

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS Faculdade de Engenharia de Alimentos Departamento de Tecnologia de Alimentos

Estudo da Influência da Transição Vítrea sobre a Instantaneização de Maltodextrinas por Processo de Aglomeração Úmida

Cristina Yoshie Takeiti

Engenheira de Alimentos Mestre em Alimentos e Nutrição

Prof^a. Dra. Fernanda Paula Collares Orientadora

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch Co-Orientador

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos para a obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos

Campinas - São Paulo 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

T139e	Takeiti, Cristina Yoshie Estudo da influência da transição vítrea sobre a instantaneização de maltodextrinas por processo de aglomeração úmida / Cristina Yoshie Takeiti. – Campinas, SP: [s.n.], 2007.	
	Orientador: Fernanda Paula Collares Co-orientador: Theo Guenter Kieckbusch Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.	
	 Aglomeração. Maltodextrina. Dextrose- Equivalente. Temperatura de transição vítrea. plastificação. Collares, Fernanda Paula. Kieckbusch, Theo Guenter. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título. (ckn/fea) 	
Título en Palavras	n inglês: Influence of the glass transition temperature on the maltod agglomeration process -chave em inglês (Keywords): agglomeration, maltodextrin, dextros	extrin e-equivalent,
	glass transition temperature, plastic	ization.
Titulação Banca e	o: Doutor em Tecnologia de Alimentos examinadora: Fernanda Paula Collares Carmen Cecília Tadini	
	Maria Aparecida Silva	
	Virgínia Aparecida da Silva Moris	
	INI JIII F din	

Carlos Raimundo Ferreira Grosso Data de defesa: 28/02/2007 Programa de Pós-Graduação: Programa em Tecnologia de Alimentos

Banca Examinadora

Prof^a. Dra. Fernanda Paula Collares FEA/UNICAMP Orientadora

Prof^a. Dra. Carmen Cecília Tadini ESCOLA POLITÉCNICA/USP Membro

Prof^a. Dra. Maria Aparecida Silva FEQ/UNICAMP Membro

Dra. Virgínia Aparecida da Silva Moris FEQ/UNICAMP Membro

> Prof. Dr. Kil Jin Park FEAGRI/UNICAMP Membro

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso FEA/UNICAMP Membro Só temos consciência do belo

Quando conhecemos o feio.

Só temos consciência do bom

Quando conhecemos o mau.

Uma vez que o Ser e o Existir

Se engendram mutuamente,

O fácil e o difícil se completam.

O grande e o pequeno são complementares.

O alto e o baixo formam um todo.

O som e o silêncio formam a harmonia.

O passado e o futuro geram o tempo.

(Síntese das Antíteses, Lao-Tsé)

Dedico

Aos meus pais, Elisabeth e Yutaka, por terem me conduzido sempre pelos caminhos do amor e do saber, que foram fundamentais para o conhecimento do que é o Bom e do que é o Bem.

Ao Thobias, por ter me ensinado sobre as perdas e sobre os ganhos.

Agradecimentos

À Fernanda, por ter sido sempre luz no meu caminho, me incentivando nos momentos difíceis e compartilhando comigo, as alegrias. À você minha eterna gratidão.

Ao Theo, por seu criticismo que muito me ensinou e por contribuir grandemente para a minha formação.

Aos membros da banca, Carmen, Cida, Virgínia, Kil e Carlos, pelas valiosas críticas e sugestões que contribuíram para melhorar a redação final do trabalho.

Aos meus irmãos, Beatriz, Eduardo e Gisela, por serem ao mesmo tempo os alicerces e os espelhos da minha vida.

À Fara, Gabizinha, Niê e Márcia Zu, as "eternas amigas": a família que a vida me permitiu escolher.

À Rafaela Matietto, Maristela Nascimento, Luciana Brigatto, Ângela Teixeira, Fabio Gracia e Roberto Marcílio por todos esses felizes anos de intensa convivência.

À Joyce Midori por sua contribuição como aluna de Iniciação Científica neste trabalho.

Ao Roberto Cunha e Pierre Martins, por terem me ajudado nos experimentos realizados na FEQ/UNICAMP e, principalmente, por nossas conversas e risos.

À Fernanda Vissoto e Marcos (Chocotec/ITAL) pela disposição durante os ensaios no instantaneizador.

À Corn Products do Brasil, Cargill S/A e Cia Lorenz pela doação das maltodextrinas utilizadas neste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de doutorado (Processo n° 03/01105-9) e dos recursos do Auxílio-Pesquisa (Processo n° 03/08377-4).

Resumo

Maltodextrinas são oligossacarídeos solúveis em água, provenientes da hidrólise de amidos. As condições da hidrólise permitem definir a distribuição de massa molecular das maltodextrinas e, conseqüentemente, suas características funcionais podem ser ajustadas para aplicações distintas e específicas. Estes ingredientes são empregados em formulações de pós alimentícios prontos para o consumo e, portanto, o conhecimento de atributos que afetam sua reconstituição em água é determinante para o desenvolvimento desses produtos. Maltodextrinas comerciais com diferentes graus de dextrose-equivalente (DE) e provenientes de três fábricas nacionais distintas foram avaliadas quanto à: morfologia das partículas, teor de umidade, massa molecular, diâmetro médio, densidade aparente e real, porosidade, tempo de molhamento, tempo de dissolução, grau de cristalinidade, isotermas de sorção de umidade e temperatura de transição vítrea (T_g) . Os pós comerciais apresentaram características morfológicas distintas, o que influenciou o seu desempenho quanto às propriedades de reconstituição em água. Os produtos que apresentaram características intermediárias de reconstituição foram submetidos a um processo de aglomeração por jato a vapor em mini-instantaneizador para melhorar suas qualidades tecnológicas. As condições de operação foram otimizadas por metodologia de superfície de resposta. O produto aglomerado de maltodextrina com DE igual a 10 apresentou o melhor rendimento e excelentes propriedades instantâneas, enquanto que, a maltodextrina com maior grau de DE, isto é, com menor T_g apresentou o menor rendimento de processo e um produto com piores características de reconstituição. A tendência geral indica que a morfologia e características instantâneas dos aglomerados obtidos foram influenciadas pela temperatura de transição vítrea. Um estudo complementar realizado em leito fluidizado com paredes de acrílico, utilizando soluções de maltodextrina como ligante entre partículas sólidas inertes, avaliou as condições de solidificação das pontes vítreas. A relação umidade vs temperatura obtida confirmou que o processo de aglomeração é influenciado pela massa molecular das amostras e, conseqüentemente, por suas T_g s. Esses parâmetros devem ser considerados no dimensionamento e/ou condições de operação de aglomeradores.

Palavras-chave: aglomeração, maltodextrinas, dextrose-equivalente, temperatura de transição vítrea, plastificação.

Abstract

Maltodextrins are water soluble oligossacharides produced by starch hydrolysis. Their functional characteristics depend on their molecular mass distributions which can be taylormade for specific applications through the control of the process conditions during hydrolysis. Maltodextrin are widely used as ingredient in instant food powder mixes and the knowledge of their reconstitution attributes would assist the development of new formulations. Commercial maltodextrins produced by three different Brazilian manufacturers with dextrose-equivalent (DE) degrees ranging from 5 to 20 were evaluated with respect to morphology, moisture content, molecular mass distribution, average particle diameter, bulk and true densities, void fraction, wetting and dissolution times, crystallinity degree, equilibrium isotherms and glass transition temperature (T_g) . The maltodextrin powder showed distinct morphological features, which influenced their water reconstitution abilities. The products with moderate instant properties were submitted to a steam jet agglomeration process in a pilot plant instantiser in order to improve their technological qualities. The operational conditions were optimized by surface response methodology. The general trend indicated that the agglomerates morphology as well as their instant properties are influenced by the glass transition temperature. The DE10 maltodextrin agglomerates showed the best process yield and superior instant properties. The agglomerates of maltodextrin with the highest DE, which has the lowest T_g , showed the lowest yield and poor reconstitution properties. A complementary study, conducted in an Plexiglass® fluidized bed equipment using maltodextrin solutions as ligand, evaluated the formation of vitreous bridges between inert particles. The moisture content/temperature relations obtained supported the assumption that the agglomeration process is influenced by the molecular mass of the samples and, consequently, by their T_{gs} . These parameters should be considered in the design and /or operational conditions of agglomerators.

Keywords: agglomeration, maltodextrins, dextrose-equivalent, glass transition temperature, plasticization.

Lista de Figuras

		pg
Figura 2.1.	Características da transição de um líquido para o estado vítreo	13
Figura 2.2.	Viscosidade como uma função da temperatura reduzida	14
Figura 2.3.	Mapa de estabilidade para alimentos amorfos	15
Figura 2.4.	Diagrama de estado com mudanças acima de T_g	17
Figura 2.5.	Efeito da adição de maltodextrina na T_g	21
Figura 2.6.	Plastificação das partículas de alimentos no processo de aglomeração	35
Figura 2.7.	Pegajosidade controlada na aglomeração e produção de pós	35
Figura 3.1.	Representação esquemática dos diferentes tipos de volume	47
Figura 3.2.	Equipamento para determinação do tempo de molhamento de pós	49
Figura 3.3.	Mini-instantaneizador por jato de vapor	54
Figura 3.4.	Desenho esquemático do mini-instantaneizador por jato de vapor	55
Figura 3.5.	Alimentador de pó por vibração tipo canaleta	55
Figura 3.6.	Formato da malha de alimentação esférica	56
Figura 3.7.	Sistema de classificação por malhas dos grânulos aglomerados	57
Figura 3.8.	Desenho esquemático do leito fluidizado de acrílico	60
Figura 4.1.	Micrografias obtidas das maltodextrinas da Corn Products (DE 06 e 11)	65
Figura 4.2.	Micrografias obtidas das maltodextrinas da Corn Products (DE 13 e 18)	66
Figura 4.3.	Morfologia das partículas de maltodextrina da Cargill (DE 10 e 20)	67
Figura 4.4.	Morfologia das partículas de maltodextrina da Cargill (DE 10 e 20)	68
Figura 4.5.	Morfologia das partículas de maltodextrina da Cia. Lorenz (DE 07 e 21)	69

Figura 4.6.	Morfologia das partículas de maltodextrina da Cia. Lorenz (DE 11 e 30)	70
Figura 4.7.	Distribuição das massas moleculares das maltodextrinas	72
Figura 4.8.	Difratograma obtido por raios-X para amostras da Corn Products	80
Figura 4.9.	Difratograma obtido por raios-X para amostras da Cargill	80
Figura 4.10.	Difratograma obtido por raios-X para amostras da Cia. Lorenz	81
Figura 4.11.	Curvas de transição vítrea das maltodextrinas	86
Figura 4.12.	Valores de T_g experimentais e preditas pelo modelo de Gordon-Taylor	91
Figura 4.13.	Isotermas de sorção e dessorção da maltodextrina <i>Mor-rex[®] 1920</i> a 25; 35 e 45 °C	94
Figura 4.14.	Isotermas de sorção e dessorção da maltodextrina <i>Globe[®]</i> a 25; 35 e 45°C	94
Figura 4.15.	Isotermas de sorção e dessorção da maltodextrina <i>Mor-rex[®] 1910</i> a 25; 35 e 45 °C	95
Figura 4.16.	Isotermas de sorção e dessorção da maltodextrina <i>Mor-rex[®] 1914</i> a 25;	95
Figura 4.17.	Efeito da temperatura sobre as isotermas de sorção para a maltodextrina Globe [®] 1805	98
Figura 4.18.	Efeito da temperatura sobre as isotermas de sorção para a maltodextrina Mor-rex [®] 1910	98
Figura 4.19.	Efeito da temperatura sobre as isotermas de sorção para a maltodextrina Mor $rax^{@}1914$	90
Figura 4.20.	Efeito da temperatura sobre as isotermas de sorção para a maltodextrina <i>Mor-rex[®]1920</i>	98
Figura 4.21.	Efeito da Dextrose-Equivalente sobre as isotermas de adsorção a 25°C	100
Figura 4.22.	Efeito da Dextrose-Equivalente sobre as isotermas de adsorção a 35°C	100
Figura 4.23.	Efeito da Dextrose-Equivalente sobre as isotermas de adsorção a 45°C	100

Efeito da Dextrose-Equivalente sobre as isotermas de dessorção a 35°C.	100
Dependência entre umidade e a_w para a maltodextrina <i>Mor-rex</i> [®] 1910 a	
25°C	103
Dependência entre umidade e Aw para a maltodextrina Mor-rex [®] 1910 a	
35°C	103
Imagens obtidas para amostra Mor-rex [®] 1920 durante processo de	
sorção a 25°C no DVS 2	105
Efeitos principais das variáveis utilizadas no planejamento experimental	
2 ⁽⁵⁻¹⁾ da amostra <i>Mor-rex[®] 1910</i>	110
Efeitos principais das variáveis utilizadas no planejamento experimental	
2 ⁽⁵⁻¹⁾ das amostras <i>Globe[®] 1805, Mor-rex[®] 1914</i> e <i>Mor-rex[®] 1920</i>	113
Gráfico de superfície de resposta para t _d : Pressão de vapor vs Fluxo de	
alimentação	119
Gráfico de superfície de resposta para t_d : Pressão de vapor vs	
Temperatura	119
Gráfico de superfície de resposta para t_d : Fluxo de alimentação vs	
Temperatura	119
Rendimento e perdas do processo de aglomeração para a maltodextrina:	
Globe [®] 1805	121
Rendimento e perdas do processo de aglomeração para a maltodextrina:	
Mor-rex [®] 1910	121
Rendimento e perdas do processo de aglomeração para a maltodextrina:	
Mor-rex [®] 1914	121
Rendimento e perdas do processo de aglomeração para a maltodextrina:	
Mor-rex [®] 1920	121
Comparação dos valores de rendimento médio entre as amostras de	
maltodextrina no planejamento fracionário	123
Rendimento e resíduo obtido na instantaneização das maltodextrinas	125
Descarte da maltodextrina Mor-rex [®] 1920	126
	Efeito da Dextrose-Equivalente sobre as isotermas de dessorção a 35° C. Dependência entre umidade e a_w para a maltodextrina $Mor-rex^{@}1910$ a 25° C

Figura 4.40.	Micrografia dos aglomerados da <i>Corn Products</i> de baixo DE	127
Figura 4.41.	Micrografia dos aglomerados da Corn Products de alto DE	128
Figura 4.42.	Distribuição granulométrica dos aglomerados	134
Figura 4.43.	Resistência mecânica por compressão	136
Figura 4.44.	Fotografias do leito fluidizado durante a aglomeração	137
Figura 4.45.	Micrografia ótica das partículas de CMC Microcel [®] 500	138
Figura 4.46.	Fotografias obtidas durante ensaios com poliestireno expandido (<i>Polifloc</i>)	139
Figura 4.47.	Fotografias das partículas aglomeradas (Polifloc)	140
Figura 4.48.	Relação entre temperatura média do leito <i>vs</i> umidade da maltodextrina no momento da coesão: <i>Mor-rex</i> [®] <i>1910</i> (30%)	144
Figura 4.49.	Relação entre temperatura média do leito <i>vs</i> umidade da maltodextrina no momento da coesão: <i>Mor-rex</i> [®] 1914 (30%)	144
Figura 4.50.	Relação entre temperatura média do leito <i>vs</i> umidade da maltodextrina no momento da coesão: <i>Mor-rex</i> [®] 1920 (30%)	144
Figura 4.51.	Relação entre temperatura média do leito vs umidade da maltodextrina no momento da coesão: $Globe^{@}1805$ (30%) com leito de partículas de 13.5 cm	146
Figura 4.52.	Relação entre temperatura média do leito <i>vs</i> umidade da maltodextrina no momento da coesão: <i>Globe</i> [®] 1805 (30%) com leito de partículas de 5,0 cm	146

Lista de Tabelas

Tabela 2.1.	Composição de maltodextrinas em função dos valores de DE	pg 06
Tabela 2.2.	Valores de T_g para carboidratos de diferentes massas moleculares	19
Tabela 3.1.	Variáveis e níveis de variação do planejamento fracionário 2 ⁽⁵⁻¹⁾	58
Tabela 3.2.	Parâmetros e suas faixas de operação em ensaios preliminares no leito	
	fluidizado	60
Tabela 3.3.	Condições experimentais nos ensaios de resistência mecânica	63
Tabela 4.1.	Valores de massa molecular média numérica, ponderada e grau DE	71
Tabela 4.2.	Propriedades físicas das maltodextrinas de diferentes graus de DE	74
Tabela 4.3.	Valores do Índice de Cristalinidade (IC)	82
Tabela 4.4.	Valores médios das T_g (°C) das maltodextrinas por DSC na primeira	
	varredura	85
Tabela 4.5.	Valores médios das T_g (°C) das maltodextrinas por DSC na segunda varredura.	87
Tabela 4.6.	Valores médios das temperaturas de degradação (°C) das maltodextrinas por DSC	80
Tabola /1 7	Valores estimados dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados	09
	experimentais de sorção pela Equação de GAB	102
Tabela 4.8.	Variáveis e níveis de variação do planejamento fracionário 2 ⁽⁵⁻¹⁾	102
Tabela 4.9.	Matriz do planejamento fatorial fracionário 2 ⁽⁵⁻¹⁾ para o aglomerado	
	obtido a partir da amostra Mor-rex [®] 1910	109
Tabela 4.10.	Matriz do planejamento fatorial fracionário 2 ⁽⁵⁻¹⁾ com o tempo médio	
	de dissolução dos aglomerados obtidos	111
Tabela 4.11.	Variáveis e níveis de variação do planejamento fatorial completo 2 ³	114
Tabela 4.12.	Matriz do planejamento fatorial completo 2^3 da amostra <i>Mor-rex</i> [®]	
	1920	115

Tabela 4.13.	Valores do tempo de dissolução obtidos experimentalmente (Yexp),	
	predito pelo modelo (Ypred) e os desvios relativos (Ypred/desvio)	117
Tabela 4.14.	Condições ótimas dos parâmetros operacionais do processo de	
	aglomeração das amostras de maltodextrina em mini-instantaneizador.	118
Tabela 4.15.	Média, desvio padrão e coeficiente de variação do rendimento de	
	processo	123
Tabela 4.16.	Propriedades físicas das amostras em pó e aglomeradas	130
Tabela 4.17.	Parâmetros de operação utilizados no processo de aglomeração em	
	leito fluidizado utilizando aspersão de solução de maltodextrina Mor-	
	<i>rex</i> [®] 1910 (30%)	142

Lista de Símbolos

VVolume Т Temperatura Coeficiente de expansão térmica α Energia livre de Gibbs GHEntalpia Capacidade calorífica C_p Р Pressão T_{g} Temperatura de transição vítrea T_m Temperatura de melting Temperatura de pegajosidade T_s Viscosidade η w Fração mássica Variação da capacidade calorífica ΔC_p ΔY Variação da densidade de fluxo de calor M_n Massa molecular média numérica Massa molecular média ponderal M_w IPD Índice de polidispersibilidade IC Índice de cristalinidade λ Comprimento de onda θ Ângulo de varredura

Grau de dextrose-equivalente

DE

m_m	Massa de material
r _{sc}	Taxa de variação da temperatura
X_{bs}	Conteúdo de umidade do pó em base seca
D[4, 3]	Diâmetro médio da partícula
$ ho_{abs}$	Densidade absoluta
$ ho_{ap}$	Densidade aparente
$ ho_{part}$	Densidade da partícula
ε	Porosidade
t_m	Tempo de molhamento
t_d	Tempo de dissolução
a_w	Atividade de água
X_m	Conteúdo de umidade da monocamada (b.s.)
С	Constante do Modelo de GAB
Κ	Constante do Modelo de GAB

Sumário

	pg
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS	XV
1 INTRODUÇÃO	01
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 Maltodextrinas	04
2.2 Transição vítrea	10
2.2.1 Similaridade com a ciência dos materiais poliméricos sintéticos	10
2.2.2 Estado vítreo e transição vítrea.	11
2.2.3 Plastificação pela água	16
2.2.4 Efeito do massa molecular na T_g	18
2.2.5 Efeito da composição na T_g	19
2.2.6 Determinação da temperatura de transição vítrea	22
2.3 Fenômenos físicos relacionados à transição vítrea	24
2.4 Processo de aglomeração	27
2.4.1 Definição	27
2.4.2 Tipos de processo e equipamentos utilizados	29
2.4.3 Relação entre a aglomeração e o fenômeno de transição vítrea	34

