão e a dispersão completa ocorreram logo após o total molhamento das partículas. Portanto, as propriedades de molhabilidade, imersibilidade e dispersibilidade da proteína concentrada de arroz em pó foram melhoradas após o processo de aglomeração.

4.8.7 Cinética de aglomeração utilizando SAS como ligante

Com o auxílio da sonda Parsum, foram adquiridos em tempo real os dados do tamanho das partículas para cada condição experimental estudada no PCCR, e também as distribuições de tamanho na forma de análise granulométrica em peneiras da série *Tyler*, mostrando as frações de material retidas em cada peneira (% volume) ao longo do tempo. A fim de se compreender o mecanismo de aglomeração da proteína concentrada de arroz foram definidas três classes de tamanho de partículas: finos ($d_p < 150 \mu\text{m}$), intermediários ($150 \leq d_p < 300 \mu\text{m}$) e grossos ($300 \leq d_p < 850 \mu\text{m}$).

Para a definição dessas classes de tamanho, foi analisado o comportamento da fração de material retido em cada faixa de peneira ao longo do tempo, conforme mostrado na Figura 4.48, para o ensaio 9 (40 min de atomização). É importante ressaltar que a peneira

referida não é uma peneira real, os dados referem-se ao peneiramento *on-line* com base em peneiras conhecidas da série *Tyler*, obtidos por meio da sonda Parsum.

Pela Figura 4.48 foi observado que a porcentagem de material retida nas peneiras com abertura $< 75 \mu\text{m}$ e entre $75\text{-}150 \mu\text{m}$ seguiram a mesma tendência, que foi de decréscimo ao longo do tempo de atomização. Por sua vez, a porcentagem de material retido entre as peneiras de $150\text{-}250 \mu\text{m}$ e $250\text{-}300 \mu\text{m}$ apresentaram a mesma tendência com o decorrer da atomização, que foi um aumento seguido por uma queda. E, finalmente, a porcentagem de material retido entre as peneiras de $300\text{-}350 \mu\text{m}$, $350\text{-}420 \mu\text{m}$, $420\text{-}500 \mu\text{m}$, $500\text{-}600 \mu\text{m}$, $600\text{-}710 \mu\text{m}$ e $710\text{-}850 \mu\text{m}$ surgiu somente após certo tempo de processo. Para a peneira $> 850 \mu\text{m}$ não foi observado nenhuma fração de material retido. O mesmo foi notado nos demais ensaios do PCCR. Com base nessas observações, foi possível identificar as três classes principais de tamanho das partículas.

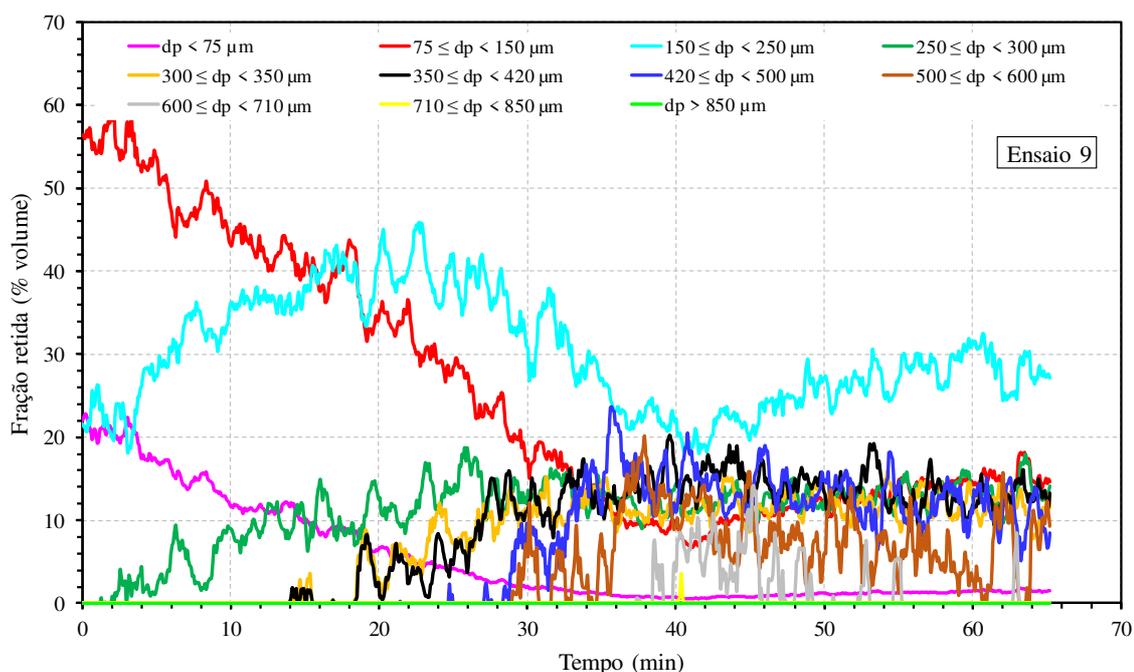


Figura 4.48: Evolução da fração de material retida nas peneiras (ensaio 9 - SAS).

Por meio da análise simultânea da evolução do tamanho médio das partículas e das classes de tamanho, identificou-se os mecanismos de crescimento que ocorrem durante a aglomeração da proteína concentrada de arroz. Foi possível constatar a existência de quatro períodos distintos durante o processo de aglomeração, como pode ser observado nas Figuras 4.49 a 4.52, que mostram a evolução das três classes de tamanho e do tamanho médio das

partículas (D_{50v}), nas condições operacionais dos pontos axiais do PCCR e na condição ótima. Foram escolhidos os ensaios dos pontos axiais, pois, nesses ensaios, a variação nos níveis das variáveis foi a maior, sendo possível observar claramente a influência de cada variável estudada (T_{ar} , Q_{lig} e C_{lig}) nos mecanismos de aglomeração da proteína concentrada de arroz.

A identificação desses períodos foi realizada pela análise conjunta da evolução das frações retidas nas peneiras e do D_{50v} . Os quatro períodos identificados durante o processo de aglomeração são descritos a seguir.

Primeiro período (I): nesse período, não há modificação significativa das porcentagens de partículas finas e intermediárias, portanto, ocorre somente o molhamento das partículas sem nenhum crescimento. A duração desse período é muito pequena em relação aos demais períodos.

Segundo período (II): nesse período, a porcentagem de partículas finas diminui e a porcentagem de partículas intermediárias aumenta gradualmente, sendo o percentual de partículas grossas desprezível. Esse é um período inicial de crescimento das partículas, marcado pela menor taxa de crescimento, no qual possivelmente houve a predominância da nucleação e pouca coalescência entre as partículas. A colisão entre partículas pequenas produz partículas intermediárias ou novos núcleos de partículas, o que proporciona um ligeiro aumento do tamanho médio das partículas.

Terceiro período (III): nesse período, ocorre o decréscimo acentuado e contínuo da porcentagem de partículas finas e o aumento regular do percentual de grossos. Com o decorrer do processo, a fração das partículas intermediárias atinge um percentual máximo, seguido por uma tendência de queda, enquanto que a fração de grossos continua a aumentar. A taxa de crescimento das partículas é maior do que no segundo período, o que resulta em um rápido crescimento, com aumento expressivo do valor do tamanho médio das partículas. Nesse período, provavelmente houve a predominância dos mecanismos de coalescência e consolidação das partículas, que duraram até o final da fase de atomização.

Quarto período (IV): nesse período, a atomização de ligante é interrompida para a secagem dos grânulos, podendo ocorrer a redução de tamanho dos grânulos devido ao atrito e/ou quebra, ou a estabilidade devido à consolidação. No primeiro, a porcentagem de partículas grossas diminui enquanto a porcentagem das classes finas e/ou intermediárias aumenta, o que resulta na diminuição do tamanho médio das partículas. Quando ocorre a predominância da consolidação

na secagem, a alteração no percentual das três classes não é tão expressiva, o que resulta em baixa redução e/ou estabilidade no valor do tamanho médio das partículas.

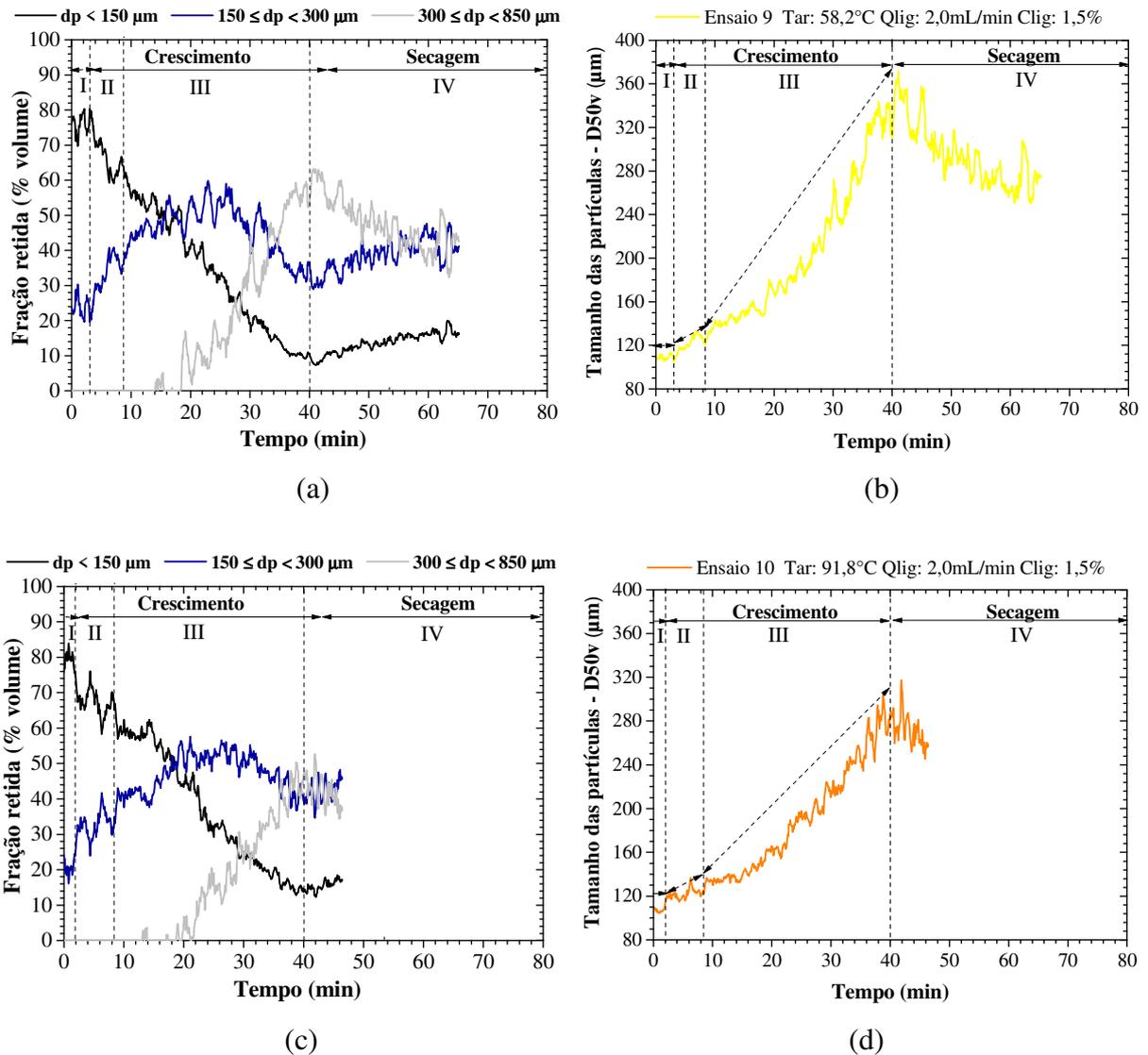


Figura 4.49: Evolução das classes de tamanho das partículas (a,c) e do tamanho médio (b,d) em diferentes temperaturas do ar, (a,b) ensaio 9 ($58,2^\circ\text{C}$) e (c,d) ensaio 10 ($91,8^\circ\text{C}$).

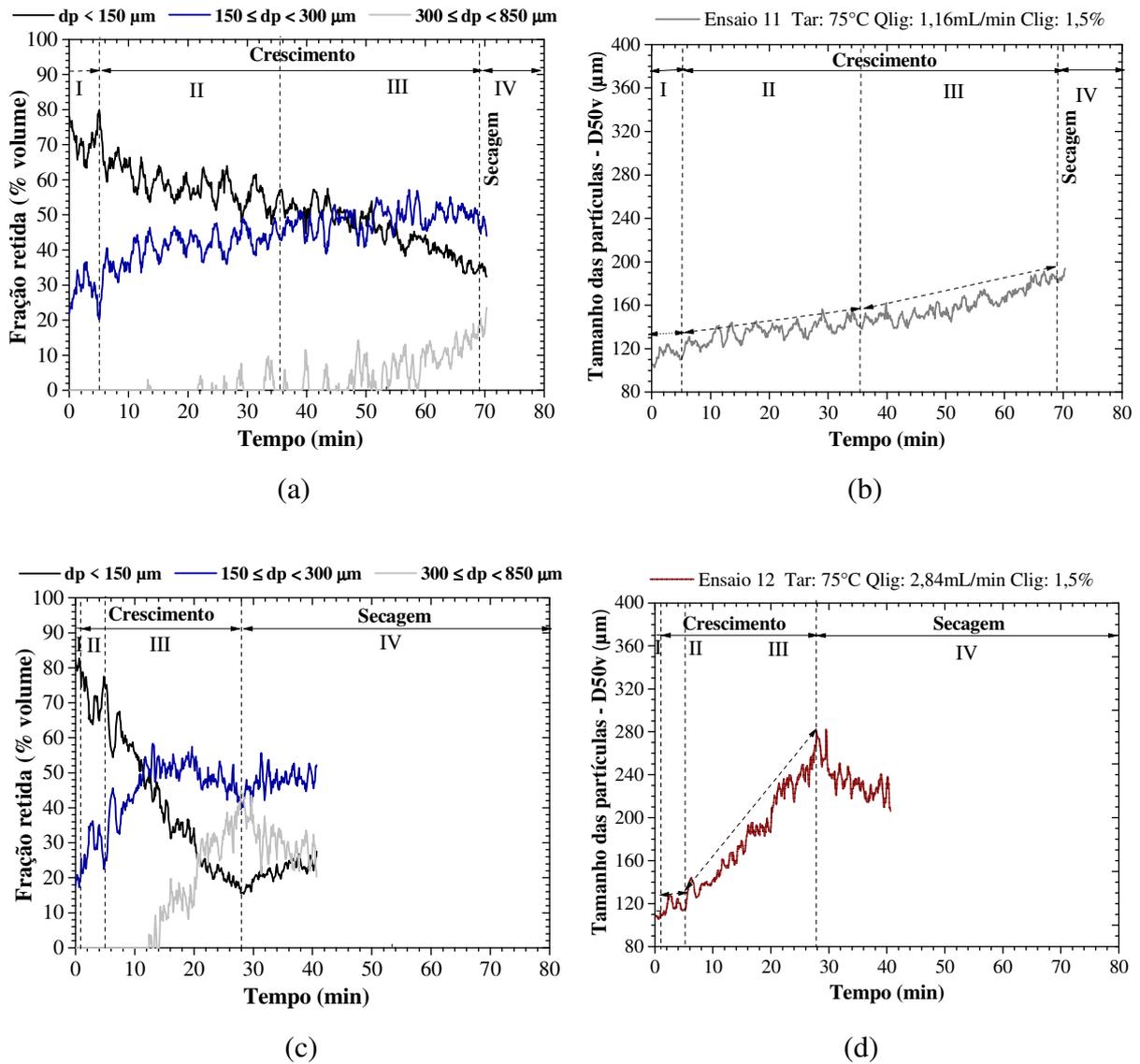


Figura 4.50: Evolução das classes de tamanho das partículas (a,c) e do tamanho médio (b,d) em diferentes vazões de atomização de ligante, (a,b) ensaio 11 (1,16 mL/min) e (c,d) ensaio 12 (2,84 mL/min).

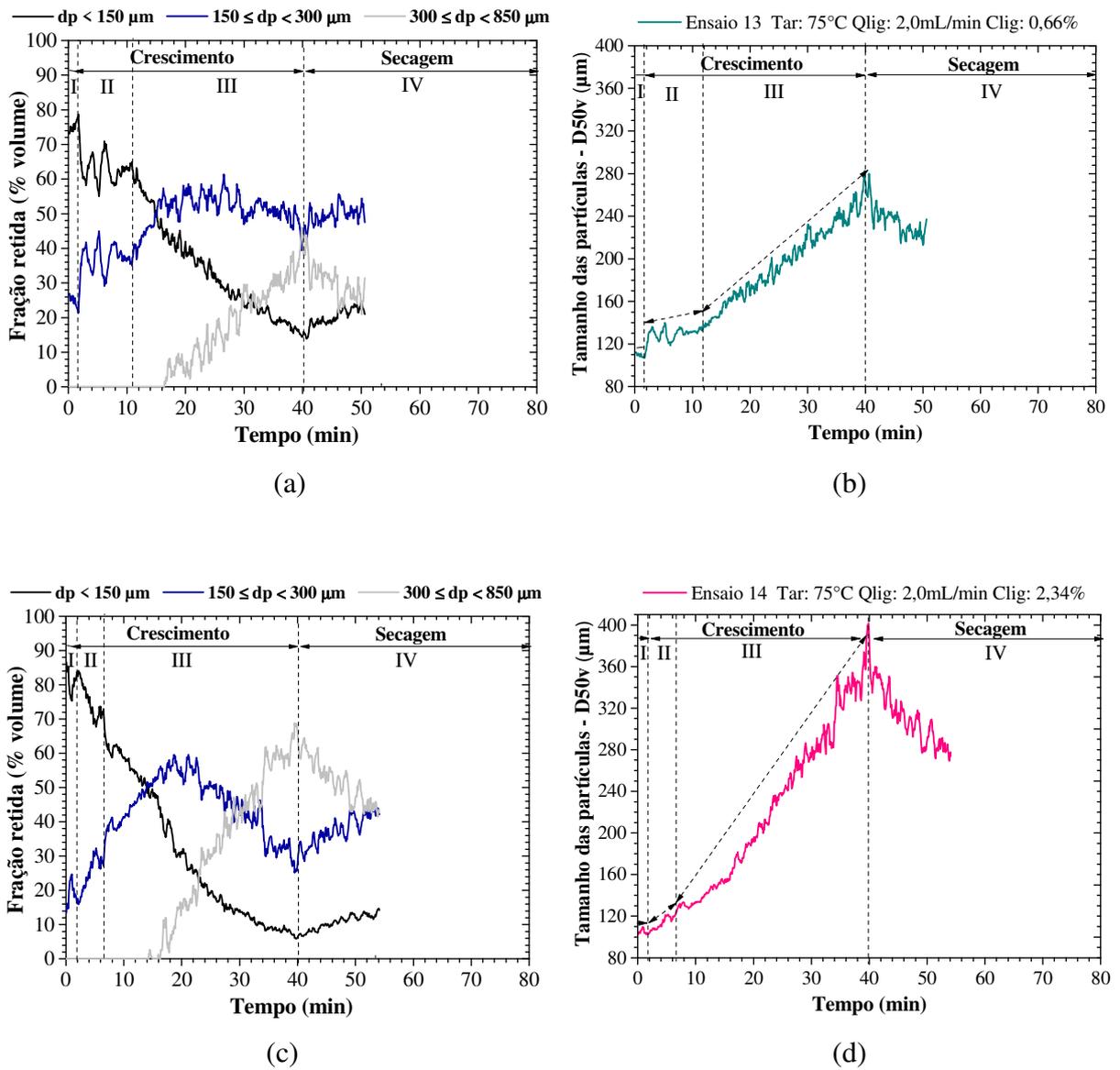


Figura 4.51: Evolução das classes de tamanho das partículas (a,c) e do tamanho médio (b,d) em diferentes concentrações de ligante, (a,b) ensaio 13 (0,66%) e (c,d) ensaio 14 (2,34%).

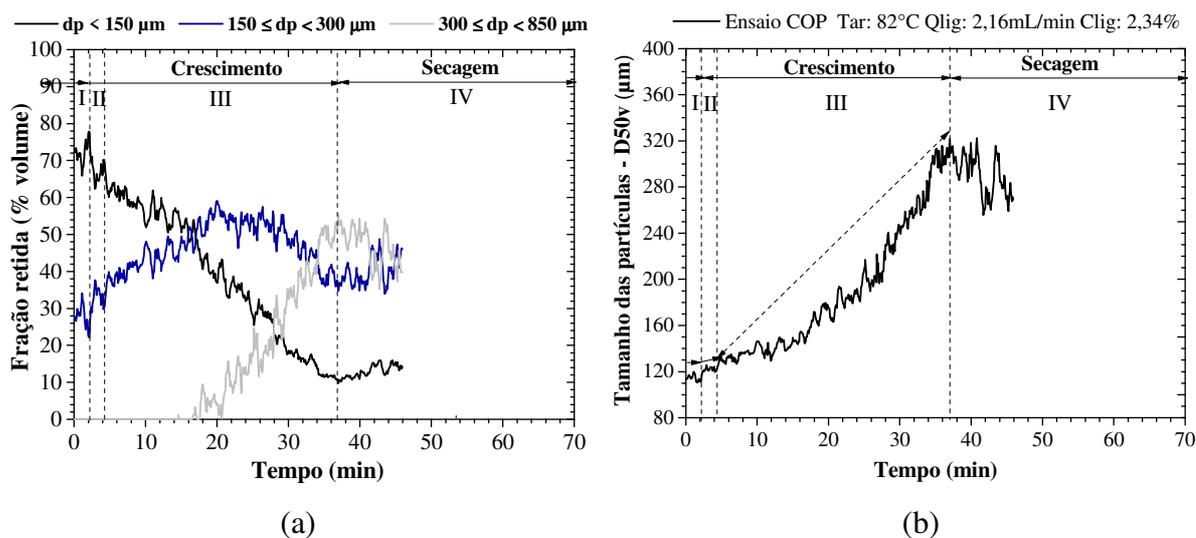


Figura 4.52: Evolução das classes de tamanho das partículas (a) e do tamanho médio (b) na condição ótima de processo utilizando SAS como ligante.

Apesar da identificação desses quatro períodos é importante ressaltar que os fenômenos de nucleação, coalescência, consolidação e quebra podem estar ocorrendo simultaneamente durante a aglomeração. Portanto, esses períodos referem-se à possível predominância dos fenômenos e não à sua ocorrência isolada.

Benali et al. (2009) também identificaram diferentes períodos de crescimento por meio da análise da evolução do diâmetro médio das partículas e de classes de tamanho características, durante a granulação de celulose microcristalina em granulador do tipo misturador (*high shear mixer*), utilizando solução aquosa de polivinilpirrolidona 3%. O material inicial apresentava diâmetros característicos de $D_{10} = 10 \mu\text{m}$, $D_{50} = 60 \mu\text{m}$ e $D_{90} = 140 \mu\text{m}$, semelhante ao da proteína de arroz utilizada no presente trabalho. Os autores classificaram as partículas em três classes de tamanho: finos ($dp < 140 \mu\text{m}$), intermediários ($140 < dp < 450 \mu\text{m}$) e grossos ($dp > 450 \mu\text{m}$) e também relataram a existência de quatro regimes de crescimento caracterizados pela ocorrência do molhamento, nucleação, crescimento e formação de torrões. No entanto, os períodos relatados pelos autores apresentaram tempos distintos dos relatados nessa tese. Além disso, os autores caracterizaram o último período como um período onde o umedecimento é excessivo, pois não se tem a etapa de secagem, sendo formado nesse período grânulos maiores que $2500 \mu\text{m}$. Essas diferenças são esperadas, uma vez que os autores utilizaram condições de processo e técnica de aglomeração distinta da utilizada na presente tese.

Outra constatação importante observada se refere à influência das variáveis operacionais na duração dos períodos I e II, que correspondem ao período de molhamento e ao período inicial de crescimento, respectivamente. Quanto menor for a duração desses períodos, mais rápido é o crescimento dos grânulos. Na Tabela 4.19 são mostrados os tempos de duração dos períodos I e II para diferentes condições de T_{ar} , Q_{lig} e C_{lig} .

Tabela 4.19: Tempo de duração do período I e do período II utilizando SAS como ligante.

Ensaio	T_{ar} (°C)	Q_{lig} (mL/min)	C_{lig} (%)	Período I (min)	Período II (min)
9	58,2	2,0	1,5	2,99	5,38
10	91,8	2,0	1,5	1,97	6,23
11	75	1,16	1,5	5,13	30,80
12	75	2,84	1,5	1,03	4,27
13	75	2,0	0,66	1,71	9,30
14	75	2,0	2,34	1,80	4,69
COP	82	2,16	2,34	2,05	2,05

Pelos resultados da Tabela 4.19, verifica-se que a duração do período I variou entre 1,03 e 5,13 minutos. Pode-se notar que a vazão de atomização foi a variável que mais influenciou na duração desse período, de modo que, o aumento dessa variável levou a um menor tempo de duração do período I. Em relação à duração do período II, foi constatado que, no geral, o aumento da vazão e da concentração de ligante e o decréscimo da temperatura do ar tendem a reduzir a duração do período II, sendo que a Q_{lig} foi a variável que mais impactou no tempo de duração desse período. Maior Q_{lig} e C_{lig} aumentam a quantidade de ligante no interior do leito, enquanto que baixa T_{ar} aumenta a umidade na superfície das partículas. Tais condições favorecem os mecanismos de adesão e coalescência, antecipando a queda acentuada na fração de partículas finas e a formação de partículas grossas (período III), o que reduz a duração do período II, em que estão presentes apenas partículas finas e intermediárias.

Na condição de baixa vazão de atomização (ensaio 11), o tempo de duração do período II foi o maior (30,80 min), indicando que o mecanismo de nucleação prevaleceu sobre a coalescência das partículas, o que resultou no menor tamanho médio final (189,8 μm). Esse resultado pode ser atribuído à ocorrência da secagem de parte do ligante antes da formação de

pontes líquidas ou mesmo antes de atingir o material, conforme discutido anteriormente. Na condição ótima de processo (COP), o tempo de duração do período II foi mais curto do que nas demais condições, indicando que o crescimento dos grânulos foi favorecido nessa condição.

4.9 Aglomeração de proteína concentrada de arroz utilizando polpa de uva como ligante

Para o planejamento com PUP as variáveis independentes escolhidas foram as mesmas que utilizadas no PCCR com SAS, com exceção da concentração de ligante, que não foi estudada como variável independente nesse caso, pois a polpa de uva foi utilizada pura, ou seja, sem diluições. Assim, as variáveis independentes do PCCR com PUP foram: temperatura do ar (T_{ar} , X_1) e vazão de atomização do ligante (Q_{lig} , X_2). Os valores das variáveis nos níveis -1, 0 e 1 estudados com PUP foram os mesmos do que os estudados para o ligante SAS. Desse modo, foi possível avaliar o efeito do tipo de ligante no processo de aglomeração, visto que nesses ensaios as condições operacionais utilizadas foram as mesmas. A comparação entre os processos de aglomeração utilizando SAS e PUP é apresentada no item 4.10. Além disso, foi verificado que pelo menos uma das variáveis (T_{ar} ou Q_{lig}) apresentou efeito significativo para as respostas η e D_{50v} , na aglomeração utilizando SAS como ligante, o que torna interessante o estudo da influência dessas variáveis sobre as mesmas repostas, porém, com outro ligante.

Portanto, como respostas do PCCR com PUP, foram analisados o rendimento do processo (η) e o tamanho médio final das partículas (D_{50v}) e, também, a concentração de antocianinas no produto final (C_a). Ainda, foram avaliadas as cinéticas de aglomeração e as distribuições de tamanho das partículas obtidas em cada condição experimental, bem como a qualidade do produto final em termos de fluidez e tempo de instantaneização.

O estudo dos efeitos das variáveis independentes sobre as respostas foi realizado considerando nível de confiança de 90%, mesmo nível utilizado para o ligante SAS, para efeitos de comparação, embora nesse caso seja possível utilizar 95% confiança sem alteração da significância dos efeitos das variáveis independentes sobre as respostas, conforme pode ser observado nas tabelas das estimativas dos efeitos para as repostas estudadas.

Na Tabela 4.20 consta a matriz de experimentos do PCCR com as variáveis reais e codificadas, bem como os resultados das respostas (η , D_{50v} e C_a). Pela triplicata no ponto central (ensaios 9, 10 e 11), verifica-se que houve boa reprodutibilidade nos ensaios, visto que as repostas apresentaram valores próximos, com médias e desvios padrão no ponto central de $70,1\% \pm 2,1\%$ para η , $297,3 \mu\text{m} \pm 9,1 \mu\text{m}$ para D_{50v} e $11,3 \text{ mg}/100\text{g} \pm 0,9 \text{ mg}/100\text{g}$ para C_a .

Tabela 4.20: Matriz de experimentos do PCCR com PUP e resultados das respostas estudadas.

Ensaio	T_{ar} (°C)	Q_{lig} (mL/min)	D_{50v} (µm)	η (%)	C_a (mg/100g)
1	65 (-1)	1,5 (-1)	319,0 ± 5,7	54,2	5,50 ± 0,36
2	65 (-1)	2,5 (+1)	286,8 ± 1,5	59,4	4,36 ± 0,62
3	85 (+1)	1,5 (-1)	394,8 ± 0,2	46,3	3,16 ± 0,54
4	85 (+1)	2,5 (+1)	257,0 ± 4,0	66,1	3,08 ± 0,49
5	60,9 (-1,41)	2,0 (0)	278,4 ± 1,1	59,2	4,60 ± 0,65
6	89,1 (+1,41)	2,0 (0)	291,7 ± 3,4	69,0	2,91 ± 0,35
7	75 (0)	1,295 (-1,41)	361,1 ± 3,0	47,3	5,49 ± 0,29
8	75 (0)	2,705 (1,41)	238,5 ± 1,6	65,7	4,39 ± 0,60
9	75	2,0	294,7 ± 4,5	70,3	11,86 ± 0,47
10	75	2,0	289,7 ± 5,3	72,1	11,74 ± 0,65
11	75	2,0	307,4 ± 4,6	67,9	10,16 ± 0,46

T_{ar} : temperatura do ar; Q_{lig} : vazão de atomização do ligante; D_{50v} : tamanho médio final das partículas; η : rendimento do processo; C_a : concentração de antocianinas.

Na Figura 4.53 são mostradas a evolução do tamanho médio e da umidade do material nas condições do ponto central, que apresentaram perfis semelhantes ao longo do processo, confirmando a reprodutibilidade dos ensaios.

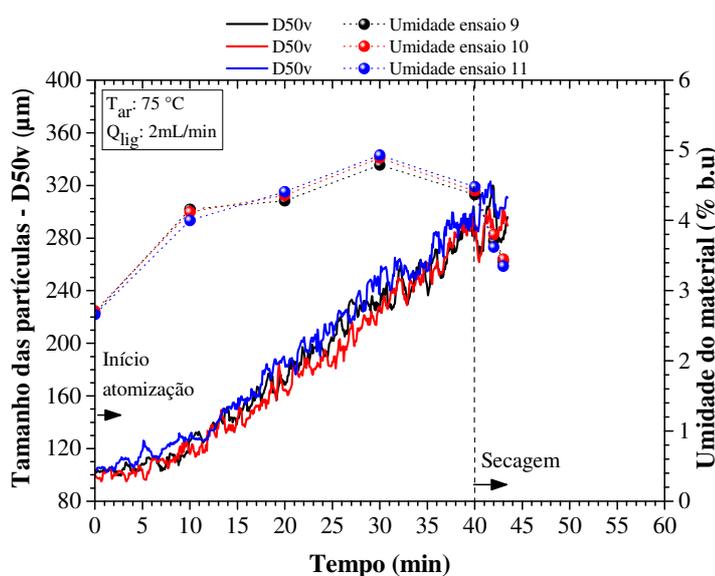


Figura 4.53: Evolução do D_{50v} e do teor de umidade das partículas nas condições do ponto central ($T_{ar} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $Q_{lig} = 2 \text{ mL/min}$) utilizando PUP como ligante.

Pela Tabela 4.20, verifica-se que o tamanho médio das partículas variou entre $238,5 \mu\text{m} \pm 1,6 \mu\text{m}$ e $394,8 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$. Portanto, todas as condições estudadas resultaram em um aumento significativo no tamanho médio das partículas, sendo de no mínimo 4,4 vezes maior que o tamanho médio da matéria-prima ($54,2 \mu\text{m}$). Tais resultados mostram que o uso de polpa de uva como agente ligante para a aglomeração de proteína concentrada de arroz foi satisfatório.

Os principais constituintes do suco de uva e, portanto, da polpa de uva são a água, os açúcares, os ácidos orgânicos, os minerais, as substâncias nitrogenadas, os compostos fenólicos, as vitaminas e a pectina. Os dois principais açúcares são a glicose e a frutose em proporções aproximadamente iguais, os quais são açúcares redutores (RIZZON e MENEGUZZO, 2007). A pectina, constituída por moléculas de ácido galacturônico, contribui para aumentar a viscosidade do suco de uva, devido ao seu poder gelificante (RIZZON et al., 1998). Dentre esses constituintes, acredita-se que os açúcares e a pectina são os principais responsáveis pela atuação da polpa de uva como ligante. Em virtude da característica pegajosa dos açúcares, estes favorecem a adesão entre as partículas, possibilitando a formação de aglomerados, o que é desejável em processos de aglomeração.

O fato da presença de açúcares redutores em polpas de frutas propiciar a formação de aglomerados é relatado na literatura para a secagem de polpas de frutas em leito de jorro com partículas inertes. Entretanto, ao contrário do processo de aglomeração, na secagem em leito de jorro a formação de aglomerados é indesejável. Medeiros (2001) e Souza (2009) observaram que o alto teor de açúcares redutores em polpas de frutas prejudicou o desempenho do leito de jorro, tanto em relação aos parâmetros fluidodinâmicos como em relação à produção de pó. A característica pegajosa dos açúcares leva à formação de aglomerados de partículas e acúmulo de material no leito, que comprometem a fluidodinâmica do leito (problemas de instabilidade no jorro) e a eficiência de produção do pó, podendo inviabilizar o processo.

Ainda pela Tabela 4.20 pode-se observar que maiores valores de D_{50v} foram obtidos com o uso de baixos níveis de vazão de atomização (-1,68 e -1, ensaios 1, 3 e 7), enquanto que o menor valor foi obtido para a vazão no nível extremo superior (+1,68, ensaio 8).

No que se refere ao rendimento do processo, verifica-se pelos resultados da Tabela 4.20 que o η variou de 46,3% a 72,1%. A maioria dos valores foram próximos ou superiores a 60%, sendo esse um resultado satisfatório, uma vez que o pó inicial apresenta ampla distribuição de tamanho de partículas, com elevada fração de finos. A perda de material ocorreu

principalmente pelo arraste de partículas para o ciclone, sendo observado em menor quantidade a formação de torrões. As perdas decorrentes da incrustação de material na parede do leito foram mínimas e, por isso, não foram quantificadas.

No geral, vazões de atomização na condição do ponto central (2 mL/min) ou acima dessa condição, favoreceram o rendimento, alcançando-se valores superiores a 60%, enquanto que baixos níveis de vazão de atomização (1,295 mL/min e 1,5 mL/min) tendem a prejudicar o rendimento, como observado nos ensaios 1, 3 e 7 ($\eta_1 = 54,2\%$, $\eta_3 = 46,3\%$ e $\eta_7 = 47,3\%$).

Em relação à concentração de antocianinas no produto final, observa-se pelos resultados da Tabela 4.20 que os valores foram próximos para a maioria dos ensaios, sendo que maiores valores foram obtidos na condição do ponto central. Esse resultado mostra que foi possível obter um pó aglomerado incorporado com antocianinas.

Na Tabela 4.21 são mostrados os resultados de tamanho médio das partículas (D_{50vFA}) e do teor de umidade do produto (U_{FA}), ambos no final da fase de atomização, bem como o tempo de secagem (t_s) e a redução do tamanho das partículas durante a secagem (R_{D50v}).

Tabela 4.21: Tamanho médio (D_{50vFA}) e teor de umidade das partículas (U_{FA}) no final da atomização, tempo de secagem (t_s) e redução de tamanho durante a secagem (R_{D50v}).

Ensaio	T_{ar} (°C)	Q_{lig} (mL/min)	U_{FA} (% b.u.)	D_{50vFA} (μ m)	t_s (min)	R_{D50v} (%)
1	65 (-1)	1,5 (-1)	4,56	385,8	8,7	17,3
2	65 (-1)	2,5 (+1)	6,46	287,5	11,6	0,2
3	85 (+1)	1,5 (-1)	3,32	394,8	0	0
4	85 (+1)	2,5 (+1)	4,35	268,9	2,8	4,4
5	60,9 (-1,41)	2,0 (0)	7,37	293,7	13	5,2
6	89,1 (+1,41)	2,0 (0)	3,85	285,2	2,7	0
7	75 (0)	1,295 (-1,41)	3,49	361,1	0	0
8	75 (0)	2,705 (1,41)	7,29	253,1	17,4	5,8
9	75	2,0	4,37	289,6	3,4	0
10	75	2,0	4,42	284,5	3,4	0
11	75	2,0	4,48	285,8	3,4	0

T_{ar} : temperatura do ar; Q_{lig} : vazão de atomização do ligante.

De modo geral, verifica-se pela Tabela 4.21 que a tendência dos valores de tamanho ao final da atomização (D_{50vFA}) foi a mesma observada para os valores obtidos ao final do processo (D_{50v}). Maiores valores de tamanho médio ao final da atomização (D_{50vFA}) foram obtidos com o uso de baixos níveis de vazão de atomização (-1,41 e -1), enquanto que o uso da vazão de atomização no nível extremo superior (+1,41) resultou no menor D_{50vFA} .

Pelos resultados da Tabela 4.21 é possível observar ainda que para a maioria dos ensaios, a redução de tamanho das partículas durante a fase de secagem foi menor do que 6%, que é um valor baixo quando comparado à maior redução observada que foi de 17,3%. Esse resultado indica que na fase de secagem não houve somente a quebra, mas também a consolidação dos grânulos, o que pode ser observado nas cinéticas de crescimento que serão apresentadas a seguir. A redução de tamanho dos grânulos durante a fase de secagem não ocorreu para as condições do ponto central e para a condição do ensaio 6, o que pode ser atribuído ao curto tempo de secagem, que foi menor do que 4 minutos. Na condição do ensaio 2, mesmo com um tempo de secagem de 11,6 minutos, a redução de tamanho foi praticamente zero (0,2%), o que mostra que essa condição favoreceu a consolidação dos grânulos.

A influência da T_{ar} sobre a redução de tamanho das partículas (R_{D50v}) pode ser observada pela comparação entre os ensaios 2 (T_{ar} : 65 °C) e 4 (T_{ar} : 85 °C). Menor T_{ar} resultou em menor valor de R_{D50v} , mesmo com o maior tempo de secagem ($t_{s2}=11,6$ min e $t_{s4}=2,8$ min). Já a influência da variável Q_{lig} na redução de tamanho pode ser observada pela comparação entre os ensaios 1 (Q_{lig} : 1,5 mL/min) e 2 (Q_{lig} : 2,5 mL/min). Maior Q_{lig} resultou em menor valor de R_{D50v} , mesmo com um maior tempo de secagem ($t_{s1}=8,7$ min e $t_{s2}=11,6$ min). Portanto, alta Q_{lig} , bem como, baixa T_{ar} , resultaram em grânulos mais resistentes. Nessas condições, a taxa de transferência de calor é menor e a umidade na superfície das partículas é maior, o que favorece mais a adesão e coalescência do que a consolidação, na fase de atomização, fazendo com que a consolidação dos grânulos seja predominante na secagem. De forma análoga, quando a taxa de transferência de calor é maior, ou seja, em condições de alta T_{ar} e/ou baixa Q_{lig} , a probabilidade de evaporação do ligante ainda na fase de atomização é maior, resultando em uma ligação mais fraca e em grânulos mais frágeis. O uso de baixa T_{ar} também resultou em grânulos mais resistentes quando se usou SAS como ligante, como discutido no item 4.8.

Pela Tabela 4.21, também pode-se observar que o teor de umidade do produto no final da atomização variou entre 3,32% e 7,37% (b.u.). No final do processo, ou seja, no final

da secagem, a umidade dos produtos variou entre 3,20% e 3,55% (b.u.). A temperatura do ar e a vazão de atomização influenciaram na umidade do produto ao final da atomização (U_{FA}), o que refletiu no tempo de secagem do material. Maiores temperaturas do ar e menores vazões de atomização resultaram em produtos mais secos e em menores tempos de secagem, conforme esperado. O mesmo foi observado para a aglomeração com SAS como ligante.

Nas condições do ensaio 3, em que se usou alto nível de T_{ar} (85 °C) e baixo nível de Q_{lig} (1,5 mL/min) e no ensaio 7 em que se usou a Q_{lig} no nível extremo inferior (1,295 mL/min), não foi necessária a secagem do produto aglomerado pois este apresentou umidade final menor do que o requerido no final da atomização. Esse resultado é decorrente do equilíbrio entre o umedecimento e a secagem das partículas, durante a atomização. Nessas condições, a umidade relativa do ar na saída do leito, no final da fase de atomização, era cerca de 40%, sendo esse o menor valor obtido dentre as condições estudadas. De forma oposta, quando a variável T_{ar} foi mantida no nível extremo inferior (ensaio 5, $T_{ar} = 60,9$ °C), e quando a variável Q_{lig} foi mantida no nível extremo superior (ensaio 8, $Q_{lig} = 2,705$ mL/min), o umedecimento das partículas prevaleceu sobre a capacidade de secagem do leito durante a atomização, resultando nos maiores valores de umidade final do produto ($U_{FA5} = 7,37$ % e $U_{FA8} = 7,29$ %) e, conseqüentemente, nos maiores tempos de secagem ($t_{s5} = 13$ min e $t_{s8} = 17,4$ min). Nessas condições, a umidade relativa do ar na saída do leito ao final da atomização era cerca de 70%.

A influência das variáveis operacionais na umidade do produto e no tempo de secagem é confirmada pelo gráfico de Pareto, Figura 4.54, no qual os efeitos estatisticamente significativos localizam-se à direita do limiar de significância ($p < 0,1$).

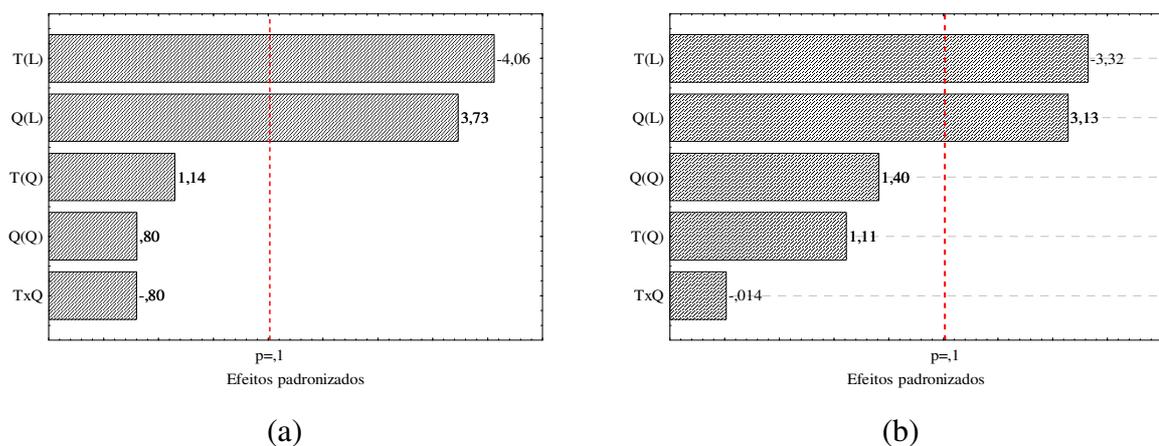


Figura 4.54: Gráficos de Pareto para as respostas: (a) teor de umidade do produto ao final da atomização e (b) tempo de secagem.

Pela Figura 4.54, verifica-se que apenas os efeitos lineares de ambas as variáveis operacionais (T_{ar} e Q_{lig}) influenciaram significativamente no teor de umidade final do produto e no tempo de secagem. Observa-se ainda que os valores dos efeitos da temperatura do ar foram negativos, indicando que quanto maior a temperatura menor a umidade do produto ao final da atomização e, conseqüentemente, menor foi o tempo de secagem, como esperado. Adicionalmente, pode-se analisar que o efeito da vazão de atomização foi positivo, o que significa que o aumento de Q_{lig} ocasiona um aumento na umidade do produto e no tempo requerido de secagem. Esses resultados confirmam as discussões realizadas previamente sobre o efeito dessas variáveis.

Na Figura 4.55 consta a fração de torrões obtida em cada condição do PCCR com PUP. Pode-se notar que para a maioria das condições estudadas, a fração de torrões foi menor do que 2%, ou seja, os torrões formados somaram cerca de 2% da massa de produto obtida ao final do processo. Portanto, a fração de torrões foi baixa em relação à massa de produto obtida ao final do processo. Ainda, verifica-se que o uso de menor temperatura do ar (ensaio 5, $T_{ar} = 60,9\text{ }^{\circ}\text{C}$), assim como o uso de maior vazão de atomização (ensaio 8, $Q_{lig} = 2,705\text{ mL/min}$), resultaram em maiores frações de torrões, que foram de 3,2% e 2,5%, respectivamente. Essas condições, proporcionaram produtos com maior umidade ao final da atomização ($U_{FA5} = 7,37\%$ e $U_{FA8} = 7,29\%$). Portanto, o aumento excessivo da umidade do produto propiciou a formação de maior quantidade de torrões.

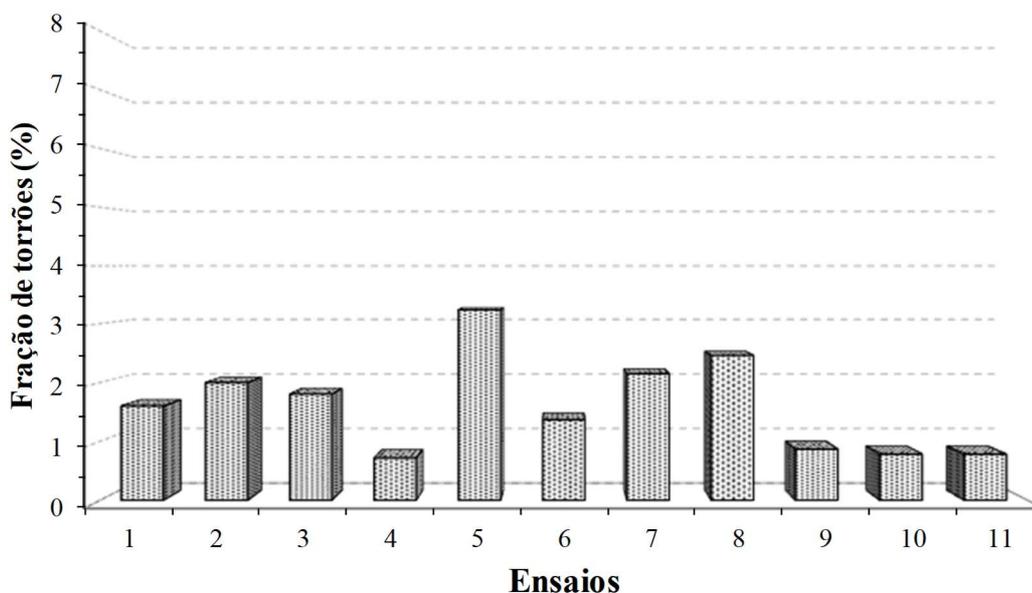


Figura 4.55: Fração de torrões em cada ensaio do PCCR utilizando PUP como ligante.

Na Figura 4.56 (a) e (b) são mostradas as fotografias dos torrões formados no ensaio 5 e no ensaio 10 (ponto central), respectivamente. Apesar da fração de torrões diferir nos ensaios 5 e 10, observa-se que a forma dos torrões é semelhante em ambos, sendo observada a presença de diferentes tamanhos de partículas de forma irregular que tiveram coloração semelhante à do pó aglomerado. O mesmo foi observado para os torrões dos demais ensaios.

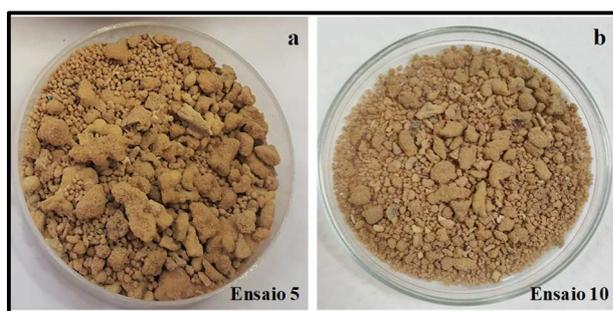


Figura 4.56: Torrões formados no processo de aglomeração (a) ensaio 5 e (b) ensaio 10 utilizando PUP como ligante.

Na Figura 4.57 (a) e (b), são mostradas fotografias dos produtos obtidos no ensaio 5, e no ensaio 10 (ponto central), respectivamente. Observa-se que o pó aglomerado na condição do ensaio 10, onde a fração de torrões foi de 0,5%, apresenta uma aparência mais homogênea do que o pó aglomerado no ensaio 5, que resultou em fração de torrões de 3,2%.

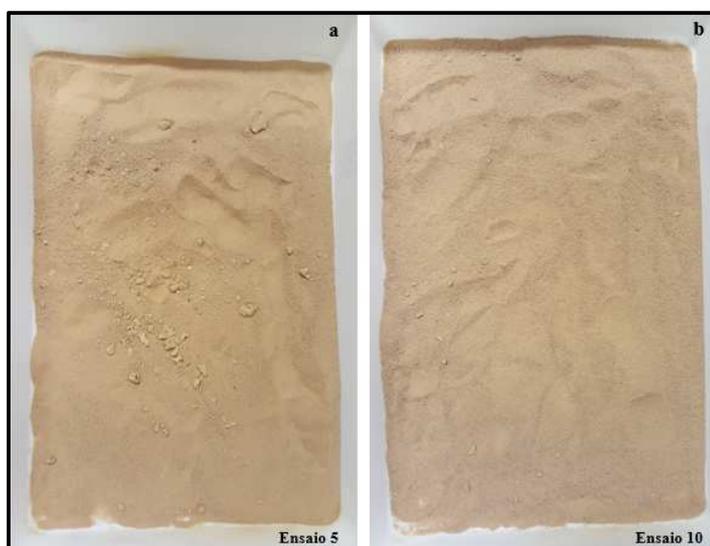


Figura 4.57: Produtos aglomerados obtidos ao final do processo de aglomeração (a) ensaio 5 e (b) ensaio 10 (ponto central) utilizando PUP como ligante.

4.9.1 Proposta dos modelos de regressão

Para cada variável de resposta estudada no planejamento experimental (η , D_{50v} e C_a), obteve-se um modelo polinomial que é descrito pela Equação 4.8:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 \quad (4.8)$$

em que Y representa a variável de resposta, X_i a variável independente, em valores codificados, e b_i o coeficiente do modelo para a variável i . Pela análise estatística dos resultados foram obtidos os coeficientes de regressão e os modelos para cada resposta estudada.

Os modelos polinomiais propostos para as respostas rendimento de processo (η), tamanho médio das partículas (D_{50v}) e concentração de antocianinas no produto final (C_a) são representados pelas Equações 4.9, 4.10 e 4.11, respectivamente. As análises de variância (ANOVA) para cada resposta e os respectivos coeficientes de determinação constam na Tabela 4.22, Tabela 4.23 e Tabela 4.24. Pelos resultados, verificou-se um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais, já que os coeficientes de determinação obtidos foram altos ($> 0,92$) e, para todos os casos, o fator F calculado foi superior ao fato F tabelado, o que demonstra que os modelos são significativos.

- Modelo codificado e ANOVA para o rendimento de processo (η):

$$\eta = 70,10 + 1,58X_1 + 6,38X_2 + 3,65X_1X_2 - 3,95X_1^2 - 7,75X_2^2 \quad (4.9)$$

Tabela 4.22: Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta η .

Fonte de Variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	755,15	5	151,03	11,40	> 3,45
Resíduos	66,24	5	13,25		
Total	821,39	10			

% de variação explicada: 0,92

- Modelo codificado e ANOVA para o tamanho médio das partículas (D_{50v}):

$$D50v = 297,27 + 8,10X_1 - 42,93X_2 - 26,40X_1X_2 - 0,61X_1^2 + 6,76X_2^2 \quad (4.10)$$

Tabela 4.23: Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta D_{50v} .

Fonte de Variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	18351,79	5	3670,36	15,0	> 3,45
Resíduos	1226,18	5	245,24		
Total	19577,97	10			

% de variação explicada: 0,94

- Modelo codificado e ANOVA para a concentração de antocianinas (C_a):

$$C_a = 11,25 - 0,75X_1 - 0,35X_2 + 0,26X_1X_2 - 3,83X_1^2 - 3,24X_2^2 \quad (4.11)$$

Tabela 4.24: Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta C_a .

Fonte de Variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	116,13	5	23,23	52,5	> 3,45
Resíduos	2,21	5	0,44		
Total	118,34	10			

% de variação explicada: 0,98

4.9.2 Análise dos efeitos das variáveis sobre o rendimento do processo (η)

Pela análise estatística dos resultados foi possível verificar a significância dos efeitos das variáveis e, portanto, sua influência no rendimento do processo (η). A Tabela 4.25 mostra os efeitos principais e de interação obtidos com 90% de confiança, os quais também são mostrados no gráfico de Pareto, Figura 4.58, onde os efeitos estatisticamente significativos se localizam à direita do limiar de significância ($p < 0,1$).

Tabela 4.25: Estimativa dos efeitos para a variável de resposta rendimento do processo.

Fatores	Efeito	Desvio padrão	p
Média	70,10	2,10	<0,001*
T_{ar} (L)	3,16	2,57	0,273
Q_{lig} (L)	12,75	2,57	0,004*
T_{ar} (Q)	-7,90	3,06	0,049*
Q_{lig} (Q)	-15,50	3,06	0,003*
$T_{ar} \times Q_{lig}$	7,30	3,64	0,101

*Valores estatisticamente significativos ($p < 0,1$); p: probabilidade de significância.

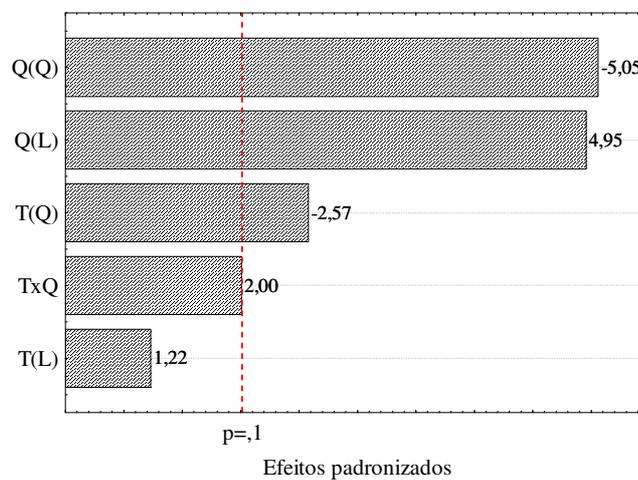


Figura 4.58: Gráfico de Pareto para a resposta rendimento de processo.

Como pode ser observado na Tabela 4.25 e Figura 4.58, ambas as variáveis operacionais estudadas (T_{ar} e Q_{lig}) influenciaram na resposta rendimento do processo (η). O efeito linear positivo da Q_{lig} e seu efeito quadrático, assim como o efeito quadrático da T_{ar} foram significativos para essa resposta. A vazão de atomização foi a variável individual com maior efeito sobre o rendimento, o que é representado pelo maior valor absoluto do seu efeito, comparado aos outros valores de efeitos.

Pelos os gráficos de superfície de resposta e curvas de nível, Figura 4.59, verifica-se que o aumento da vazão de atomização favorece o rendimento. Maiores rendimentos são obtidos quando são utilizadas temperaturas do ar entre 75 °C a 85 °C e vazão de atomização entre 2,0 mL/min a 2,5 mL/min, que representam em variáveis codificadas os valores entre 0 e +1, ou seja, condições próximas à região do ponto central favoreceram o rendimento.

Também é possível observar que baixas vazões de atomização (níveis -1,41 e -1), independente da temperatura do ar, levam a menores valores de rendimento, sendo esses inferiores a 54%. Esse resultado está associado à capacidade de secagem do leito, que aumenta em condições de baixa vazão de atomização, principalmente quando se utiliza elevada temperatura do ar, o que retarda o crescimento das partículas e favorece o arraste de finos. Além disso, foi observado visualmente que em baixas vazões de atomização, o regime de fluidização foi mais vigoroso do que em altas vazões, o que também pode ter prejudicado o rendimento pelo arraste de finos.

Ainda, pode-se verificar que o aumento da temperatura do ar em baixas vazões de atomização tende a diminuir o rendimento do processo, devido ao aumento da capacidade de secagem do leito, que retarda o crescimento. Já o aumento da temperatura do ar, quando a vazão de atomização é alta, favorece o rendimento do processo.

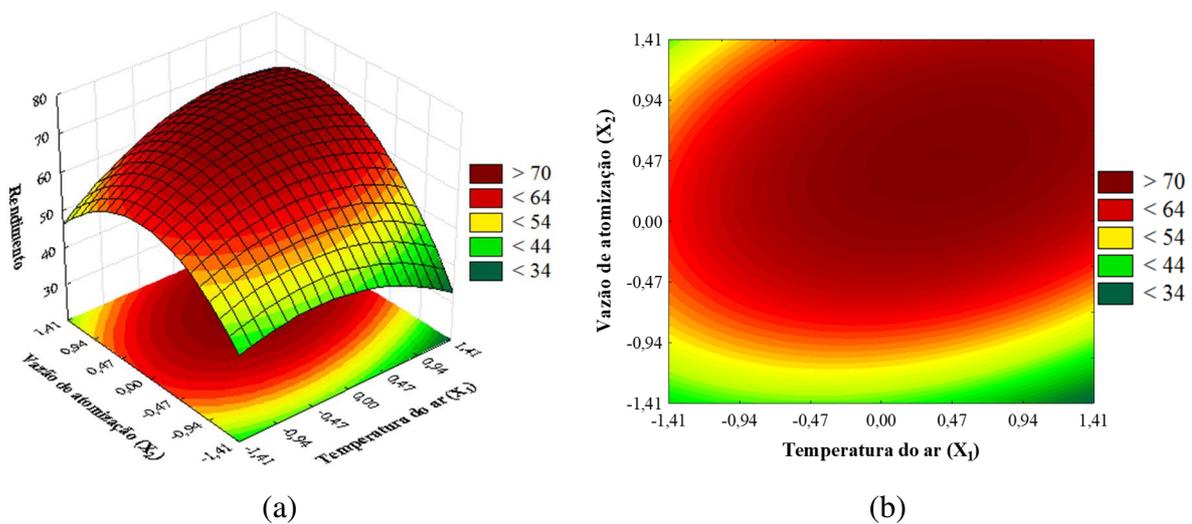


Figura 4.59: (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível para a resposta η .

Assim como observado para o processo de aglomeração com SAS, as perdas de produto durante o processo de aglomeração ocorreram principalmente devido ao arraste de material para o ciclone, sendo essa a causa principal do decréscimo no rendimento.

A significância dos efeitos das variáveis operacionais (T_{ar} e Q_{lig}) sobre o rendimento do processo, mostrada pela análise estatística do PCCR, pode ser melhor compreendida pela análise dos resultados de tamanho das partículas e dos parâmetros psicrométricos do ar de entrada e saída do leito, representados pelos valores de eficiência de evaporação, os quais foram obtidos em tempo real durante o processo.

4.9.2.1 Influência da vazão de atomização do ligante

Pela análise estatística dos resultados foi observado que o aumento da vazão de atomização favorece o rendimento do processo. O efeito linear positivo da vazão de atomização sobre o rendimento do processo pode ser melhor compreendido pela análise da evolução do crescimento e da umidade do material, para os ensaios 3 e 4 e ensaios 7 e 8, respectivamente, apresentados na Figura 4.60.

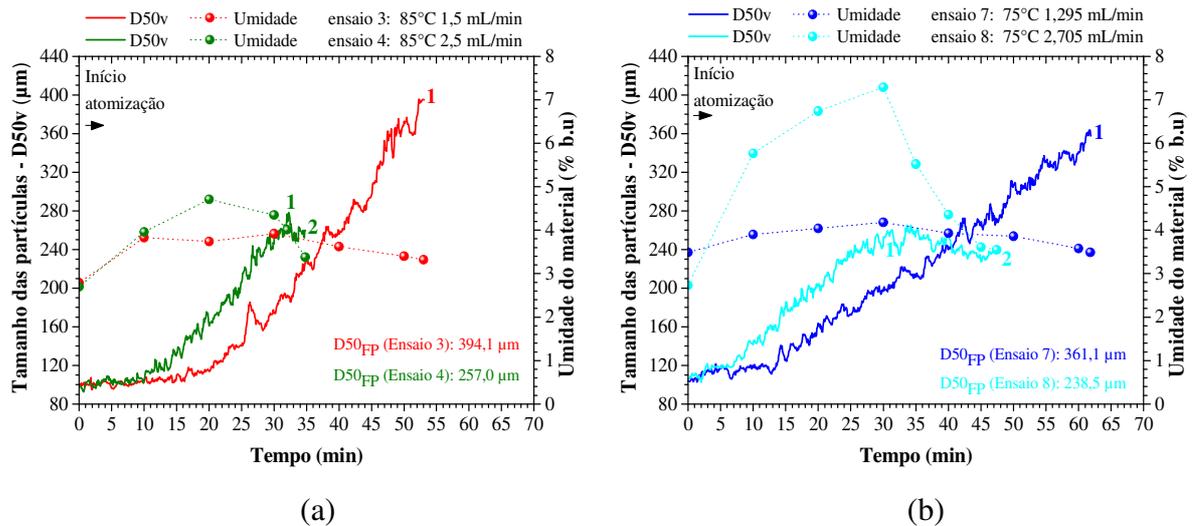


Figura 4.60: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 3 e 4 e (b) 7 e 8. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.

Pela Figura 4.60 pode-se notar que para os ensaios 4 e 8, em que se usou maior Q_{lig} , as taxas de crescimento foram mais acentuadas, levando a maiores rendimentos (η_4 : 66,1% e η_8 : 65,7%). Maior vazão de atomização aumenta a umidade das partículas e quantidade de ligante presente no leito, favorecendo a taxa de crescimento e, portanto, minimizando as perdas por arraste de material. Por outro lado, o crescimento foi mais lento para os ensaios 3 e 7, pois baixas vazões de atomização favorecem a taxa de secagem, mantendo as partículas mais secas durante a atomização, adiando o crescimento. Como resultado, tem-se maiores perdas de finos por arraste e, conseqüentemente, menores rendimentos (η_3 : 46,3% e η_7 : 47,3%).

Na Figura 4.61 são apresentados os valores de eficiência de evaporação (E) para os ensaios 3 e 4 e para os ensaios 7 e 8. Verifica-se que para os ensaios 3 e 7, onde se usou menor Q_{lig} , os valores de eficiência de evaporação durante a fase de atomização, aproximadamente 60%, foram inferiores aos valores observados nos ensaios 4 (E= 70%) e 8 (E= 80%), onde se

usou maior Q_{lig} . Menores valores de eficiência de evaporação indicam maior capacidade de secagem do leite, justificando os baixos valores de umidade do material observados durante os ensaios 3 e 7. Nessas condições de baixa vazão de atomização, foi observado visualmente um regime de fluidização mais vigoroso, o que favorece a perda de material por arraste. Com isso, a medida que o processo avança, tendem a permanecer no interior do leito apenas partículas de maior tamanho. Desse modo, o arraste das partículas no decorrer do processo alterou a distribuição de tamanho do material devido à remoção das partículas finas, aumentando o tamanho médio e reduzindo o rendimento do processo. Isso explica o fato de que os menores rendimentos (η_3 : 46,3% e η_7 : 47,3%) resultaram nos maiores valores de tamanho médio das partículas (D_{50v3} : 394,8 μm e D_{50v7} : 361,1 μm).

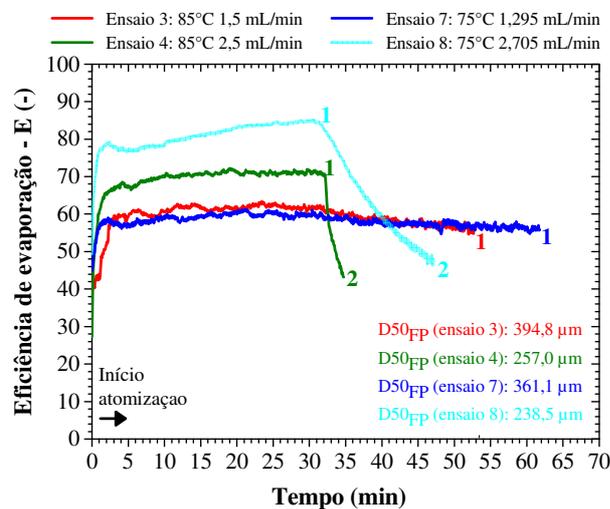


Figura 4.61: Eficiência de evaporação para os ensaios 3 e 4 e para os ensaios 7 e 8. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.

4.9.2.2 Influência da temperatura do ar

Em relação ao efeito da temperatura do ar, foi observado pela análise estatística dos resultados que essa variável influenciou o rendimento de duas maneiras diferentes. O aumento da temperatura em baixas Q_{lig} (1,5 mL/min) proporcionou o decréscimo do rendimento, enquanto que o aumento da temperatura para valores de Q_{lig} acima do ponto central proporcionou um aumento no rendimento do processo. Essa constatação pode ser melhor explicada pela análise da evolução do tamanho das partículas.

Na Figura 4.62 são apresentadas a evolução da umidade e do tamanho das partículas, bem como os valores de eficiência de evaporação para os ensaios 1 e 3. Nesse caso,

o aumento da T_{ar} , que foi aplicado em baixa Q_{lig} , resultou no decréscimo do rendimento (η_1 : 54,2 % e η_3 : 46,3 %). Pode-se observar que as taxas de crescimento foram semelhantes em ambos os ensaios, sendo que entre 15 e 25 minutos de atomização, a taxa de crescimento foi menor para o ensaio 3 (maior T_{ar}). Os valores de eficiência de evaporação foram próximos em ambos os ensaios, no entanto, esses valores decrescem à medida que o processo avança para o ensaio 3, indicando maior taxa de secagem nessa condição, o que também é evidenciado pela menor umidade do produto, que permaneceu abaixo de 4,0% durante a atomização. Nas condições do ensaio 3, a secagem não foi necessária, pois ao final da atomização o produto apresentou teor de umidade de 3,32%, ou seja, menor do que o requerido (3,5%). A umidade relativa do ar na saída do leito, ao final da atomização, era de 33% para o ensaio 3, enquanto que para o ensaio 1, a umidade relativa era de 42,5%. Portanto, o decréscimo no rendimento devido ao aumento da temperatura do ar em baixa vazão de atomização pode ser atribuído ao aumento da capacidade de secagem do leito. Com a prevalência da secagem perante o umedecimento das partículas, o crescimento das partículas foi mais lento em uma pequena parte do processo, levando ao maior arraste de finos. Além disso, o regime de fluidização se torna mais vigoroso nessas condições, o que foi observado visualmente, ocasionando maior arraste de material para fora do leito e levando a um menor rendimento.

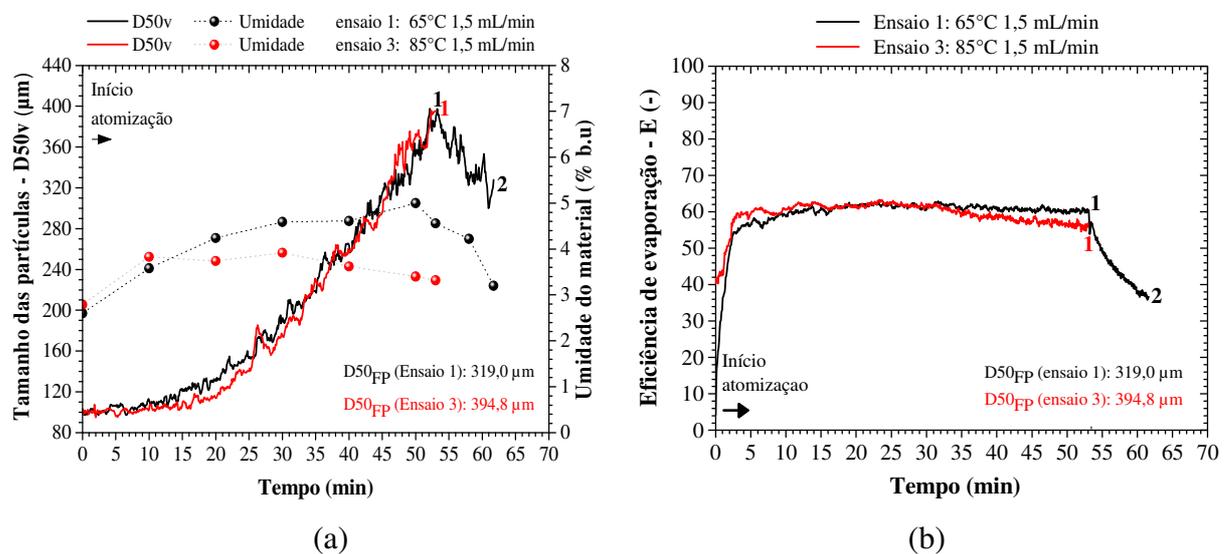


Figura 4.62: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 1 e 3. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.

Por outro lado, o aumento da temperatura do ar favoreceu o rendimento do processo para valores de vazão de atomização a partir do ponto central (2 mL/min). A Figura 4.63 mostra a comparação entre os ensaios 2 e 4 e entre os ensaios 5 e 6, na qual é possível observar a influência do aumento da T_{ar} em altas vazões. Nesses ensaios, as taxas de crescimento foram semelhantes, sendo um pouco superiores quando se usou menor T_{ar} . Logo, era esperado maior rendimento para as condições de menor T_{ar} . No entanto, a combinação de menor T_{ar} e maiores vazões (ensaio 2 e 5), proporcionaram menor capacidade de secagem do leite (Figura 4.64) e com isso maiores valores de umidade do produto, o que favoreceu o surgimento de torrões, que são contabilizados como perdas do processo, prejudicando o rendimento. Aliado a isso, tem-se o maior tempo de secagem nessas condições mais úmidas (ensaios 2 e 5), que também pode ter contribuído para os menores rendimentos nessas condições, devido à formação e arraste de finos (η_2 : 59,4% e η_4 : 66,1%; η_5 : 59,2% e η_6 : 69,0%). Portanto, para as condições de vazão de atomização acima dos valores do ponto central, faz-se necessária a utilização de alta temperatura do ar (entre 85 °C a 89,1 °C) para atingir valores de rendimento superiores a 65%.

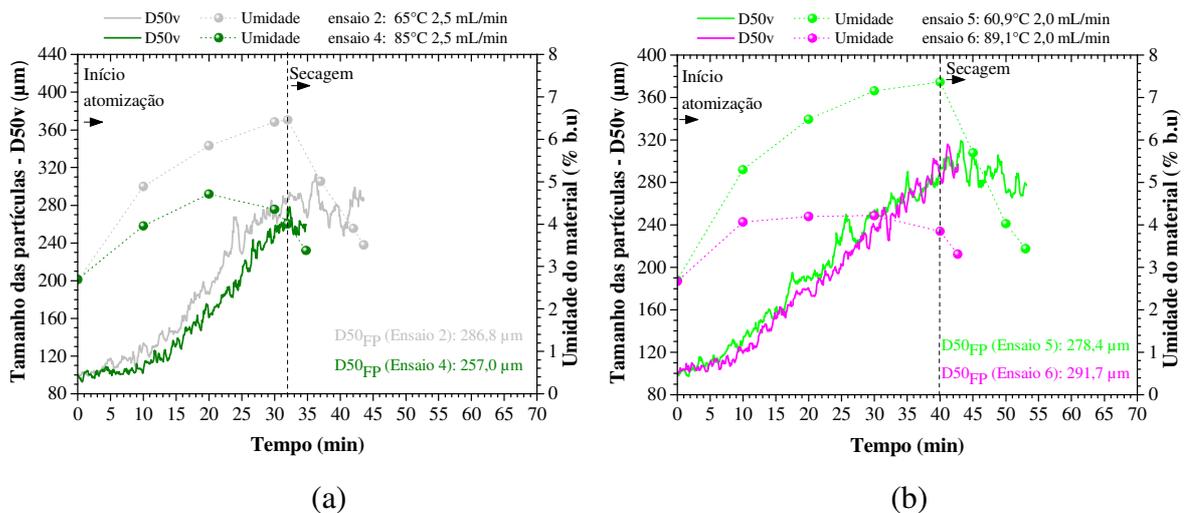


Figura 4.63: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 2 e 4 e (b) ensaios 5 e 6.