2.4.4 Higroscopicidade e pegajosidade	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 Matérias-primas	42
3.2 Caracterização das matérias-primas	43
3.2.1 Massa molecular média	43
3.2.2 Morfologia da partícula	45
3.2.3 Conteúdo de umidade	46
3.2.4 Distribuição de tamanho	46
3.2.5 Densidade aparente e real	46
3.2.6 Porosidade intragranular	48
3.2.7 Tempo de molhamento	48
3.2.8 Tempo de dissolução	49
3.2.9 Padrão de cristalinidade	50
3.2.10 Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g)	50
3.2.11 Isotermas de sorção e dessorção	53
3.3 Equipamentos e desenvolvimento experimental	54
3.3.1 Unidade-piloto de aglomeração por jato de vapor	54
3.3.2 Leito fluidizado	58
3.4 Caracterização do produto aglomerado	61
3.4.1 Porosidade intergranular	62
3.4.2 Resistência mecânica à abrasão	62
3.4.3 Resistência mecânica à compressão	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64

4.1 Caracterização das matérias-primas	. 64
4.1.1 Características morfológicas	64
4.1.2 Massa molecular média	71
4.1.3 Propriedades físicas e de instantaneidade	73
4.1.4 Padrão de cristalinidade	79
4.1.5 Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g)	83
4.1.6 Isotermas de equilíbrio	92
4.2 Aglomeração em mini-instantaneizador	107
4.2.1 Ensaios preliminares	107
4.2.2 Ensaios definitivos	114
4.2.3 Características morfológicas dos produtos aglomerados	127
4.2.4 Propriedades físicas dos aglomerados	129
4.2.5 Propriedades mecânicas dos aglomerados	133
4.2.5.1 Resistência mecânica à abrasão	133
4.2.5.2 Resistência mecânica à compressão	135
4.3 Aglomeração de inertes em leito fluidizado utilizando maltodextrina	
como ligante	136
4.3.1 Ensaios preliminares	136
4.3.2 Ensaios com solução de maltodextrina <i>Mor-rex[®] 1910</i>	141
4.3.3 Aspersão com solução de maltodextrina Mor-rex [®] 1910, Mor-	
<i>rex</i> [®] 1914, Mor-rex [®] 1920 e Globe [®] 1805	142
5 CONCLUSÕES	147

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	150
APENDICE A – Distribuição de massas moleculares	163
APENDICE B – Determinação da T_g por DSC	165
APENDICE C – Condicionamento de equilíbrio dinâmico para determinação das	
isotermas de sorção e dessorção	167
APENDICE D – Planejamento Fatorial Fracionário 2 ⁽⁵⁻¹⁾	168
APENDICE E – Planejamento Fatorial Completo 2 ³	170

1 Introdução

As maltodextrinas têm tido crescente utilização em formulações alimentícias, tanto na forma de pó seco, como em soluções aquosas. São produtos da hidrólise de amido e têm propriedades funcionais diversas que permitem abranger uma ampla faixa de aplicações. A variação das propriedades das maltodextrinas está ligada à dextrose-equivalente (*DE*) e ao grau de polimerização (*DP*), que podem ser controlados pelas condições da hidrólise. Estes compostos são pouco higroscópicos e por essa razão têm aplicação em produtos onde ganhos significantes de umidade são indesejáveis. As maltodextrinas com menores valores de *DE* apresentam menor tendência em absorver umidade do ar (KENNEDY et al., 1995).

As características funcionais das maltodextrinas, assim como as suas propriedades termofísicas, podem ser correlacionadas fazendo-se uma similaridade com a físico-química de polímeros sintéticos (LEVINE e SLADE, 1986).

A adição de maltodextrinas em produtos alimentícios em pó tem efeito no valor da temperatura de transição vítrea (T_g) do produto final, levando à diminuição da sua higroscopicidade e pegajosidade. A T_g de uma mistura aumenta com o aumento da massa molecular do aditivo e, conseqüentemente, com a diminuição da dextrose-equivalente (DE) (ROOS e KAREL, 1991a).

Em produtos que serão consumidos logo após a sua reconstituição em líquidos, em temperatura inferior à ambiente, como é o caso de pós para refrescos e achocolatados, a embebição e dispersão rápida do pó é de fundamental importância. Portanto, a propriedade de instantaneidade do aditivo utilizado também deve ser considerada. Este fato tem direcionado algumas indústrias produtoras de maltodextrinas a realizar a instantaneização

das mesmas utilizando-se o processo de aglomeração, para melhorar as propriedades de manuseio, escoabilidade e dispersão do pó.

Como observado por Omobuwajo et al. (2000), o conhecimento dos mecanismos de formação das pontes materiais entre partículas é importante para o entendimento do processo de aglomeração em geral e da resistência à abrasão dos aglomerados em particular, especialmente quanto as possíveis fraturas do produto durante manipulação, principalmente no transporte. Só recentemente, entretanto, a literatura científica registrou alguns trabalhos experimentais publicados sobre o assunto (CRUZ et al., 2005; FUCHS et al., 2006; TRUONG et al., 2005b; VERDURMEN et al., 2006).

O estudo dos mecanismos de coesão, envolvidos no processo de aglomeração das maltodextrinas, é de fundamental importância devido:

- i. A sua contribuição como modelo alimentício para elucidar ou fundamentar os mecanismos de aglomeração de pós alimentícios em geral, com base em propriedades físico-químicas da matéria-prima, como, por exemplo, utilizando a temperatura de transição vítrea (T_g) ;
- ii. Ao desenvolvimento de condições operacionais e formulações adequadas para a aglomeração de maltodextrinas, com a finalidade de otimizar o controle de sua produção e, assim, ampliar as inovações tecnológicas para sua utilização;
- iii. À predição das condições em que o material é levado ao ponto de pegajosidade e/ou à mudança de estado, pela determinação das isotermas de

equilíbrio tanto para otimizar o processamento, quanto para prever as condições ideais de armazenamento do produto.

A primeira etapa do presente trabalho visou a caracterização morfológica e físicoquímica de maltodextrinas comerciais com diferentes graus de dextrose-equivalente (DE) e provenientes de três fabricantes distintos.

Na segunda parte do estudo, as maltodextrinas que apresentaram características intermediárias de reconstituição em água foram submetidas ao processo de instantaneização por via úmida, empregando-se metodologia de superfície de resposta, com o objetivo de melhorar suas propriedades tecnológicas como, por exemplo, o tempo de dissolução.

Na última etapa, considerando que até o momento estudos quantitativos relacionando a influência da temperatura de transição vítrea sobre o processo de aglomeração não foram descritos na literatura, estudou-se o fenômeno utilizando-se um leito fluidizado com paredes de acrílico, empregando-se partículas inertes de poliestireno expandido (*Polifloc*) e aspergindo-se soluções de maltodextrinas com diferentes massas moleculares, em três temperaturas distintas para se avaliar em que condições de temperatura e conteúdo de umidade ocorria a aglomeração do material.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Maltodextrinas

As maltodextrinas são, por definição, hidrolisados de amido que consistem em unidades de α -D-glicose unidas principalmente por ligações glicosídicas (1 \rightarrow 4) e apresentam uma fórmula geral igual a [(C₆H₁₀O₅)_nH₂O] (KENNEDY et al., 1995).

A estrutura química das maltodextrinas se situa entre as cadeias polissacarídicas complexas do amido e as moléculas mais simples de xarope de milho ou açúcares. Sendo produtos hidrolisados de amido, consistem de uma mistura de sacarídeos, principalmente de D-glicose, maltose e uma série de oligossacarídeos e polissacarídeos (como oligossacarídeos de maltose, maltotriose e misturas de maltotetraose) (HOWLING et al., 1979; CHRONAKIS, 1998). As maltodextrinas apresentam uma ampla distribuição de massa molecular entre polissacarídeos e oligossacarídeos e estão disponíveis comercialmente, na forma de um pó branco, principalmente, ou soluções concentradas. Ao contrário de amidos naturais, as maltodextrinas são solúveis em água fria.

As maltodextrinas são produzidas industrialmente pela hidrólise enzimática ou ácida ou uma combinação de ambas, das moléculas de amido. A hidrólise enzimática ou uma combinação de hidrólise ácida e enzimática de amido têm vantagens distintas comparadas com o processo puramente ácido. A conversão ácida consiste do tratamento da suspensão de amido com pequenas quantidades de um ácido forte em temperaturas elevadas (135-150 °C) e posterior neutralização (CHRONAKIS, 1998).

A hidrólise enzimática é mais específica sendo dependente da enzima ou da combinação de enzimas selecionadas e, geralmente, permite uma maior flexibilidade para definir a composição final do produto. Processos enzimáticos promovem uma maior quantidade de açúcares fermentados, uma menor formação de componentes indesejáveis do que os obtidos pelo processo ácido e não há necessidade de remover sais formados devido à neutralização empregada durante a obtenção (YANKOV et al., 1986). Pode ser conduzida a uma faixa mais ampla de valores de pH (3,5–9,0) e em condições de temperatura (45-50° C) e pressão mais baixas, o que representa uma vantagem econômica, pois requer menor quantidade de energia, além do processo ser mais facilmente controlado. Entretanto, o uso de enzimas para hidrolisar o amido não é um processo completamente contínuo e uma série de cuidados têm sido adotados, como por exemplo, o uso de técnicas de imobilização no caso de enzimas insolúveis (KENNEDY et al., 1987; DELEYN e STOUFFS, 1990). O processo, suas condições e o tipo de amido usado como matéria-prima afetam a composição exata e a estrutura das cadeias resultantes que, por sua vez, afeta a funcionalidade do produto obtido.

Maltodextrinas são freqüentemente classificadas pelos seus valores de dextroseequivalente (DE), sendo estes menores que 20. Para DE > 20, o termo xarope ou dextrina são usados. A Tabela 2.1 apresenta faixas de níveis de DE que englobam a grande maioria dos produtos correntemente em produção industrial. A tecnologia de produção está mudando muito rapidamente, de maneira que produtos com valores mais bem definidos de DE poderão vir a ser obtidos comercialmente.

	Composição em carboidratos (%)									
Faixa de DE	Monossacarídeos	Dissacarídeos	Trissacarídeos	Tetrassacarídeos						
				ou superior						
09-12 ¹	1	4	5	90						
13-17 ²	1	5	7	87						
17-20 ¹	1	7	9	83						

Tabela	2.1.	Composição	de	maltodextrinas	em	função	dos	valores	de	DE	(JUNK	e
	F	PANCOAST,	197	3).								

¹ de acordo com *CPC International*; ² de acordo com *American Maize-Products Co*.

Dextrose-equivalente (DE) é uma medida do inverso do número de unidades de α -D-glicose anidro. Por exemplo, uma maltodextrina com DE 5 corresponde a espécies poliméricas de 20 moléculas de glicose (grau de polimerização, DP). Portanto, a especificidade das propriedades das maltodextrinas está ligada ao DE e ao grau de polimerização (DP), que mudam com o grau de hidrólise e o tratamento enzimático (KENNEDY et al., 1995).

Maltodextrinas com o mesmo valor de *DE* podem apresentar propriedades funcionais diferentes pois elas são também influenciadas pela distribuição dos polímeros na composição do produto das reações de hidrólise. O tipo de amido (milho, aveia, mandioca, arroz, batata, etc.) é também um fator importante na determinação dos segmentos moleculares da maltodextrina. A razão entre as moléculas da cadeia de amilose linear e a cadeia ramificada de amilopectina varia de acordo com o tipo de amido. A maioria dos amidos contém entre 15 e 35% de amilose (KENNEDY et al., 1987).

As características funcionais relacionadas à *DE* ajudam a determinar as aplicações de maltodextrinas. Existem duas maneiras para se avaliar a utilização das maltodextrinas: a

primeira seria como um sistema líquido e a outra como um sistema seco. Em cada sistema, existe um tipo de funcionalidade diferente que se objetiva pela adição de maltodextrinas. Por exemplo, a densidade de um material é extremamente importante em misturas secas, enquanto que, em um líquido, a maior consideração deve ser a solubilidade e a viscosidade. Para as misturas de bebidas em pó, todas essas propriedades se tornam críticas, portanto, cada aplicação tem o seu próprio requerimento.

As maltodextrinas têm a habilidade de formar géis e reter água. Na indústria de alimentos são usadas como umectante, como modificador de textura, como substituinte de gordura, como agente de volume, como matriz polimérica para encapsulamento de princípios ativos ou na formação de filmes e recobrimentos, para conferir brilho à superfície do alimento, para melhorar a dispersibilidade e reconstituição, como crio-protetor no congelamento e na prevenção da cristalização e, desta forma, estender a vida útil dos produtos, como ligante em pastilhas e em inúmeras outras aplicações específicas (AANDARAMAN e REINECCIUS, 1986; ALDERLIESTEIN et al., 1994; ALEXANDER, 1995; CHRONAKIS, 1998). As maltodextrinas apresentam menor custo em comparação com outros hidrocolóides comestíveis, e soluções de maltodextrinas têm um sabor e sensação na boca mais suaves.

Muitos estudos das funções desempenhadas pelas maltodextrinas têm sido direcionados para ampliar o conhecimento a respeito do seu uso como substituinte de gordura e de óleo, como em temperos para salada com baixo conteúdo energético. As maltodextrinas são facilmente miscíveis em gorduras e óleos e formam emulsões que são estáveis sob condições de refrigeração (HAENEL e SCHIERBAUM, 1980; SETSER e RACETTE, 1992). Há um grande potencial para o desenvolvimento de tecnologia de produção mais controlada e eficiente de maltodextrinas em escala comercial. O uso de métodos baseados na hidrólise enzimática pode alterar a pureza e o rendimento do processo. Aliado à melhoria do processo de obtenção do produto, é necessário prever e entender o efeito e o desempenho das maltodextrinas no sabor, vida útil, condições de armazenamento (em temperaturas ambientais ou abaixo delas) e reações de escurecimento em alimentos. Eles são correlacionados com o grau de *DE* e, assim, as maltodextrinas comerciais têm geralmente o valor de *DE* como única informação pela qual todas as outras propriedades parecem ser previstas empiricamente. Esta medida é obtida em condições bem definidas e constitui-se uma estimativa grosseira da associação do composto de interesse à glicose, sendo, que na verdade, está diretamente relacionada à massa molecular média (AVALTRONI et al., 2004).

Variações nos valores de *DE* resultam em maltodextrinas com propriedades físicoquímicas diferentes, entre elas, higroscopicidade, osmolalidade, viscosidade, coesividade, entre outros. É possível produzir preparados de maltodextrina que tenham valores similares de *DE*, mas com diferentes proporções sacarídicas de alta e baixa massa molecular pela alteração da temperatura de hidrólise. Diferenças na composição de cadeias de baixa e alta massa molecular produzem maltodextrinas com diferentes características físico-químicas; em particular, a solubilidade e a estabilidade da solução são influenciadas pela alta massa molecular dos componentes, enquanto que, a viscosidade, cristalização e doçura dependem da quantidade de componentes de baixa massa molecular (GRIFFIN e BROOKS, 1989).

Estudos têm demonstrado que a dextrose-equivalente da maltodextrina, por si só, não é adequada para prever a performance do produto em diversas aplicações (CHRONAKIS, 1998). Maltodextrina produzida industrialmente (com um determinado grau médio de polimerização), geralmente, consiste de uma ampla distribuição de cadeias ramificadas de sacarídeos com ligações α (1 \rightarrow 6). Por esse motivo, as indústrias têm o interesse no desenvolvimento de maltodextrinas com uma composição sacarídica melhor definida, que seja adequada para um tipo de aplicação específica.

Atualmente, o uso da distribuição de massa molecular é considerada um recurso mais preciso para prever as propriedades da maltodextrina, porém ela tem sido aplicada somente em poucos estudos (AVALTRONI et al., 2004; STRIEGEL et al. 1998; WANG e WANG, 2000; WHITE et al., 2003). A relação entre distribuição da massa molecular e propriedades intrínsecas do produto (temperaturas de transição vítrea e a viscosidade) pode permitir o conhecimento mais profundo do fenômeno de aglomeração úmida, por exemplo. Avaltroni et al. (2004) estudaram o comportamento de diferentes tipos de maltodextrina provenientes de milho com relação à temperatura de transição vítrea e à viscosidade do produto, associando esses parâmetros com a distribuição de massa molecular. Dokic et al. (2004) também estudaram a relação entre propriedades de viscosidade relacionadas à distribuição de massa molecular das maltodextrinas e concluíram que as características viscosas em soluções aquosas são somente afetadas pelo tamanho molecular e não pela fonte botânica do amido de origem.

Mais recentemente, vários estudos foram realizados para avaliar o efeito da adição de maltodextrinas na obtenção de produtos em pó ricos em açúcares e sua relação com a pegajosidade e a transição vítrea (ADHIKARI et al., 2004; BURIN et al., 2004; JAYA e DAS, 2004; KOUASSI e ROOS, 2001; TRUONG et al., 2005b).

2.2 Transição vítrea

2.2.1 Similaridade com a ciência dos materiais poliméricos sintéticos

A aplicação e/ou adaptação de conhecimentos desenvolvidos em Ciência dos Polímeros alterou drasticamente conceitos clássicos da Ciência de Alimentos. A substituição ou complementação dos fundamentos baseados no equilíbrio termodinâmico (como o da atividade de água, por exemplo) por conceitos de meta-estabilidade é, reconhecidamente, a grande revolução dos anos 90, que ampliou as bases científicas para uma moderna e mais coerente interpretação das relações propriedade-estrutura em ingredientes, produtos e processos alimentícios. A doutrina de pesquisa da "ciência dos polímeros alimentícios" enfatiza as similaridades fundamentais e genéricas entre os polímeros sintéticos e as macro-moléculas em alimentos e proporciona um novo alicerce interpretativo e experimental para o estudo dos sistemas alimentícios (LEVINE e SLADE, 1992).

Segundo Levine e Slade (1992), os elementos-chave desta aproximação interpretativa para investigações das relações função-estrutura em sistemas alimentícios, com demonstrada relevância para o gerenciamento da umidade, incluem o reconhecimento de:

- O comportamento de alimentos e materiais alimentícios como sistemas poliméricos clássicos, e que este comportamento é governado pela dinâmica;
- A importância de uma temperatura característica, como um parâmetro físicoquímico que pode determinar a processabilidade, propriedades do produto, qualidade, estabilidade e segurança de sistemas alimentícios;

- iii. A regra central da água como um plastificador onipresente em ingredientes e produtos alimentícios amorfos, naturais ou fabricados;
- iv. O efeito da água como um plastificador na temperatura de transição vítrea (T_g) , e o resultante comportamento limitado pela difusão (não-Arrhenius) de materiais alimentícios amorfos poliméricos, oligoméricos ou monoméricos no estado gomoso a $T > T_g$;
- v. A significância dos estados de não-equilíbrio, sólido vítreo e líquido gomoso, em muitos dos processos e produtos alimentícios "reais", e seus efeitos nas propriedades estruturais e mecânicas dependentes do tempo, relacionadas à qualidade e estabilidade na estocagem.

Estes conceitos unificados têm sido usados para explicar e predizer propriedades funcionais de materiais alimentícios durante o processamento e a estocagem do produto.

2.2.2 Estado vítreo e transição vítrea

Em linguagem termodinâmica, a transição vítrea é definida como uma transição de segunda ordem (em contraste com a fusão de um cristal, que é de primeira ordem), ou seja, as duas fases envolvidas diferem nas segundas derivadas da energia livre, *G*, em relação à temperatura e pressão, mas não nas suas energias livres por si mesmas ou nas suas derivadas primeiras. Portanto, a transição vítrea é caracterizada por (KAUZMANN, 1948; LEVINE e SLADE, 1992):

(i) <u>Descontinuidade no coeficiente de expansão térmica</u>:

O volume, $V = (\partial G/\partial P)_T$, não se altera na transição, mas o coeficiente de expansão, α , definido por:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^{2} G}{\partial p \, \partial T} \right)$$
[2.1]

passa por uma mudança muito rápida.