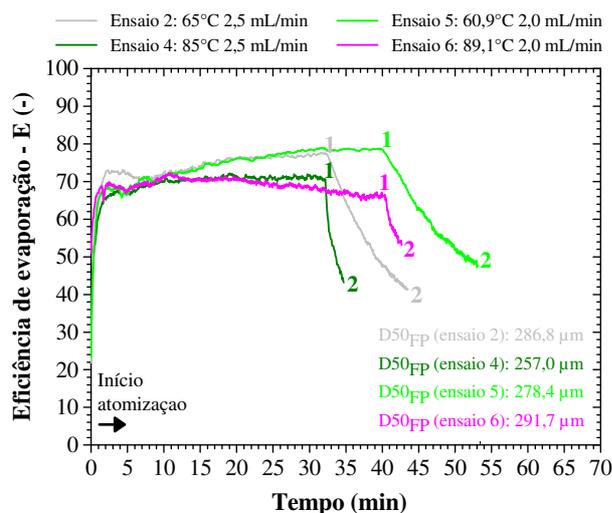


Figura 4.64: Eficiência de evaporação para os ensaios 2 e 4 e para os ensaios 5 e 6. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.

A significância/insignificância dos efeitos das variáveis operacionais sobre as respostas pôde ser melhor explicada pela análise da evolução da umidade e tamanho das partículas. Constatou-se que a vazão de atomização apresentou forte influência no rendimento do processo. Contudo, variações na temperatura do ar também resultam em modificações no rendimento.

4.9.3 Análise dos efeitos das variáveis sobre o tamanho médio das partículas (D_{50v})

Os efeitos principais e de interação das variáveis sobre o D_{50v} obtidos com 90% de confiança são apresentados na Tabela 4.26 e no gráfico de Pareto (Figura 4.65), no qual os efeitos estatisticamente significativos se localizam à direita do limiar de significância ($p < 0,1$).

Tabela 4.26: Estimativa dos efeitos para a variável de resposta D_{50v} .

Fatores	Efeito	Desvio padrão	p
Média	297,27	9,04	<0,001*
T_{ar} (L)	16,20	11,07	0,203
Q_{lig} (L)	-85,85	11,07	<0,001*
T_{ar} (Q)	-1,23	13,18	0,929
Q_{lig} (Q)	13,52	13,18	0,352
$T_{ar} \times Q_{lig}$	-52,80	15,66	0,019*

*Valores estatisticamente significativos ($p < 0,1$); p: probabilidade de significância.

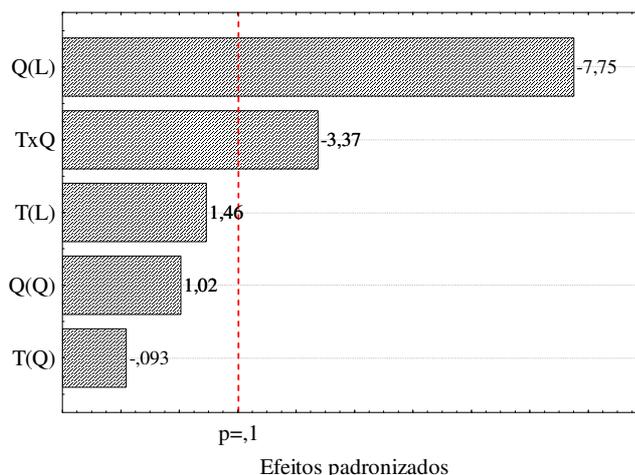


Figura 4.65: Gráfico de Pareto para a resposta D_{50v} .

Pela análise dos resultados da Tabela 4.26 e Figura 4.65, observa-se que a variável individual vazão de atomização (Q_{lig}) e a interação das variáveis $T_{ar} \times Q_{lig}$ apresentaram efeitos estatisticamente significativos para a resposta tamanho médio final das partículas (D_{50v}). Nota-se ainda que o efeito linear da vazão de atomização é negativo, indicando que o aumento da vazão de atomização gerou grânulos menores ao final do processo de aglomeração, como foi discutido pela análise dos resultados da Tabela 4.20.

Pelos gráficos de superfície de resposta e das curvas de níveis ilustrados na Figura 4.66, é possível visualizar de forma clara o efeito negativo da vazão de atomização, ou seja, o aumento da vazão de atomização resultou em grânulos de menor tamanho médio ao final do processo, sendo esse efeito mais pronunciado em alta temperatura do ar. Além disso, percebe-se que para altos níveis de vazão de atomização (+1, +1,41), faz-se necessária a utilização de baixa temperatura do ar para obter grânulos com tamanho médio acima de $250 \mu\text{m}$.

Já o uso de vazão de atomização abaixo do ponto central (nível 0) favorece a obtenção de grânulos maiores, principalmente quando se utiliza temperatura do ar acima do ponto central (nível 0). Os maiores valores de D_{50v} são obtidos para vazão de atomização de $1,295 \text{ mL/min}$ (-1,41) a $1,5 \text{ mL/min}$ (-1) e temperatura do ar de $75 \text{ }^\circ\text{C}$ (0) a $89,1 \text{ }^\circ\text{C}$ (+1,41). No entanto, nessa faixa foram obtidos baixos rendimentos, conforme mostrado na Figura 4.59. Em relação à temperatura do ar, o efeito principal dessa variável não foi significativo para a resposta tamanho médio final das partículas. Entretanto, dependendo do nível de vazão de atomização, a temperatura do ar pode influenciar no tamanho médio final das partículas de maneira diferente, o que mostra a significância da interação dessas variáveis. Pela análise conjunta das

variáveis, observa-se que para baixa vazão de atomização (-1) o aumento da temperatura do ar resulta em maior tamanho médio final das partículas, enquanto que para alta vazão (+1), o aumento da temperatura do ar conduz a menores valores de tamanho das partículas.

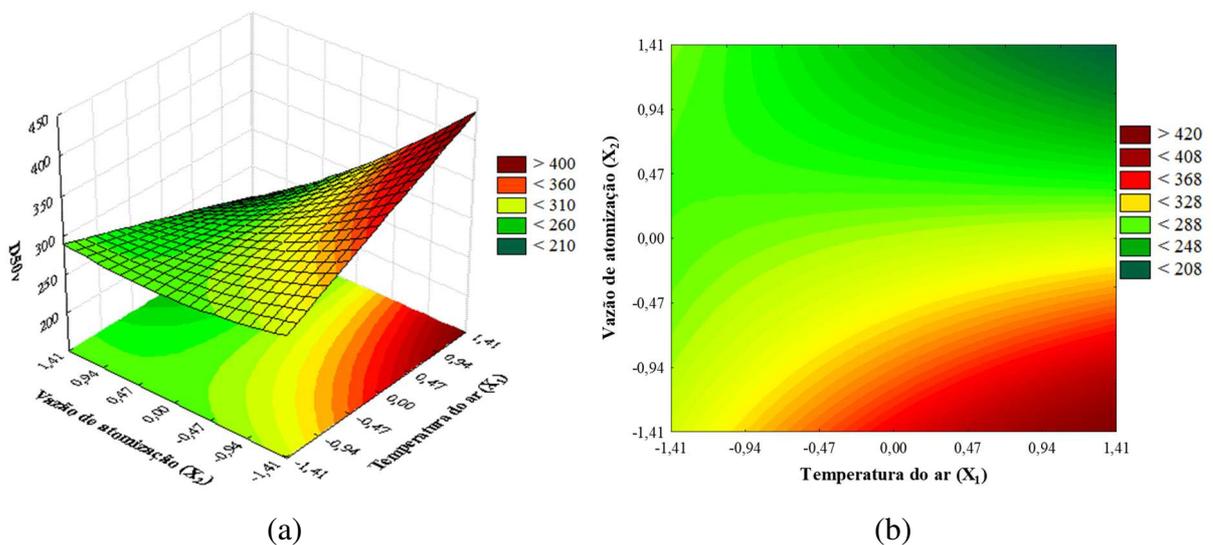


Figura 4.66: (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível para a resposta D_{50v} .

Os efeitos das variáveis operacionais sobre a resposta D_{50v} puderam ser melhor compreendidos pela interpretação dos dados de evolução de tamanho e umidade das partículas obtidos em tempo real e, com os valores de eficiência de evaporação.

4.9.3.1 Influência da vazão de atomização do ligante

De acordo com a análise estatística dos resultados, constatou-se que a vazão de atomização influenciou de forma negativa o tamanho médio final das partículas, sendo que o aumento da vazão levou a menores valores de D_{50v} . As Figuras 4.67, 4.68 e 4.69 mostram a evolução do tamanho e umidade das partículas, bem como os valores de eficiência de evaporação para condições em que se variou a vazão de atomização, mantendo-se a temperatura do ar fixa (ensaios 1 e 2, ensaios 3 e 4 e ensaios 7 e 8). É possível observar que, maior vazão de atomização resultou em maior taxa de crescimento das partículas (ensaios 2, 4 e 8), em comparação com a menor vazão de atomização (ensaios 1, 3 e 7). Arp et al. (2011) ao aglomerar uma formulação farmacêutica, com diferentes vazões de atomização do ligante, monitorou o crescimento das partículas e também observaram uma maior taxa de crescimento dos grânulos em maior vazão de ligante. Benali et al. (2009) também relataram que o aumento vazão do

ligante de 50 g/min para 90 g/min resultou em maior taxa de crescimento, entretanto, não afetou o diâmetro médio final dos grânulos, que foi estatisticamente igual para ambas as condições.

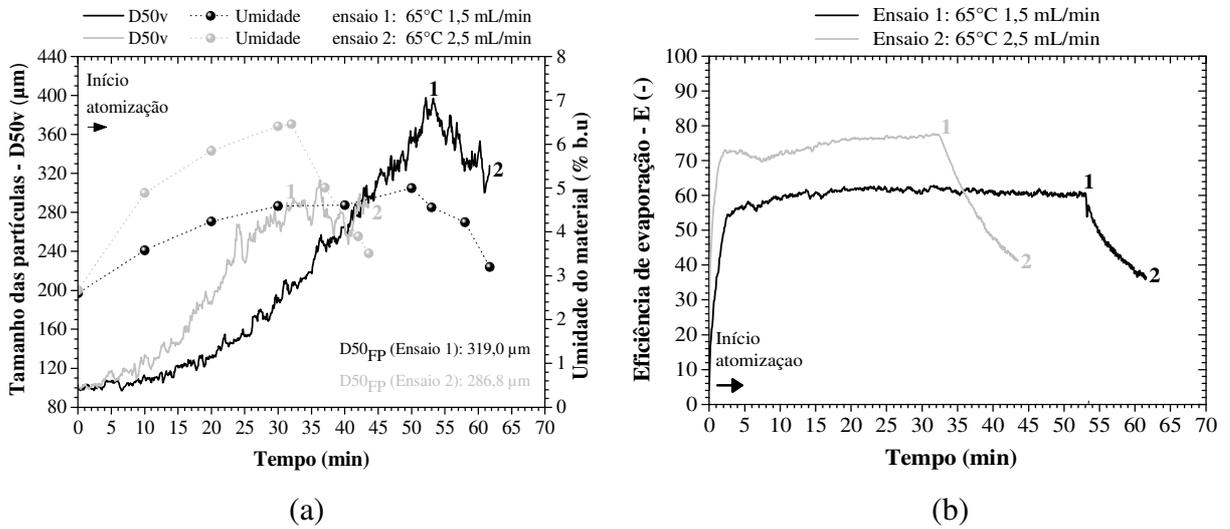


Figura 4.67: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 1 e 2. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.

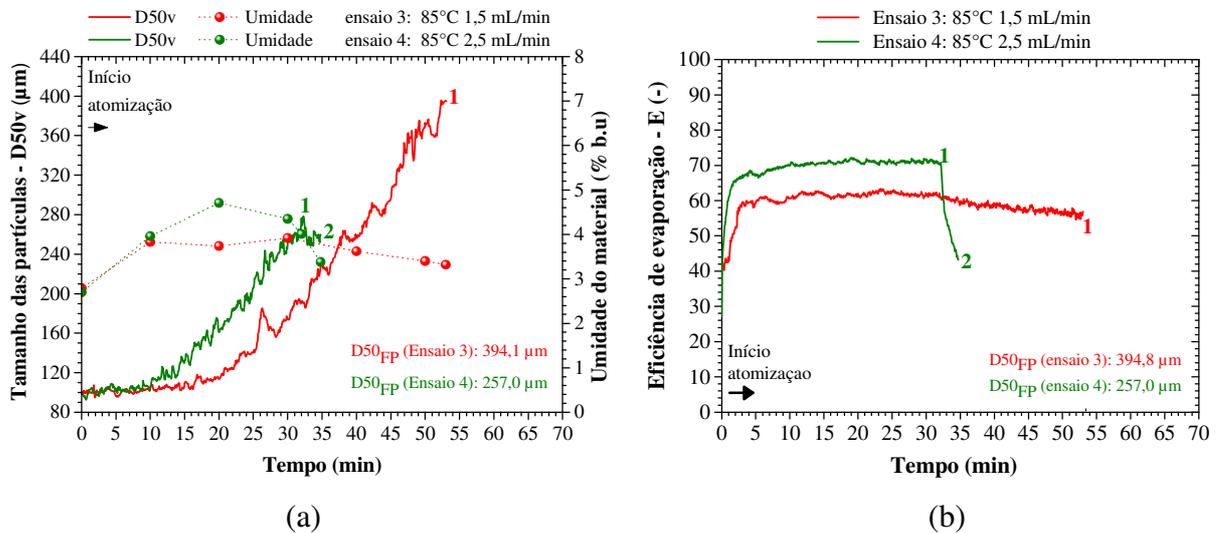


Figura 4.68: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 3 e 4. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.

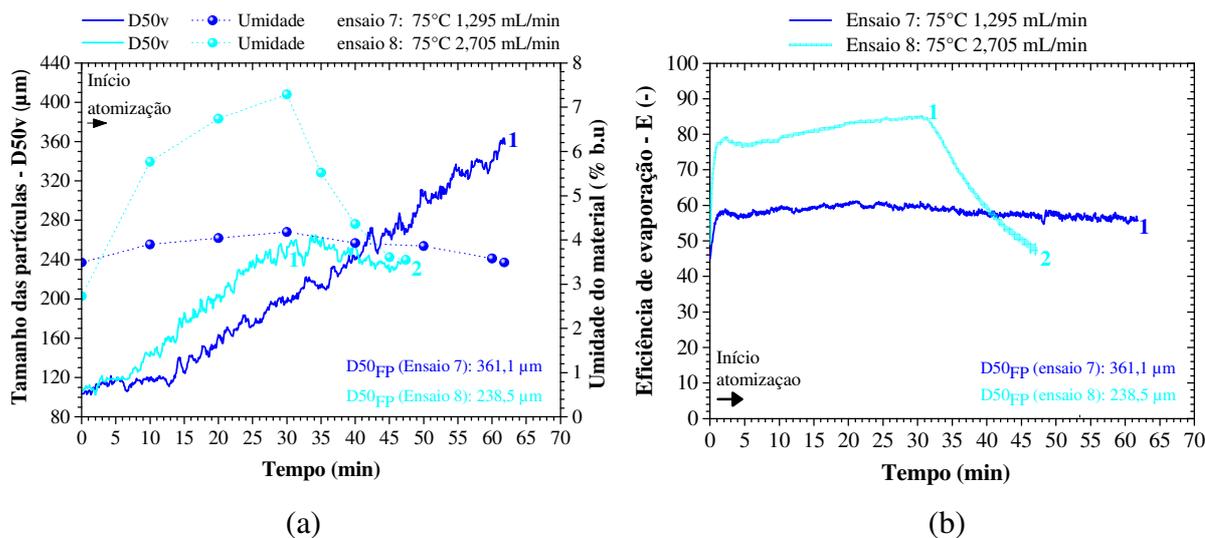


Figura 4.69: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 7 e 8. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem

A maior taxa de crescimento pode ser explicada pelo fato de que maior vazão de atomização aumenta a quantidade de ligante presente no leito e, também, aumenta a umidade dentro do leito e umidade das partículas, o que é indicado pelos maiores valores de umidade do produto e de eficiência de evaporação dos ensaios 2, 4 e 8, em comparação aos ensaios 1, 3 e 7. Tais condições mantêm as superfícies das partículas mais úmidas e pegajosas, o que aumenta a probabilidade de adesão e coalescência entre as partículas, resultando no aumento das taxas de crescimento. Portanto, condições mais úmidas e maior disponibilidade de ligante, ou seja, altas vazões de ligante, permitiram o rápido crescimento das partículas, formando grânulos mais grossos em um menor intervalo de tempo, o que resultou em maior taxa de crescimento.

No entanto, apesar da maior vazão de ligante resultar em maior taxa de crescimento, o tamanho médio final das partículas (D_{50v}), bem como o tamanho médio ao final da atomização (D_{50vFA}), foram maiores quando se usou menor vazão de atomização. Esse resultado difere do encontrado quando se utilizou soluções de alginato de sódio como ligante, onde maior vazão de atomização resultou em maior tamanho médio ao final da atomização (D_{50vFA}), o que demonstra que os ligantes atuam de maneira diferente no crescimento das partículas.

No que se refere à comparação dos ensaios 3 e 4 e ensaios 7 e 8, nos quais a variação na vazão de atomização ocasionou uma diferença de cerca de 20% no rendimento do processo, maior tamanho médio final em menor vazão de atomização pode ser atribuído à menor quantidade de material presente no leito nessas situações. O arraste excessivo de partículas nos

ensaios 3 e 7 (menor Q_{lig}) alterou a distribuição de tamanho do material, devido à remoção das partículas finas. Assim, as partículas maiores e em menor quantidade que permaneceram no leito tiveram o seu crescimento favorecido, visto que a quantidade de ligante atomizado foi mantida fixa em todos os ensaios (80 mL). Logo, maiores valores de tamanho médio final (D_{50v3} : 394,8 μm e D_{50v7} : 361,1 μm) foram obtidos com menores rendimentos (η_3 : 46,3% e η_7 : 47,3%), conforme exposto anteriormente.

No entanto, no caso da comparação entre os ensaios 1 e 2, os quais apresentaram rendimentos próximos (diferença de 5,2%), o maior tamanho médio final obtido em menor vazão de atomização pode ser atribuído ao maior equilíbrio entre umedecimento e secagem durante a fase de atomização, nas condições do ensaio 1, o que é demonstrado pela baixa umidade do produto ao final da atomização (U_1 : 4,56%), sendo muito próxima à umidade desejada. Além disso, os valores de eficiência de evaporação, obtidos durante a fase de atomização para o ensaio 1, foram menores do que os valores do ensaio 2, mostrando que para uma mesma temperatura do ar, a secagem foi mais eficiente em menor vazão de atomização. Essas condições aumentam a probabilidade de consolidação dos grânulos durante a atomização, o que favorece o crescimento que ocorre tanto por coalescência quanto por consolidação. Já em condições mais úmidas (ensaio 2), a capacidade de secagem do leito é menor, com isso o aumento de tamanho das partículas durante a atomização ocorre principalmente devido à coalescência, contudo, a taxa de consolidação é menor do que em condições mais secas. Assim, a taxa de transformação de pontes líquidas em sólidas é menor, o que pode ocasionar a ruptura das pontes líquidas, adiando o crescimento dos grânulos.

Aliado ao balanço térmico favorável, tem-se o tempo de residência das partículas na fase de atomização, que foi mais longo para menor vazão de atomização (cerca de 53 min – ensaio 1). Desse modo, as partículas permaneceram por mais tempo sob a ação do ligante, o que permite o aumento do número de colisões entre partículas, favorecendo a formação de novos grânulos e/ou consolidação dos grânulos existentes.

Os produtos obtidos em baixas vazões de ligante (ensaios 1, 3 e 7) apresentaram valores de umidade muito próximo ou menor que o requerido (3,5%), ao final da atomização (U_1 : 4,56%, U_3 : 3,32% e U_7 : 3,49%), indicando o equilíbrio entre umedecimento e secagem durante a fase de atomização. Os valores de eficiência de evaporação obtidos durante a fase de atomização nos ensaios 1, 3 e 7 (abaixo de 60%) foram menores do que os valores dos ensaios

2, 4 e 8 (entre 70% e 85%), mostrando que para uma mesma temperatura do ar, a secagem foi mais eficiente em menor vazão de atomização.

Portanto, com os dados de evolução do tamanho das partículas foi possível observar que altas vazões resultaram em taxas de crescimento de partículas mais acentuadas, ou seja, rápido crescimento. Em contrapartida, baixas vazões permitiram um crescimento mais lento, levando à formação de grânulos maiores ao final do processo, devido ao maior equilíbrio entre umedecimento e secagem durante a fase de atomização, aliado ao maior tempo de residência dos grânulos sob a ação do ligante, sendo o aumento dos grânulos mais pronunciado em baixos valores de rendimento devido à menor massa de material presente no leito.

4.9.3.2 Influência da interação das variáveis T_{ar} e Q_{lig}

Pela análise da evolução do tamanho das partículas apresentada nas Figuras 4.70, 4.71 e 4.72, pode-se perceber que individualmente a temperatura do ar pouco influenciou na cinética de crescimento das partículas, visto que a evolução de tamanho das partículas durante a atomização foi semelhante para diferentes temperaturas do ar. Entretanto, é possível notar que a temperatura do ar pode influenciar no valor do tamanho médio final das partículas (D_{50v}), dependendo do nível de vazão de atomização utilizado, o que explica a significância da interação das variáveis T_{ar} e Q_{lig} demonstrada pela análise estatística do PCCR.

É possível observar dois cenários em relação a influência da interação das variáveis T_{ar} e Q_{lig} . No primeiro, para vazões baixa e intermediária (1,5 mL/min e 2 mL/min), Figura 4.70 e Figura 4.71, o aumento da temperatura do ar resultou em maior tamanho médio final das partículas (D_{50v}), o que está relacionado ao menor tempo de secagem. Por exemplo, pela comparação dos ensaios 1 e 3 e dos ensaios 5 e 6, separadamente, observa-se que não houve diferenças nas cinéticas de crescimento das partículas durante a fase de atomização, para ambos os níveis de T_{ar} . No entanto, nas condições em que se usou menor T_{ar} (ensaios 1 e 5), a umidade do produto ao final da atomização foi maior, logo, o tempo de secagem foi mais longo nos ensaios 1 e 5 (t_{s1} : 8,7 min; t_{s5} : 13 min), do que nos ensaios 3 e 6 (t_{s3} : 0 min; t_{s6} : 2,7 min). Assim, os maiores tempos de secagem resultaram na quebra dos grânulos e, conseqüentemente, em menor tamanho médio final das partículas.

A umidade do produto ao final da atomização e o tempo requerido de secagem estão relacionados aos valores de eficiência de evaporação. O aumento da temperatura do ar, para uma mesma condição de vazão de atomização, aumenta a transferência de calor, tornando a

secagem mais eficiente, o que é demonstrado pelos menores valores de eficiência de evaporação dos ensaios 3 e 6. Logo, obteve-se um produto mais seco ao final da atomização, que no caso do ensaio 6 ficou exposto por menos tempo à fase de secagem, o que resultou em menor quebra e, portanto, em maior tamanho ao final do processo quando comparado ao ensaio 5.

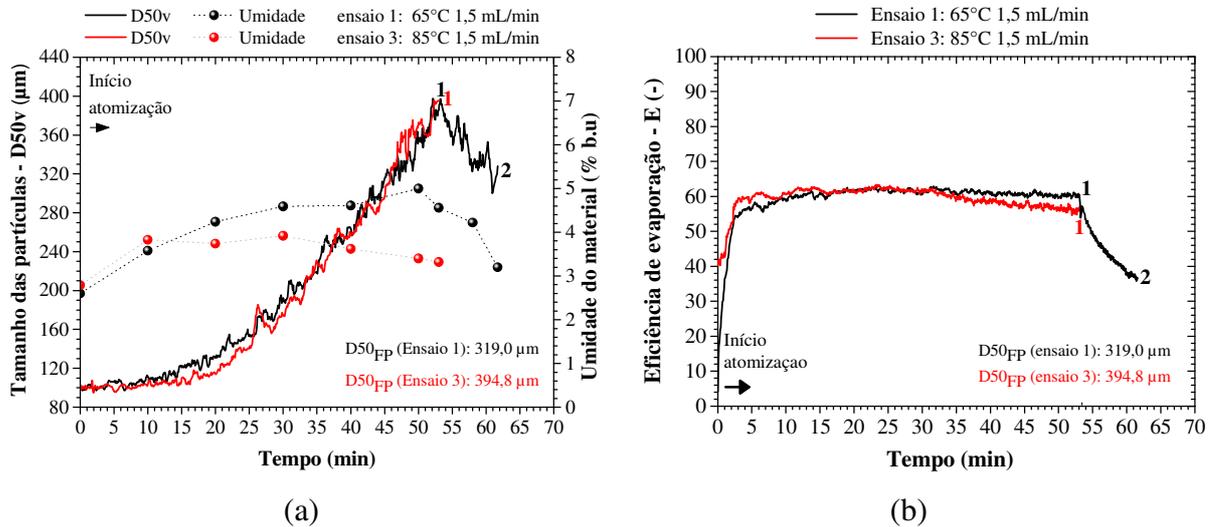


Figura 4.70: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 1 e 3. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.

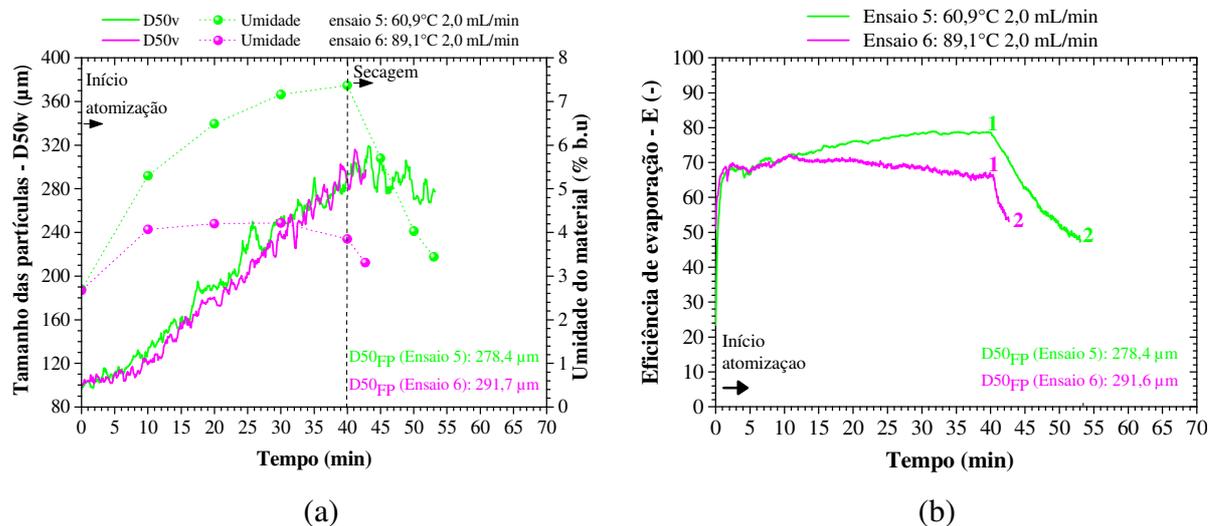


Figura 4.71: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 5 e 6. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.

No segundo cenário, para alta vazão de ligante (2,5 mL/min), foi observado que o aumento da T_{ar} resultou em menor tamanho médio final das partículas, o que pode ser visualizado pela comparação entre os ensaios 2 e 4, Figura 4.72. Nota-se que a taxa de crescimento foi ligeiramente maior nas condições do ensaio 2 (menor T_{ar}), que apresentou maiores valores de eficiência de evaporação, próximos a 80%. Esse resultado sugere que nessa condição, o umedecimento das partículas prevaleceu sobre a secagem durante a fase de atomização, o que também é demonstrado pelo maior valor de umidade do material, que foi de 6,46% ao final da atomização. Desse modo, a prevalência do umedecimento das partículas, devido à menor T_{ar} , favoreceu a aglomeração durante a atomização, como confirmado pela evolução dos valores de D_{50v} . Nessa condição, mesmo com o longo tempo de secagem (11,6 min), o tamanho dos grânulos não foi alterado ($R_{D_{50v}} = 0,2\%$), demonstrando que a fase de secagem contribuiu para a consolidação dos grânulos, levando a maiores valores de tamanho médio final comparado ao ensaio 4.

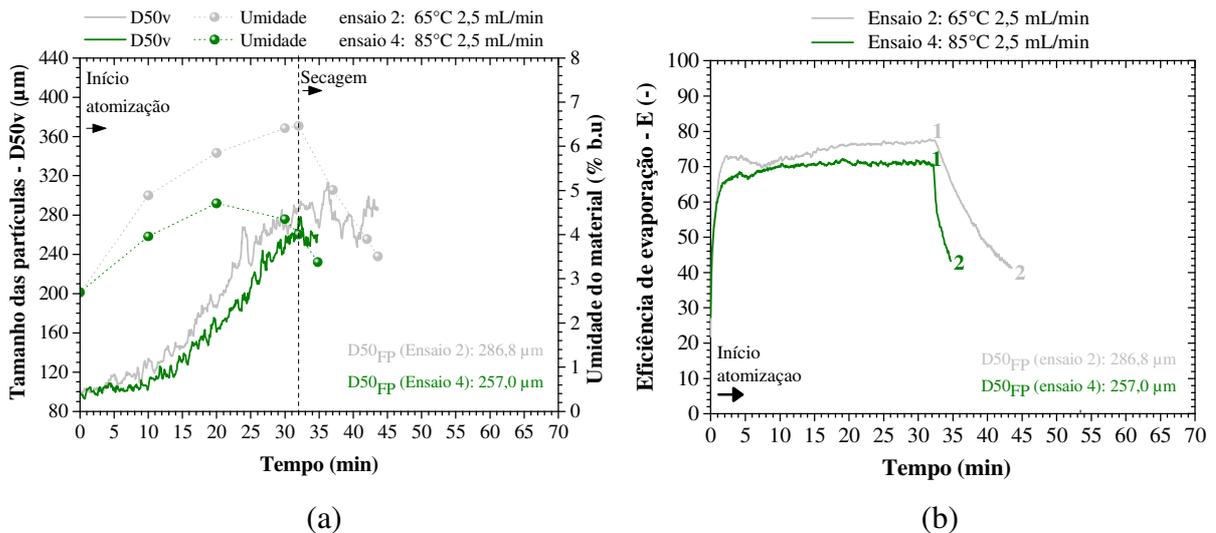


Figura 4.72: (a) Evolução do D_{50v} e da umidade do material e (b) eficiência de evaporação para os ensaios 2 e 4. Com (1) final da fase de atomização e (2) final da fase de secagem.

4.9.4 Análise dos efeitos das variáveis sobre a concentração de antocianinas (C_a) no produto final

Os efeitos principais e de interação das variáveis sobre C_a são apresentados na Tabela 4.27 e no gráfico de Pareto (Figura 4.73), no qual os efeitos estatisticamente significativos localizam-se à direita do limiar de significância ($p < 0,1$). Observa-se que o efeito

quadrático da vazão de atomização do ligante (Q_{lig}), bem como os efeitos linear e quadrático da temperatura do ar (T_{ar}), foram estatisticamente significativos para a resposta concentração de antocianinas no produto final.

Tabela 4.27: Estimativa dos efeitos para a resposta C_a .

Fatores	Efeito	Desvio padrão	p
Média	11,25	0,38	<0,001*
T_{ar} (L)	-1,50	0,47	0,002*
Q_{lig} (L)	-0,69	0,47	0,200
T_{ar} (Q)	-7,66	0,56	<0,001*
Q_{lig} (Q)	-6,47	0,56	<0,001*
$T_{ar} \times Q_{lig}$	0,53	0,66	0,461

*Valores estatisticamente significativos ($p < 0,1$); p: probabilidade de significância.

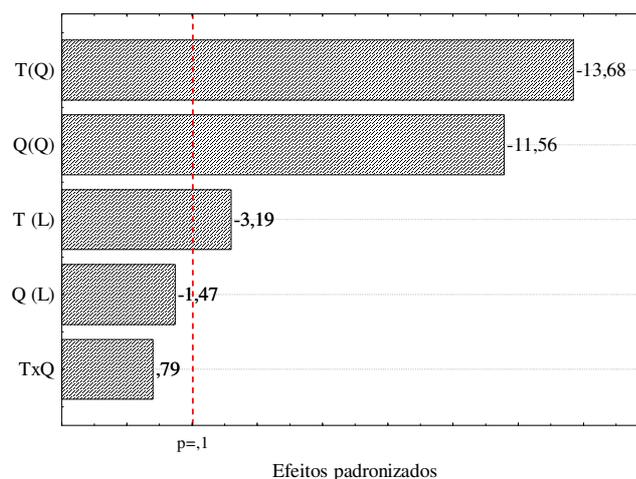


Figura 4.73: Gráfico de Pareto para a resposta C_a .

A temperatura do ar foi a variável individual com maior efeito sobre a concentração de antocianinas no produto final, dado o seu maior valor absoluto, apresentando um efeito negativo sobre essa resposta, ou seja, quanto maior a temperatura, menor a concentração de antocianinas no produto aglomerado. O efeito negativo da temperatura do ar sobre a concentração de antocianinas também foi reportado em outros estudos envolvendo a secagem de produtos que contém esses pigmentos. Tonon et al. (2008) estudaram a secagem de polpa de açaí em *spray dryer* e observaram que a temperatura do ar foi a única dentre as variáveis

operacionais estudadas (temperatura do ar de secagem 138 a 202 °C; vazão de alimentação 5 a 25 g/min e concentração de maltodextrina 10% a 30%) que influenciou na retenção de antocianinas no pó. O aumento da temperatura do ar resultou em um aumento na perda de antocianinas, devido à alta sensibilidade desses pigmentos em altas temperaturas. Ferrari et al. (2012) também verificaram uma maior perda de antocianinas com o aumento da temperatura do ar na secagem de polpa de amora-preta em *spray dryer* usando maltodextrina como agente carreador, sendo que o aumento da temperatura do ar levou à uma diminuição significativa da concentração de antocianinas nos pós, uma vez que as antocianinas são pigmentos termossensíveis. Os autores concluíram que a condição de menor temperatura do ar (160 °C) e menor concentração de maltodextrina (5%) foi a mais efetiva na manutenção do teor de antocianinas do pó, visto que a retenção desses pigmentos foi em torno de 80% em tal condição.

É possível verificar pelos gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno (Figura 4.74) uma região ótima para a obtenção de um pó aglomerado com maior concentração de antocianinas, observada quando as variáveis operacionais são mantidas próxima à região do ponto central ($X_1 = 0$ e $X_2 = 0$).

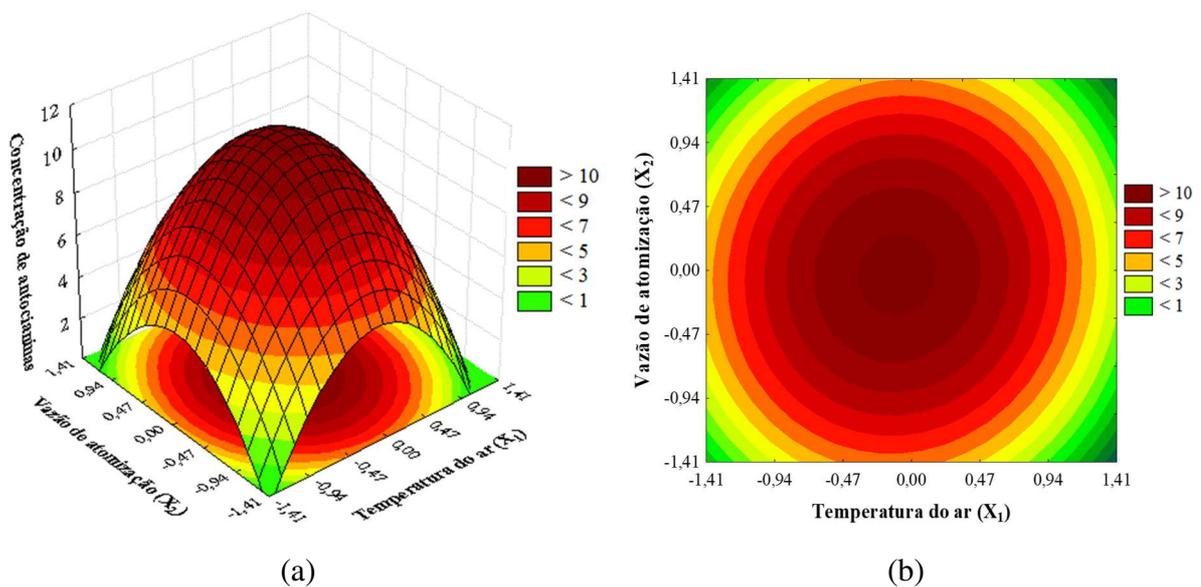


Figura 4.74: (a) Superfície de resposta e (b) curvas de nível para a resposta C_a .