(ii) Descontinuidade na capacidade calorífica :

Similarmente ao item anterior, a entalpia, H, que é dada por:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p}$$
[2.2]

não se altera, mas a capacidade calorífica, C_p , que é definida por:

$$C_{p} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p} = -T \left(\frac{\partial^{2} G}{\partial T^{2}}\right)_{p}$$
[2.3]

sofre uma mudança brusca durante a transição.

A natureza destas mudanças está resumida nos diagramas da Figura 2.1.



Figura 2.1. Características da transição de um líquido para o estado vítreo. (a) coeficiente de expansão, (b) volume, (c) calor específico e (d) entalpia (WHITE e CAKEBREAD, 1966).

O estado vítreo é, portanto, uma forma da matéria que mantém a estrutura, a energia e o volume de um líquido, mas, cujas mudanças na energia e no volume com a temperatura são similares, em magnitude, àquelas de um sólido cristalino (KAUZMANN, 1948).

A transição vítrea pode também ser definida operacionalmente, baseada nas propriedades mecânicas, em termos de um processo de relaxação mecânica, tal como a viscosidade (FERRY, 1980).

Quando a temperatura (T) é reduzida abaixo daquela do estado líquido de baixa viscosidade ($T_g < T < T_m$), uma cinética não-linear completamente diferente da cinética de Arrhenius (que se aplica a $T > T_m$ ou $T < T_g$), com uma dependência da temperatura

extraordinariamente grande, torna-se operante (Figura 2.2) (LEVINE e SLADE, 1992). Esta última é chamada de cinética de WLF ou teoria de Williams-Landel-Ferry.



Figura 2.2. Viscosidade como uma função da temperatura reduzida (T_m/T) para material vítreo e polímeros parcialmente cristalinos (LEVINE e SLADE, 1992).

A cinética de Arrhenius torna-se novamente operante no estado sólido vítreo, a temperaturas inferiores a T_g , mas as taxas de todos os processos limitados por difusão são muito menores neste estado sólido, altamente viscoso, do que no estado líquido a $T > T_g$ (LEVINE e SLADE, 1992).

A principal conseqüência da transição vítrea é um aumento exponencial na mobilidade molecular e no volume livre acima de T_g , assim como, mudanças nas propriedades mecânicas e elétricas (ROOS e KAREL, 1991b; ROOS, 1993b). O volume livre, que corresponde ao volume não ocupado pelo material, representa o espaço disponível para o movimento livre das moléculas (FLINK, 1983). Acima de T_g , a mobilidade molecular melhora a difusão, afetando a cristalização, as taxas de reações e a deterioração de alimentos, como pode ser observado na Figura 2.3 (ROOS, 1995a).



Figura 2.3. Mapa de estabilidade para alimentos amorfos que descreve o efeito da temperatura na taxa relativa de mudanças que são controladas pela temperatura de transição vítrea, T_g (ROOS, 1995b).

Portanto, a transição vítrea pode resultar em um índice para o comportamento físico e fisico-químico de um produto alimentício, o que tem despertado muita atenção devido às conseqüências no processamento e vida útil (*shelf life*) dos mesmos (ROOS e KAREL, 1991c).

O material vítreo é um líquido super-resfriado de alta viscosidade (acima de 10^{10} - 10^{14} Pa.s) que existe em um estado metaestável, sendo capaz de suportar seu próprio peso em oposição à deformação devido à força da gravidade (LEVINE e SLADE, 1992).

A mais importante mudança, característica do estado amorfo que envolve a transição de um sólido vítreo para um estado borrachudo ou gomoso, ou, ao contrário, de um estado borrachudo para um vítreo, ocorre na chamada temperatura de transição vítrea (T_g) (ROOS, 1995a).

A temperatura de transição vítrea (T_g) não é um ponto nitidamente localizado, mas define o centro de uma região em torno de 20°C ou superior, na qual a transformação

ocorre (ROOS, 1995a). A T_g é diferente para cada material e é afetada, além de outros, por três principais fatores: o material plastificador, a massa molecular e a composição da mistura.

2.2.3 Plastificação pela água

Baseado na ciência dos polímeros sintéticos, um plastificante é definido como um "material incorporado em um polímero para aumentar sua praticabilidade, flexibilidade e extensibilidade" (LEVINE e SLADE, 1992).

A plastificação, a um nível molecular, leva a um aumento do espaço intermolecular ou volume livre, diminuindo a viscosidade local e, concomitantemente, aumentando a mobilidade (FERRY, 1980). A plastificação implica na íntima compatibilidade de mistura, também a nível molecular, de modo que um plastificador é homogeneamente misturado em um polímero ou um polímero em um plastificador (SLADE et al., 1993).

A água é um exemplo de um plastificante que afeta a T_g de polímeros completamente amorfos, e T_g e T_m de polímeros parcialmente cristalinos (LEVINE e SLADE, 1992). Ela é um "realçador de mobilidade" (SLADE et al., 1993) e quanto mais água estiver presente, maior a mobilidade dos solutos e mais difícil a transformação para estados vítreo. Conseqüentemente, menor a temperatura necessária para os ingredientes (incluindo a água) se transformarem nestes estados amorfos (BEST, 1992).

O efeito plastificante da água pode ser analisado através de diagramas de estado. Nestes diagramas, exemplificado pelo esquema da Figura 2.4, a curva contínua de
temperatura de transição vítrea, em função da concentração de sólidos, demonstra o efeito da água na T_g , especialmente a baixos conteúdos de umidade.



Figura 2.4. Diagrama de Estado mostrando as mudanças acima da temperatura de transição vítrea (T_g). A temperatura de início da fusão do gelo, a temperatura de transição e a concentração das soluções na máxima concentração por congelamento são indicadas por T'_m , T'_g e C'_g , respectivamente. A linha T_m mostra o ponto de equilíbrio de fusão do gelo acima de T'_m (ROOS, 1995a).

O efeito da água na T_g de vários materiais alimentícios tem sido expresso pela equação de Gordon-Taylor (ROOS, 1995b):

$$T_{g} = \frac{w_{1}T_{g1} + kw_{2}T_{g2}}{w_{1} + kw_{2}}$$
[2.4]

onde: w_1 e w_2 são as frações em massa dos compostos constituintes; T_{g1} e T_{g2} são as temperaturas absolutas de transição vítrea dos compostos constituintes e *k* é uma constante. O subscrito '1' refere-se ao material sólido e '2' à água. Segundo Couchman e Karasz (1978), o valor de k pode ser obtido através da expressão:

$$k = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}}$$
[2.5]

onde: ΔC_{pi} é a variação nas capacidades caloríficas de cada componente que constitui o material analisado.

Como os valores exatos de ΔC_{pi} são difíceis de se obter experimentalmente, Roos e Karel (1991a;b) têm usado experimentalmente valores de T_g a vários conteúdos de água para calcular valores de k para carboidratos.

A equação de Gordon-Taylor tem sido aplicada na predição da plastificação da água de muitos componentes e materiais alimentícios, incluindo carboidratos e proteínas (ROOS e KAREL, 1991a;c;e; KALICHEVSKY e BLANCHARD, 1993), assim como de materiais farmacêuticos (HANCOCK e ZOGRAFI, 1994).

2.2.4 Efeito da massa molecular na T_g

Na família dos polímeros alimentícios homólogos (isto é, desde o monômero glicose, passando por maltose, maltotrioses, maltodextrinas, até polímeros de alta massa molecular como a amilose e a amilopectina, que são os constituintes do amido), a T_g aumenta com o aumento da massa molecular do composto, como indicado pelos dados da Tabela 2.2 (LEVINE e SLADE, 1992).

Fox e Flory (1950) observaram que a T_g de homopolímeros, tais como os polímeros de glicose, estavam relacionados com sua massa molecular. A T_g foi relatada diminuir linearmente com o aumento do valor do inverso da massa molecular, de acordo com a Equação [2.6], que pode ser usada para calcular o valor de T_g para compostos de alta massa molecular.

$$T_g = T_g(\infty) - K_g \frac{1}{M}$$
[2.6]

onde: M é a massa molecular; K_g é uma constante; $T_g(\infty)$ é a T_g limite a alta massa molecular.

Tabela 2.2 Valores de T_g para carboidratos de diferentes massas moleculares (LEVINE eSLADE, 1992).

Composto	Massa molecular (g)	$T_{g}(^{o}C)$
- Glicose	180,2	31
- Maltose	342,3	43
- Maltotriose	504,5	76
- Maltodextrina M 200	900,8 *	121
- Maltodextrina M 100	1801,6 *	160
- Maltodextrina M 040	3603,5 *	188
- Amido	> 8 milhões	243

^{*} A massa molecular média (Mn) foi calculado pela expressão Mn = 18016/DE (LEVINE e SLADE, 1986). Os valores de DE (porcentagem de dextrose equivalente) para maltodextrina M040, M 100 e M 200 são, respectivamente, 5, 10 e 20.

2.2.5 Efeito da composição na T_g

O efeito da composição é particularmente importante em produtos em pó, uma vez que valores de T_g afetam tanto a processabilidade como a estabilidade na estocagem dos materiais (ROOS, 1995a).

A relação fundamental mais comumente utilizada para avaliar o efeito da composição na temperatura de transição vítrea origina-se da condição de continuidade da entropia em T_g (COUCHMAN e KARAZ,1978). Para um sistema de dois componentes, essa relação já foi apresentada quando se quantificou o efeito da plastificação pela água na T_g , através das Equações [2.4] e [2.5]. A Equação [2.4] pode ser expandida para descrever sistemas com grande número de componentes, como foi demonstrado por Arvanitoyannis et al. (1993) para o sistema ternário glicose-frutose-água e por Kalichevsky e Blanshard (1993) para o sistema água-frutose-amilopectina:

$$T_{g} = \frac{w_{1}\Delta C_{p1}T_{g1} + w_{2}\Delta C_{p2}T_{g2} + w_{3}\Delta C_{p3}T_{g3}}{w_{1}\Delta C_{p1} + w_{2}\Delta C_{p2} + w_{3}\Delta C_{p3}}$$
[2.7]

onde: os subscritos 1, 2 e 3 referem-se aos três componentes do sistema ternário.

A Figura 2.5 mostra o efeito da adição de maltodextrinas, com valores de dextroseequivalente iguais a 4, 10 e 20, na temperatura de transição vítrea, T_g , da sacarose. A T_g da mistura se eleva com o aumento da massa molecular do aditivo, sendo inversamente proporcional ao valor da dextrose-equivalente (*DE*).



Fração em peso de maltodextrina

Figura 2.5. Efeito da adição de maltodextrina na temperatura de transição vítrea, T_g , da sacarose (ROOS e KAREL, 1991d).

Deste modo, vários estudos avaliaram o efeito da adição de maltodextrinas, como um coadjuvante de secagem na obtenção de produtos em pó ricos em carboidratos (ADHIKARI et al., 2004; JAYA e DAS, 2004; TRUONG et al., 2005a;b; SILVA et al., 2006), no retardamento/inibição da atividade enzimática de β-galactosidase (BURIN et al., 2004), na encapsulação de lipídios através de processo de aglomeração (FUCHS et al., 2006) e em mudanças das propriedades mecânicas de sistemas contendo uma mistura de amido-maltodextrina-maltose com baixo conteúdo de água (NOEL et al., 2005). Todos estes estudos, relacionaram a influência da adição de maltodextrinas sobre a transição vítrea.

Jaya e Das (2004) estudaram o efeito de maltodextrina, monoesterato de glicerol e fosfato tricálcico sobre a obtenção de manga em pó, concluindo que a adição de maltodextrina eliminou a pegajosidade do pó obtido, tornando-o menos higroscópico, quando comparada à adição de fosfato tricálcico e de monoesterato de glicerol. Considerando que os açúcares amorfos são geralmente higroscópicos, eles causam pegajosidade devido à diminuição do valor de T_g . Roos e Karel (1991 a,e) e Slade e Levine (1991) relataram que a temperatura do ponto de pegajosidade (T_s) de pós alimentícios diminui com o decréscimo da massa molecular e, conseqüentemente, do valor de T_g . Como as frutas contém uma grande quantidade de monossacarídeos (frutose), elas exibem uma baixa T_g e, portanto, uma baixa T_s . A pegajosidade de tais produtos pode ser reduzida e sua estabilidade no armazenamento aumentada, pela adição de componentes com um alto valor de T_g , como é o caso das maltodextrinas.

Uma diminuição na higroscopicidade da polpa de camu-camu liofilizada com a adição de maltodextrina DE 20 (30%) também foi relatada por Silva et al. (2006). Estes autores concluíram que a maltodextrina além de agir como um crioestabilizador, também contribuiu para a elevação da T_g em produtos secos, melhorando as características e estabilidade do pó obtido.

2.2.6 Determinação da temperatura de transição vítrea

Não há dúvida sobre a importância de T_g na Ciência de Alimentos. A dificuldade, contudo, está na determinação exata desta temperatura devido à heterogeneidade dos sistemas alimentícios e à baixa energia associada à transição vítrea (BELL e TOUMA, 1996).

Quando a temperatura aumenta acima de T_g , muitas propriedades físicas do material repentinamente mudam, sendo que, entre elas, as mais importantes são um aumento no volume molecular livre, um aumento na capacidade calorífica (C_p), um aumento no coeficiente de expansão térmica (α) e coeficiente dielétrico (ε) e mudanças nas propriedades viscoelásticas. Mudanças aceleradas em uma das propriedades acima são as bases para detecção da temperatura de transição vítrea (BHANDARI e HOWES, 1999).

Os valores de T_g de compostos amorfos e materiais alimentícios, como por exemplo, abacaxi (TELIS e SOBRAL, 2001) e caqui liofilizados (SOBRAL et al., 2001), são geralmente determinados por calorimetria diferencial de varredura (DSC). O DSC utiliza um pequeno calorímetro dinâmico, que é usualmente processado com um programa de temperatura-tempo linear. Ela é definida como uma técnica na qual a diferença na absorção de energia pela amostra e por um material de referência é medida como uma função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são sujeitos a um controle programado de temperatura (MA et al., 1990). Em essência, o DSC mede a mudança da entalpia com relação à temperatura (C_p).

A variação da capacidade calorífica pode ser determinada pelos valores de mudança na densidade de fluxo de calor, ΔY , da taxa de aumento da temperatura (*scanning rate*) e massa da amostra, de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta C_p = \frac{\Delta Y}{m_m \times r_{sc}}$$
[2.8]

onde : ΔC_p é a capacidade calorífica (J/ g °C); ΔY é a variação da densidade de fluxo de calor (mW); m_m é a massa de material (g); r_{sc} é a taxa de variação da temperatura (°C /s).

Apesar de vários trabalhos terem utilizado o DSC para a análise de T_g , Boonyai et al. (2007) demonstraram que mudanças no comportamento mecânico ocorrem em maior magnitude durante a transição vítrea, se comparadas às alterações no fluxo de calor. Estes autores desenvolveram um teste de compressão termo-mecânica para a determinação da T_g , que se mostrou uma técnica mais exata e sensível que o DSC e o TMA (*Thermo-Mechanical Analyses*). Esta técnica poderá se tornar útil na determinação de T_g para materiais onde não é detectável a variação do fluxo de calor nos termogramas.

2.3 Fenômenos físicos relacionados à transição vítrea

A temperatura de transição vítrea, T_g , é um importante parâmetro físico na ciência de alimentos, pois ajuda a explicar o comportamento químico e físico dos sistemas alimentícios. Além do problema de aglomeração e compactação de pós alimentícios durante o processo de desidratação e estocagem, a transição vítrea pode também ser usada para explicar a textura mole de produtos extrudados (STRAHM, 1998), a cristalização da sacarose em sólidos amorfos, a mudança nas propriedades de textura do pão, a perda de textura de produtos liofilizados (BONELLI et al., 1997), a gelatinização (VODOVOTZ e CHINACHOTI, 1996) e a retrogradação do amido (BAIK et al., 1997). Algumas reações químicas, controladas por difusão, também podem ser controladas pela transição vítrea, como a influência nas taxas de escurecimento não-enzimático (reação de Maillard) (WHITE e BELL, 1999; BURIN et al., 2004), na estabilidade térmica da enzima lisozima (BELL e TOUMA, 1996) e na hidrólise da sacarose pela invertase (KOUASSI e ROOS, 2001). A influência do fenômeno de transição vítrea no processo de secagem de pastas alimentícias sobre a superfície de materiais sólidos foi avaliada por Collares (2001). Segundo este estudo, comprovou-se que o desprendimento de filmes de maltodextrina, melaço de cana-de-açúcar e goma arábica durante a secagem sobre a superfície de materiais sólidos (placas de vidro comum, aço inoxidável, $Nylon^{\textcircled{B}}$ e $Teflon^{\textcircled{B}}$) é governado pela transição vítrea do material alimentício. De acordo com Collares (2001), para haver desprendimento espontâneo da película seca de pasta alimentícia é necessário que a umidade do filme atinja valores correspondentes aos de transição vítrea, na temperatura de operação. Portanto, a operação de secagem deve propiciar condições de transição vítrea ao produto, no final do processo, ou pela diminuição da temperatura do ar, ou pela adequação da formulação de alimentação, utilizando-se aditivos de alta massa molecular.

Os diagramas de estado, que estabelecem relações entre a composição e o estado físico do material alimentício, fornecem meios para a formulação de produtos para satisfazer requerimentos de processamento e estabilidade na estocagem, quando a reformulação é possível. Estes diagramas de estados e, conseqüentemente, a temperatura de transição vítrea (T_g), podem, também, ser usados para o desenvolvimento de processos, equipamentos, embalagens adequadas e condições de estocagem para a máxima estabilidade do produto alimentício (ROOS, 1995a).

Trabalhos recentes correlacionam diferenças encontradas na microestrutura de diversos materiais e seu efeito sobre a T_g ou sobre as propriedades de sorção (ACEVEDO et al., 2006; HAQUE e ROOS, 2006; KASAPIS, 2006; MIAO e ROOS, 2006; ROGERS et al., 2006; SABLANI et al., 2007).

De acordo com Haque e Roos (2006), a lactose e uma mistura de lactose-gelatina, ambas liofilizadas, apresentaram T_g menores que as mesmas quando secas por spray-dryer, em atividade de água (a_w) de até 0,33. Em a_w superiores, a T_g do material liofilizado foi ligeiramente superior que a do material seco por spray, o que foi atribuído ao fato do material liofilizado absorver maior conteúdo de água que o material aspergido medido a uma mesma a_w . Em processos de secagem por aspersão, a água é rapidamente removida, propiciando um encolhimento do material e possivelmente interações intermoleculares e pontes de hidrogênio. Portanto, o material atomizado dispõe de um menor número de sítios de ligação de hidrogênio disponíveis para a água na sorção. Já o material liofilizado é formado pela concentração dos sólidos por congelamento e as moléculas de água que estão ligadas ao soluto por pontes de hidrogênio também são removidas. Assim, o material vítreo liofilizado apresenta um maior número de sítios de hidrogênio disponíveis para a água durante a sorção que um material atomizado. Os autores também relataram que o material atomizado apresentou partículas arredondadas, enquanto que, o material liofilizado mostrou-se fragmentado e filamentoso. Além disto, materiais amorfos liofilizados exibem maior porosidade, enquanto que, materiais aspergidos são mais compactados, formando partículas densas (MIAO e ROOS, 2006).

A utilização adequada de conceitos de transição vítrea, portanto, auxiliará no desenvolvimento de novos produtos alimentícios e levará ao melhor controle de qualidade e melhor utilização dos ingredientes dos alimentos. Isso envolve o conhecimento de todos os parâmetros que podem influenciar a temperatura (T_g) onde essa transição vítrea ocorre.

2.4 Processo de Aglomeração

2.4.1 Definição

Alimentos na forma de pó antes de serem utilizados, são, geralmente, dispersos e/ou dissolvidos em um líquido aquoso. A água embebe pobremente pós muito finos por causa de sua alta tensão superficial. Portanto, para melhorar a molhabilidade e a velocidade da reconstituição, os alimentos em pó são, freqüentemente, instantaneizados (SCHUBERT, 1993).

A aglomeração é uma técnica comum usada para aumentar o tamanho da partícula de pós alimentícios finos. O aumento do tamanho da partícula melhora a molhabilidade e, portanto, fornece a propriedade de instantaneidade a produtos como pós alimentícios para bebês, misturas açucaradas de cacau, produtos de laticínios e frutas em pó (ROOS, 1995b).

A indústria tem enfrentado diversos problemas devido às grandes proporções de reciclo, baixo controle de qualidade do produto e até mesmo grande dificuldade em transferir a produção em laboratório para escala industrial. Mort (2005) relata que para melhorar as propriedades do produto, deve-se fazer uma associação entre as características desejáveis e os atributos específicos. As transformações ocorridas no produto durante o processo de aglomeração são dependentes das características intrínsecas do material e do ligante, assim como dos parâmetros de operação.

Há uma grande variedade de parâmetros de processo que podem ser ajustados às operações unitárias do equipamento de aglomeração. Por exemplo, para sistemas que utilizam ligante por aspersão, a fluidização é o parâmetro mais relevante; já, a taxa de deformação é importante durante a dispersão do ligante e união do aglomerado, enquanto

que, a velocidade de impacto afeta a aglomeração e quebra do produto. Os atributos desejados dos grânulos do produto são obtidos por uma combinação entre a formulação (escolha da alimentação do pó e das propriedades do ligante) e as características do processo (escolha do tipo de aglomerador e dos parâmetros de operação).

Para produtos alimentícios, o processo de aglomeração visa melhorar, principalmente, a dispersibilidade de produtos em pó criando uma estrutura que sofre uma embebição uniforme quando adicionada em água fria ou quente. Além disso, a aglomeração fornece ao produto coloração, formato das partículas e aparência mais desejáveis ao consumidor do que os não aglomerados, fornecendo um produto de maior qualidade (MASTERS e STOLZE, 1973b). O produto final da aglomeração do pó alimentício deveria ter as seguintes propriedades (HOGEKAMP et al., 1996):

- Suficiente porosidade do aglomerado para uma rápida incorporação de líquido por capilaridade;
- Tamanho de partícula na faixa de 0,2 a 2 mm;
- Suficiente resistência mecânica do grânulo para suportar manipulação e transporte, mas mantendo o compromisso de uma estrutura que permita rápida dispersão no líquido.

Com os conhecimentos atuais e recursos tecnológicos, ainda não foi possível melhorar todas as qualidades dos produtos simultaneamente. Melhorando a estabilidade do aglomerado, por exemplo, resulta, em muitos casos, no declínio das propriedades instantâneas. A forma como os aglomerados são formados pelo processo utilizado determina suas propriedades (HOGEKAMP et al., 1996).

A reconstituição de um pó alimentício é conduzida em quatro etapas, não necessariamente seqüenciais:

- (a) Penetração do líquido dentro da estrutura do poro por capilaridade, onde a facilidade de penetração está associada à molhabilidade;
- (b) Imersão das partículas ou porções do pó dentro do líquido (imergibilidade);
- (c) Dispersão do pó no líquido (dispersibilidade);
- (d) Se a substância é solúvel no líquido, dissolução das partículas no mesmo.

As propriedades associadas com as quatro etapas anteriormente mencionadas são denominadas propriedades de instantaneidade do produto (SCHUBERT, 1993). As fases de (a) a (d) ocorrem na seqüência indicada, com ocasional sobreposição de duas fases. Para um pó com boas propriedades de instantaneidade, estes passos devem ocorrer em poucos segundos. As quatro fases devem ser tratadas separadamente, já que são governadas por diferentes fatores e, para aperfeiçoar as propriedades de um produto instantâneo, é importante aumentar a velocidade da etapa mais lenta do processo inteiro.

2.4.2 Tipos de processos e equipamentos utilizados

Os processos de aglomeração mais comumente usados podem ser divididos em três grupos (ROOS, 1995b; HOGEKAMP et al., 1996):

- (a) Aglomeração por pressão (compactação);
- (b) Aglomeração por crescimento;
- (c) Aglomeração por secagem.

As categorias (a) e (b) podem ser subdivididas em métodos de aglomeração úmida e seca, dependendo do uso de um líquido ligante. Cada método explora mecanismos particulares de ligação e resulta em qualidades específicas dos aglomerados e, conseqüentemente, pode ou não ser apropriado para instantaneização (HOGEKAMP et al., 1996).

Pós para produtos instantâneos, usualmente, consistem de partículas primárias cujo tamanho é menor que 100 µm para facilitar a solubilidade. Nestes pós, as forças de *van der Waals* são intensas o bastante para causar a formação de aglomerados secos. A aglomeração seca pode também ser causada por forças eletrostáticas (a separação de cargas pode acontecer, por exemplo, durante a moagem ou transporte). Estes aglomerados espontâneos, entretanto, tem propriedades indefinidas e são instáveis. A aglomeração seca é a causa principal da redução na escoabilidade e problemas de dispersão e é, portanto, usualmente indesejável (HOGEKAMP et al., 1996).

No processo úmido, a aglomeração é executada pela aspersão de um ligante líquido sobre as partículas enquanto estas são agitadas em equipamentos como tambor rotatório, leito fluidizado, misturador de alto cisalhamento ou equipamento similar. O líquido mantém as partículas unidas por uma combinação de forças capilares e viscosas até que pontes mais permanentes sejam formadas por subseqüente secagem ou sinterização (IVESON et al., 2001).

Atualmente, a aglomeração úmida é vista como uma combinação de três conjuntos de etapas de processo (IVESON et al., 2001):

⇒ Molhamento e nucleação, onde o ligante líquido é colocado em contato com um leito de pós secos, e é distribuído através do leito iniciando a nucleação de grânulos; ⇒ Consolidação e crescimento, onde há colisões entre dois grânulos, ou grânulos e pó alimentado, ou ainda grânulos e o equipamento, conduzindo à compactação e crescimento dos mesmos;

⇒ Atrito e quebra, onde os grânulos secos quebram devido ao impacto, desgaste ou compactação no aglomerador ou durante subseqüente manipulação do produto.

A aglomeração pode ser realizada sob condições diversas e elas determinam a molhabilidade do pó. A velocidade de reconstituição do pó determina como o agente líquido deve ser aplicado. Um supermolhamento ou um molhamento não uniforme resulta em aglomerados não aceitáveis. Para otimizar as condições de molhamento, o tamanho das gotas deve ser igual ou menor que o tamanho da partícula do pó seco. O pó supermolhado produz produto de baixa qualidade e o pó sub-molhado produz aglomerados pouco estáveis e uma grande quantidade de pó fino que irá requerer um reciclo dentro do sistema (MASTERS e STOLZE, 1973a,b).

Para a produção de aglomerados estáveis, as partículas primárias têm que, primeiro, ser colocadas em contato umas com as outras, o que é usualmente alcançado por ação de força externa. Numa segunda etapa, forças de adesão permanentes mais fortes que quaisquer possíveis forças de ruptura existentes devem ser estabelecidas entre estas partículas. A duração e a intensidade destas forças tem uma importante influência sobre a porosidade e estabilidade do aglomerado. Um processo de aglomeração no qual intensas forças agem nas partículas, resultará em aglomerados densos, lisos, estáveis e de fácil manipulação e dispersão (HOGEKAMP et al., 1996).

Turchiuli et al. (2005) relataram que as propriedades dos pós aglomerados dependem do processo utilizado e das condições de operação, a partir do estudo das

propriedades físicas (tamanho, formato, molhabilidade, friabilidade e escoabilidade) de partículas aglomeradas de duas maneiras: (A) amido não-solúvel aglomerado por uma solução de maltodextrina de concentração 14,3 e 28,6% (m/m) e (B) maltodextrina em pó aglomerada por jato de água pura. Estes pesquisadores verificaram que no caso (A) os aglomerados obtidos eram maiores, mais irregulares e mais frágeis que os produzidos pelo caso (B). Também concluíram que no caso (A), o uso de uma solução menos concentrada resultou em aglomerados de melhores propriedades mecânicas. Já no caso (B), os melhores aglomerados foram obtidos quando o ligante apresentava menor tamanho das gotículas em relação ao tamanho das partículas de maltodextrina. Neste caso, quando uma quantidade maior de água foi aspergida, as pontes sólidas entre as partículas foram dissolvidas conduzindo a aglomerados menores e mais frágeis. Ao final, concluíram que as propriedades de uso final específico resultavam da combinação entre porosidade e morfologia das partículas.

Outro estudo revelador sobre as mudanças morfológicas das partículas durante o processo de instantaneização em um secador por aspersão foi conduzido por Alamilla-Béltran et al. (2005). Estes autores constataram que as partículas mudavam de tamanho e de forma durante a secagem, estando relacionadas com o teor de umidade e com as temperaturas utilizadas. Verificou-se que em temperaturas mais baixas, o produto final tinha menor tamanho (12 μ m), enquanto que, em temperaturas intermediárias e mais elevadas, as partículas apresentavam diâmetro médio entre 32 a 37 μ m, o que corresponde a 89 - 118% de aumento em relação à gota inicial aspergida. O estudo da dimensão das partículas do produto final apresentou uma série de descobertas relacionadas com o binômio morfologia-temperatura, que são importantes na previsão de propriedades das

partículas, tais como: densidade, distribuição do tamanho da partícula, teor de umidade e resistência do aglomerado. Essas propriedades têm sido reconhecidas por serem influenciadas pelas condições de secagem. A formação de superfície denteada, compacta e irregular foi mais evidente em baixa temperatura de secagem (110/70°C, temperatura de entrada e de saída, respectivamente) do que em altas temperaturas (170/145 e 200/173°C), nas quais foram observadas superfícies lisas e regulares. Além da relação morfologia-temperatura de secagem, Adhikari et al. (2003) relataram que boa qualidade de reconstituição é obtida a partir de pós produzidos por *spray-dryer* que raramente excedem 100°C de temperatura de processo.

A morfologia da partícula também foi correlacionada com a cinética de secagem convectiva de soluções de frutose, sacarose e mel, adicionadas de maltodextrina (DE 06) nas proporções de 4:1; 1:1 e 1:4. Adhikari et al. (2003) relataram que a taxa de secagem da frutose foi maior, apresentando a mais baixa umidade ao final de 2 horas a 63°C, seguida do mel e da sacarose. No entanto, a maltodextrina apresentou a taxa de secagem mais lenta dentre todas as amostras, o que foi atribuído à resistência à difusão da água na superfície da solução de maltodextrina. O mesmo comportamento também foi observado quando se aumentou a temperatura para 95°C. Quando a maltodextrina foi misturada com a sacarose em proporções de 4:1; 1:1 e 1:4, foi observado que as curvas da cinética de secagem das misturas ficavam entre as curvas das soluções de seus componentes puros. No final dos experimentos, os conteúdos de umidade da sacarose, da maltodextrina e de suas misturas ficaram muito próximos. Isto foi relacionado ao fato das soluções que continham maltodextrina em maior proporção, formarem uma superfície enrugada e com depressões,

que conduziram a um aumento da área superficial e uma redução da distância para a difusão de umidade, levando ao aumento de suas taxas de secagem.

2.4.3 Relação entre a aglomeração e o fenômeno de transição vítrea

A compreensão dos princípios físicos básicos de coesão das partículas e dos mecanismos que predominam em um dado processo de aglomeração é requerida para a obtenção de produtos aglomerados adequados (HOGEKAMP et al., 1996; OMOBUWAJO et al., 2000).

Em um estudo anterior à propagação dos conceitos de transição vítrea, Masters e Stoltze (1973b) intuíram que os alimentos em pó são formados por uma mistura de compostos orgânicos que não possuem temperatura de fusão definida. A uma dada temperatura, as partículas do produto começam a plastificar e aglutinar. Os conceitos da ciência dos materiais indicam que o ponto de agregação é dependente do conteúdo de umidade do pó. Isto é ilustrado na Figura 2.6, onde a área sombreada acima da curva representa o pó plastificado e aglutinado. De acordo com estes pesquisadores, um processo de aglomeração bem sucedido requer um tratamento selecionado do pó na zona de aglomeração ou então próximo da mesma.

A aglomeração ocorre devido à plastificação alcançada pelo aumento da temperatura e umidade da superfície. Os pós são levados para esta zona por umidificação e/ou aumento da temperatura. O tempo de processo foi considerado crítico e uma umidificação excessiva ou não-uniforme resulta em um aglomerado com características inaceitáveis (MASTERS e STOLTZE, 1973b; ROOS, 1995b). Segundo Roos (1995b), o

processo de aglomeração é o resultado de uma operação controlada de compactação (*caking*) que ocorre devido à pegajosidade (*stickiness*) que é produzida em um estado de viscosidade crítica acima de T_g .



Conteúdo de umidade

Figura 2.6. Plastificação das partículas de alimentos no processo de aglomeração (ROOS, 1995b).



Figura 2.7. Pegajosidade controlada na aglomeração e produção de pós alimentícios instantâneos (ROOS, 1995b).

Como pode ser visto, a aglomeração requer plastificação das superfícies da partícula, que pode ser um resultado de reumidificação ou aumento da temperatura (Figura 2.6), ou diminuição do conteúdo de umidade pelo processo de secagem por aspersão, para produzir partículas pegajosas (Figura 2.7). Estas partículas, com superfícies plastificadas, formam agregados pela criação de pontes líquidas. A remoção do plastificante (desidratação) e resfriamento são usados para estabilizar o material aglomerado em um estado vítreo. Então, as superfícies das partículas e pontes líquidas inter-partículas são solidificadas e a pegajosidade desaparece (ROOS, 1995b). A viscosidade atingida pela superfície da partícula deve ser suficientemente baixa para causar virtualmente uma coesão instantânea de partículas, como descrito por Downton et al. (1982).

Apesar de ser assunto de pesquisa há muitos anos, não há uma metodologia formal para o desenvolvimento do processo de aglomeração (SASTRY, 1994; IVESON et al., 2001). Os pesquisadores ainda não conseguiram prever o comportamento de aglomeração para novas formulações e, além disso, ainda não se tem completo conhecimento a respeito de como é possível variar uma formulação para se obter uma alteração desejada nas propriedades do produto.

Estudos recentes apontam para o efeito da transição vítrea sobre a aglomeração desejada e indesejada de pós alimentícios amorfos (PALZER, 2005). Este autor relata que durante a fluidização, as partículas sofrem umidificação e os materiais amorfos absorvem a água e, dependendo da quantidade, se aproximam ou excedem a sua temperatura de transição vítrea. Este autor relata também que, o conceito de transição vítrea permite entender e otimizar a aglomeração de pós amorfos e que a T_g e sua dependência com o conteúdo de umidade é uma propriedade do material, o que permitiria uma estimativa das

propriedades mecânicas de produtos alimentícios nas mais variadas condições de umidade e temperatura.

Em outros dois estudos (CRUZ et al., 2005; TRUONG et al., 2005b), os pesquisadores utilizaram planejamento experimental através de um delineamento fatorial completo para avaliar o processo de secagem por leito fluidizado e por aspersão, respectivamente. Truong et al. (2005b) concluíram que as condições de secagem que possibilitam a menor diferença entre a temperatura do ar de secagem e a temperatura de transição vítrea do material permitiram um alto rendimento do pó durante o experimento. Considerando que a temperatura de pegajosidade (T_s) é normalmente entre 10–20 °C acima da T_g , conseqüentemente, este "estado-líquido" é responsável pela coesividade interpartícula ou pela adesão do material nas paredes do equipamento, o que acarreta na diminuição do rendimento do processo. Este resultado demonstra que a pegajosidade de um produto rico em carboidratos durante a secagem por aspersão pode ser minimizada pela escolha correta das variáveis do processo baseadas no conceito da temperatura de transição vítrea.

Apesar das considerações realizadas por todos estes pesquisadores, nenhum estudo quantitativo direto do processo de aglomeração com relação à T_g foi ainda publicado.

2.4.4 Higroscopicidade e pegajosidade

A higroscopicidade constitui-se em uma das propriedades de maior importância para determinar a vida útil e a estabilidade de estocagem de maltodextrinas. Donuelly et al. (1973) estudando a higroscopicidade de diferentes polímeros de D-glicose, observaram que a presença de compostos como maltotriose e maltotetraose provocaram o aumento da higroscopicidade em misturas de açúcares. Por outro lado, Kearsley e Birch (1975) demonstraram que a absorção de umidade aumentou com a diminuição da massa molecular. Açúcares contendo uma fração de alta massa molecular, portanto, atingiram o equilíbrio antes que a fração correspondente de baixa massa molecular.

O efeito de diferentes umidades relativas (40 a 95%) em maltodextrinas têm sido pesquisado (RAJA et al., 1989; CHRONAKIS, 1998). De acordo com Radosta et al. (1989), se as maltodextrinas forem estocadas acima de uma atividade de água crítica definida, elas se tornam coesivas e mudam seu estado de pó para um estado pegajoso. Esse fenômeno é conhecido como pegajosidade e tem bastante importância em alimentos secos como soro de leite, soro de queijo, lactose, produtos resultantes de hidrólise protéica, leite contendo alto teor de gordura e produtos ricos em açúcar (BOONYAI et al., 2004). Peleg (1993) demonstrou que o desenvolvimento da pegajosidade é um fenômeno dependente do tempo.

Impactos positivos da pegajosidade do alimento têm sido encontrados em processos de instantaneização, no qual a coesão de partículas é necessária para a aglomeração. O nível de pegajosidade deve ser controlado rigorosamente para se obter tamanhos específicos de partículas. Entretanto, a pegajosidade é considerada um problema que afeta a qualidade do

produto e o rendimento durante as operações de processamento, de secagem e de estocagem do pó. Se o nível de pegajosidade for muito elevado e não controlado, pode ocorrer o contato entre o produto e o equipamento, que resulta na formação de aglomerados indesejáveis. Esses produtos sofrem dois tipos de problemas: (i) referente à *coesão* das partículas (pegajosidade), que é uma propriedade intrínseca do pó e mede a força que mantém as partículas unidas e (ii) devido à *adesão* as paredes do equipamento (deposição de material). Isso pode causar freqüentes quedas de energia na planta, o desgaste do equipamento e até mesmo risco de explosão.

Segundo Peleg (1983) e Roos (1995b), a pegajosidade em pós amorfos é conseqüência do efeito da plastificação da superfície das partículas pela água ou pela alteração de temperatura, que permite um suficiente decréscimo da viscosidade superficial, propiciando a adesão e coesão, resultando na formação de aglomerados. A pegajosidade de um pó alimentício amorfo está relacionada à viscosidade que, por sua vez, é governada pela temperatura e pelo conteúdo de água. Sob as influências do conteúdo de água e/ou da alteração da temperatura, um material vítreo se transforma em gomoso quando a viscosidade superficial é reduzida abaixo de 10^8 Pa.s. Nesta viscosidade superficial, o material torna-se rapidamente pegajoso (ROOS, 1995b). A progressão da plastificação das partículas propiciará a formação de aglomerados nos quais a fusão das superfícies das partículas ocorre. Isto levará ao colapso ou destruição da estrutura física. Foi relatado que a temperatura do ponto de pegajosidade (*sticky-point temperature*, T_s) de um material amorfo é muito próximo do limiar superior (*endset temperature*) ou ligeiramente acima da temperatura de transição vítrea (T_g) (LLOYD et al., 1996; BUSIN et al., 1996). Roos e

Karel (1991b) sugeriram que o início da temperatura do ponto de pegajosidade é cerca de 20 °C acima de T_g .

Portanto, T_s é a temperatura na qual um produto particulado oferece tanto a máxima resistência ao cisalhamento, como uma baixa escoabilidade devido ao amolecimento. Além disto, a resistência ao cisalhamento na T_s é um indicativo das forças coesivas entre as partículas e não das forças adesivas entre a partícula e a superfície do equipamento (ADHIKARI et al., 2003).

Na prática industrial, a curva de T_s deve ser determinada e utilizada para o desenvolvimento de procedimentos operacionais seguros, nos quais o problema da pegajosidade é minimizado. Portanto, a T_s representa o limite superior de operação e a temperatura de secagem deve ser mantida abaixo desta (ADHIKARI et al., 2005).