A Figura 4.75 mostra os resultados da concentração de antocianinas no produto aglomerado e o tempo de secagem para cada ensaio do planejamento experimental. As perdas no teor de antocianinas em relação à polpa de uva foram de no máximo 96,0% e, no mínimo, 86,0%.

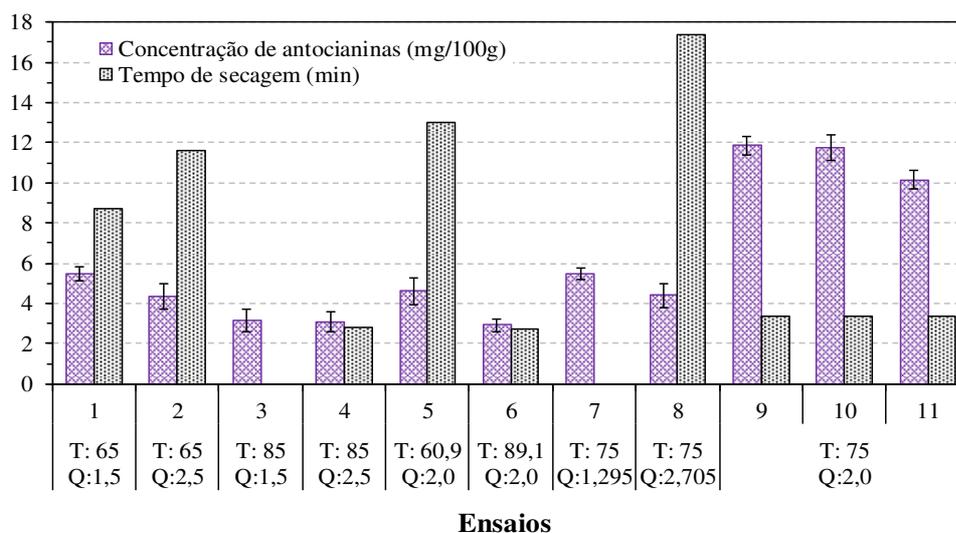


Figura 4.75: Concentração de antocianinas no produto aglomerado e tempo de secagem. T: temperatura do ar e Q: vazão de atomização do ligante.

A degradação de antocianinas durante o processo de aglomeração em leito fluidizado podem estar relacionadas à instabilidade desse composto na presença de calor (temperatura) e oxigênio. A presença de oxigênio acelera a degradação das antocianinas, em especial quando combinada com altas taxas de calor (WROLSTAD, 2000). No processo de aglomeração estudado, grande quantidade de oxigênio é injetada no sistema por meio do ar de fluidização, do ar de atomização do bico aspersor e do ar do sistema de purga da sonda, o que pode ter contribuído ainda mais para a degradação desse composto. Ainda, deve-se considerar a presença de luz, visto que o leito é de acrílico transparente, o que também pode ter influenciado na degradação das antocianinas.

Além da degradação, as perdas de antocianinas podem estar associadas a algumas peculiaridades decorrentes da aglomeração em leito fluidizado, por exemplo, a presença de material incrustado na parede do leito que, apesar de mínima, foi verificada; a formação de torrões que podem apresentar considerável quantidade de ligante (polpa de uva); e também o material que foi arrastado para o ciclone durante o processo. Todas essas frações de produto não foram consideradas como produto final, no entanto, podem apresentar antocianinas. Por fim, durante o processo também pode acontecer a evaporação das gotículas do ligante antes do molhamento das partículas, contribuindo ainda mais para o aumento das perdas de antocianinas.

As maiores concentrações de antocianinas e, conseqüentemente, menores perdas foram obtidas quando as variáveis operacionais foram mantidas na condição do ponto central

($X_1 = 0$ e $X_2 = 0$), cujo pó aglomerado obtido apresentou em sua composição um valor médio de $11,3 \text{ mg}/100\text{g} \pm 0,9 \text{ mg}/100\text{g}$ de antocianinas, Figura 4.75, com degradação e/ou perda durante o processo de $86\% \pm 1\%$ em média.

A degradação e/ou perda das antocianinas em processos que envolvem secagem em leitos gás-sólido é relatada na literatura para diferentes produtos. Costa (2015) realizou a secagem de pasta de açaí em leito de jorro e relatou um valor de degradação de até 70%. No entanto, a degradação foi menor que 4% para o pó obtido na melhor condição estudada. Butzge (2016), ao secar uma mistura de colágeno hidrolisado e polpa de uva em leito de jorro, encontrou valores de degradação de até 45%. Contudo, na melhor condição operacional estudada pelo autor, a degradação foi menor que 5% e o pó produzido apresentou em sua composição $9,5 \text{ mg}/100\text{g}$ de antocianinas. Apesar do valor de degradação/perda observado pelo autor ter sido muito inferior aos observados no presente estudo, nota-se que a concentração de antocianinas do pó formado em leito de jorro ($9,5 \text{ mg}/100\text{g}$) foi muito próxima à concentração de antocianinas do pó aglomerado obtido nas condições do ponto central do presente estudo. Tal resultado demonstra que ambas as operações, apesar de suas peculiaridades e objetivos distintos, podem resultar em pós com concentração de antocianinas semelhantes, quando consideradas as melhores condições operacionais, demonstrando o potencial de utilização de ambas as técnicas para a obtenção de pós enriquecidos com compostos bioativos.

Pela comparação entre os ensaios 1 e 3, 2 e 4 ou 5 e 6 separadamente, Figura 4.75, pode-se avaliar o efeito da temperatura do ar sobre a concentração de antocianinas no produto aglomerado, para uma vazão fixa de ligante. Observa-se que uma menor temperatura resultou em valores ligeiramente maiores para as concentrações de antocianinas. Tais resultados demonstram que maiores temperaturas ocasionam uma perda ligeiramente maior do composto de interesse. No entanto, o oposto foi observado ao se comparar os ensaios 5 ($T_{ar} = 60,9^\circ \text{C}$) e ensaios do ponto central ($T_{ar} = 75^\circ \text{C}$), sendo que as perdas de antocianinas foram maiores em menor temperatura do ar, o que pode estar associado ao maior tempo de secagem (13 min) aplicado nesta condição, quando comparado ao tempo de secagem (3,4 min) na condição do ponto central.

Também na Figura 4.75, pela comparação dos ensaios 1 e 2, 3 e 4 e 7 e 8 separadamente, é possível verificar o efeito da vazão de atomização ar. Constata-se um ligeiro aumento na concentração de antocianinas quando a vazão de atomização é mais baixa (ensaios

1, 3 e 7). Esse resultado pode estar associado ao fato de que baixas vazões de ligante resultaram em um produto com menor umidade ao final da atomização, diminuindo ou eliminando o tempo da fase de secagem. Com isso, tem-se a redução do tempo de exposição do produto com o ar à elevada temperatura, resultando em menor oxidação e degradação térmica das antocianinas. Portanto, nessas condições, o tempo de secagem apresentou um papel importante, de modo que maior tempo de secagem resultou em maior degradação das antocianinas.

Assim, tanto a temperatura do ar quanto a vazão de atomização influenciaram nos resultados do teor de antocianinas nos pós aglomerados e, portanto, na degradação ou perda desses compostos. Desse modo, entende-se que é preciso avaliar ambas as variáveis de forma conjunta para encontrar condições de processo favoráveis. Baixas temperaturas do ar podem evitar a degradação das antocianinas, no entanto, quando combinadas a altas vazões de atomização, aumentam a umidade do produto, prolongando a secagem e, conseqüentemente, o tempo de exposição do material a altas temperaturas, o que pode levar à degradação das antocianinas. Ainda, condições de baixa temperatura propiciam a formação de torrões que podem conter antocianinas. Por sua vez, altas temperaturas, principalmente aliadas a baixas vazões, favorecem a secagem, podendo reduzir o tempo de contato do produto com elevadas temperaturas, entretanto, podem degradar as antocianinas pelo excesso de calor e ocasionar um maior arraste de material, uma vez que nessas condições o crescimento pode ser adiado, conforme já discutido nesta tese.

Portanto, a combinação das variáveis nos níveis intermediários (ponto central) proporcionou um equilíbrio entre o umedecimento e a secagem do material, levando a um tempo de secagem e tempo total de processo intermediários, baixa formação de torrões e menores perdas de material por arraste, o que proporcionou maiores teores de antocianinas no pó aglomerado.

4.9.5 Determinação da condição ótima de processo utilizando PUP como ligante

A otimização simultânea das respostas estudadas foi obtida a partir dos modelos matemáticos propostos (Equações 4.15, 4.16 e 4.17), conforme descrito no item 3.15. Utilizou-se o programa *Solver toolbox* (Microsoft Excel v.2016) para calcular os valores de T_{ar} e Q_{lig} , onde é possível obter, simultaneamente, elevados valores de D_{50v} , η e C_a . Para isso, estabeleceu-se um conjunto de restrições, de modo que o rendimento do processo fosse igual ou superior a

70%, o tamanho médio final das partículas fosse maior ou igual a 300 μm e a concentração de antocianinas maior ou igual a 11 mg/100g.

$$70\% \leq \eta \leq 100\% \quad (4.12)$$

$$D_{50v} \geq 300 \mu\text{m} \quad (4.13)$$

$$C_a \geq 11 \text{ mg}/100\text{g} \quad (4.14)$$

Onde:

$$\eta = 70,10 + 1,58X_1 + 6,38X_2 + 3,65X_1X_2 - 3,95X_1^2 - 7,75X_2^2 \quad (4.15)$$

$$D_{50v} = 297,27 + 8,10X_1 - 42,93X_2 - 26,40X_1X_2 - 0,61X_1^2 + 6,76X_2^2 \quad (4.16)$$

$$C_a = 11,25 - 0,75X_1 - 0,35X_2 + 0,26X_1X_2 - 3,83X_1^2 - 3,24X_2^2 \quad (4.17)$$

A condição ótima de processo foi obtida com $X_1 = 0,179$ e $X_2 = -0,035$, ou seja, $T_{ar} = 77 \text{ }^\circ\text{C}$ e $Q_{lig} = 1,98 \text{ mL}/\text{min}$ (Tabela 4.28). O valor exato da T_{ar} foi de $76,8 \text{ }^\circ\text{C}$, no entanto, devido à dificuldade de manter esse valor no controlador de temperatura, foi utilizado o valor aproximado de $77 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 4.28: Condição ótima de processo utilizando PUP como ligante.

Variável	Condição ótima (predita)
T_{ar} ($^\circ\text{C}$)	77 (0,179)
Q_{lig} (mL/min)	1,98 (-0,035)

Os valores preditos pelos modelos para as respostas η , D_{50v} , e C_a foram de 70,0%, 300,4 μm e 11 mg/100g, respectivamente, conforme consta na Tabela 4.29. A validação da condição ótima foi realizada por meio de ensaio experimental, utilizando-se as condições ótimas preditas pelos modelos. Na Tabela 4.29 são apresentados os resultados preditos e experimentais para a condição ótima de processo, pela qual se observa que os valores obtidos experimentalmente foram muitos próximos aos valores preditos, já que o rendimento do processo foi de 71,1%, o tamanho médio final das partículas foi de 302,8 μm e a concentração de antocianinas no produto aglomerado foi de 11,79 mg/100g. Portanto, o ensaio de aglomeração realizado na condição ótima indicada valida a otimização realizada a partir dos modelos propostos.

Tabela 4.29: Resultados preditos e experimentais obtidos na condição ótima de processo.

Variável	Resultado predito	Resultado experimental
η	70,0%	71,1%
D _{50v}	300,4 μm	302,8 μm
C _a	11,0 mg/100g	11,79 mg/100g

Na condição ótima, a umidade ao final da fase de atomização foi de 4,23%, o tempo de secagem foi de 2,6 min e a fração de torrões no produto final foi de 0,8%. O tempo total de processo foi de 43,0 minutos, sendo esse, um dos menores tempos de processo obtidos dentre os ensaios realizados com PUP, apenas maior que os tempos totais do ensaio 4 (34,8 min) e ensaio 6 (42,7 min). Os resultados da condição ótima forneceram um processo de alta desejabilidade, com aumento máximo no rendimento de processo, mantendo o tamanho médio final e a concentração de antocianinas no pó aglomerado também elevados, o que justifica a aplicação do método de otimização de variáveis. Esse resultado atende a um dos objetivos desse trabalho que é obter proteína concentrada de arroz aglomerada incorporada com antocianinas, concomitantemente com alto rendimento de processo e elevado tamanho das partículas.

4.9.6 Distribuição de tamanho das partículas

Na Figura 4.76 (a) e (b) constam as distribuições de tamanho em peneiras e as curvas de distribuição cumulativa da matéria-prima e do pó aglomerado na condição ótima de processo (COP). Na Figura 4.77 (a) é apresentada a distribuição de tamanho para o pó que apresentou o maior tamanho médio (ensaio 3) e na Figura 4.77 (b) a distribuição do pó com menor tamanho médio de partícula (ensaio 8). As distribuições se referem ao ponto final do processo.

Pode-se notar que houve a alteração da distribuição de tamanho do material após o processo de aglomeração, para todas as condições, sendo que a maior porcentagem das partículas ficou retida entre as peneiras de 150 μm a 250 μm . O mesmo foi observado para os demais ensaios do PCCR com PUP, exceto para o ensaio 3 (Figura 4.77a), no qual a maior porcentagem das partículas ficou retida entre as peneiras de 420 μm e 500 μm .

Pela comparação dos ensaios 3 (Figura 4.77a) e 8 (Figura 4.77b), é possível notar que ambos apresentam distribuições de tamanho bastante distintas. Para o ensaio 3 (T_{ar} : 85°C

e Q_{lig} : 1,5 mL/min), que resultou no maior tamanho médio ($D_{50v3} = 394,8 \mu\text{m}$), a distribuição de tamanho foi a mais larga dentre as obtidas no PCCR, apresentando partículas retidas entre as peneiras de $710 \mu\text{m}$ e $850 \mu\text{m}$. De forma oposta, o ensaio 8 (T_{ar} : 75°C e Q_{lig} : 2,705 mL/min) que proporcionou o menor tamanho médio ($D_{50v8} = 238,5 \mu\text{m}$), apresentou a distribuição mais estreita, com partículas menores que $500 \mu\text{m}$. Nessa condição, também foi observada a maior fração de finos (17,9%), ou seja, 17,9% das partículas são menores do que $150 \mu\text{m}$.

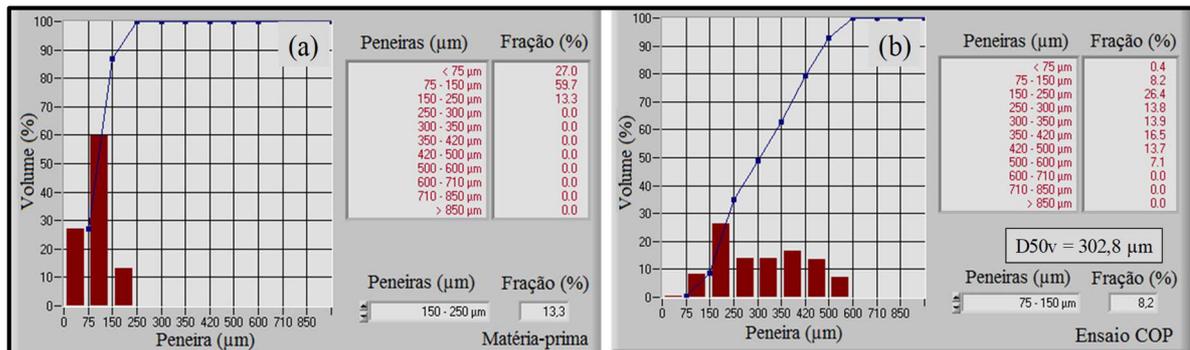


Figura 4.76: Distribuição de tamanho em termos de fração retida e curva cumulativa obtidas pela sonda Parsum (a) matéria-prima e (b) ponto final do ensaio da COP.

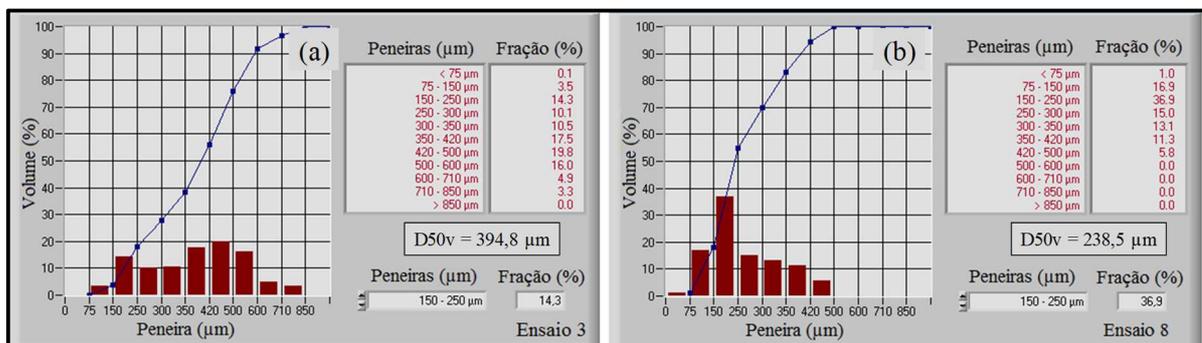


Figura 4.77: Distribuição de tamanho em termos de fração retida e curva cumulativa obtidas pela sonda Parsum no ponto final do (a) ensaio 3 e (b) ensaio 8.

A influência da variação das variáveis operacionais (T_{ar} e Q_{lig}) nas frações das partículas menores ($dp < 150 \mu\text{m}$) e maiores ($dp \geq 500 \mu\text{m}$) é mostrada nas Figuras 4.78 e 4.79. Pela análise da Figura 4.78, pode-se notar que a fração de partículas menores ($dp < 150 \mu\text{m}$) é maior quando a vazão de atomização é maior, o que levou a menores valores de D_{50v} nessas condições. Por sua vez, as frações das partículas maiores ($dp \geq 500 \mu\text{m}$) aumentaram com o decréscimo da vazão de atomização, o que também resultou em partículas que ficaram retidas nas peneiras de $600 \mu\text{m}$ e $710 \mu\text{m}$ e, portanto, em maiores valores de D_{50v} nessas condições.

Esses resultados mostram que a vazão de atomização do ligante afetou tanto o tamanho médio das partículas, como mostrado pela análise estatística do PCCR com PUP, quanto as distribuições de tamanho.

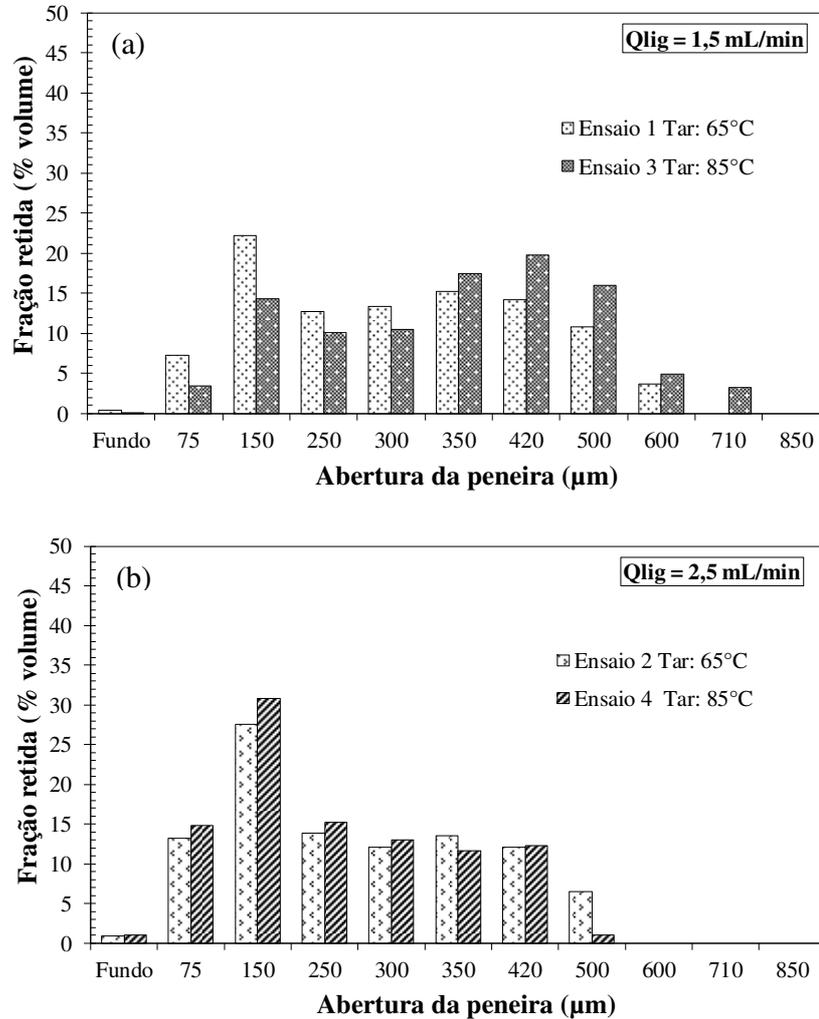


Figura 4.78: Distribuição de tamanho de partícula para a proteína aglomerada com diferentes temperaturas do ar e vazões de atomização do ligante igual a (a) 1,5 mL/min e (b) 2,5 mL/min.

A influência das variáveis (T_{ar} e Q_{lig}) na distribuição de tamanho das partículas pode também ser observada pela Figura 4.79 (a) e (b), onde a magnitude de variação dos níveis foi a maior, ou seja, nos pontos axiais do PCCR. Pela Figura 4.79 (a), verifica-se que a fração de partículas menores ($dp < 150 \mu m$) é maior em menor temperatura do ar (ensaio 5), enquanto que as frações de partículas maiores aumentaram com o aumento da temperatura do ar (ensaio 6). No entanto, essa observação é válida somente quando se analisa o efeito da T_{ar} em baixas

Q_{lig} . Para alto nível de Q_{lig} (2,5 mL/min), o efeito da T_{ar} é o oposto, como pode ser observado na Figura 4.78.

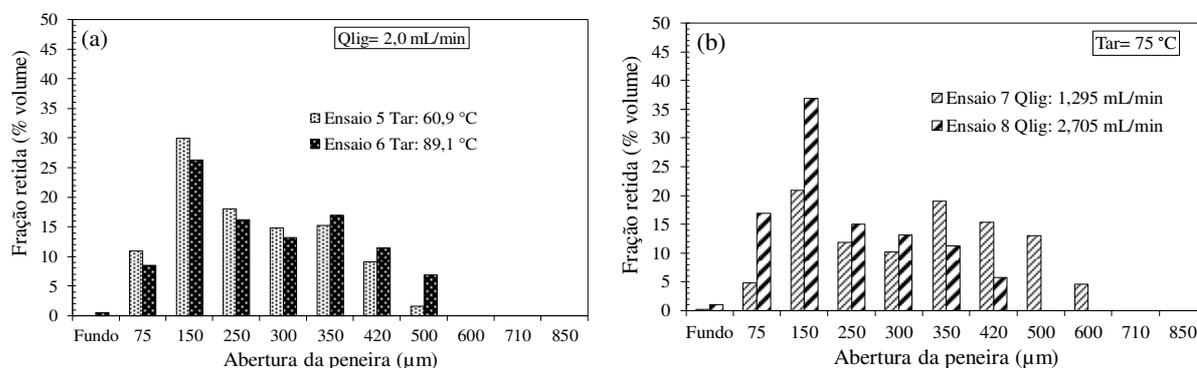


Figura 4.79: Distribuição de tamanho de partícula para a proteína aglomerada com diferentes (a) temperatura do ar e (b) vazão de atomização do ligante.

Em relação à influência da variável Q_{lig} , mostrada na Figura 4.79 (b), pode-se observar que a fração de partículas menores ($dp < 150 \mu\text{m}$) é maior quando a vazão de atomização do ligante é maior (ensaio 8). Já as frações de partículas maiores aumentaram com o decréscimo da vazão de ligante (ensaio 7), o que resultou em partículas maiores que $500 \mu\text{m}$. Os resultados das distribuições de tamanho condizem com os valores de tamanho médio final, de modo que o aumento da fração de partículas maiores tende a aumentar o tamanho médio.

4.9.7 Caracterização do produto aglomerado utilizando PUP como ligante

As possíveis alterações das propriedades físicas do material, ocasionadas devido ao processo de aglomeração utilizando polpa de uva como agente ligante, foram avaliadas em termos de propriedades de fluidez e instantaneização.

4.9.7.1 Propriedade de fluidez

Na Tabela 4.31, são apresentados os resultados para os índices de Carr (I_{Carr}) e de Hausner (HR) para a matéria-prima e para os produtos aglomerados.

Tabela 4.30: Valores de I_{Carr} e HR para a matéria-prima e para os produtos obtidos nas condições do PCCR.

Ensaio	T_{ar} (°C)	Q_{lig} (mL/min)	I_{Carr} (%)	HR (-)	Nível de Fluidez (I_{Carr})	Nível de Fluidez (HR)
MP	-	-	22,6 ± 1,1	1,29 ± 0,02	Moderado	Intermediário
1	65	1,5	15,2 ± 0,3	1,18 ± 0,00*	Bom escoamento	Escoamento livre
2	65	2,5	16,2 ± 1,3	1,19 ± 0,02	Bom escoamento	Escoamento livre
3	85	1,5	14,7 ± 0,6	1,17 ± 0,01	Escoamento livre	Escoamento livre
4	85	2,5	16,6 ± 0,5	1,20 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre
5	65	1,5	16,3 ± 0,7	1,19 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre
6	85	1,5	16,0 ± 1,0	1,19 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre
7	65	2,5	14,6 ± 0,6	1,17 ± 0,01	Escoamento livre	Escoamento livre
8	85	2,5	16,6 ± 0,5	1,20 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre
9	75	2,0	16,1 ± 1,0	1,19 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre
10	75	2,0	16,0 ± 0,9	1,19 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre
11	75	2,0	15,6 ± 0,9	1,19 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre
COP	76	1,8	16,1 ± 0,7	1,19 ± 0,01	Bom escoamento	Escoamento livre

*0,004; MP: matéria-prima; T_{ar} : temperatura do ar; Q_{lig} : vazão de atomização do ligante; COP: condição ótima de processo.

Pelos resultados da Tabela 4.31, verifica-se que para todos os produtos aglomerados o I_{Carr} mudou de escoamento moderado ($I_{Carr} = 22,6\%$, matéria-prima) para valores abaixo de 20%, ou seja, bom escoamento e escoamento livre. Em relação ao HR, o nível de fluidez foi alterado de intermediário (HR= 1,29, matéria-prima) para valores abaixo de 1,2, ou seja, escoamento livre. O produto obtido na condição ótima de processo apresentou característica de escoamento classificada como bom escoamento/escoamento livre.

Com base nesses resultados, pode-se perceber que a aglomeração de proteína concentrada de arroz usando polpa de uva como ligante proporcionou uma melhora no nível de fluidez do material, sendo obtido, em todas as condições estudadas, produtos com boas características de escoamento. Os produtos que apresentaram maiores tamanhos médios e, portanto, menores quantidades de finos (abaixo de 5%, ensaios 3 e 7), apresentaram a melhor característica de escoamento, ou seja, escoamento livre para ambos os índices analisados. Para os produtos obtidos nos demais ensaios do PCCR e na COP, o escoamento foi classificado como bom escoamento/escoamento livre e a quantidade de finos foi menor do que 20%.

4.9.7.2 Tempo de instantaneização

Na Tabela 4.31 é apresentado o tempo de instantaneização (t_i) dos produtos obtidos em cada condição do PCCR.

Tabela 4.31: Tempo de instantaneização para os pós aglomerados com PUP como ligante.

Ensaio	T_{ar} (°C)	Q_{lig} (mL/min)	t_i (s)
1	65	1,5	4,5 ± 0,4 ^c
2	85	1,5	4,3 ± 0,2 ^c
3	65	2,5	4,5 ± 0,3 ^c
4	85	2,5	6,0 ± 0,5 ^{ab}
5	65	1,5	4,7 ± 0,3 ^{bc}
6	85	1,5	4,5 ± 0,1 ^c
7	65	2,5	4,2 ± 0,4 ^c
8	85	2,5	7,0 ± 0,5 ^a
9	75	2,0	4,1 ± 0,1 ^c
10	75	2,0	4,3 ± 0,4 ^c
11	75	2,0	3,8 ± 0,4 ^c
COP	75	2,0	4,1 ± 0,2 ^c

T_{ar} : temperatura do ar; Q_{lig} : vazão de atomização do ligante; t_i : tempo de instantaneização; COP: condição ótima de processo; Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

O tempo de instantaneização da matéria-prima foi de $140 \text{ s} \pm 2,8 \text{ s}$, enquanto que para os pós aglomerados, o tempo de instantaneização variou entre 3,8 segundos e 7,0 segundos (Tabela 4.31). Esses resultados mostram que o aumento do tamanho das partículas obtido pela aglomeração proporcionou a redução do tempo de instantaneização em relação à matéria-prima.

Na Figura 4.80 é mostrada a relação entre o tamanho médio final das partículas (D_{50v}) e o tempo de instantaneização para os pós aglomerados com polpa de uva nas condições do PCCR e na condição ótima de processo. É possível verificar que, no geral, os produtos com maiores valores de D_{50v} apresentaram menores tempos de instantaneização, ou seja, os pós aglomerados com maior D_{50v} se molharam mais facilmente e mais rapidamente em líquido, quando comparados aos pós com menor D_{50v} .

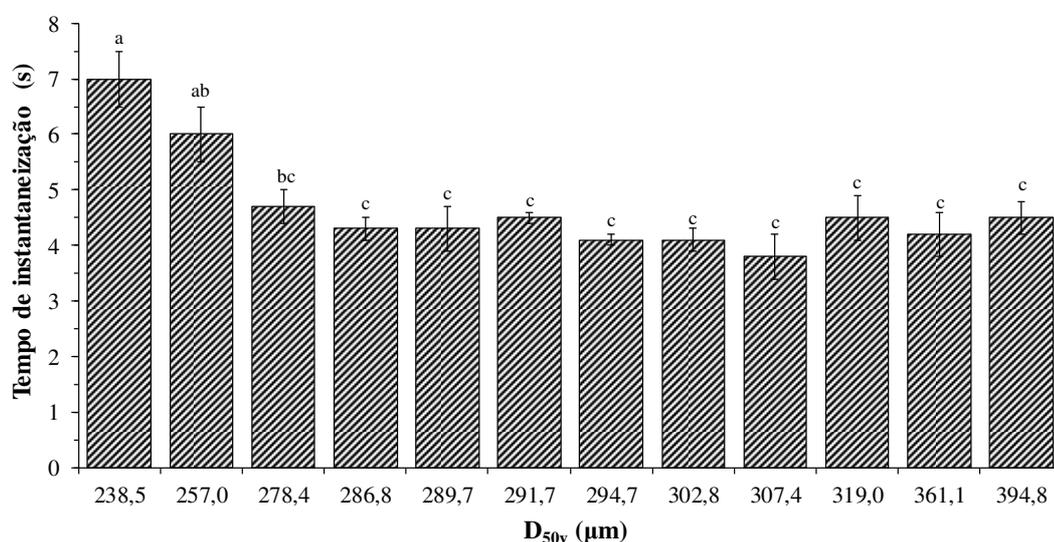


Figura 4.80: Relação entre o D_{50v} e o tempo de instantaneização para os pós aglomerados com PUP nas condições do PCCR e na COP.

Em todos os ensaios foi observada a imersão (ou afundamento) de parte do pó no líquido (água) ainda durante o molhamento, sendo que a imersão completa do pó ocorreu rapidamente, logo após o molhamento total das partículas. A dispersão de parte do pó ocorreu ainda durante o molhamento, sendo a dispersão completa observada após a total imersão. Portanto, as propriedades de instantaneidade da proteína concentrada de arroz em pó foram melhoradas após o processo de aglomeração.

No geral, os tempos de instantaneização dos pós aglomerados com polpa de uva foram menores comparados aos tempos observados para os pós aglomerados utilizando soluções de alginato de sódio como ligante. Infere-se esse resultado aos maiores valores de D_{50v}

dos produtos aglomerados com polpa de uva, entretanto, a contribuição do tipo do ligante também mostrou ser importante para a molhabilidade dos pós aglomerados. Tal fato é evidenciado pela comparação entre os tempos de instantaneização dos produtos aglomerados com os diferentes ligantes, mas que apresentaram valores similares de D_{50v} . Por exemplo, o produto aglomerado com polpa de uva no ensaio 4 apresentou D_{50v} de 257,0 μm e tempo de instantaneização de 6,0 segundos, enquanto que os produtos aglomerados com soluções de alginato de sódio com D_{50v} similares, ou seja, 257,7 μm (ensaios 16 e 10) e 256,5 μm (ensaio 4), apresentaram tempo de instantaneização de cerca de 11 segundos. Tal constatação mostra que o tipo de agente ligante pode influenciar na melhoria da molhabilidade dos pós obtidos por aglomeração, o que também foi relatado por Szulc et al. (2012). Os autores reportaram que alimentos infantis, a base de leite aglomerado com solução aquosa de lactose 15%, apresentaram melhores propriedades de molhabilidade quando comparados com os produtos aglomerados com solução aquosa de maltodextrina 20%.

No caso da polpa de uva, a presença de substâncias higroscópicas, tais como açúcares, principalmente glicose e frutose (RIZZON e MENEGUZZO, 2007), pode ter contribuído para a melhor molhabilidade dos grânulos aglomerados.

4.9.8 Cinética de aglomeração utilizando PUP como ligante

Nas Figuras 4.81, 4.82 e 4.83 são apresentadas a evolução do tamanho médio das partículas (D_{50v}) e das três classes de tamanho nas condições extremas de vazão de atomização (ensaios 7 e 8) e na condição ótima de processo. A condição extrema superior de Q_{lig} resultou no menor tamanho ($D_{50v} = 238,5 \mu\text{m}$ – ensaio 8) e a condição extrema inferior em um dos maiores ($D_{50v} = 361,1 \mu\text{m}$ – ensaio 7).

A Figura 4.81 mostra a evolução das classes de tamanho e do tamanho médio para o ensaio 7, o qual resultou em um crescimento expressivo dos grânulos, sendo cerca de 7 vezes o tamanho médio do material inicial. Nesse ensaio, foi identificada a existência de apenas três períodos, sendo que o quarto período (IV), marcado pela redução de tamanho dos grânulos, não foi identificado, visto que nesta condição não foi necessária a secagem do material. No primeiro período (I), nota-se que não houve modificação significativa das porcentagens de partículas finas e intermediárias, ocorrendo apenas o molhamento das partículas sem nenhum crescimento. No segundo período (II), a porcentagem de partículas finas diminui e a porcentagem de partículas intermediárias aumenta gradualmente, sendo o percentual de

partículas grossas desprezível. Nesse período, possivelmente ocorreu a predominância da nucleação e pouca coalescência entre as partículas. No terceiro período (III), ocorre o decréscimo acentuado e contínuo da porcentagem de partículas finas e o aumento regular do percentual de grossos. Com o decorrer do processo, a porcentagem das partículas intermediárias atinge um percentual máximo, seguido por uma tendência de queda, enquanto a fração de grossos aumenta até o final do processo e a de finos diminui. A taxa de crescimento das partículas é maior do que no segundo período, resultando em um rápido crescimento, com maior aumento no tamanho médio. Nesse período, provavelmente houve a predominância dos mecanismos de coalescência e consolidação das partículas, que duraram até o final do processo.