Nos últimos anos, devido à importância do fenômeno da pegajosidade, inúmeros trabalhos foram realizados para o entendimento dos mecanismos relacionados, bem como, das técnicas para sua avaliação (ADHIKARI et al., 2004 e 2005; BOONYAI et al., 2004 e 2007; PATERSON et al., 2005;).

Adhikari et al. (2004) avaliaram o efeito da adição de maltodextrina sobre a cinética de secagem e propriedades de pegajosidade de açúcares, utilizando soluções com diferentes combinações de frutose, glicose, sacarose, ácido cítrico, maltodextrina e água. Constatou-se que a adição de maltodextrina reduziu significativamente a pegajosidade na superfície da solução de açúcares de baixa massa molecular, demonstrando ser efetiva a sua aplicação no processo de secagem de sucos de frutas.

Adhikari et al. (2005) relatam que o desenvolvimento de uma superfície pegajosa em alimentos ricos em carboidratos pode ser explicado utilizando-se o fenômeno da transição vítrea. Paterson et al. (2005), estudando a pegajosidade da lactose amorfa em diferentes condições de umidade e temperatura, e também concluíram que o principal fator que determina a pegajosidade de um material é a magnitude do aumento da temperatura acima de T_g $(T - T_g)$. Estes autores relataram que em uma condição superior a $(T - T_g) =$ 25°C, a lactose tornou-se muito pegajosa, quase que instantaneamente e, conseqüentemente, isto já causaria pegajosidade no pó durante o processamento. Entretanto, valores de temperatura ligeiramente acima de T_g também são suficientes para causar compactação (*caking*) durante a estocagem.

Resultados semelhantes aos relatados por Paterson et al. (2005) também foram descritos por Foster et al. (2006) que utilizaram açúcares de baixa massa molecular (glicose, galactose e frutose) em misturas com lactose.

Considerando os conceitos baseados na temperatura de transição vítrea e os fenômenos relatados na literatura quanto ao processamento e estocagem de pós alimentícios, constatou-se a necessidade de estudar de maneira mais detalhada e quantitativa, a influência da T_g na obtenção de produtos instantaneizados, utilizando-se a maltodextrina como material-modelo.

3 Material e métodos

3.1 Matérias-primas

Neste trabalho, foram utilizadas as seguintes amostras comerciais:

- Maltodextrina *Globe[®] 1805* (produto hidrolisado de fécula de mandioca da *Corn Products Brasil*), Maltodextrina *Mor-rex[®] 1910, 1914* e *1920* (produtos hidrolisados de amido de milho da *Corn Products Brasil*), com dextrose-equivalente média (*DE*) segundo o fabricante, iguais a 06, 11, 13, e 18, respectivamente;
- Maltodextrina *Maltodry* [®] 10 e 20 (produtos hidrolisados de fécula de mandioca da *Cargill S.A*) com *DE* média segundo o fabricante, iguais a 10 e 20, respectivamente, e *Maltogill*[®] 10 and 20 (produtos hidrolisados de amido de milho da *Cargill S.A.*) com DE média segundo o fabricante, iguais a 10 e 20.
- Maltodextrina Lorelite 5, Loremalt 2001, Loremalt 2002 e Loremalt 2030 (produtos hidrolisados de fécula de mandioca da Cia. Lorenz) com DE segundo o fabricante, iguais a 07, 21, 11 e 30, respectivamente;
- Sacarose PA, marca Synth, P.M. 342,31;
- Glicose PA, marca Synth, P.M. 180.

As partículas inertes utilizadas nos ensaios de aglomeração em leito fluidizado foram:

- Celulose Micro-Cristalina (*Microcel*[®]500), fornecidas pela *BLANVER* (Brasil);
- Esferas de poliestireno expandido com diâmetro de 15,0 mm;
- Esferas de poliestireno expandido (*Polifloc*) com diâmetro médio de 4,0 mm.

3.2 Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas foram caracterizadas quanto às seguintes propriedades físicas: massa molecular média, morfologia da partícula, teor de umidade, distribuição de tamanho, densidades absoluta e aparente, porosidade intragranular, tempo de molhamento, tempo de dissolução e padrão de cristalinidade. A partir da avaliação dessas propriedades das matérias-primas, foram selecionadas as maltodextrinas, de um único fornecedor, que apresentaram qualidade intermediária de reconstituição em água para o estudo do efeito da temperatura de transição vítrea no processo de instantaneização para melhorar suas propriedades tecnológicas. Os procedimentos adotados em cada análise são apresentados a seguir. Em todos os casos onde a pesagem se fez necessária, utilizou-se uma balança analítica marca *Mettler Toledo* modelo AB204 (legibilidade e reprodutibilidade de 0,1 mg).

3.2.1 Massa molecular média

A determinação da massa molecular média numérica (M_n) de todas as amostras de maltodextrinas foi realizada através de cromatografia de permeação de gel (CPG). As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Bioprocessos do Departamento de Engenharia da FEA/UNICAMP, utilizando-se o equipamento *GPC-Millenium Chromatography* (marca *WATERS*, USA) formado pelos seguintes módulos: injetor automático VARIAN 9095; uma bomba ternária VARIAN 9010; um forno SPARK HOLLAND 99; um detector de índice de refração R14 e um conjunto de três colunas e uma pré-coluna VARIAN, série Micropak. As colunas, com dimensões de 30 cm de comprimento por 0,75 cm de diâmetro, foram conectadas em série na seqüência de poro descendente (G 3000 PW, G 4000 PW e G 6000 PW).

Para a curva de calibração, foram utilizados os seguintes padrões de dextrana da *American Polymer Standards Corporation* (USA): DXT 11K; DXT 43K; DXT 79K; DXT 165K; DXT 685K; DXT 1750K e DXT 5000K.

As amostras analisadas foram inicialmente diluídas em água *Mili-Q Plus* na concentração de 1% (p/v), submetidas à agitação em banho de ultra-som e filtradas em membrana *Milipore HV* de 0,45 μ m. As análises foram conduzidas em duplicata.

As condições de injeção obedeceram aos seguintes parâmetros: temperatura do forno (40°C), temperatura do detector (40°C), volume injetado (98 μ L), vazão do eluente (1 mL/min) e tempo de corrida (40 min).

Os dados foram adquiridos e tratados no microcomputador equipado com *Millenium Cromatography Manager GPC, versão 2.10, software* da *WATERS*, USA. A massa molecular média ponderal (M_w) foi calculada pela Equação [3.1]:

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$
[3.1]

E a massa molecular média numérica (M_n) é obtida pela Equação [3.2]:

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$
[3.2]

 n_i é o número de moléculas de massa molecular M_i .

O Indice de Polidispersibilidade (IPD) é a medida da distribuição da massa molecular do polímero, que foi calculado dividindo-se a massa molecular média ponderal (M_w) pela massa molecular média numérica (M_n) .

3.2.2 Morfologia da partícula

As características morfológicas das partículas de maltodextrinas foram avaliadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca *LEICA Electron Microscopy Ltd. (mod. LEO 440i,* USA), instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (FEQ/UNICAMP). As amostras analisadas foram previamente secas em estufa a vácuo TECNAL, a uma temperatura de 70 °C e vácuo de 15 pol Hg por 48 horas. Posteriormente, as amostras foram colocadas em suporte metálico apropriado para a análise no MEV e preparadas por metalização com uma liga de ouro/paládio no POLARON SC7620 *Sputter Coater*, a uma taxa de recobrimento de 0,51 Å/s, por 180 segundos, com corrente de 3 mA, 1 Volt e 2 x 10^{-2} Pa. A aquisição das imagens foi realizada pelo LEO *software*, versão 3.01.

3.2.3 Conteúdo de umidade

O conteúdo inicial de água das matérias-primas foi determinado por método gravimétrico em estufa a vácuo (marca TECNAL, modelo TE – 395, Brasil). Quantidades definidas de amostra (aproximadamente 2,0 g) foram colocadas em pesa-filtros de vidro, previamente tarados, e, posteriormente, secas a uma temperatura de 70 °C e vácuo de 15 pol Hg, até massa constante por 48 horas (AACC, 1995). O valor médio foi determinado a partir dos resultados obtidos em triplicata.

3.2.4 Distribuição de tamanho

A distribuição granulométrica das matérias-primas foi determinada por Granulometria de Difração à Laser (marca *MALVERN Instruments Ltd*; modelo *MasterSizer S-MAM 5005*, UK), instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (FEQ/UNICAMP). Foi utilizado como meio de dispersão o etanol 96 % (marca *Merck*). A análise dos resultados obtidos foi realizada pelo software *MasterSizer* versão 2.18, sendo determinado o diâmetro $D_{[4,3]}$, isto é, o diâmetro médio do momento volumétrico.

3.2.5 Densidade absoluta e aparente

A Figura 3.1 apresenta as diferentes definições da medida do volume (absoluto e aparente). Considerou-se que o volume absoluto do sólido é igual ao volume total (A) excluído do volume de poros abertos e fechados (C). Para a medida do volume aparente,

considerou-se o volume total da partícula excluindo os poros abertos, mas incluindo os poros fechados (B) (WEBB, 2001).



Figura 3.1. Representação esquemática dos diferentes tipos de volume.

Deste modo, a densidade absoluta (ρ_{abs}) das maltodextrinas em pó foi determinada mediante o uso do picnômetro de gás automático (*AccuPye 1330 Automatic Gas Pycnometer*, *Micromeritics*,USA), equipamento pertencente ao Laboratório de Análise e Caracterização de Produtos e Processos do Departamento de Termofluidodinâmica da FEQ/UNICAMP. As amostras foram previamente secas em estufa a vácuo a 70 °C e –15 pol Hg por 48 horas. As análises foram conduzidas em duplicata. A densidade aparente (ρ_{ap}) do pó foi obtida por método gravimétrico, fazendo-se a pesagem da amostra contida em uma proveta de 25 mL, em ambiente com temperatura de 20°C. O preenchimento da proveta, com a amostra, foi realizado lentamente, por meio de um funil evitando-se a compactação da mesma, o que influenciaria no valor obtido de densidade. A calibração das provetas, quanto ao volume real, foi realizada com água destilada, na mesma temperatura. Estes testes foram realizados em triplicata.

3.2.6 Porosidade intragranular, E

A fração de vazios ou porosidade intragranular (E) dos pós foi determinada pela Equação [3.3], que corrige o fato das densidades absoluta e aparente não considerarem a umidade da partícula:

$$\varepsilon = 1 - \left[\frac{\rho_{part}}{\rho_{abs}} + X_{bs} \frac{\rho_{part}}{\rho_{água}} \right]$$
[3.3]

 ρ_{part} é a densidade ("bulk") da partícula determinada por porosimetria de imersão em mercúrio; ρ_{abs} é a densidade absoluta; X_{bs} corresponde ao conteúdo de umidade do pó em base seca; e $\rho_{água}$ é a densidade da água.

3.2.7 Tempo de molhamento

A molhabilidade das matérias-primas foi avaliada utilizando-se o equipamento apresentado na Figura 3.2, de acordo com a metodologia descrita por Kyaw Hla e Hogekamp (1999).



Figura 3.2. Equipamento para determinação do tempo de molhamento de pós.

Ele consiste de um cilindro de acrílico, dividido em duas partes. À dois-terços da altura, existe uma guilhotina de alumínio que faz a separação da água que fica no compartimento inferior e a amostra em pó que é colocada na parte superior, em cima da guilhotina. Após o preenchimento com 3,5 g de amostra, a guilhotina é acionada e o pó se deposita suavemente sobre a água. O cronômetro (marca *Eletronic Timer Clock*) é imediatamente acionado. O teste termina quando não é mais observada a presença de material em pó na superfície do líquido.

3.2.8 Tempo de dissolução

A determinação do tempo de dissolução da amostra foi realizada seguindo-se a metodologia descrita por Omobuwajo et al. (2000). Esta técnica consiste na quantificação do tempo necessário para a total dissolução de 1 g de amostra em 100 mL de água destilada num béquer de 250 mL, sob nível de agitação constante igual a 5 (agitador magnético, marca FISATOM, modelo 753, Brasil), a uma temperatura de 20 °C. As análises foram conduzidas em triplicata.

3.2.9 Padrão de cristalinidade

A determinação da cristalinidade das amostras foi realizada através de medidas de difração de raios-X, realizadas em difratômetro PHILIPS (modelo *X* '*Pert*, USA) com tubo de cobre ($\lambda = 1,54$ A), empregando voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (FEQ/UNICAMP). As análises foram efetuadas empregando-se os seguintes parâmetros de operação: intervalo 5° < 20 < 60°, com varredura em etapas de 0,02°, velocidade de varredura igual a 0,02°/s e tempo total de análise de 46 minutos. As amostras foram previamente secas em estufa a vácuo a 70°C e 15 pol Hg de vácuo por 24 horas e acondicionadas em porta-amostras de modo a formar uma superfície plana. Posteriormente, o porta-amostra foi inserido no equipamento na posição horizontal e a leitura realizada com rotação do mesmo. O índice de cristalinidade (IC) foi obtido de acordo com a seguinte expressão (ALEXANDER, 1985):

$$IC = \frac{I_c - I_a}{I_c}$$
[3.4]

 I_c = intensidade difratada relativa à região cristalina em 2 $\theta \cong 20^\circ$; I_a = intensidade difratada relativa à região amorfa em 2 $\theta \cong 12^\circ$.

3.2.10 Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g)

Esta análise apresentou grande dificuldade de execução, sendo realizada em laboratórios distintos: Laboratório de Análises Térmicas do Instituto de Química (IQ/UNICAMP) e Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Tecnologia de Polímeros (FEQ/UNICAMP) e que não apresentaram resultados satisfatórios. Finalmente, os resultados apresentados neste trabalho foram realizados no Laboratório de Análises de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA/USP).

Para minimizar os erros experimentais na execução desta análise, alguns cuidados prévios foram tomados, tais como, a escolha de cápsulas (tampa e fundo) de massa uniforme, a pesagem das amostras dentro das cápsulas em quantidades aproximadas (0,1000 g) e o acondicionamento destas cápsulas em dessecadores contendo soluções salinas super-saturadas com atividades de água (a_w) de: 0,113 (LiCl); 0,328 (MgCl₂); 0,432 (K₂CO₃); 0,529 (Mg (NO₃)₂); 0,645 (NaNO₂); 0,753 (NaCl) e 0,843 (KCl) durante 21 dias a temperatura de 20°C, para atingir o equilíbrio. Após este período, as cápsulas foram fechadas hermeticamente e, então, as determinações calorimétricas das quatro diferentes maltodextrinas (*Globe* [®]1805, *Mor-Rex* [®] 1910, *Mor-Rex* [®]1914 e *Mor-Rex* [®]1920) foram realizadas no DSC. Para efeitos de comparação, estas amostras também foram liofilizadas após congelamento rápido com nitrogênio líquido, antes da realização das análises, a fim de se garantir que o todo o material estava no seu estado amorfo.

O equipamento utilizado foi o Calorímetro Diferencial de Varredura (*DSC*), marca *TA Instruments (mod. 2010, New Castle,* USA), provido do *software Universal Analysis* para a captação dos dados e do *Thermal Solution* para a interpretação dos resultados, pertencente ao Laboratório de Análise de Alimentos (FZEA/USP). A calibração da temperatura e do fluxo de calor no DSC foi realizada com padrão de Indium ($T_m = 156,6$ °C e 28,45 J/g), usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min e um fluxo de gás nitrogênio de 55 mL/min. As condições de análise foram: (i) isoterma a 20°C negativos por 1 min; (ii) aquecimento de 20°C negativos até 180°C a 10°C/min; (iii) resfriamento (*quenching*) até 130°C negativos; (iv) aquecimento de 130°C negativos até 180°C a 10°C/min. As determinações foram realizadas em triplicata.

Os valores experimentais das temperaturas de transição vítrea das amostras de maltodextrina determinadas por análise em DSC foram comparados com as curvas de transição vítrea das mesmas amostras sob investigação, obtidas utilizando-se a expressão de Gordon-Taylor (Equação 2.4). A temperatura de transição vítrea da água pura (T_{g2}) foi assumida como sendo 135°C negativos.

Na ausência de valores experimentais confiáveis, as temperaturas de transição vítrea (T_g) para as maltodextrinas anidras podem ser obtidas utilizando-se a expressão sugerida por Busin et al. (1996):

$$T_g = -1, 4.(DE) + 176, 4$$
 [3.5]

DE é o valor de dextrose-equivalente da maltodextrina, e pode ser obtido segundo Levine e Slade (1986), pela seguinte equação:

$$DE = \frac{18016}{Mn}$$
[3.6]

 M_n é a massa molecular média numérica do material, obtida por CPG.

Os valores de *k* para maltodextrinas foram obtidos pela Equação [3.7] (ROOS, 1993b).

$$k = 0,0293.T_g + 3,61$$
 [3.7]
3.2.11 Isotermas de sorção e dessorção

As isotermas de equilíbrio das maltodextrinas $Globe^{\ensuremath{\%}}$ 1805, Mor- $Rex^{\ensuremath{\%}}$ 1910; Mor- $Rex^{\ensuremath{\%}}$ 1920, determinadas a 25; 35 e 45°C foram obtidas através do equipamento *Dynamic Vapour Sorption* (DVS 2 – *Surface Measurement System*, UK), instalado no Laboratório de Processos Sólido-Fluido (FEQ/UNICAMP). Este instrumento consiste de uma microbalança inserida dentro de uma câmara que é mantida a uma temperatura pré-determinada e que automaticamente registra o ganho ou perda de umidade, variando-se a umidade relativa de equilíbrio (%UR). Como as matérias-primas em pó apresentavam baixa umidade (aproximadamente 3%), as amostras foram levadas até a condição de 0% de UR e, então, o ciclo iniciou-se de 0 até 90%, retornando a 0% de UR, a uma taxa de variação de 10% de UR a cada 2 horas. O registro da variação da massa foi realizado, portanto, ao final de cada 2 horas (condição de equilíbrio) e as isotermas foram obtidas graficando-se esta variação de massa *versus* a umidade relativa (%UR).

Posteriormente, o ajuste das curvas de sorção pela equação de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) - Eq. [3.8] (VAN DER BERGH, 1981) foi obtido para cada maltodextrina nas diferentes temperaturas, utilizando-se o *software TABLECURVE 2D* (*Jandel Scientific*, USA).

$$X = \frac{(C-1)Ka_{w}X_{m}}{1+(C-1)Ka_{w}} + \frac{Ka_{w}X_{m}}{1-Ka_{w}}$$
[3.8]

X = conteúdo de umidade (b.s.); $a_w =$ atividade de água; $X_m =$ conteúdo de umidade da monocamada (b.s.); $C \in K$ são constantes dependentes da temperatura.

3.3 Equipamentos e desenvolvimento experimental

3.3.1 Unidade piloto de aglomeração por jato de vapor

Foi utilizado um mini-instantaneizador (*mod. Pilot, ICF-Indústria CIBEC SPA*, Itália) da planta-piloto do Laboratório de Tecnologia de Chocolate-CHOCOTEC, do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas-SP. Uma fotografia do equipamento e uma representação esquemática do mesmo podem ser vistas nas Figuras 3.3 e 3.4, respectivamente.





Figura 3.3. Mini-instantaneizador por jato de vapor.

Nestes ensaios, as amostras em pó foram alimentadas, utilizando-se alimentador de pó (Figura 3.5) por vibração tipo canaleta (marca VIBRADON, tipo FTO, Brasil), para dentro da tramóia de alimentação do instantaneizador (1, Figura 3.4).



Figura 3.4. Desenho esquemático do mini-instantaneizador por jato de vapor. (1) Tramóia de alimentação; (2) Coifa de aspiração; (3) Exaustor de finos; (4) Ventilador; (5) Secador rotativo; (6) Difusor de vapor; (7) Classificador dos aglomerados; (8) Esteira vibratória inclinada.



Figura 3.5. Alimentador de pó por vibração tipo canaleta da VIBRADON.

O pó é impelido através de uma escova rotativa a passar por uma grelha com formato de malha esférica (Figura 3.6) que tem a função de distribuir uniformemente o material que está sendo alimentado. Esse processo também complementa a préaglomeração da alimentação.



Figura 3.6. Formato da malha de alimentação esférica.

Em seguida, o pó em queda livre entra em contato com o jato transversal de vapor, produzido pelo difusor de vapor (6) e ocorre a umidificação e aquecimento do pó e, conseqüente aglomeração do mesmo devido ao choque entre as partículas. A aglomeração se consolida quando as partículas caem sobre uma esteira vibratória inclinada (8). Uma coifa de aspiração de finos (2) conectada a um ventilador de aspiração (3) elimina o pó não-aglomerado. A esteira vibratória inclinada além de favorecer o contato entre as partículas também serve para conduzir o aglomerado até a entrada do secador rotativo (5), com circulação de ar forçado (4). Após a secagem dos grânulos a uma temperatura pré-estabelecida, os aglomerados são classificados por tamanho através de um sistema de malha (7, Figura 3.4; Figura 3.7) que despreza partículas com tamanho superior a 2,0 mm.



Figura 3.7. Sistema de classificação por malhas dos grânulos aglomerados.

Ensaios preliminares foram conduzidos com o intuito de definir as melhores condições de operação do instantaneizador para a aglomeração das amostras de maltodextrina. Estes testes preliminares foram realizados com a maltodextrina *Morrex*[®]1910, por ela apresentar características intermediárias entre todas as amostras, utilizando-se um delineamento estatístico aplicável à metodologia de superfície de resposta e adotando-se uma estratégia seqüencial de planejamentos a fim de otimizar o processo. Assim, para se estimar os efeitos principais e identificar quais as variáveis mais relevantes que deveriam ser escolhidas para a realização do planejamento completo, realizou-se primeiramente um planejamento fatorial fracionário 2⁽⁵⁻¹⁾, composto de 19 ensaios, sendo as 5 variáveis estabelecidas em 3 níveis codificados (-1; 0 e +1). Os valores reais correspondentes a estes níveis são apresentados na Tabela 3.1.

A variável dependente estudada foi o tempo de dissolução do produto instantaneizado, conforme procedimento descrito anteriormente no item 3.2.8.

	Níveis		
Variáveis	-1	0	+1
- Temperatura do ar de secagem (°C)	100	110	120
- Fluxo de alimentação do pó (g/s)	1,6	1,8	2,0
- Pressão do vapor (bar)	1,5	1,7	1,9
- Sacarose (%, p/p)	0	5,0	10,0
- Glicose (%, p/p)	0	5,0	10,0

Tabela 3.1. Variáveis e valores dos níveis do planejamento fatorial fracionário 2⁽⁵⁻¹⁾.

3.3.2 Leito fluidizado

Ensaios de aglomeração de partículas através da aspersão de solução de maltodextrina foram executados em um leito fluidizado construído em acrílico (Figura 3.8), desenvolvido pelo Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem da FEQ/UNICAMP. Nestes experimentos, a maltodextrina era o ligante e os ensaios visavam determinar condições de temperatura e conteúdo de umidade que propiciavam a formação de pontes vítreas estáveis entre partículas inertes.

Este leito fluidizado consiste de uma coluna cilíndrica, construída em acrílico de 4 mm de espessura, com 14 cm de diâmetro interno e 60 cm de altura, contendo uma câmara *plenum* de 20 cm de altura, na parte inferior do leito, abaixo da placa distribuidora de gás em aço inoxidável (11). Acima da placa de distribuição, existe uma abertura de 2 cm de diâmetro por onde é colocado um coletor tipo seringa para a retirada de amostras (13). O ar de fluidização (que é alimentado na base do leito) é fornecido por um compressor (1) e aquecido por um conjunto de quatro resistências (6); a temperatura do ar é controlada por um sistema liga-e-desliga acoplado a um termopar (17); a vazão do ar é regulada por uma válvula gaveta (3) e medida por uma placa de orifício (5) acoplada a um manômetro diferencial de tubo em U (18). Essa linha possui ainda uma tomada de pressão estática (4) acoplada a um manômetro em U; um agitador magnético mantém a amostra a ser aspergida sob agitação no reservatório (15); a solução ligante é transportada através de um tubo de silicone por bomba peristáltica (16) até o bico atomizador (12); uma linha de ar comprimido (7) fornece ar ao bico atomizador, sendo a pressão controlada por uma válvula que possui um manômetro de Bourdon (8). Neste equipamento, as medidas de temperatura são realizadas na região da câmara *plenum* e em dois pontos distintos no leito de partículas: acima da placa distribuidora e na zona de aspersão (SILVA, 2000).

Ensaios preliminares de fluidização foram realizados visando a avaliação do comportamento fluidodinâmico do sistema (influência da carga de partículas na velocidade de mínima fluidização; influência do fluxo de ar de atomização na fluidização com carga fixa; influência de tempo de fluidização na friabilidade das partículas). Os parâmetros que foram avaliados nos ensaios preliminares e suas correspondentes faixas de operação (definidas em testes exploratórios ou limitadas pelas dimensões do equipamento) são apresentados na Tabela 3.2.



Figura 3.8. Desenho esquemático do aparato experimental contendo o leito fluidizado com paredes de acrílico (SILVA, 2000).

Tabela 3.2. Parâmetros e suas faixas de operação testadas em ensaios preliminares de fluidização e aglomeração de inertes no leito fluidizado.

Parâmetros	Faixa de operação
Pressão de atomização (kPa)	65 a 250
Fluxo de alimentação da solução de maltodextrina (g/s)	0,15 a 0,35
Temperatura do ar de secagem (°C)	30 a 70

Nestes testes preliminares, foram utilizadas partículas de celulose micro-cristalina (*Microcel*®500), esferas de poliestireno expandido com diâmetro de 15,0 mm e esferas de poliestireno expandido (*Polifloc*) com diâmetro médio de 4,0 mm, a fim de se avaliar qual o material mais apropriado que permitisse a fluidização e a visualização do momento da aglomeração.

O material que se mostrou mais adequado foi o *Polifloc* e as condições escolhidas para todos os ensaios foram: (i) vazão de aspersão = 6 mL/min; (ii) pressão de atomização = 10 *psig*; (iii) tempo de aspersão = 2 min; (iv) altura do leito de partículas = 13,5 cm (h_{bico}); (v) altura do bico de aspersão em relação ao leito fixo = 11,5 cm (h_{leito}) e (vi) temperatura do ar de secagem ajustado em 60, 70 e 80°C. A umidade relativa do ar ambiente foi controlada através do uso de um desumidificador de ar (marca *Arsec, mod. 160*, Brasil) e registrou em média 65% de URE.

Foram avaliadas a temperatura do leito nos pontos *T1*, *T2* e *T3* (Ver Figura 3.8) e determinada a umidade do material no momento da aglomeração das partículas, observado visualmente.

3.4 Caracterização do produto aglomerado

O produto aglomerado, obtido segundo o procedimento descrito no Item 3.3, foi caracterizado quanto ao teor de umidade, densidade absoluta e aparente, análise granulométrica, morfologia da partícula, tempo de dissolução e de molhamento, seguindose os mesmos procedimentos estabelecidos para a matéria-prima. Além destas propriedades, também foram determinadas as características descritas a seguir:

3.4.1 Porosidade intergranular

A porosidade intergranular (E) dos aglomerados obtidos foi determinada pela Equação [3.9]:

$$\varepsilon = 1 - \left[\frac{\rho_{ap}}{\rho_{abs}} + X_{bs}\frac{\rho_{ap}}{\rho_{água}}\right]$$
[3.9]

 ρ_{ap} é a densidade aparente do aglomerado; ρ_{abs} é a densidade absoluta do aglomerado; X_{bs} corresponde ao conteúdo de umidade do aglomerado em base seca e $\rho_{água}$ é a densidade da água.

3.4.2 Resistência mecânica à abrasão

A estabilidade das partículas aglomeradas foi determinada pelo estudo da granulometria em conjunto de peneiras vibratórias (mod. *PRODUTEST*, marca *Telastem Ltda*, Brasil) seguindo-se o método oficial da AOAC n° 965.22 (AOAC, 1995), com modificações. Foram utilizadas peneiras de aço inoxidável (5 x 2") de malhas com as seguintes aberturas: 1,70 mm (*mesh* 10); 1,40 mm (*mesh* 12); 1,00 mm (*mesh* 16); 0,85 mm (*mesh* 20); 0,60 mm (*mesh* 28); 0,50 mm (*mesh* 32) e 0,18 mm (*mesh* 80) e pesadas 30 g de cada amostra, sendo inicialmente submetidas à vibração do equipamento com intensidade igual a 5 por 5 minutos. Este nível de vibração do aparelho produziu uma pequena segregação do material, sendo necessário submetê-lo a uma maior intensidade de vibração (nível 10) por igual período de tempo (5 minutos) e, assim, a separação por tamanho foi observada nas peneiras.

3.4.3 Resistência mecânica à compressão

A resistência mecânica dos aglomerados foi avaliada em um texturômetro, TA-XT2 Texture Analyser (marca Stable Micro Systems, Inglaterra), utilizando o probe modelo SMS P/20L (cilindro de acrílico) e operado de acordo com o Método D 882-83 da American Standard for Testing and Materials (ASTM, 1980).

As determinações, conduzidas em sextuplicata, consistiram na aplicação de uma força de compressão sobre 0,01 g de amostra de material aglomerado. As condições experimentais do ensaio foram previamente programadas, conforme valores apresentados na Tabela 3.3. Os dados de variação da resistência à força aplicada foram adquiridos e tratados pelo software Texture Expert, versão 1.11.

Tabela 3.3. Condições experimentais nos ensaios de resistência mecânica dos aglomerados, utilizando-se o texturômetro.

Parâmetros	Valores
- velocidade do teste (mm/s)	1,0
- velocidade de pré-teste [*] (mm/s)	3,0
- velocidade de pós-teste ^{**} (mm/s)	1,0
- força de contato (g)	5,0
- deslocamento (%)	50

* velocidade do *probe* até encostar na amostra. ** velocidade do *probe* ao voltar à posição inicial.

4 Resultados e discussão

4.1 Caracterização das matérias-primas

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para as seguintes propriedades das amostras de maltodextrinas com diferentes graus de DE de três fabricantes distintos: morfologia das partículas, massa molecular média, teor de umidade, diâmetro da partícula, densidade absoluta e aparente, tempo de molhamento, tempo de dissolução e padrão de cristalinidade. Os ensaios para a determinação da temperatura de transição vítrea e as isotermas de equilíbrio foram realizadas apenas para as amostras de maltodextrinas selecionadas a partir dos dados de caracterização obtidos e que apresentaram qualidade intermediária de reconstituição em água, que foram baseados no tempo de dissolução.

4.1.1 Características morfológicas

As características morfológicas das amostras de maltodextrinas são apresentadas nas Figuras 4.1 a 4.6. As micrografias foram realizadas em um aumento de 500 (panorâmica) e 4000 vezes, sendo esta última a partir de uma região contida no aumento de 500 vezes.

Observa-se que as maltodextrinas $Globe^{@}$ 1805 e Mor-rex[@] 1910 consistem de partículas de formato semelhante (Figuras 4.1a e 4.1c, respectivamente), embora sejam oriundas de fontes botânicas distintas e apresentem diferentes valores de DE. Elas consistem de uma mistura de partículas esféricas, cilíndricas e filamentosas. As partículas da $Globe^{@}$ 1805 são mais volumosas e apresentam uma superfície mais lisa que as de

maltodextrina Mor- $rex^{(0)}$ 1910, embora ambas apresentam estruturas tubulares abertas como pode ser visualizado nas Figuras 4.1b e 4.1d.

As maltodextrinas *Mor-rex*[®] 1914 e *Mor-rex*[®] 1920 possuem partículas predominantemente esféricas e encapsuladas, principalmente se observadas em um aumento de 4000 vezes (Figuras 4.2b e 4.2d, respectivamente). A amostra *Mor-rex*[®] 1920 (Figura 4.2c) apresentou-se mais fragmentada que as demais, considerando-se a mesma amplitude de aumento (500X).



Figura 4.1. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das maltodextrinas da *Corn Products*: (a) *Globe[®] 1805*, DE 06 (500X); (b) *Globe[®] 1805* (4000X); (c) *Mor-rex[®] 1910*, DE 11 (500X); (d) *Mor-rex[®] 1910* (4000X).



Figura 4.2. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das maltodextrinas da *Corn Products*: (a) *Mor-rex*[®] 1914, DE 13 (500X); (b) *Mor-rex*[®] 1914 (4000X); (c) *Mor-rex*[®] 1920, DE 18 (500X); (d) *Mor-rex*[®] 1920 (4000X).

Ao observar as micrografias das amostras oriundas da *Cargill*, nota-se que as maltodextrinas provenientes da hidrólise do amido de milho (Figuras 4.3a e 4.3c) apresentam formatos filamentosos e extremamente fragmentados quando comparadas com as amostras de mesmo valor de DE da *Corn Products* (Figuras 4.2c e 4.3c, maltodextrinas *Mor-rex*[®] 1920 e *Maltogill*[®] 20, respectivamente). Maltodextrinas são produzidas, em geral, a partir de amido de milho nativo através de hidrólise parcial, purificação e posterior secagem por *spray-dryer*. Estes tratamentos enzimáticos e físicos levam à perda da estrutura granular do amido. Boutboul et al. (2002) também observaram estruturas fortemente fragmentadas de uma amostra de maltodextrina oriunda de amido de milho com DE entre 11-14 (*Glucidex*[®] 12).

As amostras da *Cargill* provenientes da hidrólise de mandioca (Figuras 4.4 a; b; c; d), entretanto, apresentaram tamanho de partículas bem maiores, não sendo possível a obtenção de micrografias num aumento de 4000 vezes. Este fato é corroborado pelo valor do diâmetro médio da partícula determinado pela análise granulométrica por difração à laser, onde a *Maltogill*[®] *10* apresentou o maior valor dentre todas as amostras analisadas (289,17±4,13 µm). Assim, as imagens obtidas num aumento de 1000 vezes (Figuras 4.4b e 4.4d), se assemelham com às de 4000 vezes para as demais amostras. Quanto aos formatos observados, têm-se a presença de configurações esféricas, irregulares e filamentosas (Figuras 4.4a e 4.4c).



Figura 4.3. Morfologia das partículas de maltodextrina da *Cargill* observadas em microscópio eletrônico de varredura: (a) *Maltogill[®] 10*, DE 10 (500X); (b) *Maltogill[®] 10* (4000X); (c) *Maltogill[®] 20*, DE 20 (500X); (d) *Maltogill[®] 20* (4000X).



Figura 4.4. Morfologia das partículas de maltodextrina da *Cargill* observadas em microscópio eletrônico de varredura: (a) *Maltodry*[®] 10, DE 10 (50X); (b) *Maltodry*[®] 10 (1000X); (c) *Maltodry*[®] 20, DE 20 (500X); (d) *Maltodry*[®] 20 (1000X).

As maltodextrinas fabricadas pela da *Cia. Lorenz* apresentaram características físicas mais bem definidas com formatos esféricos, homogêneos e encapsulados. Na Figura 4.5 são apresentadas as micrografias com dois níveis de ampliação (500 e 4000 vezes). Comparando-as no aumento de 500X, observa-se que as amostras Lorelite 5 e Loremalt 2001, apresentaram a formação de aglomerados, com coesão das partículas em pontos específicos (Figuras 4.5a e 4.5c, respectivamente). Já, as maltodextrinas Loremalt 2002 e Loremalt 2030 apresentaram partículas de forma regular, porém de menor tamanho e com a formação de alguns agregados (Figuras 4.6a *e* 4.6c, respectivamente).

As micrografias, observadas em um aumento de 4000 vezes, não apresentaram diferenças quanto à forma das partículas, embora o material tivesse massas moleculares muito diferenciadas umas das outras. Notam-se estruturas completamente encapsuladas, como se fossem pérolas, de superfície lisa (Figuras 4.6b e 4.6d).



Figura 4.5. Morfologia das partículas de maltodextrina oriundas da *Cia. Lorenz* observadas em microscópio eletrônico de varredura: (a) Lorelite 5, DE 07 (500X); (b) Lorelite 5 (4000X); (c) Loremalt 2001, DE 21 (500X); (d) Loremalt 2001 (4000X).



Figura 4.6. Morfologia das partículas de maltodextrina oriundas da *Cia. Lorenz* observadas em microscópio eletrônico de varredura: (a) Loremalt 2002, DE 11 (500X); (b) Loremalt 2002 (4000X); (c) Loremalt 2030 (500X); (d) Loremalt 2030, DE 30 (4000X).

As diferenças morfológicas encontradas neste estudo podem ser atribuídas às condições de aspersão, dentre elas a viscosidade e a tensão superficial, o tipo de atomizador utilizado no reciclo de finos e as temperaturas do ar de entrada e saída. Alamilla-Béltran et al. (2005) relataram mudanças na morfologia das partículas ao longo de uma seção transversal de um *spray-dryer* conforme apresentado no item 2.4.2 da Revisão Bibliográfica. A morfologia das partículas apresentadas nas Figuras 4.5 e 4.6 são tipicamente de produtos obtidos em temperaturas mais baixas. Além disto, existe uma grande tendência em produzir partículas com diâmetros maiores quando se opera em altas temperaturas. Os autores também relataram que estruturas infladas e colapsadas foram obtidas em temperaturas baixas e intermediárias (como pode ser observado nas Figuras 4.1 e 4.2), enquanto que, uma mistura de esferas íntegras e fragmentadas (similares às

observadas nas Figuras 4.3 e 4.4) são observadas quando altas temperaturas de processo são empregadas.

4.1.2 Massa molecular média

A Tabela 4.1 apresenta os valores obtidos de massa molecular média numérica (M_n) , massa molecular média ponderal (M_w) , o grau de dextrose-equivalente (DE) e índice de polidispersibilidade (IPD) para as diferentes maltodextrinas analisadas. Estes índices foram calculados a partir das curvas de distribuição da massa molecular obtidas por GPC (ver Apêndice A). A Figura 4.7 apresenta duas curvas típicas de distribuição de massa molecular.

Tabela 4.1. Valores de massa molecular média numérica (M_n) , massa molecular média
ponderal (M_w) , grau de dextrose-equivalente (DE) e índice de
polidispersibilidade (IPD) para as diferentes maltodextrinas analisadas por
CPG.

Amostra	M_n	M_w	DE*	IPD
Globe [®] 1805	2498	13062	7,20 (06)	5,2
Mor-rex [®] 1910	1018	3093	17,7 (11)	3,0
Mor-rex [®] 1914	1081	3058	16,7 (13)	2,8
Mor-rex [®] 1920	964	4454	18,7 (18)	4,6
Maltogill [®] 10	2071	17357	8,70 (09)	8,4
Maltogill [®] 20	930	3331	19,4 (19)	3,6
Maltodry [®] 10	1560	6028	11,5 (09)	3,9
Maltodry [®] 20	934	4277	19,3 (19)	4,6
Lorelite 5	897	1405	20,1 (07)	1,6
Loremalt 2001	1026	4086	17,5 (21)	3,9
Loremalt 2002	1765	8926	10,2 (11)	5,1
Loremalt 2030	642	1881	28,1 (30)	2,9

* Os valores entre parênteses referem-se à DE média informada pelo fabricante. Onde: DE = $18016/M_n$ (LEVINE e SLADE, 1986).



Figura 4.7. Distribuição das massas moleculares das maltodextrinas: (a) *Lorelite 5* e (b) *Maltogill*[®] 10.

Observando-se os resultados obtidos nota-se que as amostras *Globe* [@]1805 e *Mor*rex[®] 1920 apresentaram boa correlação com as especificações de DE fornecidas pelo fabricante. Entretanto, as amostras *Mor-rex[®]* 1910 e *Mor-rex[®]* 1914 apresentaram valores de DE superiores (38 e 22 %, respectivamente) ao informado pelo fabricante, sendo a primeira amostra mais hidrolisada que a última. Já, para as amostras da *Cargill*, os resultados estão concordantes com o informado pelo fabricante. A amostra *Lorelite 5* foi a que apresentou o maior desvio do especificado dentre todas as amostras analisadas, sendo aproximadamente 3 vezes maior. O valor do IPD, entretanto, foi de apenas 1,6, o menor dentre todos, indicando que a amostra apresenta menor dispersão de massas moleculares. Os valores do IPD das maltodextrinas da *Cargill* foram ligeiramente superiores aos da *Corn Products* e *Cia Lorenz*. A *Maltogill[®] 10* apresentou o maior valor (8,4) e a curva de distribuição de sua massa molecular sugere uma distribuição bimodal (Figura 4.7).