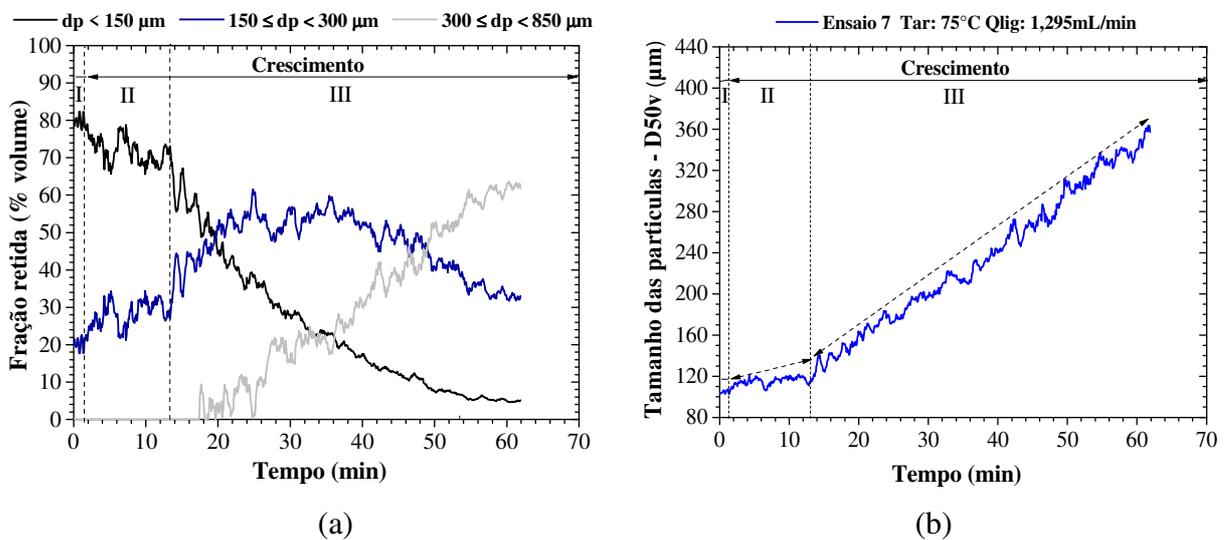


Figura 4.81: Evolução das classes de tamanho das partículas (a) e do tamanho médio (b) para o ensaio 7, $Q_{lig} = 1,295 \text{ mL/min}$, PUP como ligante.

Na Figura 4.82, referente ao ensaio 8, é possível observar a existência dos quatro períodos, diferentemente do ensaio 7. Assim como observado no ensaio 7, no primeiro período (I) do ensaio 8 ocorreu o molhamento das partículas, no segundo período (II) houve o início do crescimento (nucleação/coalescência) e no terceiro período foi observado o decréscimo acentuado das frações finas e o aumento regular das frações grossas, resultando em maior taxa de crescimento (coalescência/consolidação). Porém, no ensaio 8, foi identificado o quarto período (IV) em decorrência da secagem das partículas. Nesse período, a fração de partículas intermediárias permaneceu praticamente estável, enquanto que nos instantes finais houve um sutil decréscimo das frações grossas e um ligeiro aumento das finas. Esse comportamento

observado durante a secagem mostra que a consolidação dos grânulos prevaleceu nesse período, o que levou a uma redução de tamanho de apenas 5,8% durante os 17,4 minutos de secagem.

Portanto, apesar do ensaio 8 ter resultado em um pó aglomerado com o menor tamanho médio, foi possível constatar que a quebra dos grânulos não foi predominante durante a fase de secagem. Logo, as condições utilizadas durante a fase de atomização tiveram maior influência no tamanho médio final dos grânulos do que a fase de secagem.

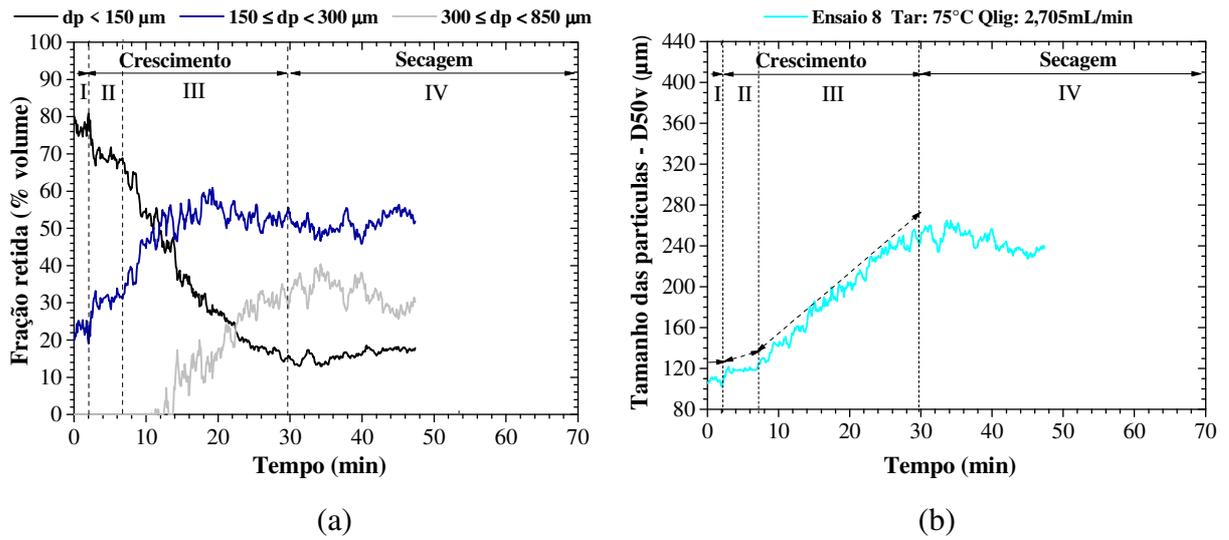


Figura 4.82: Evolução das classes de tamanho das partículas (a) e do tamanho médio (b) para o ensaio 8, $Q_{lig} = 2,705 \text{ mL/min}$, PUP como ligante.

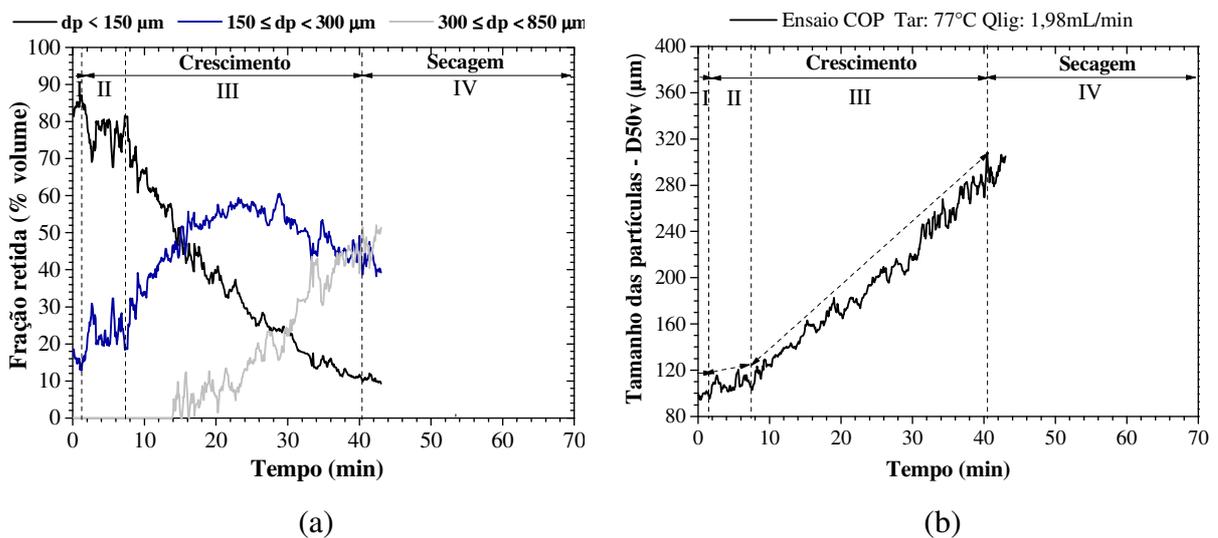


Figura 4.83: Evolução das classes de tamanho das partículas (a) e do tamanho médio (b) na condição ótima de processo utilizando PUP como ligante.

Na Tabela 4.32 são mostrados os tempos de duração dos períodos I e II para diferentes vazões de atomização e na COP. Quanto menor for a duração desses períodos, mais rápido é o crescimento dos grânulos.

Tabela 4.32: Tempo de duração do período I e do período II utilizando PUP como ligante.

Ensaio	T_{ar} (°C)	Q_{lig} (mL/min)	Período I (min)	Período II (min)
7	75	1,295	1,88	11,69
8	75	2,705	2,00	5,00
COP	77	1,98	1,71	5,89

Pelos resultados da Tabela 4.32, verifica-se que a duração do período I foi muito próxima para as condições analisadas. Pela comparação dos ensaios 7 e 8, observa-se que a duração do período II foi menor quando se usou maior vazão de atomização. Esse resultado pode ser atribuído à maior quantidade de ligante disponível para realizar a ligação entre as partículas, o que favorece a adesão e coalescência, antecipando a queda brusca na porcentagem de partículas finas e acelerando a formação de partículas grossas. Assim, o período III ocorre antes, reduzindo o tempo de duração do período II, no qual estão presentes apenas partículas finas e intermediárias. Além disso, é possível observar que a fração de grossos surgiu antes quando se usou maior vazão de atomização (10,76 min, ensaio 8), enquanto que no ensaio 7, a fração de grossos surgiu com 17,50 minutos de processo. Tal resultado confirma que o crescimento das partículas foi antecipado com o uso de maior vazão de atomização.

No entanto, apesar da maior vazão de atomização (ensaio 8) favorecer o início do crescimento dos grânulos, o tamanho médio final foi menor do que quando se usou baixa vazão de ligante (ensaio 7), o que pode ser atribuído à duração do período III, que ocorreu sob condições favoráveis de processo, conforme já exposto. Quando se usou baixa vazão de ligante, o período III foi mais longo do que quando se usou alta vazão, o que permitiu um tempo maior para a coalescência e consolidação entre partículas, aumentando o tamanho médio do aglomerado formado nessas condições. Na condição ótima de processo (COP), o tempo de duração do período II foi um tempo intermediário em relação ao tempo da maior (2,705 mL/min) e menor (1,295 mL/min) vazão de atomização do ligante, o que era esperado, pois a vazão de ligante utilizada na COP é intermediária.

4.10 Comparação entre os processos de aglomeração utilizando SAS e PUP como ligantes

4.10.1 Influência do tipo de ligante sobre D_{50v} e η

Na Tabela 4.33 constam os resultados de tamanho médio final (D_{50v}) e rendimento (η) obtidos sob as mesmas condições operacionais (T_{ar} e Q_{lig}) utilizando diferentes ligantes. Para facilitar o entendimento, essas situações foram nomeadas como A, B, C e D. A Figura 4.84 mostra a evolução do D_{50v} , da umidade e da eficiência de evaporação nas situações A e D.

Tabela 4.33: Influência do tipo de ligante nas respostas D_{50v} e η .

Ensaio		T_{ar} (°C)	Q_{lig} (mL/min)	Ligante	D_{50v} (μm)	η (%)
A	1	65	1,5	PUP	319,0	54,2
	1			SAS1%	222,0	70,3
	2			SAS2%	248,5	70,8
B	2	65	2,5	PUP	286,8	58,4
	3			SAS1%	223,1	73,9
	4			SAS2%	256,5	75,7
C	3	85	1,5	PUP	394,8	46,3
	5			SAS1%	229,3	68,1
	6			SAS2%	247,8	70,1
D	4	85	2,5	PUP	257,0	66,1
	7			SAS1%	207,8	75,7
	8			SAS2%	228,1	76,8

Pela Tabela 4.33, observa-se que maiores rendimentos e menores tamanhos de partícula ao final do processo (D_{50v}) foram obtidos quando se utilizou solução de alginato de sódio (1% ou 2%). Os maiores rendimentos obtidos com o uso de SAS podem ser atribuídos ao fato de que a aglomeração com este ligante, independente da concentração, ocorreu sob condições mais úmidas do que a aglomeração com PUP, o que é mostrado pelos maiores valores de eficiência de evaporação e umidade do produto, apresentados na Figura 4.84. A quantidade de água disponível no interior do leito é maior quando se utiliza soluções de alginato de sódio, visto que essas soluções possuem menos sólidos e, portanto, mais água do que a polpa de uva.

Quando SAS foi o ligante (condições mais úmidas), a taxa de crescimento foi favorecida no início do processo (Figura 4.84), reduzindo a perda de finos por arraste nessa fase que é crítica, favorecendo o rendimento. Por outro lado, quando PUP foi o ligante (condições mais secas), a taxa de crescimento foi menor no início do processo, o que provavelmente favoreceu o arraste de finos, prejudicando o rendimento. Aliado a isso, observou-se visualmente que nessas condições de menor umidade a movimentação das partículas foi mais intensa, contribuindo para o arraste de material para o ciclone.

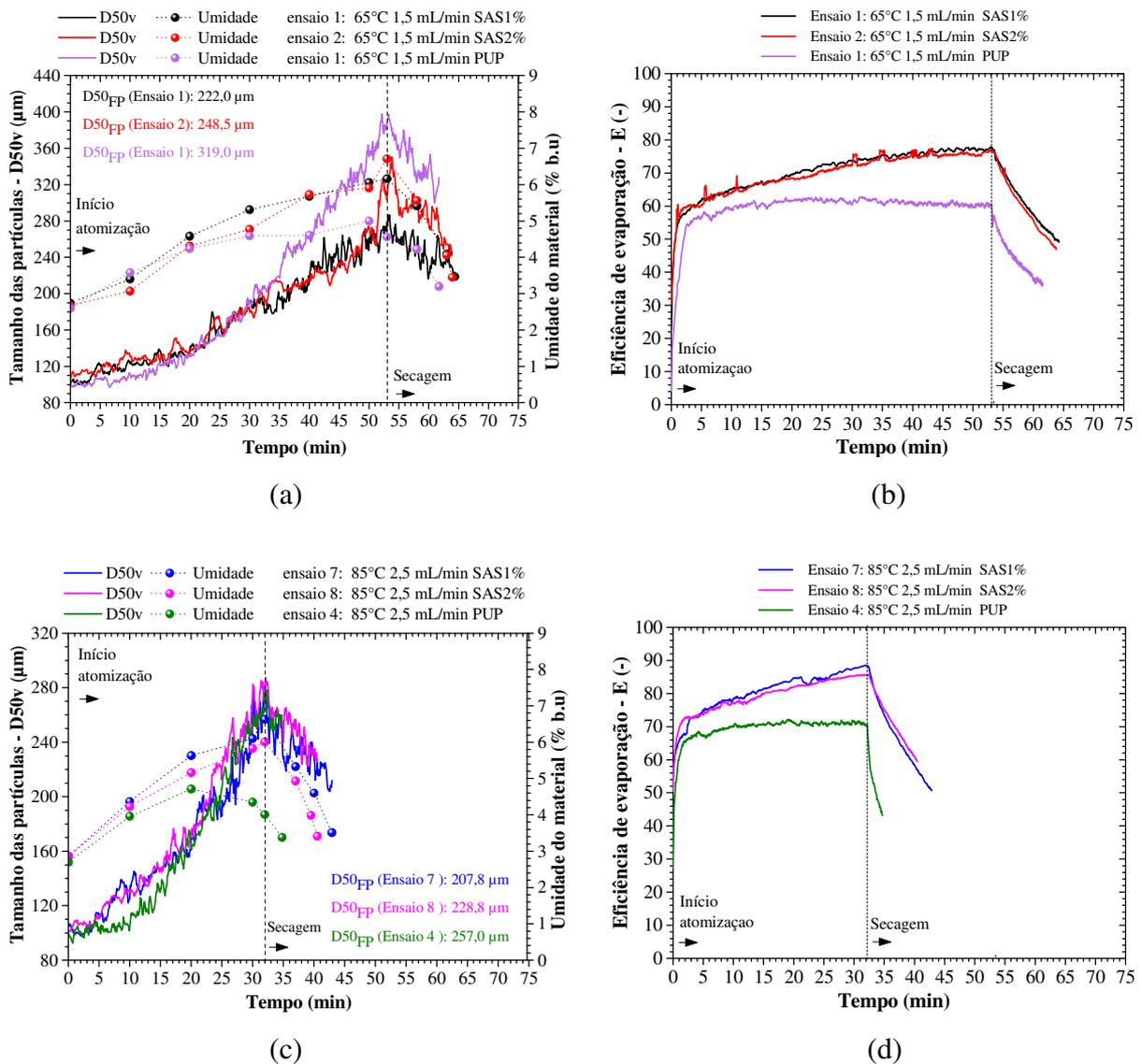


Figura 4.84: Evolução do D_{50v} e da umidade das partículas e eficiência de evaporação para os ensaios na situação A (a,b) e D (c,d).

No que se refere ao tamanho das partículas, pode-se notar que com o decorrer do processo em condições de baixa vazão de atomização (situação A - Figura 4.84a), a taxa de crescimento com PUP ultrapassa às taxas de crescimento com SAS, resultando em maiores valores de tamanho, tanto ao final da atomização quanto ao final da secagem. Para condições de alta vazão de atomização (situação D - Figura 4.84c), a taxa de crescimento com PUP se iguala às taxas de crescimento com SAS, resultando em valores similares de tamanho ao final da atomização para ambos os ligantes. No entanto, os grânulos obtidos com SAS apresentaram maior umidade ao final da atomização e necessitaram de maior tempo de secagem, o que resultou na quebra dos grânulos e, portanto, em menor tamanho médio final.

Quando SAS foi utilizado como ligante a capacidade de secagem do leito foi menor. Nessas condições de maior umidade no interior do leito, o aumento de tamanho das partículas durante a atomização ocorre principalmente devido a coalescência, sendo taxa de consolidação menor do que em condições mais secas (PUP). Assim, a taxa de transformação de pontes líquidas em sólidas é reduzida, o que pode ocasionar a ruptura das pontes líquidas, adiando o crescimento dos grânulos. Já, quando PUP foi o ligante, a capacidade de secagem do leito foi maior, com isso a taxa de consolidação dos grânulos durante a atomização é maior, o que favorece o aumento de tamanho das partículas, que crescem tanto por coalescência quanto por consolidação, ou seja, nessas condições (PUP) o equilíbrio entre o umedecimento e a secagem foi favorecido, o que resultou em maior D_{50v} (situação A - Figura 4.84 a). No caso de alta vazão de atomização (situação D - Figura 4.84 c), o tamanho médio final dos grânulos foi dependente do tempo de secagem, de modo que tempos mais longos resultaram em menor tamanho médio final devido à quebra dos grânulos.

Os maiores valores de D_{50v} obtidos com PUP também podem estar relacionados à menor quantidade de material presente no leito, o que levou a menores valores de rendimento. A aglomeração com PUP ocorreu em condições mais secas, o que favorece o arraste das partículas. Assim, as partículas maiores e em menor quantidade que permaneceram no leito tiveram o seu crescimento favorecido. Com isso, maiores valores de D_{50v} e menores valores de rendimento foram obtidos com o uso de PUP.

Ainda, para a aglomeração com diferentes ligantes a composição química e a viscosidade do ligante podem influenciar no crescimento dos grânulos. A polpa de uva é um líquido menos viscoso do que as soluções de alginato de sódio, o que foi observado visualmente.

Sabe-se que o aumento da viscosidade favorece o crescimento dos grânulos, conforme discutido no item 4.8.3.3. Desse modo, era esperado um maior tamanho para os grânulos obtidos com SAS, no entanto, os grânulos produzidos com PUP foram maiores. Tal resultado pode ser atribuído às condições operacionais, mas também à composição química do ligante. Acredita-se que os açúcares redutores presentes na polpa de uva sejam os principais constituintes responsáveis pela aglomeração das partículas, devido à sua característica pegajosa. Portanto, possivelmente a presença de açúcares redutores no ligante foi mais relevante para o crescimento dos grânulos do que a viscosidade, especialmente em condições mais secas (baixa Q_{lig}), favorecendo a formação de grânulos maiores.

4.10.2 Influência das variáveis no rendimento do processo (η)

O rendimento do processo variou entre 65,7% e 76,8% para a aglomeração com soluções de alginato de sódio e, entre 46,3% e 72,1%, quando se utilizou polpa de uva. Em ambos os casos, foi observado que a vazão de atomização apresentou forte influência no rendimento, sendo o efeito linear positivo e o efeito quadrático estatisticamente significativos para essa resposta. Para a aglomeração com PUP, o efeito quadrático da temperatura do ar também foi significativo no rendimento do processo, indicando que variações nessa variável influenciaram o rendimento.

Na Figura 4.85 são apresentados os gráficos de superfície de resposta e curvas de nível para a aglomeração com SAS e PUP, pelos quais é possível verificar a tendência no valor do rendimento do processo para cada ligante. É possível notar pela Figura 4.85 que, no geral, a combinação de vazão de atomização e temperatura do ar na condição do ponto central (2 mL/min) ou acima dessa condição, favoreceram o rendimento para a aglomeração com ambos os ligantes. O uso de alta vazão de atomização aumenta o rendimento do processo, uma vez que nessas condições a quantidade de ligante introduzida no leito é maior do que em baixas vazões, para um mesmo instante de tempo, o que favorece a adesão entre as partículas e, portanto, acelera o início da formação dos grânulos, aumentando a taxa de crescimento das partículas. Com isso, o arraste das partículas finas é reduzido, resultando em maiores rendimentos.

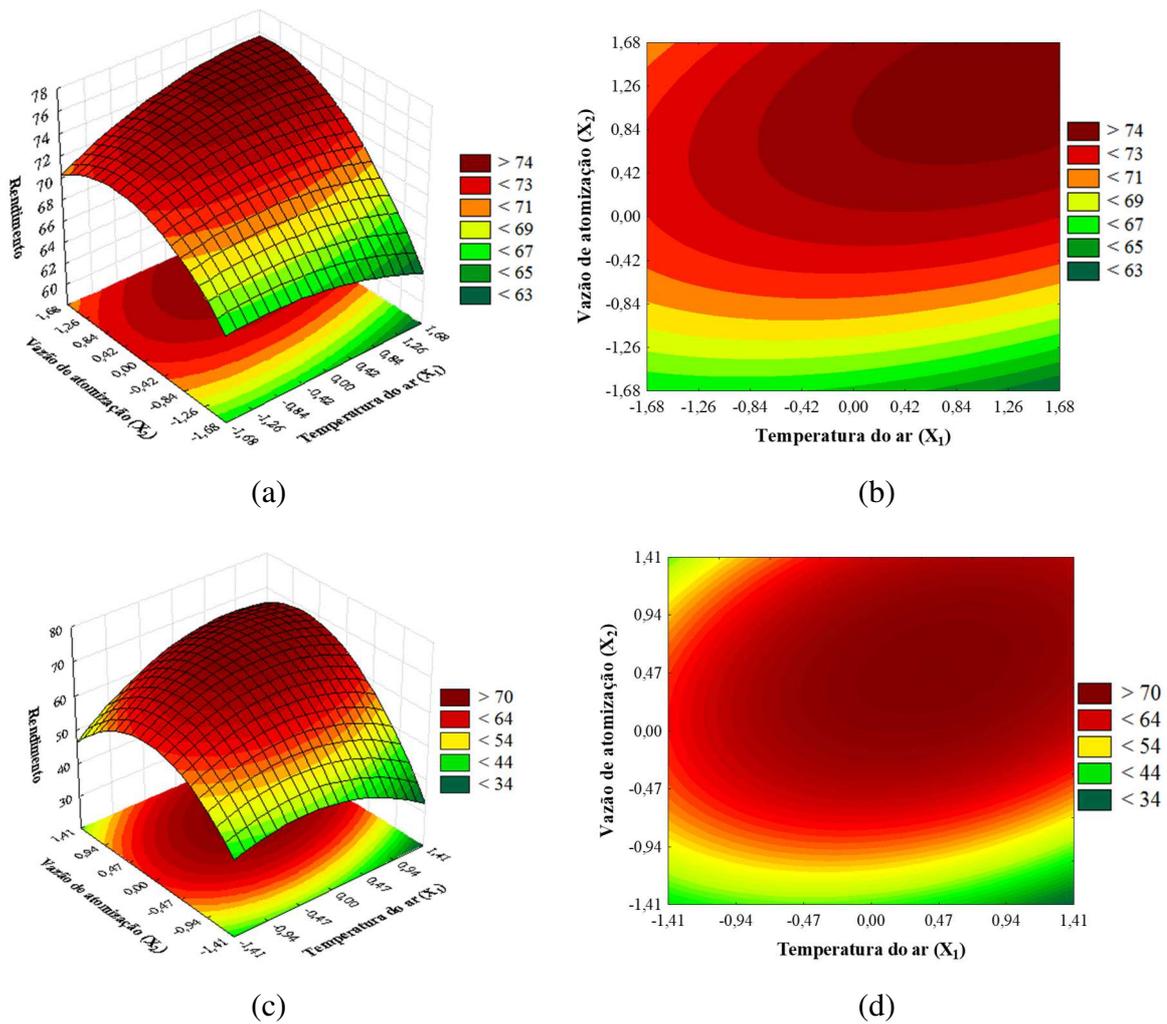


Figura 4.85: Superfícies de resposta e curvas de nível para o rendimento (η), usando SAS (a, b) e PUP (c, d).

A significância do efeito da temperatura do ar para a aglomeração com polpa de uva pode ser relacionada à maior quantidade de sólidos presente nesse ligante, o que fez com que a aglomeração com PUP, de maneira geral, ocorresse em condições mais secas, o que é demonstrado pelos menores valores de eficiência de evaporação, bem como pelos menores valores de umidade do produto ao final da atomização, conforme mostrado anteriormente. Portanto, em condições mais secas, as variações na temperatura do ar resultaram em maior efeito sobre o rendimento do processo. Para a aglomeração utilizando SAS, onde o processo ocorreu sob condições mais úmidas, a variação da temperatura do ar nos níveis estudados não foi suficiente para provocar mudanças significativas no rendimento do processo.

4.10.3 Influência das variáveis no tamanho médio final das partículas (D_{50v})

O tamanho médio final das partículas variou entre 189,8 μm e 275,2 μm para a aglomeração com SAS e, entre 238,5 μm e 394,8 μm , quando se utilizou PUP. Pela análise estatística, constatou-se que para a aglomeração com SAS, o efeito quadrático da Q_{lig} e o efeito linear negativo da T_{ar} foram significativos. Para a aglomeração com PUP, o efeito linear da Q_{lig} e a interação entre as variáveis $Q_{lig} \times T_{ar}$ foram significativos. Portanto, as variáveis T_{ar} e Q_{lig} influenciaram no D_{50v} de maneira distinta para cada ligante, resultando em diferenças nas tendências das superfícies de resposta, conforme mostrado na Figura 4.86.

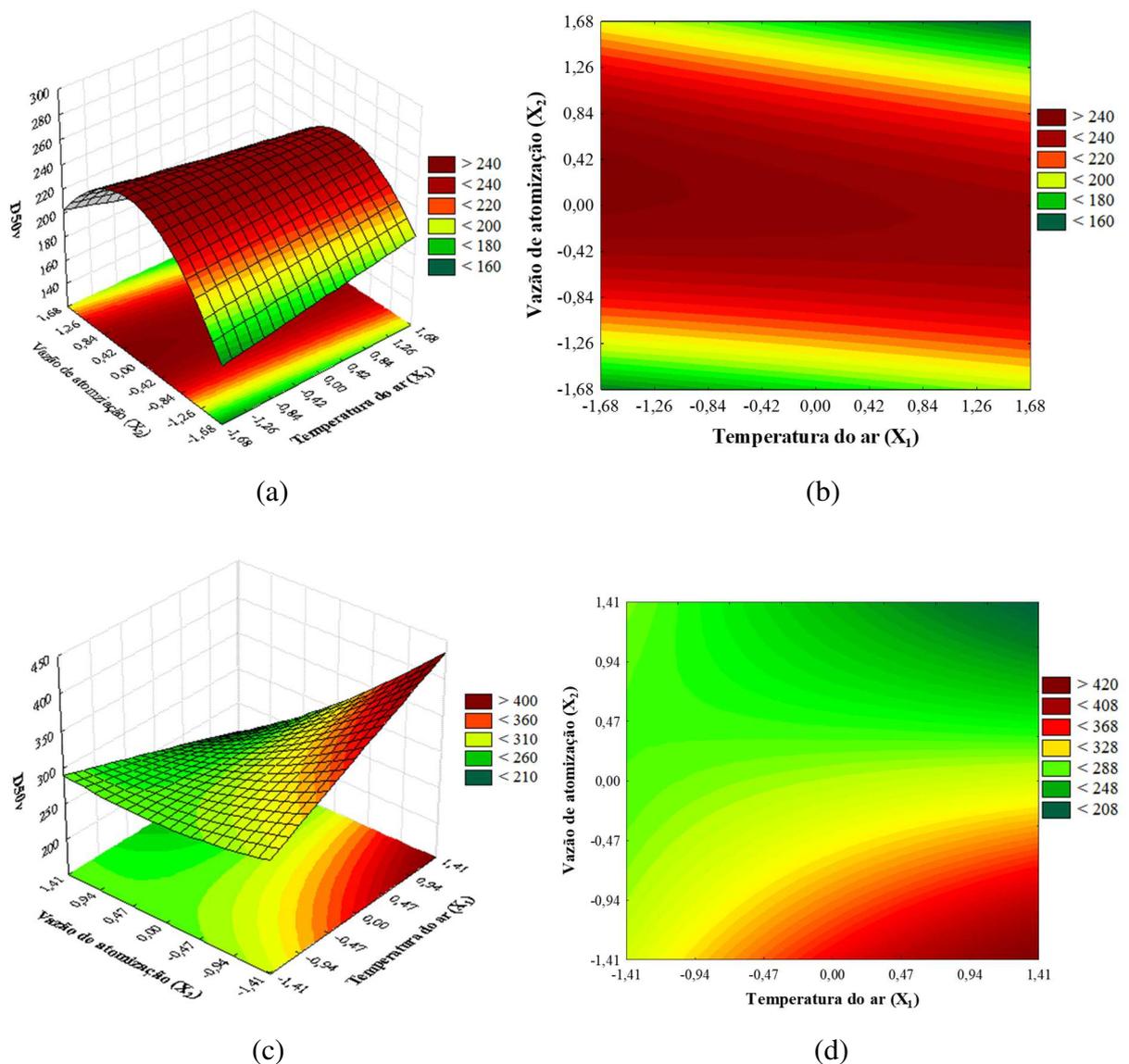


Figura 4.86: Superfícies de resposta e curvas de nível para o tamanho médio final (D_{50v}) usando SAS (a, b) e PUP (c,d).

Para a aglomeração com SAS, Figura 4.86 (a) e (b), há uma grande faixa de Q_{lig} na qual se obtém elevados valores de D_{50v} , que abrange desde o nível inferior (-1) até o nível superior (+1), para qualquer T_{ar} . Em uma mesma Q_{lig} , o decréscimo da temperatura do ar tende a aumentar o tamanho médio final das partículas. Além disso, o efeito da concentração de ligante também foi significativo no D_{50v} , entretanto, como essa variável não foi comum para os ligantes, seu efeito não será abordado nessa etapa, uma vez que já foi exposto no item 4.8.

No que se refere à aglomeração com PUP, Figura 4.86 (c) e (d), o efeito linear negativo de Q_{lig} foi significativo. Logo, menores Q_{lig} , abaixo do ponto central, favorecem a obtenção de grânulos maiores, principalmente quando se usa alta T_{ar} acima do ponto central. Os maiores valores de D_{50v} são obtidos para a combinação de vazão de atomização de 1,295 mL/min (-1,41) a 1,5 mL/min (-1) e temperatura do ar de 75 °C (0) a 89,1 °C (+1,41).

Os valores de tamanho médio final são uma consequência do processo como um todo, o qual envolve a atomização e a secagem. Assim, a análise da evolução do tamanho das partículas e os valores de eficiência de evaporação apresentados nas Figuras 4.87 e 4.88, permitem um melhor entendimento da influência das variáveis operacionais no D_{50v} obtido com cada ligante.

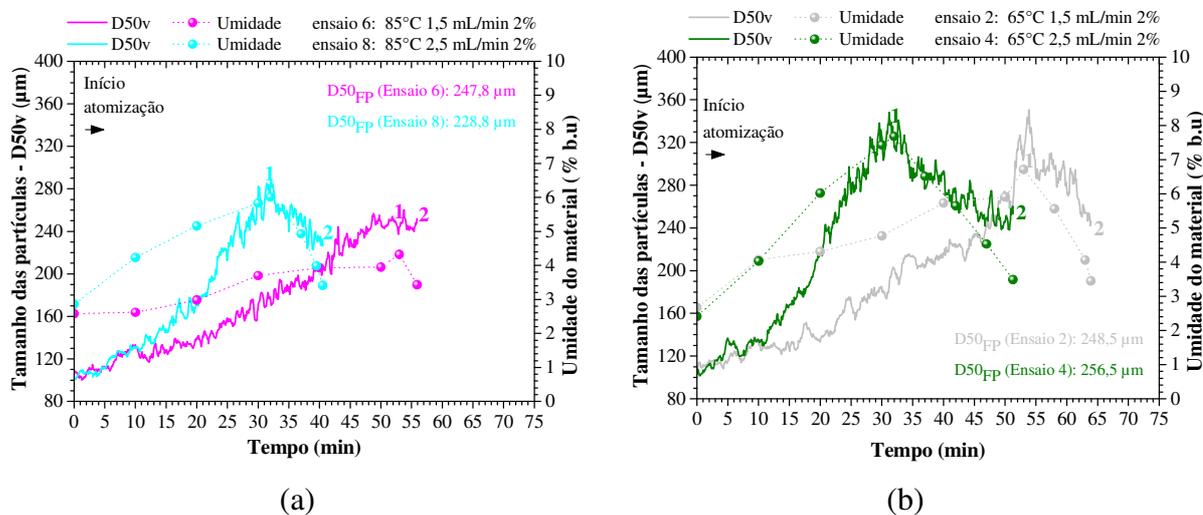


Figura 4.87: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 6 e 8 e (b) 2 e 4 utilizando SAS. Com (1) final da atomização e (2) final da fase de secagem.

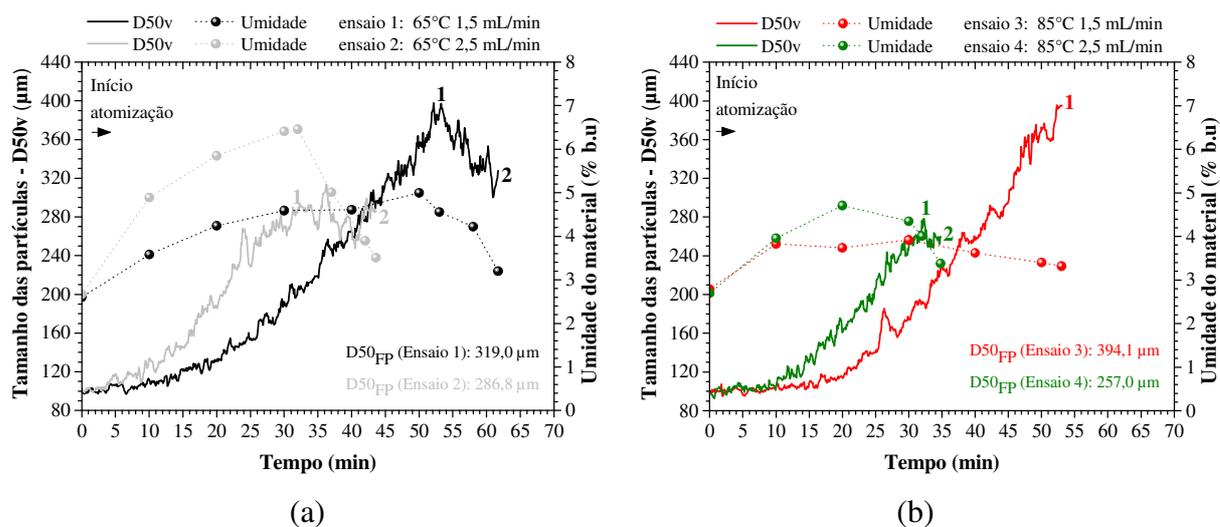


Figura 4.88: Evolução do D_{50v} e da umidade do material para os ensaios (a) 1 e 2 e (b) 3 e 4 utilizando PUP. Com (1) final da atomização e (2) final da fase de secagem.

Pela Figura 4.87, observa-se que para a aglomeração com SAS maior vazão de atomização resultou em maior tamanho médio ao final da atomização (D_{50vFA}). No entanto, o aumento da vazão de atomização resultou em menor (Figura 4.87a) ou maior (Figura 4.87 b) tamanho médio final (D_{50v}), o que acarretou no efeito quadrático dessa variável, sendo os menores valores de D_{50v} atribuídos à redução de tamanho dos grânulos na fase de secagem. De forma oposta, para a aglomeração com PUP (Figura 4.88) menor vazão de atomização proporcionou maior tamanho médio ao final da atomização (D_{50vFA}), sendo o aumento dos grânulos tão pronunciado, que mesmo com a secagem, esses permaneceram maiores ao final do processo, resultando no efeito linear negativo da vazão de atomização.

Portanto, verificou-se que o efeito da vazão de atomização do ligante sobre o tamanho médio das partículas difere para cada ligante, o que pode estar relacionado com a afinidade entre a proteína e o ligante, demonstrada pelo valor do ângulo de contato (Tabela 4.3).