As demais amostras da *Cia. Lorenz* obtiveram valor de DE dentro da faixa informada. Dokic et al. (2004) e Avaltroni et al. (2004) também observaram valores de DE acima das especificações dos fabricantes, no estudo de maltodextrinas oriundas de milho com DE's iguais a 02; 10 e 19.

4.1.3 Propriedades físicas e de instantaneidade

Na Tabela 4.2 são apresentadas as propriedades físicas e de instantaneidade obtidas para as amostras de maltodextrinas. O conteúdo de umidade depende das condições de processamento e estocagem e pequenas diferenças podem influenciar nas propriedades do pó. Observa-se que o conteúdo médio de umidade ($\% X_{bs}$) das amostras apresentou uma variação de 2,09 % (Loremalt 2030) a 6,47 % (*Maltodry*[®] 10), sendo que as amostras da *Cia. Lorenz* (*Lorelite 5, Loremalt 2001 e Loremalt 2002*) não apresentaram diferença significativa entre si (p≤0,05). Che Man et al. (1999) e Wang e Wang (2000) reportaram valores entre 5,02 e 5,58 % de umidade para uma maltodextrina oriunda de milho com DE numa faixa de 12 – 15, o que foi muito similar ao encontrado em nosso estudo (5,66% para *Maltogill*[®] 10). Já, Dokic et al. (2004) relataram valores superiores que variaram entre 5,83 e 7,84% para maltodextrinas comerciais oriundas de amido de milho e de milho ceroso.

Amostra	X _{bs} (%)	D _[4,3] (µm)	$ ho_{\mathrm{abs}}\left(\mathrm{g/mL} ight)$	$\rho_{\rm ap}({ m g/mL})$	ε(%)	$\mathbf{t}_{\mathbf{m}}\left(\mathbf{s} ight)$	$\mathbf{t}_{\mathbf{d}}(\mathbf{s})$
Globe [®] 1805	3,41±0,07 ^d	109,14±2,01°	1,32±0,001 ^e	$0,42\pm0,001^{d}$	44,75±0,05 ^a	1654±53,36 ^d	157,33±2,08 ^b
Mor-rex [®] 1910	2,82±0,11 ^e	81,80±2,30 ^e	1,34±0,0003 ^d	0,49±0,002 ^a	37,55±0,66 ^{c,d}	2127±38,02 ^b	107,33±2,52 ^c
Mor-rex [®] 1914	3,67±0,16 ^c	87,56±0,76 ^d	1,26±0,0003 ^f	0,42±0,002 ^d	42,82±0,37 ^{a,b}	1889±49,17 ^c	113,33±3,06 ^c
Mor-rex ® 1920	3,29±0,01 ^d	59,94±0,72 ^g	1,33±0,01 ^{d,e}	0,43±0,001 ^{c,d}	41,79±0,19 ^{a,b,c}	29,00±2,52 ^e	58,00±1,00 ^{d,e}
Maltogill [®] 10	5,66±0,04 ^b	143,02±2,94 ^b	1,35±0,0002 ^d	0,43±0,004 ^{c,d}	39,10±0,6 ^{b, c, d}	6,00±1,00 ^e	178,00±8,00 ^b
Maltogill [®] 20	3,80±0,12 ^c	79,35±2,72 ^e	1,47±0,0002 ^a	0,43±0,005 ^c	44,01±2,1 ^{a,b}	4,33±0,58 ^e	29,00±1,00 ^{e,f}
Maltodry [®] 10	6,47±0,11 ^a	289,17±4,13 ^a	1,38±0,002 ^c	0,42±0,003 ^d	34,23±2,6 ^d	8,00±1,00 ^e	67,00±3,46 ^d
Maltodry [®] 20	5,65±0,05 ^b	111,31±4,13 ^c	1,44±0,002 ^b	0,47±0,001 ^b	35,45±1,5 ^d	5,33±0,58 ^e	17,67±0,58 ^f
Lorelite 5	3,78±0,18 ^c	50,98±0,26 ^h	1,14±0,006 ^h	0,33±0,005 ^h	46,69±0,10 ^a	3675±255,3ª	763,33±32,5 ^a
Loremalt 2001	3,81±0,05 ^c	71,29±1,51 ^f	1,18±0,0001 ^g	0,36±0,002 ^g	45,56±0,65 ^a	206,67±15 ^e	106,33±10,4°
Loremalt 2002	3,75±0,09 ^c	62,36±1,00 ^g	1,18±0,001 ^g	0,38±0,007 ^f	45,92±0,15 ^a	13,33±1,43 ^e	44,00±4,00 ^{d,e,f}
Loremalt 2030	$2,09\pm0,08^{f}$	39,44±0,02 ⁱ	1,26±0,001 ^f	0,39±0,09 ^e	46,34±0,70 ^a	139,00±10,00 ^e	98,00±2,00 ^c

Tabela 4.2. Propriedades físicas e de instantaneidade das maltodextrinas de diferentes graus de DE.

* Valores na mesma coluna com letras diferentes, diferem estatisticamente ao nível de significância de 95%.

 X_{bs} = conteúdo de umidade (b.s.), em triplicata; $D_{[4, 3]}$ = diâmetro médio da particula obtido por difração de raios laser, em 10 repetições; ρ_{abs} = densidade absoluta, em duplicata; ρ_{ap} = densidade aparente, em triplicata; ε = porosidade intragranular obtida pela Equação [3.3]; t_m = tempo de molhamento, em triplicata; t_d = tempo de dissolução, em triplicata.

Com relação ao diâmetro médio da partícula (D[4,3]), observa-se uma tendência de decréscimo dos valores de diâmetro obtidos em função do aumento do grau de DE somente para as amostras fabricadas pela *Corn Products* e *Cargill*, isto é, uma diminuição do diâmetro com a redução de suas massas moleculares médias. *Maltodry*[®]10 exibiu o maior diâmetro médio de partícula (289,2 µm), enquanto que, *Loremalt 2030* apresentou o menor valor médio (39,4 µm), estando de acordo com as características morfológicas observadas. As amostras originárias da *Cia. Lorenz* não refletiram qualquer tendência do comportamento descrito anteriormente. Analisando-se maltodextrinas de mesmo DE, porém de fontes diferentes, nota-se que a amostra *Maltodry*[®] 10 (mandioca) apresenta D[4,3] 50% superior a *Maltogill*[®] 10 (milho). O mesmo é observado para *Maltodry*[®] 20, que é 30% superior a *Maltogill*[®] 20. Estas diferenças devem-se possivelmente as características morfológicas morfológicas das amostras influenciadas pelas condições de operação durante a secagem.

Na mesma tabela, pode-se observar que a densidade absoluta (ρ_{abs}) das amostras Lorelite 5, Loremalt 2001, Loremalt 2002 e Loremalt 2030 é inferior às demais, apresentando diferença estatística ao nível de significância de 5%. Os valores encontrados para o produto deste fabricante estão compreendidos numa faixa de 1,14 até 1,26 g/mL, enquanto que, as maltodextrinas oriundas da *Cargill* apresentam valores superiores (1,35 – 1,47 g/mL). Turchiuli et al. (2005) reportaram um valor desta mesma ordem para a densidade absoluta (1,37 g/mL) de uma maltodextrina com DE igual a 12.

Comparando-se os valores obtidos para densidade aparente (ρ_{ap}), observa-se que as maltodextrinas produzidas pela *Corn Products* e *Cargill* apresentaram faixa semelhante

(0,42 - 0,49 e 0,42 - 0,47 g/mL, respectivamente). Wang e Wang (2000) também relataram valores semelhantes para densidade aparente de maltodextrinas comerciais com DE 10, variando de 0,45 a 0,52 g/mL.

A porosidade intragranular (ε) das maltodextrinas *Lorelite 5* e *Loremalt 2001, 2002 e 2030* apresentaram os maiores valores, não diferindo estatisticamente ($p \le 0,05$) entre si, independentemente do grau de DE. As maltodextrinas da *Cargill* e da *Corn Products* apresentam tanto valores superiores (*Maltogill*[®] 20 e *Globe*[®] 1805), iguais às maltodextrinas da *Cia Lorenz*, como valores inferiores (*Mor-rex*[®] 1910 e *Maltodry* [®]10) independentemente do grau de hidrólise dos amidos, bem como, da fonte botânica utilizada.

A qualidade de instantaneização dos produtos aglomerados é avaliada pela determinação do tempo de dissolução e de molhamento dos pós. Deste modo, ao avaliar estes parâmetros nas matérias-primas, tem-se uma estimativa de quais delas devem ser aglomeradas em etapa posterior, ou seja, aquelas que apresentarem os maiores valores destes dois parâmetros devem passar pelo processo de aglomeração a fim de se melhorar suas qualidades tecnológicas. A Tabela 4.2 apresenta os resultados das determinações de tempo de dissolução e de molhamento para as amostras das maltodextrinas.

Avaliando o tempo de molhamento (t_m) das amostras, observa-se uma tendência de diminuição do valor em relação ao aumento do grau de hidrólise tanto para as amostras de maltodextrina *Mor-rex*[®] 1910, *Mor-rex*[®] 1914 e *Mor-rex*[®] 1920, como para as amostras *Maltodry*[®] e *Maltogill*[®]. Entretanto, as maltodextrinas da *Cia Lorenz* não apresentaram este

comportamento sendo que a amostra *Lorelite 5* necessitou de maior tempo de molhamento (3675 s).

A amostra *Lorelite 5* apresentou o maior valor de porosidade dentre todas as amostras mas, no entanto, demonstrou o maior tempo de molhabilidade. Isto poderia ser explicado pela baixa densidade absoluta desse produto e pelas características morfológicas, pois as partículas exibiram formatos globulares fragmentados, algumas das quais encapsulando partículas menores, o que poderia ter retardado o molhamento das mesmas. Este alto valor de porosidade também pode estar indicando uma alta porosidade de partículas, ou seja, poros menores de difícil acesso para a água.

Analisando-se o tempo de molhamento (t_m) para maltodextrinas de mesmo DE, porém de fontes diferentes, nota-se que a amostra *Maltodry* [®]10 (mandioca) apresenta t_m 25% superior a *Maltogill* [®]10 (milho). O mesmo é observado para *Maltodry* [®] 20, que é 20% superior a *Maltogill* [®]20.

As amostras *Maltogill*[®] 10, *Maltogill* [®]20, *Maltodry* [®]10 e *Maltodry* [®]20 não apresentaram diferença significativa entre si ($p \le 0,05$) para o tempo de molhamento, obtendo os menores valores dentre todas as amostras avaliadas (4,33 a 8,00s). Uma combinação que favoreça efeitos por capilaridade e características morfológicas poderia explicar os baixos valores encontrados para o tempo de molhamento dentre todas as maltodextrinas avaliadas. São as maltodextrinas de maior diâmetro de partícula, o que segundo Schubert (1993), favorece o molhamento. Estas mesmas amostras apresentaram taxa de dissolução (t_d) significativamente diferentes entre si ($p \le 0,05$), possivelmente devido aos maiores diâmetros de partícula que acabaram por influenciar na sua dispersibilidade e, conseqüentemente, no seu tempo de dissolução.

Existe uma tendência consistente entre o aumento do tempo de dissolução com o aumento da massa molecular das maltodextrinas. Observa-se que o aumento da DE de 09 para 19 para a amostra *Maltogill®*, diminuiu o tempo de dissolução em aproximadamente 6 vezes (178,00 para 29,00 s). Este mesmo desempenho também é notado para as amostras *Maltodry®* 10 e 20, com redução de 4 vezes (67,00 para 17,67s). Wang e Wang (2000) relataram um valor para tempo de dissolução igual a 14,6 s para uma maltodextrina comercial oriunda de milho com DE 10. A taxa de dissolução (t_d) da *Maltodry®* 10, entretanto, é 62% menor que a *Maltogill®* 10 e para *Maltodry®* 20 tem-se uma redução de 41% no valor guando comparado com *Maltogill®* 20.

De acordo com Shittu e Lawal (2007), a relação entre as propriedades de instantaneidade e as características físico-químicas não é linear e envolve a interação de ambas. A solubilidade de bebidas à base de cacau, por exemplo, foi principalmente dependente dos constituintes químicos (conteúdo de açúcares e lipídios), enquanto que, o tempo de molhamento foi mais significativamente afetado pelas propriedades físicas (densidade aparente). A interação entre ângulo de repouso e conteúdo de açúcar também afetou a molhabilidade do pó.

4.1.4 Padrão de Cristalinidade

O amido é considerado um polímero semicristalino, pois é composto por cadeias de amilopectina altamente ramificadas que são parcialmente amorfas e por cadeias lineares de amilose, que são cristalinas (MIZUNO et al., 1998). Os difratogramas de raios-X referentes às maltodextrinas estão apresentados nas Figuras 4.8 a 4.10, sendo observado que para todas as amostras, independentemente do grau de DE, os difratogramas apresentaram perfis similares. Para as amostras da *Corn Products*, observa-se uma sobreposição das curvas e picos definidos em ângulo 2 θ iguais a 19,1; 33,3 e 43,9°. Igualmente para as amostras da *Cargill*, nota-se uma sobreposição das curvas com intensidade detectada nos picos definidos em ângulo 2 θ iguais 20,0; 34,8 e 43,3°. Já, para as amostras da Cia. Lorenz, os picos encontram-se em ângulo 2 θ iguais a 19,2; 34,5 e 44,0°. O perfil difratométrico das curvas, portanto, apresenta o mesmo padrão de cristalinidade do Tipo "B", tal como ocorre naturalmente em amidos de tubérculos e raízes, incluindo amidos retrogradados (CHRONAKIS, 1998). Amostras totalmente amorfas não apresentam picos em toda a extensão da faixa de ângulo varrido.

Uma análise das intensidades dos picos detectados indica grande similaridade entre todas as amostras com valor próximo a 450 para o primeiro, 250 para o segundo e 200 para o terceiro.



Figura 4.8. Difratograma obtido por raios-X para Globe[®] 1805, Mor-rex[®] 1910, Mor-rex[®] 1914 e Mor-rex[®] 1920 (Corn Products).



Figura 4.9. Difratograma obtido por raios-X para *Maltogill*[®] 10, *Maltogill*[®] 20, *Maltodry*[®] 10 e *Maltodry*[®] 20 (*Cargill*).



Figura 4.10. Difratograma obtidos por raios-X para *Lorelite 5, Loremalt 2001, Loremalt 2002* e *Loremalt 2030 (Cia. Lorenz).*

A Tabela 4.3 apresenta os valores calculados do Índice de Cristalinidade (IC) das maltodextrinas, que foram obtidos de acordo com Alexander (1985). Assim, estes resultados expressam a cristalinidade "*absoluta*" das amostras, uma vez que durante a execução das análises não foram utilizados materiais de referência (amorfa e cristalina).

Os resultados encontrados mostram que as maltodextrinas são muito similares entre si quanto ao percentual de cristalinidade (66,0 - 70,0%), exceto para a maltodextrina *Loremalt 2030* que apresentou um índice de aproximadamente 79%.

Amostra	IC
Globe [®] 1805	0,683
Mor-rex [®] 1910	0,682
Mor-rex [®] 1914	0,656
Mor-rex [®] 1920	0,689
Maltogill [®] 10	0,682
Maltogill [®] 20	0,723
Maltodry [®] 10	0,667
Maltodry [®] 20	0,689
Lorelite 5	0,689
Loremalt 2001	0,698
Loremalt 2002	0,667
Loremalt 2030	0,792

 Tabela 4.3.
 Valores
 do
 Índice
 de
 Cristalinidade
 (IC)
 das
 amostras
 de

 maltodextrinas.

 </

onde: IC = $(I_c - I_a/I_c) \times 100$ (segundo Alexander, 1985).

 I_c = intensidade difratada relativa à região cristalina em 2 $\theta \cong 20^{\circ}$;

 I_a = intensidade difratada relativa à região amorfa em 2 $\theta \cong 12^{\circ}$.

Mizuno et al. (1998) estudaram o efeito da cristalinidade sobre a temperatura de transição vítrea de amidos de batata e de trigo, e concluíram que, quanto maior a cristalinidade do amido, maior era a T_g , atribuindo este fenômeno às regiões cristalinas que atuam como agentes físicos ("*cross-linkings*") que restringem a mobilidade das cadeias poliméricas nas regiões amorfas e, portanto, elevam a T_g (SLADE e LEVINE, 1987).

4.1.5 Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g)

A determinação da temperatura de transição vítrea apresentou grande dificuldade de execução, principalmente quanto à detecção da variação dos fluxos de calor nos termogramas, tendo sido realizada em três laboratórios distintos. Os resultados aqui apresentados foram os obtidos no Laboratório de Análise de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA) da Universidade de São Paulo (USP), Campus de Pirassununga.

A Tabela 4.4 apresenta os valores obtidos das T_g durante a primeira varredura de temperatura e, para efeitos comparativos, a Tabela 4.5 apresenta os valores obtidos na segunda varredura. Também são apresentados, as temperaturas do início de degradação (Tabela 4.6) e o Apêndice B contém alguns dos termogramas obtidos. Para uma melhor visualização dos resultados, a Figura 4.11 apresenta as curvas de transição vítrea das maltodextrinas estudadas.

Nas amostras liofilizadas das maltodextrinas *Mor-rex*[®] foram observadas duas T_gs , mesmo depois do *annealing* (Apêndice B – Fig. B1). Diferentes hipóteses podem ser creditadas: (i) se duas T_gs ocorrem, a primeira T_g observada é devida ao componente de maior mobilidade do polímero e, a segunda T_g ocorre devido ao componente de maior estrutura química, ou seja, de menor mobilidade (RAHMAN, 2004); (ii) outra razão pode ser devido à incompatibilidade de diferentes solutos na mistura (LI e CHEN, 2001). Estes últimos autores utilizaram estas duas T_gs para identificar o grau de compatibilidade de amido de arroz em mistura com hidrocolóides. Os valores de T_g obtidos nas amostras acondicionadas sob baixos conteúdos de a_w (Tabela 4.4) apresentaram valores inferiores aos reportados por Roos (1995a), o que pode ser explicado devido à higroscopicidade das amostras tendo absorvido umidade durante a execução da análise, que resultou na diminuição da T_g .

Para valores de a_w intermediários (0,432 e 0,529), os valores de T_g obtidos apresentaram menores desvios em relação aos reportados por Roos (1995a), sendo a diferença de até 10°C, exceto para a amostra *Mor-rex*[®]1920 que foi de aproximadamente 25°C.

Em valores de a_w elevados (0,753 e 0,843), observa-se o efeito da plastificação da água sobre as maltodextrinas, e os valores encontrados apresentaram um decréscimo com a diminuição das massas moleculares (Figura 4.11), isto é, diminuíram com o aumento de DE. Neste gráfico, nota-se que a curva da maltodextrina de menor DE (*Globe ®1805*) está localizada ligeiramente superior às demais. Entretanto, para as outras curvas observa-se intersecção das mesmas, principalmente na região de a_w intermediária. Para a_w elevadas (\geq 0,6), as curvas apresentam a seguinte disposição: *Globe® 1805 > Mor-rex® 1914 > Morrex® 1910 > Mor-rex® 1920* (Apêndice B – Fig. B2) que é um resultado coerente considerando que a amostra *Mor-rex® 1914* é menos hidrolisada que a *Mor-rex® 1910*, de acordo com os resultados obtidos por CPG (Tabela 4.1). Também pode ser observado (Tabela 4.4) que os valores encontrados para a T_g em a_w elevada são próximos aos relatados por Roos (1995a), exceto novamente para a amostra mais hidrolisada (DE 20).