O valor do ângulo de contato entre a polpa de uva e a proteína foi zero, sendo um indício da maior afinidade entre a proteína e polpa, quando comparado com a proteína e as soluções de alginato. Assim, no caso de alta afinidade entre partícula-ligante (proteína-polpa de uva), condições de menor umidade dentro do leito (baixa Q_{lig}) resultaram em grânulos maiores ao final da atomização. Em condições de menor umidade, o balanço térmico (umedecimento e secagem das partículas) durante a fase de atomização é maior, aumentando a probabilidade de consolidação dos grânulos durante a atomização, o que favorece o aumento de tamanho das

partículas, que crescem tanto por coalescência quanto por consolidação, proporcionando um maior tamanho ao final da fase de atomização.

Em virtude da característica pegajosa dos açúcares e da maior concentração de sólidos (16,13%) na PUP em comparação à SAS, em condição de alta Q_{lig} foi observada uma menor movimentação das partículas e a presença de material aderido às paredes do equipamento durante a fase de atomização para o ligante PUP. Nessas condições de maior umidade e menor movimentação das partículas, o crescimento ocorre principalmente devido à coalescência, pois a taxa de consolidação é menor em decorrência da menor taxa de secagem. Com isso, as pontes líquidas que unem os aglomerados ficam propensas à ruptura, uma vez que sua transformação em pontes sólidas ocorre a uma taxa menor, o que retarda o crescimento e leva à formação de grânulos menores, como pode ser observado na Figura 4.88.

Para uma menor afinidade entre partícula-ligante (proteína-alginato de sódio), condições de maior umidade (maior Q_{lig}) favoreceram o crescimento dos grânulos, pois essas condições permitem menor taxa de evaporação do ligante, o qual permanece em contato com as partículas por um tempo maior, o que favorece o crescimento quando a afinidade é menor.

4.10.4 Caracterização dos produtos aglomerados: fluidez e tempo de instantaneização

Em relação à fluidez, constatou-se que a aglomeração com polpa de uva (PUP) e também a aglomeração com soluções de alginato de sódio (SAS) proporcionaram uma melhora dessa propriedade, para a maioria das condições estudadas. De uma maneira geral, tanto para a aglomeração com PUP, quanto para a aglomeração com SAS, maior valor de tamanho médio de partícula e menor quantidade de finos resultaram em melhor nível de fluidez. Assim, os produtos aglomerados que apresentaram fração de finos ($dp < 150 \mu m$) abaixo de 20%, exibiram características de bom escoamento/escoamento livre ou escoamento livre/escoamento livre. Quando a fração de finos foi acima de 20%, o escoamento foi classificado como bom escoamento/intermediário ou moderado/intermediário.

Para a aglomeração com PUP, todas as condições estudadas resultaram em produtos aglomerados com característica de bom escoamento/escoamento livre ou escoamento livre/escoamento livre, visto que apresentaram valores menores do que 20% e 1,2, para os Índices de Carr e de Hausner, respectivamente. Esse resultado é uma consequência dos elevados valores de tamanho médio final ($D_{50v} \geq 238,5 \mu m$) e da pequena fração de finos, que foi menor do que 20% para todos os produtos aglomerados com polpa de uva.

Para a aglomeração com SAS, as características de escoamento variaram de bom escoamento/escoamento livre até escoamento moderado/intermediário, dependendo da fração de finos e do valor do tamanho médio final (D_{50v}). Os produtos com valores de D_{50v} menores do que os obtidos com PUP, apresentaram características de bom escoamento/intermediário e escoamento moderado/intermediário. A fração de finos foi maior do que 25% para os produtos que apresentaram escoamento moderado quanto ao I_{Carr} e intermediário quanto ao HR, ou seja, mantiveram a característica de escoamento da matéria-prima.

No que se refere ao tempo de instantaneização, avaliando-se o processo de aglomeração com os dois ligantes, foi verificada uma melhora considerável em relação à matéria-prima. Constatou-se que o tempo de instantaneização dos aglomerados tende a decrescer conforme aumenta o tamanho médio final das partículas. Desse modo, os pós aglomerados com maior tamanho médio final apresentaram menores valores de tempo de instantaneização. Para todos os produtos aglomerados, foi observado que a imersão (ou afundamento) de porções do material no líquido (água) ocorreu ainda durante o molhamento das partículas, sendo que a imersão e dispersão completa do material ocorreram logo após o total molhamento das partículas. Portanto, as propriedades de molhabilidade, imersibilidade e dispersibilidade da proteína concentrada de arroz em pó foram melhoradas após o processo de aglomeração. Essas etapas ocorreram em poucos segundos, o que caracteriza um produto instantâneo.

O tempo de instantaneização da matéria-prima foi de $140 \text{ s} \pm 2,8 \text{ s}$, enquanto que, para os aglomerados, o tempo de instantaneização foi menor do que 23 segundos para os produtos aglomerados com SAS e menor do que 8 segundos para os produtos aglomerados com PUP. No geral, os pós aglomerados com PUP apresentaram menor tempo de instantaneização em relação aos pós aglomerados com SAS. Tal resultado pode ser atribuído aos açúcares presentes na composição da polpa de uva, os quais apresentam elevada solubilidade em água, contribuindo para o aumento da molhabilidade dos pós aglomerados com a polpa.

4.10.5 Condições ótimas de processo para cada ligante

A combinação das variáveis independentes que resultaram na condição ótima de processo (COP) para cada ligante é mostrada na Tabela 4.34.

Tabela 4.34: COP para os processos com solução de alginato de sódio e polpa de uva.

Variável	Condição ótima (SAS)	Condição ótima (PUP)
T_{ar} (°C)	82	77
Q_{lig} (mL/min)	2,16	1,98
C_{lig} (%)	2,34	-

T_{ar} : temperatura do ar; Q_{lig} : vazão de atomização do ligante; SAS: processo de aglomeração com solução de alginato de sódio como ligante; PUP: processo de aglomeração com polpa de uva como ligante.

Na Tabela 4.35 são apresentados os valores de rendimento do processo, tamanho médio final, fluidez, tempo de instantaneização, concentração de antocianinas e teor de proteínas para os produtos aglomerados obtidos nas condições ótimas de processo para cada ligante. Também, são apresentadas essas informações para a matéria-prima, sendo possível observar as diferenças ocasionadas devido ao processo de aglomeração.

Tabela 4.35: Comparação entre a matéria-prima e o produto aglomerado na condição ótima para cada ligante.

Propriedade	Matéria-prima	COP (SAS)	COP (PUP)
η (%)	-	77,7	71,1
D_{50v} (μm)	54,2	270,5	302,8
Fluidez (I_{Carr})	Moderado	Bom escoamento	Bom escoamento
Fluidez (HR)	Intermediário	Escoamento livre	Escoamento livre
t_i (s)	$140 \pm 2,8$	$7,8 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$
C_a (mg/100g)	-	-	11,79
Proteínas (%)	$82,40 \pm 0,81^a$	$83,74 \pm 0,54^a$	$81,56 \pm 1,00^a$
Umidade (% b.u.)	$2,67 \pm 0,05$	$3,51 \pm 0,06$	$3,33 \pm 0,12$

COP: condição ótima de processo; SAS: processo de aglomeração com solução de alginato de sódio como ligante; PUP: processo de aglomeração com polpa de uva como ligante η : rendimento do processo; D_{50v} : tamanho médio final das partículas; I_{Carr} : índice de Carr; HR: índice de Hausner; t_i : tempo de instantaneização; C_a : concentração de antocianinas.

Pelos resultados da Tabela 4.35, pode-se observar que nas condições ótimas de processo foi possível alcançar rendimentos acima de 70% para ambos os ligantes, com um aumento significativo no tamanho médio das partículas, cerca de 5 vezes o tamanho médio da

matéria-prima (54,2 μm). Concomitantemente, quando a polpa de uva foi utilizada como ligante, foi possível obter um produto proteico incorporado com antocianinas.

Além disso, nessas condições ótimas foi possível obter produtos aglomerados com baixo teor de umidade e com melhoras consideráveis nas propriedades de fluidez e no tempo de instantaneização. Os produtos aglomerados apresentaram bom escoamento quanto ao índice de *Carr* e escoamento livre quanto ao índice de Hausner, com redução de 94% e 97% no tempo de instantaneização para o pó aglomerado com SAS e com PUP, respectivamente. Essa melhora do tempo de instantaneização é mostrada na Figura 4.89.

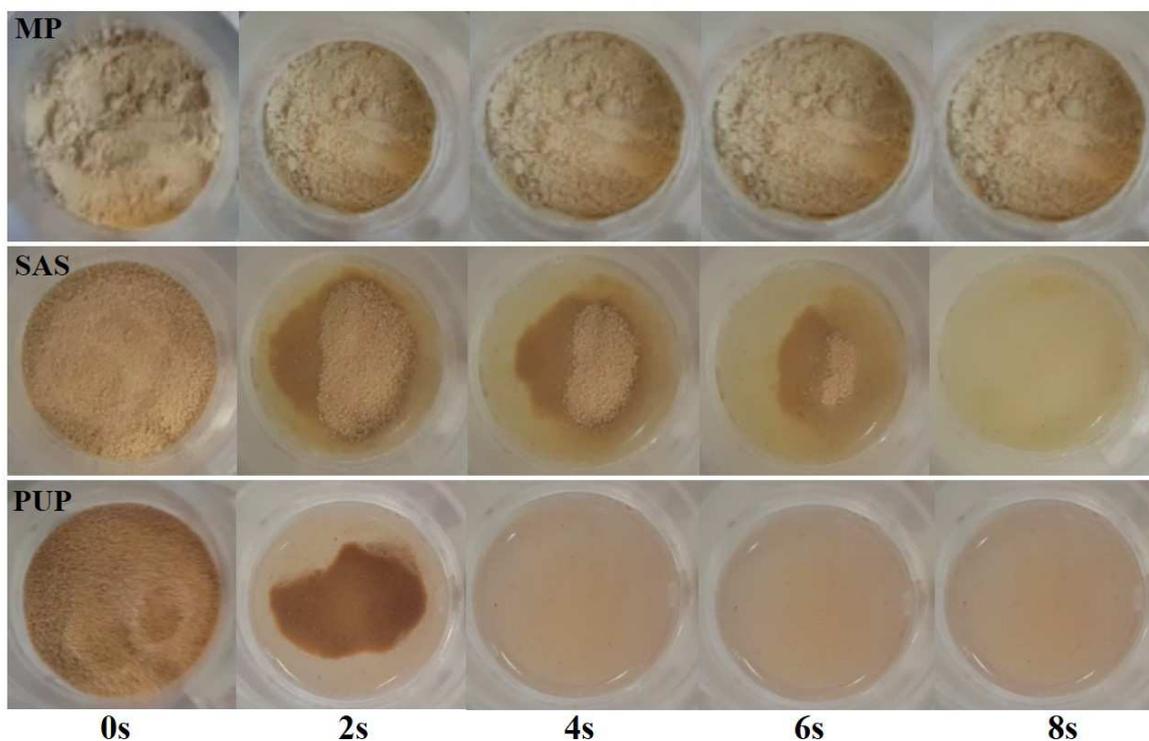


Figura 4.89: Fotografias (vista superior do dispositivo) obtidas durante o teste de tempo de instantaneização para a matéria-prima (MP) e pós aglomerados na COP para cada ligante.

O teor de proteínas da matéria-prima e dos produtos aglomerados foi estatisticamente igual, sendo esses acima de 80%. Tais resultados demonstram que ambos os ligantes são viáveis para a aglomeração de proteína concentrada de arroz, sendo possível obter produtos instantâneos de elevado valor nutricional, baixa umidade e elevados rendimentos na condição ótima de processo.

Na Figura 4.90 é mostrada uma fotografia da matéria-prima (proteína concentrada do arroz antes da aglomeração) e dos pós aglomerados obtidos nas condições ótimas de processo para cada ligante.



Figura 4.90: Fotografia da matéria-prima (MP) e dos pós aglomerados na COP para cada ligante.

Pela Figura 4.90 é possível notar claramente a mudança no tamanho das partículas após o processo de aglomeração. Em relação a cor, observa-se a predominância da coloração bege claro para a matéria-prima, enquanto que, o produto aglomerado com solução de alginato de sódio apresentou coloração bege em um tom mais escuro. No que se refere ao produto aglomerado com polpa de uva, este apresentou a coloração mais escura que se aproxima do marrom, resultado da mistura da coloração bege da matéria-prima e da coloração roxa da polpa.

4.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram obtidas com aumento de 100, 500, 1000 e 5000 vezes. As Figuras 4.91e 4.92 mostram as micrografias da matéria-prima e dos pós aglomerados obtidos na condição ótima para cada ligante (SAS 2,34% e PUP).

Pelas micrografias apresentadas na Figura 4.91 pode-se observar claramente o aumento do tamanho das partículas após o processo de aglomeração. Pela análise da Figura 4.91 (a) e (b) é possível constatar que a matéria-prima é constituída por partículas de diferentes tamanhos, incluindo partículas muito pequenas, corroborando com os resultados de distribuição de tamanho de partícula apresentados no item 4.1. Ainda, é possível observar que a maioria das partículas da matéria-prima se encontram dispersas, sem ligação entre elas, embora possam estar encostadas umas nas outras. Já nos pós aglomerados, as partículas estão unidas umas às outras por meio de pontes sólidas formadas pelo ligante, resultando em aglomerados de partículas (Figura 4.91 c - f).

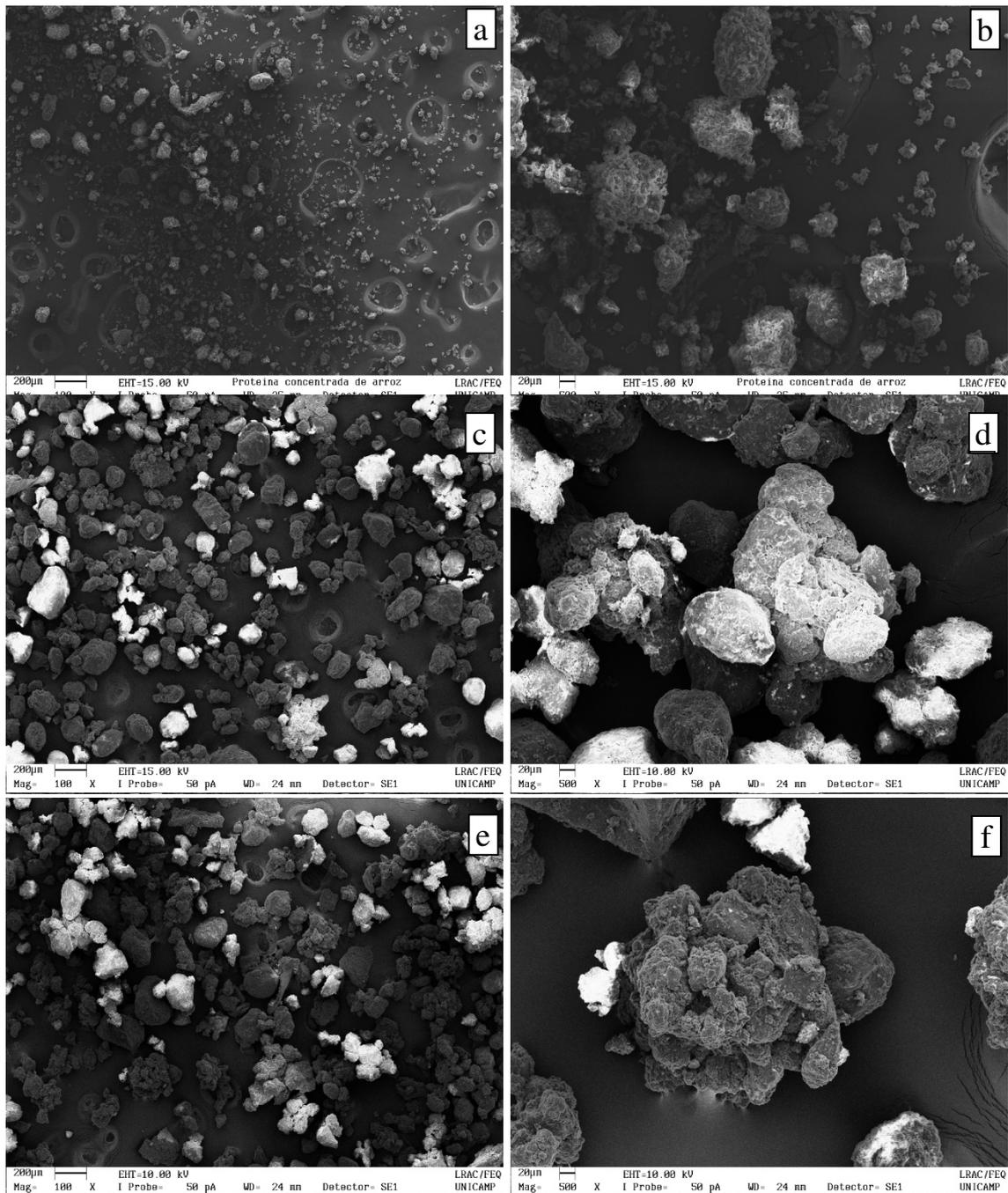


Figura 4.91: Micrografias da matéria-prima (a, b), pó aglomerado com SAS 2,34% (c, d) e pó aglomerado com PUP (e, f), ampliações de 100x (a, c, e) e 500x (b, d, f).

Pela comparação das micrografias da matéria-prima (a,b) com as micrografias dos pós aglomerados (c, d, e, f), Figura 4.91, é possível perceber que com o aumento do tamanho as partículas passam por uma transformação estrutural. Enquanto as partículas da matéria-prima apresentam menor tamanho, estrutura mais arredondada e compacta, as partículas dos pós

aglomerados possuem maior tamanho, estrutura irregular e superfície porosa, que são características de pós aglomerados. Também, observa-se que as partículas da matéria-prima e dos pós aglomerados apresentam superfície rugosa.

Outros estudos também reportaram a formação de partículas irregulares e porosas por meio do processo de aglomeração de pós alimentícios (JINAPONG et al., 2008; DACANAL e MENEGALLI, 2010; HIRATA et al., 2013; MACHADO et al., 2014).

A estrutura irregular e porosa dos aglomerados possibilita a rápida penetração de líquido no seu interior, favorecendo a molhabilidade (FREUDIG et al., 2009; KNIGHT, 2001). Deste modo, a estrutura irregular e porosa dos grânulos formados por meio do processo de aglomeração com ambos os ligantes, contribuiu para o aumento das propriedades de instantaneização da proteína concentrada de arroz.

As constatações relacionadas à forma e superfície das partículas da matéria-prima são semelhantes às encontradas por Amagliani et al. (2016), que observaram partículas de diferentes tamanhos, com formato arredondado-irregular e superfície rugosa para diferentes pós de proteína concentrada de arroz analisados por micrografias. As características de tamanho, forma e superfície das partículas da matéria-prima são possivelmente decorrentes das operações de moagem e secagem (em estufa), as quais são necessárias para a obtenção da proteína concentrada de arroz em pó, conforme exposto no item 3.2.1.

Com aumento das micrografias apresentadas na Figura 4.92 (a) e (c), foram obtidas as micrografias que constam na Figura 4.92 (b) e (d), pelas quais se verifica, pelas regiões em destaque, que ambos os ligantes formaram pontes sólidas resistentes, ou seja, sem a presença de rachaduras. Essas pontes deixam a aparência de que a solução ligante e a partícula se fundiram em alguns lugares. Para o ligante alginato de sódio, soluções mais viscosas possibilitaram a formação de pontes mais resistentes à ruptura durante a fluidização, o que favoreceu o crescimento das partículas. Já para a polpa de uva, a formação de pontes resistentes pode ser atribuída à característica pegajosa dos açúcares redutores presente na polpa, uma vez que a viscosidade da polpa de uva é muito menor do que a viscosidade da solução de alginato de sódio (SAS 2,34%), o que foi constatado visualmente.

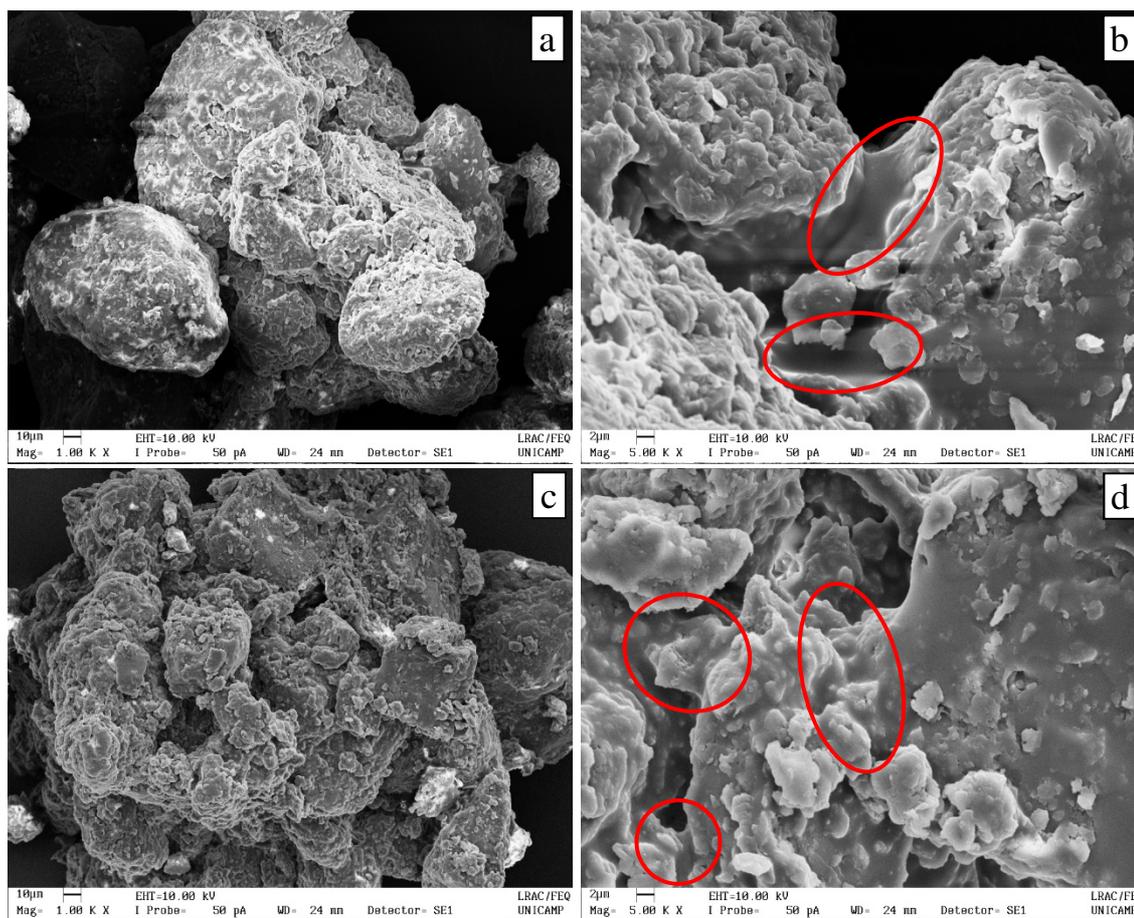


Figura 4.92: Micrografias do pó aglomerado com SAS 2,34% (a, b) e do pó aglomerado com PUP (c, g), ampliações de 1000x (a, c) e 5000x (b, d).

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados dessa pesquisa, foi possível verificar que a aglomeração de proteína concentrada de arroz em leite fluidizado se mostrou viável do ponto de vista operacional, uma vez que proporcionou o crescimento das partículas, sendo obtidos resultados promissores quanto à qualidade do produto aglomerado e desempenho do processo.

A velocimetria de filtro espacial (VFE) mostrou ser um método adequado para o monitoramento do tamanho das partículas, durante a aglomeração de proteína concentrada de arroz em leite fluidizado, uma vez que foi sensível às alterações de tamanho das partículas durante todo o processo (atomização e secagem), sendo os resultados obtidos *in-line* validados com o método *off-line* de difração a laser.

O crescimento das partículas e a quebra dos grânulos foram fortemente influenciados pelas variáveis operacionais estudadas. Para ambos os ligantes, polpa de uva e alginato de sódio, o aumento da vazão de atomização proporcionou maior taxa de crescimento, o que também foi observado em relação ao aumento da concentração de ligante, quando solução de alginato de sódio foi utilizada. Altas vazões de ligante e baixas temperaturas do ar formaram grânulos mais resistentes à quebra durante a secagem, para ambos os casos.

Com o monitoramento *in-line* do tamanho das partículas, foi possível explicar e melhor compreender a significância dos efeitos das variáveis operacionais estudadas nos planejamentos, possibilitando um melhor entendimento dos resultados de tamanho médio e rendimento obtidos ao final do processo.

Os planejamentos experimentais propostos permitiram estabelecer condições ótimas de aglomeração para os dois ligantes estudados. A análise estatística mostrou que a vazão de atomização do ligante foi a variável operacional com maior influência no rendimento e no tamanho médio final do processo para ambos os ligantes, além de apontar a temperatura do ar como a variável operacional com maior efeito na concentração de antocianinas no produto aglomerado. Contudo, a temperatura do ar e a concentração de ligante também apresentaram influência no tamanho médio final, quando solução de alginato de sódio foi utilizada.

Nas condições ótimas de aglomeração, foi possível obter um processo de alta desejabilidade para ambos os ligantes, visto que foram obtidos rendimentos acima de 70%, com um aumento no tamanho médio final de cerca de 5 vezes e, quando polpa de uva foi utilizada, verificou-se a incorporação de antocianinas no produto final (11,79 mg/100g). Essas condições proporcionaram um pó proteico com baixa umidade, alto teor de proteínas e com melhores propriedades de instantaneização e fluidez, em relação à matéria-prima. Apesar das perdas no

teor de antocianinas causadas pelo processo, foi verificada a incorporação desse composto no pó aglomerado, agregando ao produto final compostos bioativos naturais associados a benefícios à saúde.

Em relação aos ligantes, ambos se mostraram adequados para a aglomeração de proteína concentrada de arroz. No entanto, a polpa de uva é uma escolha mais vantajosa, devido à facilidade de manipulação, presença de compostos bioativos e ampla disponibilidade.

Os produtos obtidos apresentaram excelentes propriedades físicas e nutricionais, com elevado potencial para a aplicação no desenvolvimento de produtos funcionais e formulações hipoalergênicas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o processo de aglomeração de proteína concentrada de arroz utilizando os mesmos ligantes por meio de outras técnicas de aglomeração via úmida, tais como em *high shear* (misturador de cisalhamento elevado), tambor rotativo, extrusão/esferonização, e então contrapor os resultados com a aglomeração em leite fluidizado, a fim de ampliar o conhecimento da aglomeração desse produto e tentar obter um produto com maior concentração de antocianinas.
- Estudar o comportamento reológico das soluções ligantes a fim investigar a sua influência sobre o crescimento dos grânulos.
- Acoplar ao leite fluidizado filtros manga suspensos no canal de escoamento do gás para conter as perdas de material por arraste, bem como estudar a aglomeração do material iniciando com uma quantidade de material já aglomerada, a fim de aumentar o rendimento do processo.
- Investigar a influência do processo de aglomeração nas propriedades funcionais da proteína aglomerada, tais como capacidade emulsificante, de formação de espuma e de absorção de água, a fim de avaliar a possível influência das diferentes condições operacionais nessas propriedades.
- Aplicar a proteína concentrada de arroz aglomerada na formulação de produtos alimentícios, a fim de investigar a influência do tamanho das partículas na qualidade do produto desenvolvido, e contrapor as informações com a utilização de proteína concentrada de arroz *in-natura*.
- Estudar a aglomeração da proteína concentrada de arroz com outras proteínas vegetais, tais como a proteína de ervilha, a fim de obter um produto proteico instantâneo que agregue os benefícios de ambas as proteínas.
- Realizar o processo de aglomeração de proteína concentrada de arroz em leite fluidizado com outras polpas de frutas que contenham menor quantidade de açúcar que a polpa de uva, para confirmar se a presença desses compostos favorece a formação dos grânulos.
- Estudar a estabilidade do produto aglomerado frente ao oxigênio, luz e temperatura.
- Por meio de análise sensorial, explorar as características organolépticas do produto aglomerado, a fim de avaliar a aceitação do produto.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAFC. Agriculture and Agri-Food Canada. **Health and Wellness Trends in Brazil**. Market analysis report. June 2010. Disponível em: https://www.gov.mb.ca/agriculture/market-prices-and-statistics/trade-statistics/pubs/brazil_health_wellness_en.pdf. Acesso em: 10 de abril de 2014.

ABDUL-HAMID, A.; LUAN, Y. S. Functional properties of dietary prepared from defatted rice bran. **Food Chemistry**, v. 68, p. 15-19, 2000.

ABE, L. T.; DA MOTA, R. V.; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 394-400, 2007.

ADÁMEZ, J. D.; SAMINO, E. G.; SÁNCHEZ, E. V.; GONZÁLEZ-GÓMEZ, D. *In vitro* estimation of the antibacterial activity and antioxidant capacity of aqueous extracts from grape-seeds (*Vitis vinifera* L.). **Food Control**, v. 24, n. 1, p. 136-141, 2012.

AFAQ, F.; SYED, D. N.; MALIK, A.; HADI, N.; SARFARAZ, S.; KWEON, M. H.; KHAN, N.; ZAID M. A.; MUKHTAR, H. Delphinidin, an anthocyanidin in pigmented fruits and vegetables, protects human HaCaT keratinocytes and mouse skin against UVB-mediated oxidative stress and apoptosis. **Journal of Investigative Dermatology**, v. 127, n. 1, p. 222-232, 2007.

AGBOOLA, S.; NG, D.; MILLS, D. Characterisation and functional properties of Australian rice protein isolates. **Journal of Cereal Science**, v. 41, n.3, p. 283-290, 2005.

ALSHIHABI, F.; VANDAMME, T.; BETZ, G. Focused beam reflectance method as an innovative (PAT) tool to monitor in-line granulation process in fluidized bed. **Pharmaceutical Development and Technology**, v. 18, n. 1, p. 73-84, 2013.

AMAGLIANI, L.; O'REGAN, J.; KELLY, A. L.; O'MAHONY, J. A. Physical and flow properties of rice protein powders. **Journal of Food Engineering**, v. 190, p. 1-9, 2016.

ANSELM, E.; CHATAIGNEAU, M.; NDIAYE, M.; CHATAIGNEAU, T.; SCHINI-KERTH, V. B. Grape juice causes endothelium-dependent relaxation via a redox-sensitive Src- and Akt-dependent activation of eNOS. **Cardiovascular Research**, v. 73, p. 404-413, 2007.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of AOAC International**. (16 ed.). Washington, 1995.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of AOAC International**. (18 ed.). Gaitheersburg, 2005.

ARP, Z.; SMITH, B.; DYCUS, E.; O'GRADY, D. Optimization of a high shear wet granulation process using focused beam reflectance measurement and particle vision microscope technologies. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 100, n. 8, p. 3431-3440, 2011.

AUGST, A. D.; KONG, H. J.; MOONEY, D. J. Alginate hydrogels as biomaterials. **Macromolecular Bioscience**, v. 6, n. 8, p. 623-633, 2006.

BARKOUTI, A.; RONDET, E.; DELALONDE, M.; RUIZ, T. Influence of physicochemical binder properties on agglomeration of wheat powder in couscous grain. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 234-240, 2012.

BAUER, J. F. Wettability. **Journal of Validation Technology**, v. 16, n. 1, p. 32-38, 2010.

BARNES, G.; GENTLE, I. Capillarity and the mechanics of surfaces. In: BARNES, G.; GENTLE, I. **Interfacial Science: an introduction**. New York: Oxford University Press Inc. 2^a ed., 2011, p. 10-42.

BENALI, M.; GERBAUD, V.; HEMATI, M. Effect of operating conditions and physicochemical properties on the wet granulation kinetics in high shear mixer. **Powder Technology**, v. 190, n. 1, p. 160-169, 2009.

BERNAUD, F. S. R.; RODRIGUES, T. C. Fibra alimentar: ingestão adequada e efeitos sobre a saúde do metabolismo. **Arquivos brasileiros de Endocrinologia & Metabologia = Brazilian Archives of Endocrinology and Metabolism**, v. 57, n. 6, p. 397-405, 2013.

BOBE, G.; WANG, B.; SEERAM, N. P.; NAIR, M. G.; BOURQUIN, L. D. Dietary anthocyanin-rich tart cherry extract inhibits intestinal tumorigenesis in APCMin mice fed suboptimal levels of sulindac. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 25, p. 9322-9328, 2006.

BOTELHO, R. V.; PIRES, E. J. P.; TERRA, M. M. Fertilidade de gemas em videiras: fisiologia e fatores envolvidos. **Ambiência**, v. 2, n. 1, p. 129-144, 2006.

BOUFFARD, J.; KASTER, M.; DUMONT, H. Influence of process variable and physicochemical properties on the granulation mechanism of mannitol in a fluid bed top spray granulator. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 31, n. 9, p. 923-933, 2005.

BOUQUET, A. Grapevines and Viticulture. In: BLONDON, A. F. A.; ZAPATER, J. M. M.; KOLE, C. **Genetics, Genomics, and Breeding of Grapes**. St. Helier: CRC Press, 2011. p. 1-29.

BOUQUET, A.; TORREGROSA, L.; IOCCO, P.; THOMAS, M. R. Grapevine (*Vitis vinifera* L.). In: WANG, K. **Methods in Molecular Biology**, v. 344: Agrobacterium Protocols, 2 ed., v. 2. Totowa, NJ: Humana Press Inc, 2006. p. 273-285.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Atenção Básica. **Guia alimentar para a população brasileira: promovendo alimentação saudável**. 1. ed. Brasília: Ministério da Saúde, 2008. 210p. Disponível em: <http://bvsmis.saude.gov.br/bvs/publicacoes/guia_alimentar_populacao_brasileira_2008.pdf>. Acesso em: 15 de Março de 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Atenção Básica. **Guia alimentar para a população brasileira**. 2. ed. Brasília: Ministério da Saúde, 2014. 156 p. Disponível em: <http://www.diabetes.org.br/publico/images/pdf/guia-alimentar-para-a-pop-brasilera.pdf> >. Acesso em 14 de Maio de 2015.

BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins as a natural food colours: selected aspects. **Food Chemistry**, v.58, n.1-2, p. 103-109, 1997.

BROWNLEE, I. A.; ALLEN, A.; PEARSON, J. P.; DETTMAR, P. W.; HAVLER, M. E.; ATHERTON, M. R.; ONSOYEN, E. Alginate as a Source for Dietary Fiber. **Critical Reviews of Food Science and Nutrition**, v. 45, p. 497-510, 2005.

BROWNLEE, I.; FAIRCLOUGH, A.; HALL, A.; PAXMAN, J. The potential health benefits of seaweed and seaweed extract. In: POMIN, V. H. **Seaweed: ecology, nutrient composition and medicinal uses**. New York: Nova Science Publishers, p. 119-136, 2012.

BURGGRAEVE, A.; MONTEYNE, T.; VERVAET, C.; REMON, J. P.; DE BEER, T. Process analytical tools for monitoring, understanding, and control of pharmaceutical fluidized bed granulation: a review. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 83, n. 1, p. 2-15, 2013.

BURGGRAEVE, A.; VAN DEN KERKHOF, T.; HELLINGS, M.; REMON, J. P.; VERVAET, C.; DE BEER, T. Evaluation of in-line spatial filter velocimetry as PAT monitoring tool for particle growth during fluid bed granulation. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 76, p. 138–146. 2010.

BURIN, V. M.; FERREIRA-LIMA, N. E.; PANCERI, C. P.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Bioactive compounds and antioxidant activity of *Vitis vinifera* and *Vitis labrusca* grapes: evaluation of different extraction methods. **Microchemical Journal**, v. 114, p. 155-163, 2014.

BUTZGE, J. J. Secagem de Colágeno Hidrolisado com Polpa de Frutas em Leito de Jorro e *Spray Dryer*: Obtenção de um alimento em pó Compostos Bioativos. 2016. 175f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

CAI, J.; YANG, L.; HE, H-J.; XU, T.; LIU, H-B.; MA, Y.; LIU, Q-H.; NIE, M-H. Antioxidant capacity responsible for a hypocholesterolemia is independent of dietary cholesterol in adult rats fed rice protein. **Gene**, v. 533, p. 57–66, 2014.

CAMARGO, U. A.; TONIETTO, J.; HOFFMANN, A. Progressos na viticultura brasileira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 1, p. 144-149, 2011.

CANOVAS, G. V. B. **Food powders: physical properties, processing and functionality**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2005.

CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNÁNDEZ, M. L.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M. E.; RODRÍGUEZ, J. A.; GALÁN-VIDAL, C. A. Chemical studies of anthocyanins: a review. **Food Chemistry**, v.113, n.4, p. 859-871, 2009.

CHANDI, G. K.; SOGI, D. S. Functional properties of rice bran protein concentrates. **Journal Food Engineering**, v.79, N.2, p.592–597, 2007.

CHAUD L. C. S.; ARRUDA, P. V.; FELIPE, M. G. A. **Potencial do farelo de arroz para utilização em bioprocessos**. Nucleus, v.6, n.2, P. 33-46, 2009.

- CHEN, J.; LIU, S.; YE, R.; CAI, G.; JI, B.; WU, Y. Angiotensin-I converting enzyme (ACE) inhibitory tripeptides from rice protein hydrolysate: Purification and characterization. **Journal of Functional Foods**, v.5, p. 1684-1692, 2013.
- CHEN, P. N.; CHU, S. C.; CHIOU, H. L.; CHIANG, C. L.; YANG, S. F.; HSIEH, Y. S. Cyanidin 3-glucoside and peonidin 3-glucoside inhibit tumor cell growth and induce apoptosis in vitro and suppress tumor growth in vivo. **Nutrition and Cancer**, v. 53, n. 2, p. 232-243, 2005.
- CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2. ed. rev. e ampl. Lavras: Editora UFLA, 2005, 783p.
- CHITU, T. M.; OULAHNA, D.; HEMATI, M. Wet granulation in laboratory scale high shear mixers: Effect of binder properties. **Powder Technology**, v. 206, n. 1-2, p. 25-33, 2011.
- CHRASTIL, J. Correlations between the physicochemical and functional properties of rice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 9, p. 1683-1689, 1992.
- CLEMENTI, F. Alginate production by *Azotobacter vinelandii*. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 17, n. 4, p. 327-361, 1997.
- CLEMENTI, F.; FANTOZZI, P.; MANCINI, F.; MORESI, M. Optimal conditions for alginate production by *Azotobacter vinelandii*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 17, p. 983-988, 1995.
- CODEMO, C.; ARTONI, R.; REALDON, N.; FRANCESCHINIS, E.; SANTOMASO, A. The effect of binder viscosity on the agglomeration mechanisms studied through the use of texture analysis. In: **6th International Granulation Workshop** Sheffield, UK, 2013.
- COOKE, D.; SCHWARZ, M.; BOOCOCK, D.; WINTERHALTER, P.; STEWARD, W. P.; GESCHER, A. J.; MARCZYLO, T. H. Effect of cyanidin-3-glucoside and an anthocyanin mixture from bilberry on adenoma development in the ApcMin mouse model of intestinal carcinogenesis—Relationship with tissue anthocyanin levels. **International Journal of Cancer**, v. 119, n. 9, p. 2213-2220, 2006.
- COPPI, G.; IANNUCELLI, V.; LEO, E.; BERNABEI, M. T.; CAMERONI, R. Protein immobilization in crosslinked alginate microparticles. **Journal of Microencapsulation**, v. 19, n. 1, p. 37-44, 2002.
- CORRÊA, R. M. Preparo e caracterização de microcápsulas obtidas por polimerização iônica para alimentação de larvas de peixes. 2003. 178 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- COSTA, R. G. Secagem de polpa de açaí em leite de jorro: influência das variáveis operacionais no desempenho do processo e na qualidade do produto. 2015. 174f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

COUTO, A. G.; GONZÁLES ORTEGA, G.; PETROVICK, P. R. Granulação. **Caderno de Farmácia**, v. 16, n. 1, p. 13-20, 2000.

DA CUNHA, R. L. G.; PEREIRA, M. M. C.; ROCHA, S. C. S. Conventional and modified fluidized bed: Comparison of the fluid dynamics and application in particle granulation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 5, p. 1004-1011, 2009.

DA SILVA, M. S.; ALVES, R. E.; SILVA, S. D. M.; COELHO, M. A. L. Quantificação de antocianinas totais determinadas na casca e na polpa de uvas tintas destinadas à produção de vinhos. Anais: **Simpósio brasileiro de pós-colheita de frutas, hortaliças e flores**, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, p. 816-819, 2011.

DACANAL, G. C. Aglomeração de polpa de acerola e proteína isolada de soja em pó em leito fluidizado cônico e pulsado. 2009. 202 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

DACANAL, G. C. Estudo da granulação de suco de acerola desidratado em leito fluidizado. 2005. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

DACANAL, G. C.; MENEGALLI, F. C. Selection of operational parameters for the production of instant soy protein isolate by pulsed fluid bed agglomeration. **Powder Technology**, v. 203, n. 3, p. 565-573, 2010.

DAHLBERG, C.; MILLQVIST-FUREBY, A.; SCHULEIT, M. Surface composition and contact angle relationships for differently prepared solid dispersions. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 70, p. 478-485, 2008.

DAVIES, W. L.; GLOOR, W. T. Batch production of pharmaceutical granulations in a fluidized bed I: Effects of process variables on physical properties of final granulation. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 60, n. 12, p. 1869-1874, 1971.

DE GENNES, P. G. Wetting: statics and dynamics. **Reviews of Modern Physics**, v. 57, n. 3, p. 827-863, 1985.

DE MELLO, L. M. R. Desempenho da vitivinicultura brasileira em 2015. **Embrapa Uva e Vinho-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2016. Disponível em <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/9952204/artigo-desempenho-da-vitivinicultura-brasileira-em-2015>> Acesso em: 10 de maio de 2016.

DE VILLIERS, M. Agentes indutores de viscosidade. In: TOMPSON, J. E.; DAVIDOW, L. W. **A Prática Farmacêutica na Formulação de Medicamentos**, Porto Alegre: Artmed Editora, p. 247-266, 2013.

DECKER, E. L.; FRANK, B.; SUO, Y.; GAROFF, S. Physics of angle measurement. **Colloids and Surfaces**, v. 156, p. 177-189, 1999.

DeMarchi, 2015. Disponível em: <<http://www.demarchi.com.br/food-service/polpas-congeladas/uva>> Acesso em: 08 de Agosto de 2015.

DEPYPERE, F.; PIETERS, J. G.; DEWETTINCK, K. PEPT visualisation of particle motion in a tapered fluidised bed coater. **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 3, p. 324-336, 2009.

DEWETTINCK, K.; DE VISSCHER, A.; DEROO, L.; HUYGHEBAERT, A. Modeling the steady-state thermodynamic operation point of top-spray fluidized bed processing. **Journal of Food Engineering**, v. 39, p. 131-143, 1999.

DEWETTINCK, K.; DEROO, L.; MESSENS, W.; HUYGHEBAERT, A. Agglomeration tendency during top-spray fluidized bed coating with gums. **Food Science and Technology**, v. 31, p. 576-584, 1998.

DHENGE, R. M.; CARTWRIGHT, J. J.; HOUNSLOW, M. J.; SALMAN, A. D. Twin screw wet granulation: Effects of properties of granulation liquid. **Powder Technology**, v. 229, p. 126-136, 2012.

DIETER, P.; STEFAN, D.; GÜNTER, E.; MICHAEL, K. In-line particle sizing for real-time process control by fibre-optical spatial filtering technique (SFT). **Advanced Powder Technology**, v. 22, p. 203–208. 2011.

DING, M.; FENG, R.; WANG, S. Y.; BOWMAN, L.; LU, Y.; QIAN, Y.; CASTRANOVA V.; JIANG BH.; SHI, X. Cyanidin-3-glucoside, a natural product derived from blackberry, exhibits chemopreventive and chemotherapeutic activity. **Journal of Biological Chemistry**, v. 281, n. 25, p. 17359-17368, 2006.

DRESCH, L.O. Evolução dos hábitos alimentares e a busca por alimentos saudáveis em Campo Grande / MS – identificação de tendências e potencialidades. Anais: **48º Congresso SOBER - Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural**, 25-28 de Julho, Campo Grande, Mato Grosso do Sul, 2010.

DUARTE, J.; PÉREZ-VIZCAÍNO, F.; JIMÉNEZ, J.; TAMARGO, J.; ZARZUELO, A. Flavonoids and cardiovascular diseases. **Studies in Natural Products Chemistry**, v. 25, 2001.

EHLERS, H.; LIU, A.; RÄIKKÖNENA, H.; HATARAA, J.; ANTIKAINENA, O.; AIRAKSINENA, S.; HEINÄMÄKIA, J.; LOUB, H.; YLIRUUSI, J. Granule size control and targeting in pulsed spray fluid bed granulation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 377, p. 9–15. 2009.

EMBRAPA. **Cultivo de arroz irrigado no Brasil**. 2005. Embrapa Clima temperado. Sistemas de Produção, 3ª versão eletrônica. 2005. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap01.htm>. Acesso em: 08 de Junho de 2014.

ERTESVÅG, H.; VALLA, S. Biosynthesis and applications of alginates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 85-91, 1998.

ETCHEPARE, M. D. A.; BARIN, J. S.; CICHOSKI, A. J.; JACOB-LOPES, E.; WAGNER, R.; FRIES, L. L. M.; MENEZES, C. R. D. Microencapsulation of probiotics using sodium alginate. **Ciência Rural**, v. 45, n. 7, p. 1319-1326, 2015.

EUROPEAN PHARMACOPOEIA 7.0. Methods of analysis. 2.9.3.4 **Bulk density and tapped density of powders**, p. 305-308, 2010.

FAO. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. **FAO Rice Market Monitor (RMM)**. FAO, 2014. v. 17, n. 1, p. Disponível em: <http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>. Acesso em: 10 de Junho de 2014.

FELTRE, G. Estudo das alterações na microestrutura de partículas de amido de milho em processos de granulação. 2015. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

FERRARI, C. C.; RIBEIRO, C. P.; AGUIRRE, J. M. Secagem por atomização de polpa de amora-preta usando maltodextrina como agente carreador. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 2, p. 157-165, 2012.

FINDLAY, W. P.; PECK, G. R.; MORRIS, K. R. Determination of fluidized bed granulation end point using near-infrared spectroscopy and phenomenological analysis. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 94, N. 3, p. 604–612. 2005.

FOLTTMANN F; KNOP, K; KLEINEBUDDE, P.; PEIN, M. In-line spatial filtering velocimetry for particle size and film thickness determination in fluidized-bed pellet coating processes, **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 88, p. 931-938, 2014.

FORNY, L.; MARABI, A.; PALZER, S. Wetting, disintegration and dissolution of agglomerated water soluble powders. **Powder Technology**, v. 206, n. 1, p. 72-78, 2011.

FOX, R. W.; MACDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. **Introdução a Mecânica dos Fluidos**. Tradução e revisão técnica: Ricardo Nicolau Nassar Koury e Luiz Machado. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014, 871 p.

FRAIA, R. **Arroz integral pode evitar doenças**. Disponível em: <http://www.saudecomciencia.com/2011/10/arroz-integral-pode-evitar-doencas.html>. Acesso em: 02 de Junho de 2014.

FRANCIS, F. J. Anthocyanins and betalains: composition and applications. **Cereal Foods World**, v. 45, p. 208-213, 2000.

FREIRE, J. T.; OLIVEIRA, W. P. Aspectos tecnológicos dos processos de recobrimento de partículas. In: FREIRE, J. T.; SARTORI, D. J. M. **Tópicos especiais em secagem**. São Carlos: Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, v. 1, p. 255-293, 1992.

FREUDIG, B.; HOGEKAMP, S.; SCHUBERT, H. Dispersion of powders in liquids in a stirred vessel. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 38, n. 4, p. 525-532, 1999.

FULEKI, T.; FRANCIS, F. J. Quantitative methods for anthocyanins. 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries. **Journal of Food Science**, v.33, 1968.

GALET, L.; VU, T. O.; OULAHNA, D.; FAGES, J. The wetting behaviour and dispersion rate of cocoa powder in water. **Food and Bioproducts Processing**, v. 82, n. 4, p. 298-303, 2004.

GALLAGHER, E.; GORMLEY, T. R.; ARENDT, E. K. Crust and crumb characteristics of gluten free breads. **Journal of Food Engineering**, v.56, p.153-161, 2003.

GALLAGHER, E.; GORMLEY, T. R.; ARENDT, E. K. Recent advances in the formulation of gluten-free cereal-based products. **Trends in Food Science and Technology**, v.15, n.3, p. 143-152, 2004.

GARCIA-CRUZ, C. H.; FOGGETTI, U.; SILVA, A. N. Alginato bacteriano: aspectos tecnológicos, características e produção. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1800-1806, 2008.

GARLICK, P. J. The role of leucine in the regulation of protein metabolism. **The Journal of Nutrition**, v. 135, n. 6., p. 1553S-1556S, 2005.

GELDART, D. **Types of gas fluidization**, Fluidization of cohesive powders. **Powder Technology**, v. 7, p. 285-292, 1973.

GELDART, D.; HARNBY, N.; WONG, A.C. Fluidization of cohesive powders. **Powder Technology**, v. 37, p. 25-37, 1984.

GERMER, K; WOLF, B.; ECKARDT, G. Influence of the installed in-line spatial filter velocimetry (SFV) probe on the fluidized bed stability. Anais: **9th International Symposium on Agglomeration and 4th International Granulation Workshop. The Macro Scale I: Processing for Granulation**, Sheffield, England, June 22-26, 2009.

GERNON, T. M.; GILBERTSON, M. A.; SPARKS, R. S. J.; FIELD, M. Gas-fluidisation in an experimental tapered bed: insights into processes in diverging volcanic conduits. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 174, n. 1, p. 49-56, 2008.

GERNON, T. M.; GILBERTSON, M. A. Segregation of particles in a tapered fluidized bed. **Powder Technology**, v. 231, p. 88-101, 2012.

GNANASAMBANDAM, R.; HEITRACHCHY, N. S. Protein concentrates from unstabilized and stabilized rice bran: preparation and properties. **Journal of Food Science**. v. 60, n. 5, p. 1066-1069, 1995.

GOH, C. H.; HENG, P. W. S.; CHAN, L. W. Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 1, p. 1-12, 2012.

GOMBOTZ, W. R.; WEE, S. F. Protein release from alginate matrices. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 31, p. 267–285, 1998.

GONZÁLEZ-NEVES, G.; GOMEZ-CORDEVES, C.; BARREIRO, L. Anthocyanin composition of Tannat, Cabernet Sauvignon and Merlot young red wines from Uruguay. **Journal of Wine Research**, v. 12, n. 2, p. 125–133, 2001.

GULARTE, M. A.; GÓMEZ, M.; ROSELL, C. M. Impact of legume flours on quality and in vitro digestibility of starch and protein from gluten-free cakes. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 8, p. 3142-3150, 2012.

GURAK, P. D.; da SILVA, M. C.; DA MATTA, V. M.; ROCHA-LEÃO, M. H.; CABRAL, L. M. C. Avaliação de parâmetros físico-químicos de sucos de uva integral, néctares de uva e néctares de uva *light*. **Revista de Ciências Exatas**, Seropédica, v. 27, n. 1-2, p. 1-15, 2008.

HAKIMUDDIN F; PALIYATH G; MECKLING K. Selective cytotoxicity of a red grape wine flavonoid fraction against MCF-7 cells. **Breast Cancer Research Treatment**, v. 85, n. 1, p. 65–79, 2004.

HALLIWELL, B. Oxidative stress and neurodegeneration: where are we now? **Journal of Neurochemistry**, v. 97, n. 6, p. 1634-1658, 2006.

HAMADA, J. S.; SPANIER, A. M.; BLAND, J. M.; DIACK, M. Preparative separation of value-added peptides from rice bran proteins by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, p. 319–327, 1998.

HAPGOOD, K. P.; LITSTER, J. D.; BIGGS, S. R.; HOWES, T. Drop penetration into porous powder beds. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 253, n. 2, p. 353-366, 2002

HAVEA, P. Protein interactions in milk protein concentrate powders. **International Dairy Journal**, v. 16, n. 5, p. 415-422, 2006.

HELM, R. M.; BURKS, A. W. Hypoallergenicity of rice protein. **Cereal Foods World**, v. 41, p. 839-842, 1996.

HEMATI, M.; CHERIF, R.; SALEH, K.; PONT, V. Fluidized bed coating and granulation: Influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics. **Powder Technology**, v. 130, n. 1-3, p. 18-34, 2003.

HIRATA, T. A. M. Estudo do processo de aglomeração de pectina em leite fluidizado: efeito sobre as propriedades físico-químicas. 2011. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

HIRATA, T. A. M. Mecanismos de aglomeração de polissacarídeos em pó em leite fluidizado pulsado. 2015. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

HIRATA, T. A. M.; DACANAL, G. C.; MENEGALLI, F. C. Effect of operational conditions on the properties of pectin powder agglomerated in pulsed fluid bed. **Powder Technology**, v. 245, p. 174-181, 2013.

HIRVONEN, T.; VIRTAMO, J.; KORHONEN, P.; ALBANES, D.; PIETINEN, P. Flavonol and flavone intake and the risk of cancer in male smokers (Finland). **Cancer Causes Control**, v. 12, p. 789-796, 2001.

HLA, P. K.; HOGEKAMP, S. Wetting behaviour of instantized cocoa beverage powders. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 34, p. 335–342, 1999.

HOGEKAMP, S.; SCHUBERT, H. Rehydration of food powders. **Food Science and Technology International**, v. 9, n. 3, p. 223-235, 2003.

HU, X.; CUNNINGHAM, J. C.; WINSTEAD, D. Study growth kinetics in fluidized bed granulation with at-line FBRM. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 347, p. 54-61, 2008.

HUANG J.; GOOLCHARRAN, C.; UTZ, J.; HERNANDEZ-ABAD, P.; GHOSH, K.; NAGI, A. A PAT Approach to Enhance Process Understanding of Fluid Bed Granulation Using In-line Particle Size Characterization and Multivariate Analysis. **Journal Pharmaceutical Innovation**, v. 5, p. 58–68. 2010.

IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola (LSPA). Pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil. Janeiro de 2014.** Disponível em:

<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/imprensa/ppts/00000016352902102014294311519477.pdf>. Acesso em: 02 de Junho de 2014.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** 4 ed. 1ª edição digital. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020p.

IVESON, S. M.; LITSTER, J. D.; HAPGOOD, K.; ENNIS, B. J. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. **Powder Technology**, v. 117, n. 1-2, p. 3-39, 2001.

JANG, M.; CAI, L.; UDEANI, G. O.; SLOWING, K. V.; THOMAS, C. F.; BEECHER, C. W. W.; FONG, H. H. S.; FARNSWORTH, N. R.; KINGHORN, A. D.; MEHTA, R. G.; MOON, R. C.; PEZZUTO, J. M. Cancer chemo preventive activity of resveratrol, a natural product derived from grapes. **Science**, v. 275, p. 218-220, 1997.

JENSEN, M.G.; KRISTENSEN, M.; ASTRUP, A. Effect of alginate supplementation on weight loss in obese subjects completing a 12-wk energy-restricted diet: a randomized controlled trial. **The American journal of clinical nutrition**, v. 96, n. 1, p. 5-13, 2012.

JI, J.; CRONIN, K.; FITZPATRICK, J.; FENELON, M.; MIAO, S. Effects of fluid bed agglomeration on the structure modification and reconstitution behaviour of milk protein isolate powders. **Journal of Food Engineering**, v. 167, p. 175-182, 2015.

JI, J.; FITZPATRICK, J.; CRONIN, K.; MAGUIRE, P.; ZHANG, H.; MIAO, S. Rehydration behaviours of high protein dairy powders: The influence of agglomeration on wettability, dispersibility and solubility. **Food Hydrocolloids**, v. 58, p. 194-203, 2016.

JIMÉNEZ T.; TURCHIULI C.; DUMOULIN E. Particles agglomeration in a conical fluidized bed in relation with air temperature profiles. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 5954-5961, 2006.

JINAPONG, N.; SUPHANTHARIKA, M.; JAMNONG, P. Production of instant soy milk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 84, p. 194-205, 2008.

JING, S.; HU, Q.; WANG, J.; JIN, Y. Fluidization of coarse particles in gas–solid conical beds. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 39, n. 4, p. 379-387, 2000.

JONG, J. A. H.; HOFFMANN, A. C.; FINKERS, H. J. Properly determine powder flowability to maximize plant output. **Chemical Engineering Progress**, v. 95, n. 4, p. 25-33, 1999.

JOY, J. M.; LOWERY, R. P.; WILSON, J. M. PURPURA, M.; DE SOUZA, E. O.; WILSON, S. M.; KALMAN, D. S.; DUDECK, J. E.; JÄGER, R. The effects of 8 weeks of whey or rice protein supplementation on body composition and exercise performance. **Nutrition Journal**, v. 12, p. 86, 2013.

JU, Z. Y.; HETTIARACHCHY, N. S.; RATH, N. Extraction, denaturation and hydrophobic properties of rice flour proteins. **Journal of Food Science**, v. 66, n.2, p. 229-232, 2001.

JULIANO, B. O. **Rice in human nutrition**. Rome: FAO, 1993. 168 p.

KAC, G.; VELAZQUES-MALÉNDRES, G. A transição nutricional e a epidemiologia da obesidade na América Latina. **Caderno de Saúde Pública**. v. 19, p. 4-5, 2003.

KADAM, L.K. **Granulation Technology for Bioproducts**. Boston: CRC – Press, 336p. 1991.

KAEWKLUM, R.; KUPRIANOV, V. I. Theoretical and experimental study on hydrodynamic characteristics of fluidization in air–sand conical beds. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 6, p. 1471-1479, 2008.

KAGE, H.; TAKAHASHI, T.; YOSHIDA, T.; OGURA, H.; MATSUNO, Y. Coating efficiency of seed particles in a fluidized bed by atomization of a powder suspension. **Powder Technology**, v. 86, p. 243-250, 1996.

KAWAMURA, Y.; MURAMOTO, M. **Anti-tumorigenic and immunoactive protein and peptide factors in food stuff. 2. Antitumorigenic factors in rice bran**. In: WALDRON K.W.; JOHNSON I.T.; FENWICK L.R. (Eds). *Food and Cancer Prevention Chemical and Biological Aspects*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1993, p. 331-401.

- KELEBEK, H.; CANBAS, A.; SELLI, S.; SAUCIER, C.; JOURDES, M.; GLORIES, Y. Influence of different maceration times on the anthocyanins composition of wines made from *Vitis vinifera* L. cvs. Bogazkere and Öküzgözü. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 1012-1017, 2006.
- KENINGLEY, S. T.; KNIGHT, P. C.; MARSON, A. D. An investigation into the effects of binder viscosity on agglomeration behaviour. **Powder Technology**, v. 91, n. 2, p. 95-103, 1997.
- KIM, Y.; KEE, J. I.; LEE, S.; YOO, S. H. Quality improvement of rice noodle restructured with rice protein isolate and transglutaminase. **Food Chemistry**, v. 145, p. 409-416, 2014.
- KNIGHT, P. C. Structuring agglomerated products for improved performance. **Powder Technology**, v. 119, n. 1, p. 14-25, 2001.
- KONA, R.; QU, H.; MATTES, R.; JANCSIK, B.; FAHMY, R. M.; HOAG, S. W. Application of in-line near infrared spectroscopy and multivariate batch modeling for process monitoring in fluid bed granulation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 452, n. 1, p. 63-72, 2013.
- KUBOTA, M.; WATANABE, R.; KABASAWA, H.; NORIAKI, I.; SAITO, A.; KUMAGAI, T.; FUJIMURA, S.; KADOWAKI, M. Rice protein ameliorates the progression of diabetic nephropathy in Goto–Kakizaki rats with high-sucrose feeding. **British Journal of Nutrition**, v. 110, n. 7, p. 1211–1219, 2013.
- KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. 2.ed. New York: John Wiley, 1991, 489 p.
- LALA, G.; MALIK, M.; ZHAO, C.; HE, J.; KWON, Y.; GIUSTI, M. M.; MAGNUSON, B. A. Anthocyanin-rich extracts inhibit multiple biomarkers of colon cancer in rats. **Nutrition and Cancer**, v. 54, n. 1, p. 84-93, 2006.
- LAZGHAB, M.; SALEH, K.; PEZRON, I.; GUIGON, P.; KOMUNJER, L. Wettability assessment of finely divided solids. **Powder Technology**, v. 157, n. 1, p. 79-91, 2005.
- LIBERSKI, A.; LATIF, N.; RAYNAUD, C.; BOLLENSDORFF, C.; YACOUB, M. Alginate for cardiac regeneration: From seaweed to clinical trials. **Global Cardiology Science and Practice**, v. 2016, n. 1, p. 1-25, 2016.
- LIPPS, D. M.; SAKR, A. M. Characterization of wet granulation process parameters using response surface methodology. 1. Top-spray fluidized bed. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 83, n. 7, p. 937-947, 1994.
- LIPSANEN, T.; NÄRVÄNEN, T.; RÄIKKÖNEN, H.; ANTIKAINEN, O.; YLIRUUSI, J. Particle size, moisture, and fluidization variations described by indirect in-line physical measurements of fluid bed granulation. **AAPS PharmSciTech**, v. 9, n. 4, p. 1070-1077, 2008.
- LITSTER, J.; ENNIS, B. **The Science and Engineering of Granulation Processes**. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004. 250p.

- LITSTER, J.D. Scale-up of wet granulation process: science not art. **Powder Technology**, v. 130, n. 1-3, p. 35-40, 2003.
- LIU, L. X.; LITSTER, J. D.; IVESON, S. M.; ENNIS, B. J. Coalescence of deformable granules in wet granulation processes. **AIChE Journal**, v. 46, n. 3, p. 529-539, 2000.
- LUMEN, B.O.; CHOW, H. Nutritional quality of rice endosperm. In: LUH, B. S. **Rice Utilization**. 2.ed. New York: Van Nostrand Reinhold, v. 2, cap. 15, p. 363-395, 1995.
- MACHADO, A. P. O. Propriedades viscoelásticas de massa de farinha de arroz e do concentrado proteico de orizenina. 2012. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.
- MACHADO, V. G.; HIRATA, T. A. M.; MENEGALLI, F. C. Agglomeration of soy protein isolate in a pulsed fluidized bed: Experimental study and process optimization. **Powder Technology**, v. 254, p. 248-255, 2014.
- MALACRIDA, C. R.; MOTTA, S. Compostos fenólicos totais e antocianinas em suco de uva. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 659-664, 2005.
- MANACH, C.; MAZUR, A.; SCALBERT, A. Polyphenols and prevention of cardiovascular diseases. **Current Opinion in Lipidology**, v. 16, n. 1, p. 77-84, 2005.
- MANCINI, M.; MORESI, M.; SAPPINO, F. Rheological behavior of aqueous dispersions of alginate sodium alginates. **Journal of Food Engineering**, v. 28, n. 3-4, p. 283-295, 1996.
- MANDAL, B. B.; KUNDU, S. C. Calcium alginate beads embedded in silk fibroin as 3D dual drug releasing scaffolds. **Biomaterials**, v. 30, n. 28, p. 5170-5177, 2009.
- MARÇO, P. H.; POPPI, R. J.; SCARMINIO, I. S. Procedimentos analíticos para identificação de antocianinas presentes em extratos naturais. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1218-1223, 2008.
- MARKOWSKI, A.; KAMINSKI, W. Hydrodynamic characteristics of jet-spouted beds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 61, n. 3, p. 377-381, 1983.
- MARTIN, S.; GIANNONE, G.; ANDRIANTSITOHAINA, R.; CARMEN MARTINEZ, M. Delphinidin, an active compound of red wine, inhibits endothelial cell apoptosis via nitric oxide pathway and regulation of calcium homeostasis. **British Journal of Pharmacology**, v. 139, n. 6, p. 1095-1102, 2003.
- MASUELLI, M. A.; ILLANES, C. O. Review of the characterization of sodium alginate by intrinsic viscosity measurements. Comparative analysis between conventional and single point methods. **International Journal of BioMaterials Science and Engineering**, v. 1, p. 1-11, 2014.
- MATOS, M. E.; ROSELL, C. M. Chemical composition and starch digestibility of different gluten-free breads. **Plant Food for Human Nutrition**, v. 66, p. 224-230, 2011.

MATOS, M. E.; SANZ, T.; ROSELL, C. M. Establishing the function of proteins on the rheological and quality properties of rice based gluten free muffins. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 150-158, 2014.

MAZUR, K.; BUCHNER, R.; BONN, M.; HUNGER, J. Hydration of sodium alginate in aqueous solution. **Macromolecules**, v. 47, n. 2, p. 771-776, 2014.

MAZZA, G.; FRANCIS, F. J. Anthocyanins in grapes and grape products. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 35, n. 4, p. 341-371, 1995.

MEDEIROS, M. F. D. Influência da composição química dos materiais no desempenho do processo de secagem de polpas de frutas em leito de jorro. 2001. 274f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

MEDEIROS, M. L.; LANNES, S. C. S. Propriedades físicas de substitutos do cacau. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p. 243-253, 2010.

MEHR, H. M.; ELAHI, M.; RAZAVI, S. M. A. Experimental study on optimization of the agglomeration process for producing instant sugar by conical fluidized bed agglomerator. **Drying Technology**, v. 30, n. 5, p. 505-515, 2012.

MENDEZ, L. M. R. Processo de aglomeração de farinha de banana verde com alto conteúdo de amido resistente em leito fluidizado pulsado. 2013. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

MEZAIZE, S.; CHEVALLIER, S.; LE BALL, A.; DE LAMBALLERIE, M. Optimization of gluten-free formulations for French-style breads. **Journal of Food Science**, v.74, n.3, p. 140-146, 2009.

MILLS, P. J. T.; SEVILLE, J. P. K.; KNIGHT, P. C.; ADAMS, M. J. The effect of binder viscosity on particle agglomeration in a low shear mixer/agglomerator. **Powder Technology**, v. 113, n. 1-2, p. 140-147, 2000.

MOLINA ORTIZ, S. E; ANON, M. C. Enzymatic hydrolysis of soy protein isolates. DSC study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 66, n. 2, p. 489-499, 2001.

MONTES, E. C.; DOGAN, N.; NELISSEN, R.; MARABI, A.; DUCASSE, L.; RICARD, G. Effects of drying and agglomeration on the dissolution of multi-component food powders. **Anais: 17th International Drying Symposium (IDS 2010)**, Magdeburg, Germany, 3-6 October 2010, p. 1619-1622, 2010.

MORITA, T.; OH-HASHI, A.; KASAOKA, S.; IKAI, M., KIRIYAMA, S. Rice protein isolates produced by the two different methods lower serum cholesterol concentration in rats compared with casein. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 71, n. 4, p. 415-424, 1996.

MORT, P. R. Scale-up of binder agglomeration processes. **Powder Technology**, v. 150, n. 2, p. 86-103, 2005.

MUNHOZ, P. C.; VIZZOTTO, M.; FERRI V. C.; FERRI N. M.; PEREIRA, E. S.; NACHTIGAL, J. C.; KROLOW, A. C. Caracterização físico-química e de compostos bioativos em sucos de uva integral, orgânico e artesanal comercializados na região de Pelotas - RS. **Anais: XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos (CBCTA)**, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Outubro 24-27, 2016.

NACHAY, K. Gluten-free offerings increase. **Food Technology**, v. 64, p.13-14, 2010.

NÄRVÄNEN, T.; LIPANEN, T.; ANTIKAINEN, O.; RÄIKKÖNEN, H.; HEINÄMÄKI, J.; YLIRUUSI, J. Gaining fluid bed process understanding by in-line particle size analysis. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 98, n. 3, p. 1110-1117, 2009.

NÄRVÄNEN, T.; LIPANEN, T.; ANTIKAINEN, O.; RÄIKKÖNEN, H.; YLIRUUSI, J. Controlling granule size by granulation liquid feed pulsing. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 357, n. 1, p. 132-138, 2008.

NEGRO, C.; TOMMASI, L.; MICELI, A. Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts. **Bioresource Technology**, v. 87, n. 1, p. 41-44, 2003.

NEPA/UNICAMP. Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação. **Tabela brasileira de composição de alimentos - TACO**. 4. ed. revisada e ampliada. Campinas: BookEditora, 2011. Disponível em: <<http://www.unicamp.br/nepa/taco>>. Acesso em: 07/12/2015.

NEUHOUSER, M. L. Review: Dietary flavonoids and cancer risk: evidence from human population studies. **Nutrition and Cancer**, v. 50, n. 1, p. 1-7, 2004.

NORMAND, F. L.; MARSHALL, W. E. Differential scanning calorimetry of whole grain milled rice and milled rice flour. **Cereal Chemistry**, v. 66, n. 4, p. 317-320, 1989.

NOWAK, E.; COMBES, G.; STITT, E. H.; PACEK, A. W. A comparison of contact angle measurement techniques applied to highly porous catalyst supports. **Powder Technology**, v. 233, p. 52-64, 2013.

OLAZAR, M.; SAN JOSE, M. J.; AGUAYO, A. T.; ARANDES, J. M.; BILBAO, J. Stable operation conditions for gas-solid contact regimes in conical spouted beds. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 31, n. 7, p. 1784-1792, 1992.

OLIVEIRA, A. P. C. Produção e caracterização de partículas de hidrogéis para aplicações em cosméticos. (2004). 158 f. (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

OLSSON, M. E.; GUSTAVSSON, K. E.; ANDERSSON, S.; NILSSON, Å.; DUAN, R. D. Inhibition of cancer cell proliferation in vitro by fruit and berry extracts and correlations with antioxidant levels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 24, p. 7264-7271, 2004.

ONSOYEN, E. Alginates. In: IMENSON, A. **Thickening and gelling agents for food**. London: Blackie Academic & Professional, 2. ed., p. 230-260, 1997.

ORAK, H. H. Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenoloxidase activities of selected red grape cultivars and their correlations. **Scientia Horticulturae**, v. 111, n. 3, p. 235-241, 2007.

OSVALD, M.; TÖMÖSKÖZ, S.; LARROQUE, O.; KERESZTÉNYI, E.; TAMÁS, L.; BÉKÉS, F. Characterization of rice storage proteins by SE-HPLC and micro z-arm mixer. **Journal of Cereal Science**, v. 48, n. 1, p. 68-76, 2008.

PALZER, S. Influence of material properties on the agglomeration of water-soluble amorphous particles. **Powder Technology**, v. 189, n. 2, p. 318-326, 2009.

PARAMAN, I.; HETTIARACHCHY, N. S.; SCHAEFER, C. Preparation of rice endosperm protein isolate by alkali extraction. **Cereal Chemistry**, v.85, n.1, p. 76–81, 2008.

PARK, H. Y.; YU, A. R.; CHOI, I. W.; HONG, H. D.; LEE, K. W.; CHOI, H. D. Immunostimulatory effects and characterization of a glycoprotein fraction from rice bran. **International Immunopharmacology**, v. 17, n. 2, p. 191–197, 2013.

PASIN, B. L.; AZÓN, C.; GARRIGA, A. Microencapsulación com alginato en alimentos. Técnicas y aplicaciones. **Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, v. 3, n. 1, p. 130-151, 2012.

PASTRANA-BONILLA, E.; AKOH, C. C.; SELLAPPAN, S.; KREWER, G. Phenolic Content and Antioxidant Capacity of Muscadine Grapes. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 18, p. 5497-5503, 2003.

LIYANA-PATHIRANA, C.; SHAHIDI, F. Optimization of extraction of phenolic compounds from wheat using response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 93, n. 1, p. 47-56, 2005.

PAVANI, M. G. T. Estudo experimental e simulação da fluidodinâmica de amido de milho em leite fluidizado pulsado. 2016. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.

PENG, Y.; FAN, L. T. Hydrodynamic characteristics of fluidization in liquid-solid tapered beds. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 14, p. 2277-2290, 1997.

PEZZUTO, J. M. Grapes and human health: a perspective. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 16, p. 6777-6784, 2008.

PHONGTHAI, S.; LIM, S. T.; RAWDKUEN, S. Optimization of microwave-assisted extraction of rice bran protein and its hydrolysates properties. **Journal of Cereal Science**, v. 70, p.146-154, 2016.

PHONGTHAI, S., LIM, S.T. AND RAWDKUEN, S. Ultrasonic-Assisted Extraction of Rice Bran Protein Using Response Surface Methodology. **Journal of Food Biochemistry**, v. 41, n. 2, 2017.

PIETSCH, W. **Agglomeration Process: Phenomena, Technologies, Equipment**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002, 614p.

PINCIROLI, M.; VIDAL, A. A.; ANON, M.C.; MARTÍNEZ, E. N. Comparison between protein functional properties of two rice cultivars. **Food Science Technology**, v. 42, p. 1605-1610, 2009.

PONT, V.; SALEH, K.; STEINMETZ, D.; HEMATI, M. Influence of the physicochemical properties on the growth of solid particles by granulation in fluidized bed. **Powder Technology**, v. 120, p. 97-104, 2001.

POTHAKAMURY, U. R.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Fundamental aspects of controlled release in foods. **Trends in Food Science and Technology**, v. 6, p. 397-406, 1995.

PRESCOTT, J. K.; BARNUM, R. A. On powder flowability. **Pharmaceutical Technology**, v. 24, n. 10, p. 60-85, 2000.

PRIOR, R. L.; WU, X. Anthocyanins: structural characteristics that result in unique metabolic patterns and biological activities. **Free Radical Research**, v. 40, n. 10, 1014-1028, 2006.

QIN, Y. M. Alginate fibres: an overview of the production processes and applications in wound management. **Polymer International**, v. 57, n. 2, p. 171-180, 2008.

RASMUSSEN, B. B.; PHILLIPS, S. M. Contractile and nutritional regulation of human muscle growth. **Exercise and Sport Sciences Reviews**, v. 31, p.127–131, 2003.

RAYO, L. M.; CARVALHO, L. C.; SARDÁ, F. A.; DACANAL, G. C.; MENEZES, E. W.; TADINI, C. C. Production of instant green banana flour (*Musa cavendishii*, var. Nanicão) by a pulsed-fluidized bed agglomeration. **LWT-Food Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 461-469, 2015.

RINAUDO, M. Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials. **Polymer International**, v. 57, n. 3, p. 397-430, 2008.

RIZZON, L. A.; MANFROI, V.; MENEGUZZO, J. Elaboração de suco de uva na propriedade vitícola. **Embrapa Uva e Vinho - Documentos (INFOTECA-E)**, 1998. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/538470/elaboracao-de-suco-de-uva-na-propriedade-viticola>>. Acesso em: 14/12/2015.

RIZZON, L. A.; MENEGUZZO, J. **Suco de uva**. Embrapa: Informação Tecnológica, Brasília, DF, 2007. 45 p.

ROCKENBACH, I. I.; RODRIGUES, E.; GONZAGA, L. V.; CALIARI, V.; GENOVESE, M. I.; GONÇALVES, A. E. S. S.; FETT, R. Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) widely produced in Brazil. **Food Chemistry**, v. 127, n. 1, p. 174-179, 2011.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. 2.ed. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009, 358 p.

- SÁNCHEZ, H. D.; OSELLA, C. A.; DE LA TORRE, M. A. Use of response surface methodology to optimize gluten-free bread fortified with soy flour and dry milk. **Food Science and Technology International**, v. 10, p. 5-9, 2004.
- SANTOS, R. C. S. Microencapsulação de *Lactobacillus casei* por spray drying. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) - Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2013.
- SAU, D. C.; MOHANTY, S.; BISWAL, K. C. Minimum fluidization velocities and maximum bed pressure drops for gas–solid tapered fluidized beds. **Chemical Engineering Journal**, v. 132, n. 1, p. 151-157, 2007.
- SAUNDERS, R. M. The properties of rice bran as a food stuff. **Cereal Foods World**, v. 35, n.7, p. 632-636, 1990.
- SCHAAFSMA, S. H.; MARX, T.; HOFFMANN, A. C. Investigation of the particle flow pattern and segregation in tapered fluidized bed granulators. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 14, p. 4467-4475, 2006.
- SCHUBERT, H. Food Particle Technology. Part I: Properties of Particles and Particulate Food Systems, **Journal of Food Engineering**, v. 6, p. 1-32, 1987.
- SEKULSKI, Z. Ship hull structural multiobjective optimization by evolutionary algorithm. **Journal of Ship Research**, v. 58, n. 2, p. 45-69, 2014.
- SGARBIERI, V. C. **Proteínas em Alimentos Protéicos: propriedades, degradações, modificações**. São Paulo: Editora-Livraria Varela, 1996. 517 p.
- SHAN, J.; GUOBIN, C.; FAN, M.; YU, B.; JINFU, W.; YONG, J. Fluidization of fine particles in conical beds. **Powder Technology**, v. 118, n. 3, p. 271-274, 2001.
- SHI, Y. F.; YU, Y. S.; FAN, L. T. Incipient fluidization condition for a tapered fluidized bed. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 23, n. 4, p. 484-489, 1984.
- SHIH, F. F.; DAIGLE, K. W. Preparation and characterization of rice protein isolates. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 8, p. 885-889, 2000.
- SHIH, F. F.; DAIGLE, K. W. Use of enzymes for the separation of protein from rice flour. **Cereal Chemistry**, v. 74, n. 4, p. 437-441, 1997.
- SHOJI, Y.; MITA, T.; ISEMURA, M.; MEGA, T.; HASE, S.; ISEMURA, S.; AOYAGI, Y. A fibronectin-binding protein from rice bran with cell adhesion activity for animal tumor cells. **Bioscience, biotechnology, and biochemistry**, v. 65, n. 5, p. 1181-1186, 2001.
- SHRIKHANDE, A. J. Wine by-products with health benefits. **Food Research International**, v. 33, n. 6, p. 469-474, 2000.

SILVA, C. A. M. Aplicação de tecnologias analíticas de processo e inteligência artificial para monitoramento e controle de processo de recobrimento de partículas em leito fluidizado. 2015. 301 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

SILVA, C. A. M.; TARANTO, O. P. Real-time monitoring of gas–solid fluidized-bed granulation and coating process: evolution of particle size, fluidization regime transitions, and psychometric parameters. **Drying Technology**, v. 33, n. 15-16, p. 1929-1948, 2015.

SILVA, C. A. M.; TARANTO, O. P. Real time monitoring of gas-solid fluidized bed granulation: evolution of particle size, fluidization regime transitions and psychometric parameters. **Anais: 19th International Drying Symposium (IDS 2010)**, Lyon, France, August 24-27, 2014.

SIMÃO, S. **Tratado de Fruticultura**. Piracicaba: FEALQ, 1998. 760 p.

SINGLETERY, K. W.; JUNG, K. J.; GIUSTI, M. Anthocyanin-rich grape extract blocks breast cell DNA damage. **Journal of Medicinal Food**, v. 10, n. 2, p. 244-251, 2007.

SOUZA, J. S. Secagem de misturas de polpa de frutas tropicais em leito de jorro. 2009. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SRINIVASAKANNAN, C.; BALASUBRAMANIAM, N. Particle growth in fluidised bed granulation. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 17, n. 3, p. 201-206, 2003.

STEIGMILLER, D. **Application of process analytical technology for investigation of fluid bed granulation and active coating during process development and scale-up**. 2012. 167f. Academic Dissertation. The Faculty of Math and Science, University of Bonn, Germany, 2012.

STÖCKEL, P.; DIETRICH, S.; PETRAK, D. Wine Particle Measurement in Fluidized Beds/Use of an inline particle probe for the monitoring of the particle size distribution during spray granulation in fluidized-bed dryers and granulators. **Pharmazeutische Industrie**, v. 75, n. 11, p. 1824-1832, 2013.

SUBBARAMAIAH, K.; CHUNG, W. J.; MICHALUART, P.; TELANG, N.; TANABE, T.; INOUE, H.; JANG, M.; PEZZUTO, J. M.; DANNENBERG, A. J. Resveratrol inhibits cyclooxygenase-2 transcription and activity in phorbol ester-treated human mammary epithelial cells. **Journal of Biological Chemistry**, v. 273, n. 34, p. 21875-21882, 1998.

SUSANA, L.; CAMPACI, F.; SANTOMASO, A. C. Wettability of mineral and metallic powders: Applicability and limitations of sessile drop method and Washburn's technique. **Powder Technology**, v. 226, p. 68-77, 2012.

SZULC, K.; OSTROWSKA-LIGEZA, E.; LENART, A. Functional properties of infant milk powder. **Acta Agrophysica**, v. 19, n. 4, p. 857-863, 2012.

TAKEITI, C. Y. Estudo da influência da transição vítrea sobre a instantaneização de maltodextrinas por processo de aglomeração úmida. 191f. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

TAKEITI, C. Y.; KIECKBUSCH, T. G.; COLLARES-QUEIROZ, F. P. Optimization of the jet steam instantizing process of commercial maltodextrins powders. **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 3, p. 444-452, 2008.

TAN, H. S.; SALMAN, A. D.; HOUNSLOW, M. J. Kinetics of fluidised bed melt granulation I: the effect of process variables. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 5, p. 1585-1601, 2006.

TANG, S.; HETTIARACHCHY, N. S.; HORAX, R.; ESWARANANDAM, S. Physicochemical properties and functionality of rice bran protein hydrolyzate prepared from heat-stabilized defatted rice bran with the aid of enzymes. **Journal of Food Science**, v. 68, p.152-157, 2003.

TARDOS, G. I.; IRFAN KHAN, M.; MORT, P. R. Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powder. **Powder Technology**, n. 94, p.245-258, 1997.

THAKKER, M.; KARDE, V.; SHAH, D. O.; SHUKLA, P.; GHOROI, C. Wettability measurement apparatus for porous material using the modified Washburn method. **Measurement Science and Technology**, v. 24, n. 12, p. 1-8, 2013.

TOALDO, I. M.; CRUZ, F. A.; ALVES, T. L.; GOIS, J. S.; BORGES, D. L.; CUNHA, H. P.; SILVA, E. L.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Bioactive potential of *Vitis labrusca* L. grape juices from the Southern Region of Brazil: Phenolic and elemental composition and effect on lipid peroxidation in healthy subjects. **Food Chemistry**, v. 173, p. 527-535, 2015.

TOK, A. T.; GOH, X.; NG, W. K.; TAN R. B. H. Monitoring granulation rate processes using three PAT tools in a pilot-scale fluidized bed. **AAPS PharmSciTech**. v. 9, n. 4. p. 1083–1091. 2008.

TONON, R. V; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 411- 418, 2008.

TURABI, E.; SUMNU, G.; SAHIN, S. Rheological properties and quality of rice cakes formulated with different gums and an emulsifier blend. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 305-312, 2008.

TURCHIULI, C.; ELOUALIA, Z.; MANSOURI, N. E.; DUMOULIN, E. Fluidised bed agglomeration: Agglomerates shape and end-use properties. **Powder Technology**, v. 157, p. 168-175, 2005.

TURCHIULI, C.; SAMIL, R.; DUMOULIN, E. Fluidized bed agglomeration of skim milk powder: Analysis of sampling for the follow-up of agglomerate growth. **Powder Technology**, v. 238, p. 161-168, 2013.

VASCONCELOS, P. D. S. Transporte pneumático fluidizado estudos de casos aplicados à indústria do alumínio primário. 2011. 215f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

VENGATESON, U.; MOHAN, R. Experimental and modeling study of fluidized bed granulation: Effect of binder flow rate and fluidizing air velocity. **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, p.124-135, 2016.

VILAS BOAS, A. C. HENRIQUE, P. D. C.; LIMA, L. C. D. O; DECARLOS NETO, A. Antioxidant activity, anthocyanins and organic acids content of grape juices produced in Southwest of Minas Gerais, Brazil. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 38, n. 5, p. 480-486, 2014.

VISSOTTO, F. Z. Estudo do processo de aglomeração com vapor e perda de qualidade por *caking* de achocolatados em pó. 2014. 234 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

WANG, M.; HETTIARACHCHY, N. S.; QI, M.; BURKS, W.; SIEBENMORGEN, T. Preparation and functional properties of rice bran protein isolate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 47, n. 2, p. 411-417, 1999.

WATANO S. Direct control of wet granulation processes by image processing system. **Powder Technology**, v. 117, p. 163–172, 2001.

WATANO, S.; NUMA, T.; MIYANAMI, K.; OSAKO, Y. On-line monitoring of granule growth in high shear granulation by an image processing system. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 48, n. 8, p. 1154–1159, 2000.

WATANO, S.; SATO, Y. MIYANAMI K. Control of granule growth in fluidized bed granulation by an image processing system. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 44, p. 1556–1560. 1996.

WATANO, S.; SATO, Y.; MIYANAMI, K. Optimization and validation of an image processing system in fluidized bed granulation. **Advanced Powder Technology**, v. 8, p. 269-277, 1997.

WHO. **Global strategy on diet, physical activity and health**. In: Fifty-Seventh World Health Assembly. Geneva: World Health Organization, 2004. 18p. (Resolution WHA 57.17). Disponível em: <http://www.who.int/dietphysicalactivity/strategy/eb11344/strategy_english_web.pdf>. Acesso em 16 de Maio de 2014.

WIEGEL, D.; ECKARDT, G.; PRIESE, F.; WOLF, B. In-line particle size measurement and agglomeration detection of pellet fluidized bed coating by Spatial Filter Velocimetry. **Powder Technology**, v. 301, p. 261-267, 2016.

WILKINSON, S. B.; TARNOPOLSKY, M. A.; MACDONALD, M. J.; MACDONALD, J. R.; ARMSTRONG, D.; PHILLIPS, S. M. Consumption of fluid skim milk promotes greater muscle protein accretion after resistance exercise than does consumption of an isonitrogenous and isoenergetic soy-protein beverage. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 85, p.1031–1040, 2007.

WROLSTAD, R. E. **Anthocyanins**. In: LAURO, G. J.; FRANCIS, F. J. (Eds). *Natural Food Colorants: Science and Technology*. New York: Marcel Dekker. Inc., 2000. p. 237-252.

YANG, L.; CHEN, J. H.; XU, T.; NIE, M. H.; YANG, H. K. Hypocholesterolemic effect of rice protein is due to regulating hepatic cholesterol metabolism in adult rats. **Gene**, v. 512, n.2, p. 470-476, 2013a.

YANG, L.; HAN, G.; LIU, Q. H.; WU, Q.; HE, H. J.; CHENG, C. Z.; DUAN, Y. J. Rice protein exerts a hypocholesterolemic effect through regulating cholesterol metabolism-related gene expression and enzyme activity in adult rats fed a cholesterol-enriched diet. **International Journal of Food Sciences and Nutrition** v. 64, n.7, p. 836–842, 2013b.

YANG, L.; KADOWAKI, M. Effects of rice proteins from two cultivars, *Koshihikari* and *Shunyo*, on hepatic cholesterol secretion by isolated perfused livers of rats fed cholesterol-enriched diets. **Annals of Nutrition and Metabolism**, v.54, n.4, p. 283–290, 2009.

YAVORSKA, N. Sodium Alginate - A Potential Tool for Weight Management: Effect on Subjective Appetite, Food Intake, and Glycemic and Insulin Regulation. **University of Toronto Journal of Undergraduate Life Sciences**, v. 6, n. 1, 2012.

ZHANG, A.; LI, X.; XING, C.; YANG, J.; SUN, P. Antioxidant activity of polysaccharide extracted from *Pleurotus eryngii* using response surface methodology. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 65, p.28-32, 2014.

ZHANG, Z. F.; LV, G. Y.; JIANG, X.; CHENG, J. H.; FAN, L. F. Extraction optimization and biological properties of a polysaccharide isolated from *Gleostereum incarnatum*. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p.185-191, 2015.

ZHOU, D.; DONG, S.; WANG, H.; BI, H. T. Minimum fluidization velocity of a three-phase conical fluidized bed in comparison to a cylindrical fluidized bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 1, p. 27-36, 2008.

ZHOU, L.; YANG, Y.; REN, H.; ZHAO, Y.; WANG, Z.; WU, F.; XIAO, Z. Structural Changes in Rice Bran Protein upon Different Extrusion Temperatures: A Raman Spectroscopy Study. **Journal of Chemistry**, v. 2016, p. 1-8, 2016.

ZIYANI, L.; FATAH, N. Use of experimental designs to optimize fluidized bed granulation of maltodextrin. **Advanced Powder Technology**, v. 25, n. 3, p. 1069-1075, 2014.

ZOU, Y.; JIANG, A; TIAN, M. Extraction optimization of antioxidant polysaccharides from *Auricularia auricula* fruiting bodies. **Food Science and Technology**, v. 35, n. 3, p. 428-433, 2015.

ANEXOS**Composição de aminoácidos da proteína concentrada de arroz**

Na Tabela A.1 é mostrada a composição de aminoácidos da proteína concentrada de arroz em pó fornecida pelo fabricante, pela qual é possível observar que a matéria-prima apresenta em sua composição os nove aminoácidos essenciais.

Tabela A.1: Composição de aminoácidos em g/100g de proteína concentrada de arroz em pó.

Aminoácidos	Quantidade (g/100g)
Alanina	5,7
Arginina	8,0
Ácido Aspártico	9,2
Cisteína	2,0
Ácido Glutâmico	18,4
Glicina	4,5
Histidina*	2,3
Isoleucina*	4,2
Leucina*	8,5
Lisina*	3,0
Metionina*	2,8
Fenilalanina*	5,6
Prolina	4,5
Serina	5,3
Treonina*	3,7
Triptofano*	1,3
Tirosina	4,9
Valina*	5,9

*Aminoácidos essenciais.

Fonte: Laudo técnico CA Gramkow Comércio Exterior Ltda.

APÊNDICE A

Cálculo das propriedades psicrométricas do ar

A umidade absoluta (Y) na entrada e saída do leito foram calculadas por uma sub-rotina criada no LabVIEW conhecendo a temperatura de bulbo seco (T_{bs}) e a umidade relativa do ar (UR) conforme a Equação A.1:

$$Y = 0,62198 \left[\frac{P_v}{P - P_v} \right] = 0,62198 \left[\frac{P_{vs}(T_{bs}) * UR}{P - P_{vs}(T_{bs}) * UR} \right] \quad (\text{A.1})$$

Onde P_v é a pressão de vapor de água, P é a pressão atmosférica local, P_{vs} é a pressão de vapor de água saturado calculada pela equação de Antoine (Equação A.2), válida entre 11°C e 168°C.

$$P_{vs}(T_{bs}) = \exp \left[16,2886 - \frac{816,44}{-46,13 + T_{bs}} \right] \quad (\text{A.2})$$

Cálculo da umidade absoluta na condição de saturação (Y_s) e da temperatura de bulbo úmido (T_{bu})

A conservação da entalpia específica (h) à pressão constante aplicada a um processo estritamente adiabático pode ser calculada pela Equação A.3:

$$h + (Y_s - Y)h_w^* = h_s^* \quad (\text{A.3})$$

Os valores de Y_s , h_w^* (entalpia específica da água líquida) e h_s^* (entalpia específica do ar na saturação) são funções da temperatura de bulbo úmido (T_{bu}) para um valor fixo de pressão. Os valores de h e Y dependem da temperatura de bulbo seco (T_{bs}) e da umidade relativa (UR), as quais são medidas pelos termohigrômetros. A umidade absoluta na condição de saturação (Y_s) para a temperatura de bulbo úmido é calculada pela Equação A.4.

$$Y_s = 0,62198 \left[\frac{P_{vs}^{bu}(T_{bu})}{P - P_{vs}^{bu}(T_{bu})} \right] \quad (\text{A.4})$$

Onde P_{vs}^{bu} é a pressão de vapor de água saturado na temperatura de bulbo úmido, calculada também pela equação de Antoine, mostrada na Equação A.5.

$$P_{vs}^{bu}(T_{bu}) = \exp \left[16,2886 - \frac{816,44}{-46,13 + T_{bu}} \right] \quad (\text{A.5})$$

Os valores das entalpias específicas são dados pelas Equações A.6, A.7 e A.8.

$$h = (1,01 + 1,87Y)T_{bs} + 2501Y = 1,01T_{bs} + Y(2501 + 1,87T_{bs}) \quad (\text{A.6})$$

$$h_w^* = 4,186 * T_{bu} \quad (\text{A.7})$$

$$h_s^* = (1,01 + 1,87Y_s)T_{bs} + 2501Y_s = 1,01T_{bu} + Y_s(2501 + 1,87T_{bu}) \quad (\text{A.8})$$

Para cada T_{bs} e UR medidos pelos termohigrômetros, uma temperatura de bulbo úmido foi calculada a P constante, pela solução da Equação A.9. Os dados de T_{bu} foram validados em carta psicrométrica para a cidade de Campinas (São Paulo).

$$f(T_{bu}) = Y - \left[\frac{(2501 - 2,316T_{bu})Y_s - 1,01(T_{bs} - T_{bu})}{2501 + 1,87T_{bs} - 4,186T_{bu}} \right] = 0 \quad (\text{A.9})$$

APÊNDICE B

Curvas de distribuição de tamanho cumulativas obtidas pela sonda Parsum e por difração a laser

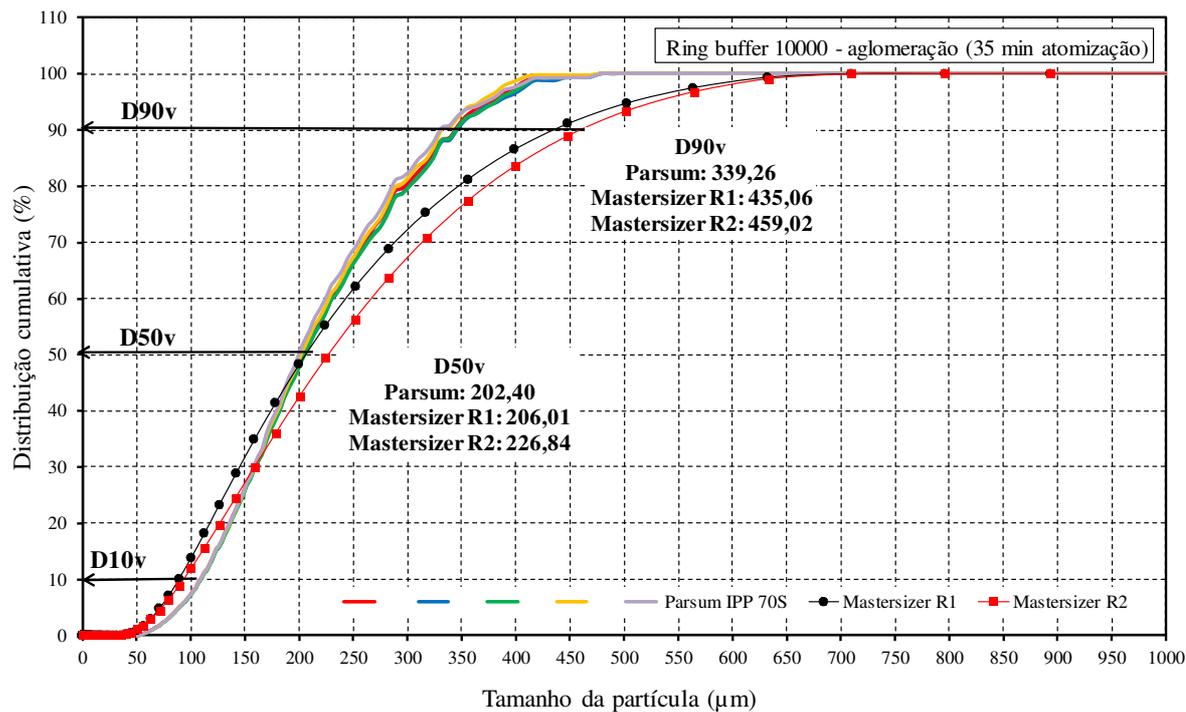


Figura B.1: Curvas de distribuição cumulativas para *ring buffer* de 10000 no tempo de atomização de 35 minutos (P₁).

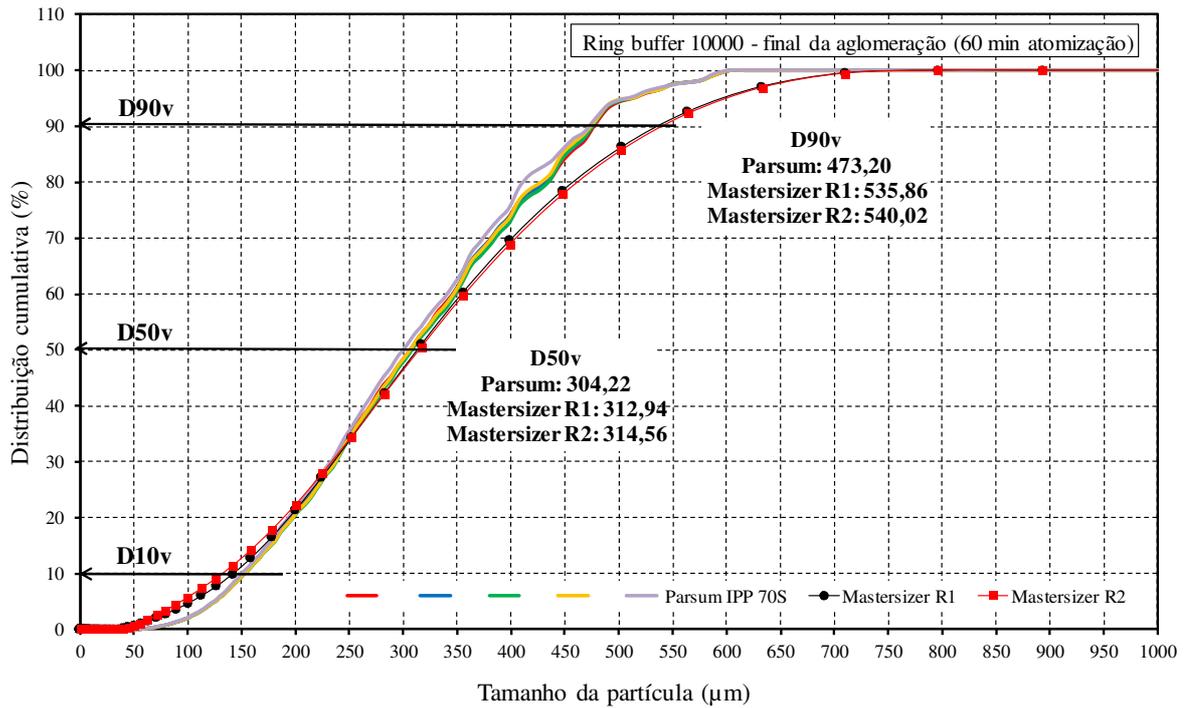


Figura B.2: Curvas de distribuição cumulativas para *ring buffer* de 10000 no tempo de atomização de 60 minutos (final da aglomeração, P₂).

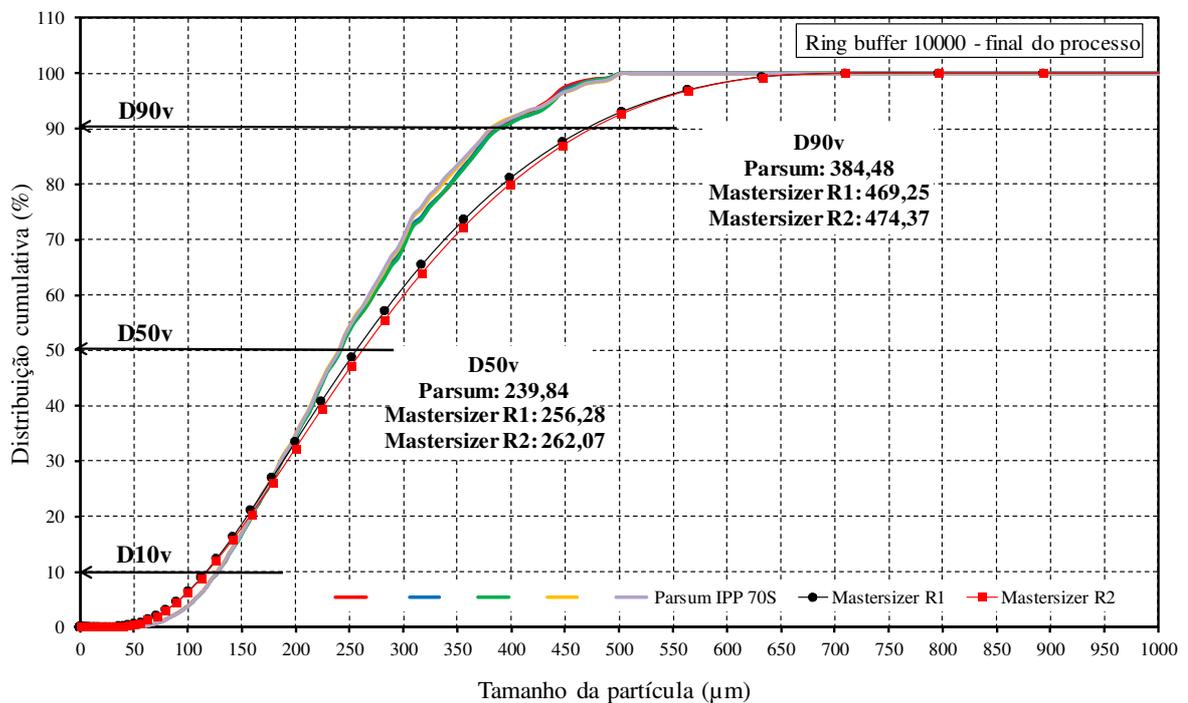


Figura B.3: Curvas de distribuição cumulativas para *ring buffer* de 10000 no final do processo (final da fase de secagem, P₃).

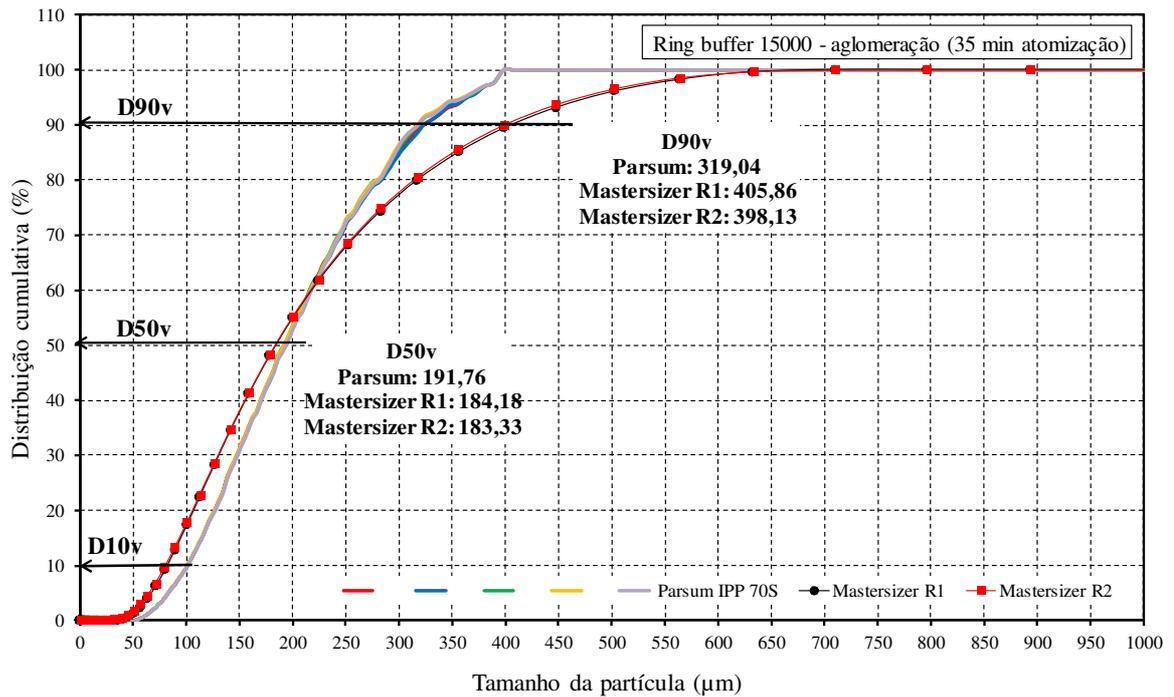


Figura B.4: Curvas de distribuição cumulativas para *ring buffer* de 15000 no tempo de atomização de 35 minutos (P_1).

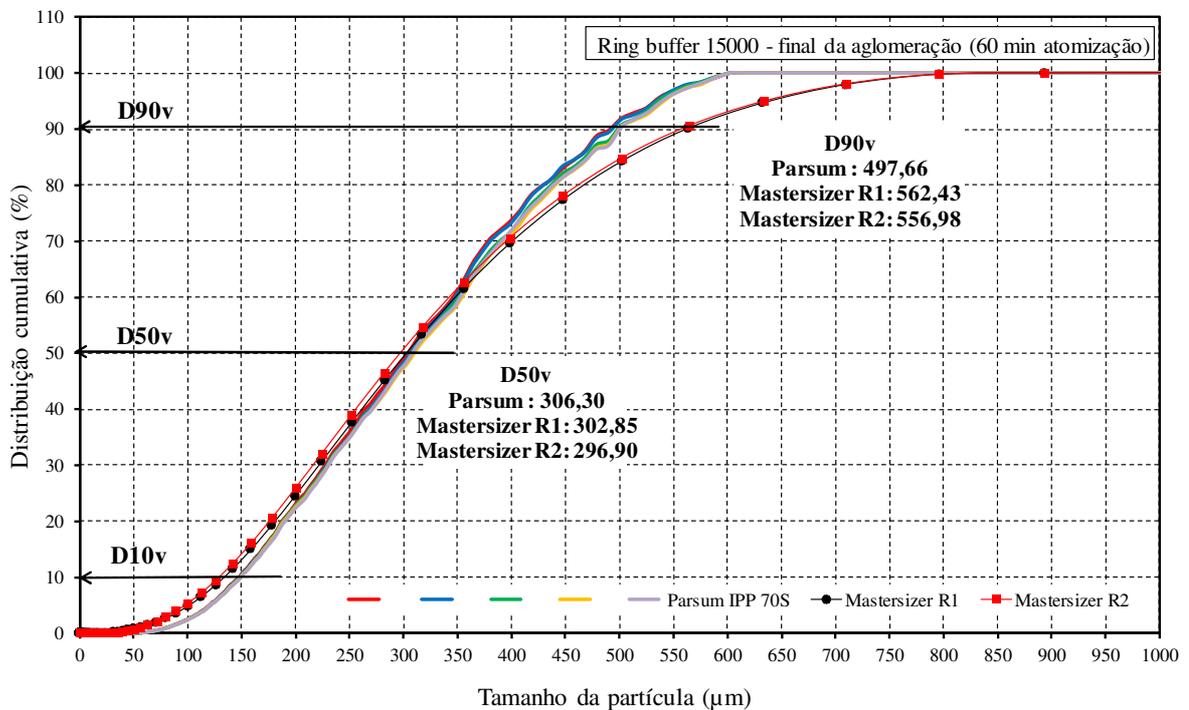


Figura B.5: Curvas de distribuição cumulativas para *ring buffer* de 15000 no tempo de atomização de 60 minutos (final da aglomeração, P_2).

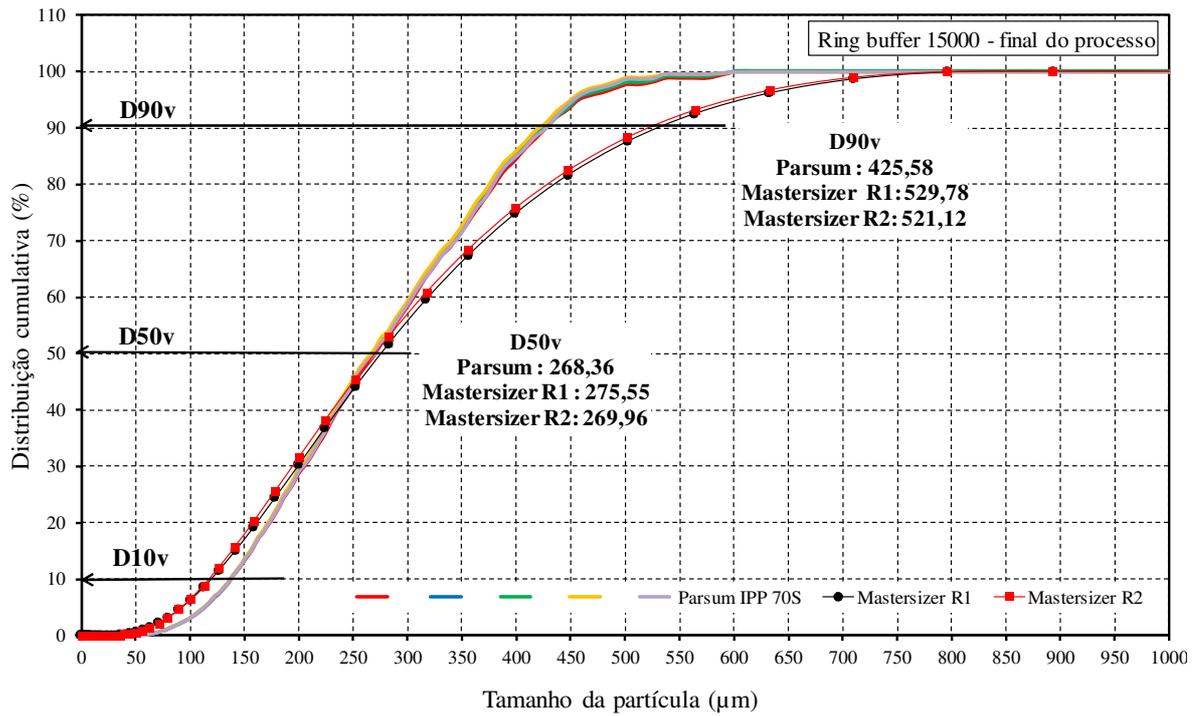


Figura B.6: Curvas de distribuição cumulativas para *ring buffer* de 15000 no final do processo (final da fase de secagem, P₃).