_	T_g (°C)				
a_w	Globe [®] 1805*	Mor-rex [®] 1910*	Mor-rex [®] 1914**	Mor-rex [®] 1920*	
Liofilizada	160,7±18,1 (180)	78,8±18,1 (160)	111,7±1,6 (-)	95,6±1,0 (130)	
0,113	60,3±3,0 (130)	64,9±2,5 (105)	62,9±±3,1(99)	80,3±1,8 (95)	
0,338	66,5±1,4 (110)	69,4±1,8 (80)	73,7±3,0 (65)	68,7±1,0 (60)	
0,432	64,5±0,8 (70)	65,0±0,7 (60)	67,5±0,8 (57)	63,8±0,6 (50)	
0,529	57,4±2,5 (60)	55,0±0,3 (42,5)	62,1±1,1 (40)	54,1±1,4 (30)	
0,645	53,7±2,4 (50)	51,5±0,5 (35)	50,9±2,2 (30)	36,0±2,6 (10)	
0,753	47,5±2,0 (40)	37,3±3,1 (35)	42,9±5,1 (8)	12,7±0,4 (-10)	
0,843	35,4±4,2 (30)	6,5±0,4 (-5)	9,3±0,7 (-15)	-8,6±1,1 (-30)	

Tabela 4.4. Valores médios das T_g (*midpoint*) das maltodextrinas determinadas por análise em DSC na primeira varredura.

_

_

* os valores entre parênteses correspondem aos relatados por Roos (1995a); ** os valores entre parênteses correspondem aos relatados por Roos e Karel (1991a).

A Tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos na segunda varredura. Geralmente, os valores de T_g obtidos na segunda varredura antecedem à região detectada na primeira corrida. Neste estudo, para todas as amostras isto não foi observado e a região de transição vítrea, quando detectada na segunda varredura, apareceu posteriormente à primeira calorimetria (Apêndice B – Fig.B3). Este comportamento detectado deve-se, possivelmente, à fusão dos cristais durante o primeiro ciclo calorimétrico e que acaba por elevar a massa molecular da mistura de frações, contribuindo assim, para aumentar o valor de T_g na segunda varredura.



Figura 4.11. Curvas de transição vítrea das maltodextrinas: Globe[®] 1805, Mor-rex[®] 1910, Mor-rex[®] 1914 e Mor-rex[®] 1920.

	T_g (°C)				
a_w	Globe [®] 1805	Mor-rex [®] 1910	Mor-rex [®] 1914	Mor-rex [®] 1920	
Liofilizada	150,6±26,1	48,2±26,4	35,8±5,4	61,5±9,5	
0,113	128,6±6,1	139,3±22,3	62,4±32,7	46,1±2,4	
0,338	ND	90,71±12,4	61,81±14,9	49,38±11,68	
0,432	ND	ND	ND	71,9±,6	
0,529	ND	77,70±3,5	ND	68,4±8,0	
0,645	ND	21,05±4,6	ND	ND	
0,753	95,9±56,1	55,5±13,7	21,2±5,2	15,5±1,6	
0,843	31,2±0,5	12,2±3,0	12,2±2,5	-2,9±2,7	

Tabela 4.5. Valores médios das T_g (*midpoint*) das maltodextrinas determinadas por análise em DSC na segunda varredura.

* ND = não detectado.

Concluindo, as dificuldades em detectar T_g s, assim como valores conflitantes com dados da literatura encontrados neste estudo, podem estar associados: (i) à ampla faixa de distribuição de massas moleculares, conforme determinado por CPG, o que comprometeu a reprodutibilidade da amostragem e, por conseqüência, dificultou a obtenção de resultados consistentes nas triplicatas; (ii) à alta porcentagem de cristalinidade das maltodextrinas, conforme descrito na análise de difração de raios-X (item 4.1.4), o que resultou numa dificuldade de detecção da variação de fluxo no termograma devido à baixa energia associada ao fenômeno e (iii) à temperatura de transição vítrea estar numa região muito próxima da temperatura de degradação da amostra (T_{onset}) para maltodextrinas acondicionadas em baixa a_w em alguns dos termogramas obtidos (Tabela 4.6).
_	T_{onset} (°C)					
a_w	Globe [®] 1805	Mor-rex [®] 1910	Mor-rex [®] 1914	Mor-rex [®] 1920		
Liofilizada	202,9±2,8	197,2±2,3	199,9±3,3	211,0±5,2		
0,113	126,5±4,6	93,1±1,0	115,4±3,2	124,9±6,0		
0,338	198,6±3,2	183,9±4,6	203,1±5,1	202,5±3,4		
0,432	107,1±0,7	116,5±1,7	115,9±0,1	121,0±0,2		
0,529	109,7±1,6	116,1±0,2	101,4±14,2	118,0±0,6		
0,645	199,4±3,2	190,7±1,0	200,1±3,4	200,2±1,0		
0,753	110,4±0,1	107,1±0,6	189,5±5,4	122,7±18,1		
0,843	104,5*	103,2±0,3	114,8±0,5	105,2±0,1		

Tabela 4.6. Valores médios das temperaturas do início da degradação das maltodextrinas determinadas por análise em DSC.

* valor de uma única determinação.

O modelo de Gordon-Taylor usado para a determinação da curva de transição vítrea para um sistema binário já foi validado para vários sistemas como sacarose-água (ROOS e KAREL,1991a), soluções aquosas de maltodextrinas (DE 04, 10, 20 e 35) (ROOS e KAREL, 1991e; ROOS, 1993b), glicose-frutose (ARVANITOYANNIS et al., 1993), glicose-maltodextrina e sacarose-maltodextrina (BUSIN et al., 1996). A Figura 4.12 apresenta os valores experimentais obtidos da T_g graficados com os valores preditos pelo modelo de Gordon-Taylor e como pode ser observado para todas as maltodextrinas estudadas, houve um grande desvio em relação ao modelo, sendo os menores desvios observados somente na faixa de conteúdo intermediário de umidade.

Este desvio do modelo poderia ser explicado devido às maltodextrinas utilizadas apresentarem várias frações de diferentes massas moleculares. Seo et al. (2006) relataram que a T_g de misturas de mono-monossacarídeos e de di-dissacarídeos pode ser predita pelo modelo de Gordon-Taylor. Entretanto, a T_g de misturas de mono-dissacarídeos ou de mono-trissacarídeos desviam do modelo e que a magnitude deste desvio é maior para as misturas mono-trissacarídeos que para as misturas mono-dissacarídeos. A partir destes resultados, este grupo de pesquisadores concluiu que o tamanho e conformação estrutural dos açúcares exerciam uma importante influência na temperatura de transição vítrea de misturas, mesmo que elas fossem compostas pelas mesmas unidades de açúcares.



Figura 4.12. Valores experimentais de T_g (1° varredura) e preditos pelo modelo de Gordon Taylor (GT) para: (a) maltodextrina *Globe*[®] 1805; (b) maltodextrina *Mor-rex*[®] 1910; (c) maltodextrina *Mor-rex*[®] 1914; (d) maltodextrina *Mor-rex*[®] 1920.

4.1.6 Isotermas de Equilíbrio

As isotermas de sorção e dessorção das maltodextrinas, obtidas a 25, 35 e 45°C, são mostradas nas Figuras de 4.13 a 4.16. Todas as amostras apresentaram comportamento do *Tipo II*, de acordo com a classificação de BDDT (BRUNAUER et al., 1940). As curvas da cinética de aumento de massa (adsorção) e da perda de massa da amostra (dessorção) obtidas no DVS indicaram que a condição de equilíbrio em cada ponto somente foi atingida na adsorção (Apêndice C).

Todas as curvas de dessorção ficaram localizadas acima das curvas de adsorção. A extensão da diferença entre essas curvas, foi maior para a maltodextrina de menor massa molecular (*Mor-rex*[®]1920) e para esse produto, ela aumentou com a temperatura (Figuras 4.13 a;b;c), sendo a maior diferença observada a 45°C (Figura 4.13c).

A maioria das transições de fase e mudanças estruturais em alimentos são afetadas significantemente pela água. Visualmente foram identificadas mudanças estruturais nas amostras das maltodextrinas ao final da cada determinação e que corresponderam a uma transformação de um "estado vítreo" (*glassy*) para um estado de massa "pegajosa-liquefeita" (*rubbery*) em ambiente de alta umidade (UR > 70%) durante as determinações dinâmicas de adsorção. A taxa de relaxação durante o decréscimo da UR das amostras de maltodextrina no seu estado "rubbery" foi substancialmente dificultada por impedimento dinâmico (resistência à transferência de massa no interior do sólido) e o equilíbrio termodinâmico não pôde ser atingido no período de tempo disponível, conforme pode ser observado na Figura C1.

Para a maltodextrina de maior massa molecular (menor DE), entretanto, a distância entre as curvas mostrou uma discreta diminuição com o aumento da temperatura (Figuras 4.14 a;b;c). Este comportamento poderia ser explicado pelo fenômeno da adsorção com o aumento da UR até 76% e posterior solubilização. O fenômeno de adsorção de um carboidrato é atribuído as ligações de hidrogênio da água com grupamentos hidroxílicos disponíveis nas regiões amorfas do substrato e também na superfície de regiões cristalinas (URQUHART, 1959). As regiões cristalinas exibem resistência à penetração do solvente. Portanto, a água afeta a estrutura atuando como um plastificante das regiões amorfas. Em baixas atividades de água, o efeito plastificante é muito pequeno e a mobilidade das regiões amorfas é restrita. Com o aumento da atividade de água, entretanto, a umidade absorvida causa um subsequente intumescimento do biopolímero e o grau de cristalinidade diminui, havendo um aumento da disponibilidade de grupos polares para as moléculas de água. Finalmente, o polissacarídeo intumescido forma uma solução por deliquescência (AL-MUHTASEB et al., 2004). Este efeito plastificante da água também foi observado na determinação da T_g em altos conteúdos de umidade.



Figura 4.13. Isotermas de adsorção e dessorção da
maltodextrina *Mor-rex®1920* à: (a) 25°C; (b) 35°C;Figura 4.14. Isotermas de adsorção e dessorção
da maltodextrina *Globe®1805* à: (a) 25°C; (b) 35°C; (c) 45 °C.

A partir do comportamento dos dados experimentais das curvas de dessorção, conclui-se que a redução da UR conduz à cristalização. Na temperatura de 45°C, uma inversão das curvas foi observada na região de 66,5 % de UR (Figura 4.14c). Assumindo



que a vaporização é um processo endotérmico, a curva de dessorção deve estar localizada abaixo da curva de adsorção/solubilização.

Figura 4.15. Isotermas de adsorção e dessorção da maltodextrina *Mor-rex*[®]1910 à: (a) 25° C; (b) 35° C; (c) 45° C.

Figura 4.16. Isotermas de adsorção e dessorção da maltodextrina *Mor-rex*[®]1914 à: (a) 25°C; (b) 35°C; (c) 45 °C.

As isotermas das maltodextrinas de massas moleculares intermediárias (*Morrex*[®]1910 e *Mor-rex*[®]1914) apresentaram comportamentos muito similares e estão apresentadas nas Figuras 4.15 e 4.16. Aumentando-se a temperatura, estreita-se o afastamento entre as duas curvas e um cruzamento aparece à 45°C. No caso da maltodextrina *Mor-rex*[®]1910 (Figura 4.15c), a interseção das curvas está localizada em UR de 66,5% e para a amostra *Mor-rex*[®]1914 está situada na região de UR igual a 47,5% (Figura 4.16c).

Efeito da Temperatura – As Figuras 4.17 a 4.20 apresentam os efeitos da temperatura sobre as isotermas de sorção. Como estabelecido pelas leis da termodinâmica, um aumento na temperatura resulta num decréscimo do conteúdo de umidade de equilíbrio para uma mesma a_w (LEUNG, 1986). No entanto, este comportamento só foi observado para a maltodextrina *Mor-rex*[®] 1910, como pode ser confirmado na Figura 4.18. As outras maltodextrinas apresentaram comportamento similar até a atividade de água (a_w) de 0,50, com uma pequena diminuição da adsorção em menor temperatura. Em ambientes com teores de UR acima de 50%, pode-se constatar uma tendência na inversão de ordem das curvas.

O aumento da temperatura conduziu a uma maior adsorção de umidade pelas maltodextrinas *Globe[®]* 1805 e *Mor-rex[®]* 1914 do que para as amostras *Mor-rex[®]* 1910 e *Mor-rex[®]* 1920. A maltodextrina *Mor-rex[®]* 1920 apresentou uma tendência de adsorção similar até a UR de 50% nas três temperaturas estudadas (Figura 4.20). Subsequentemente, para valores de UR maiores que 57% houve uma inversão em relação à temperatura, isto é, o conteúdo de umidade de equilíbrio foi maior em altas temperaturas.

Resultados similares também foram relatados por outros pesquisadores (PÉREZ-ALONSO et al., 2006; TSAMI et al., 1990; ABDELHAQ e LABUZA, 1987; SARAVACOS et al., 1986) e este comportamento foi atribuído a um aumento na solubilização dos açúcares mais simples. Além disto, para os biopolímeros, o processo não envolve apenas adsorção, mas também mudanças estruturais na matriz do polímero devido ao intumescimento. O fenômeno, que no início era fracamente adsortivo passa a ter um crescente vetor absortivo e a solubilidade aumenta com a temperatura. A conformação e a topologia da molécula, além dos sítios hidrofílicos/hidrofóbicos adsorvidos na interface também são importantes (PÉREZ-ALONSO et al., 2006).

O ponto de intersecção depende da composição do produto e da solubilidade de seus açúcares, conforme pôde ser verificado em isotermas de adsorção de outros produtos de baixo conteúdo de umidade. Segundo o trabalho de Abdelhaq e Labuza (1987), uvas-passa apresentaram um ponto de inversão em $a_w = 0,55$; os figos em $a_w = 0,65$; as ameixas em a_w = 0,70 e para damascos, o produto com o menor conteúdo de açúcares dentre as frutas secas estudadas, apresentou a intersecção em a_w aproximadamente de 0,75. No entanto, Saravacos et al. (1986) e Tsami et al. (1990) relataram valores similares (aproximadamente $a_w = 0,75$) do ponto de inversão para uvas-passa.





Figura 4.17. Efeito da temperatura sobre as isotermas de adsorção para a maltodextrina Globe ®1805.



rex[®]1914.

Figura 4.18. Efeito da temperatura sobre as isotermas de adsorção para a maltodextrina Morrex[®]1910.



Figura 4.19. Efeito da temperatura sobre as Figura 4.20. Efeito da temperatura sobre as isotermas de adsorção para a maltodextrina Mor- isotermas de adsorção para a maltodextrina Morrex[®]1920.

Em uma faixa de baixa atividade de água ($a_w < 0,40$), as maltodextrinas Morrex[®]1914 e 1920 apresentaram aproximadamente igual capacidade de retenção de água (Figuras 4.19 e 4.20). Isto é um indicativo de que amidos hidrolisados apresentam superfícies de sorção similares. A partir deste ponto até altas atividades de água, desvios nas suas capacidades de sorção podem ser devido principalmente às diferenças relacionadas à estrutura amorfa do amido (VAN DER BERGH, 1981). Este autor sugere que na faixa de transição vítrea considerando $0,30 > a_w > 0,85$, as peculiaridades do comportamento durante a sorção é uma conseqüência da extensão da plastificação das regiões amorfas presentes na estrutura. Por outro lado, Urquhart (1959) atribuiu esta variação às diferenças no número de grupos hidroxílicos disponíveis.

<u>Efeito da Dextrose-Equivalente (DE)</u> – As Figuras 4.21 a 4.24 comparam o efeito do grau de DE sobre as isotermas de adsorção nas temperaturas de 25, 35 e 45°C. Pode-se observar que até 60 % de UR, o conteúdo de umidade da maltodextrina de baixo DE $(Globe^{@}1805)$ é maior que as demais amostras, nas três temperaturas estudadas.

No equilíbrio a baixas UR, a umidade de equilíbrio para a maltodextrina de maior DE (*Mor-rex*[®]1920) apresentou a menor adsorção de umidade nas três temperaturas estudadas e o afastamento entre as curvas ficou mais pronunciado na temperatura de 45°C (Figura 4.23). Em altas a_w (UR > 60%), entretanto, ocorre uma inversão, e as isotermas se cruzam. Nessa região, o conteúdo de umidade de equílibrio para a maltodextrina intermediária *Mor-rex*[®]1914 foi maior que para a maltodextrina com menor massa molecular *Mor-rex*[®]1920.



Figura 4.21. Efeito da Dextrose-Equivalente sobre as isotermas de adsorção a 25°C.

Figura 4.22. Efeito da Dextrose-Equivalente sobre as isotermas de adsorção a 35°C.



Figura 4.23. Efeito da Dextrose-Equivalente **Figura 4.24.** Efeito da Dextrose-Equivalente sobre as isotermas de adsorção a 45°C.

A influência do grau de DE durante a dessorção a 35°C é reavaliada na Figura 4.24. Como indicado em gráficos anteriores, em todas as temperaturas estudadas, as curvas de dessorção estão localizadas acima das isotermas de adsorção e em nenhuma das situações estudadas conseguiu-se voltar à condição inicial. Pode ser observado, entretanto, que a isoterma de dessorção da maltodextrina de menor massa molecular (*Mor-rex*[®]1920) apresentou uma característica diferenciada durante toda a faixa de a_w investigada. Devido a sua baixa temperatura de transição vítrea, a desorganização de sua estrutura foi maior durante o período em que foi mantida a altas UR e, durante a dessorção, a formação de uma película na superfície do material provocou a redução da difusão de água no seu interior, como observado na figura.

Modelamento matemático: Ajustes das isotermas de adsorção pelo modelo de GAB – As equações que definem as isotermas de sorção são muito utilizadas para predizer as propriedades de sorção da água em alimentos, embora forneçam pouca informação sobre as interações entre a água e os componentes presentes a nível molecular (LEUNG, 1986). Na literatura, existem inúmeros modelos disponíveis para descrever as isotermas de sorção e podem ser divididos nas seguintes categorias: (i) modelos cinéticos baseados na monocamada (modelo Langmuir); (ii) modelos cinéticos baseados em multi-camadas e filme condensado (modelo BET) e (iii) modelo de GAB, que é uma correção do modelo de BET.

Os parâmetros de ajuste obtidos dos dados experimentais da sorção pela equação de GAB, nas três temperaturas estudadas, são apresentados na Tabela 4.7.

Os valores experimentais apresentaram uma boa correlação com o modelo de GAB, com coeficiente de determinação (\mathbb{R}^2) da ordem de 0,99 para todos os ajustes realizados e o erro relativo calculado para o parâmetro *Xm* inferior a 5%. O ajuste dos dados pela equação de GAB também pode ser verificado graficamente nas Figuras 4.25 e 4.26. Nota-se que para a temperatura de 25°C, o ajuste dos dados experimentais apresenta uma boa correlação até a a_w de 0,50. Para $a_w > 0,50$, um pequeno desvio entre os valores experimentais e os preditos é observável. No entanto, para a mesma amostra a 35°C não se observa este comportamento e uma excelente correlação foi obtida para toda a faixa de a_w estudada. Apenas um único estudo que utilizou o DVS para a determinação das isotermas de equilíbrio foi encontrado na literatura tendo obtido boa correlação entre os dados experimentais e o modelo de GAB para mistura contendo sacarose/maltodextrina (60:40) (ADHIKARI et al., 2005).

Tabela 4.7 Valores estimados dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção pela Equação de GAB para as maltodextrinas comerciais em pó.

Amostra	Xm	С	K	R^2	Erro*
Globe ®1805					
25°C	0,048	20	0,883	0,998	0,002
35°C	0,053	7,3	0,902	0,998	0,001
45°C	0,089	12	0,660	0,998	0,006
Mor-rex [®] 1910					
25°C	0,056	7	0,890	0,991	0,004
35°C	0,051	10	0,897	0,999	0,001
45°C	0,051	8	0,878	0,999	0,002
Mor-rex [®] 1914					
25°C	0,044	16	0,910	0,991	0,003
35°C	0,050	12	0,898	0,998	0,001
45°C	0,067	4,4	0,868	0,998	0,003
Mor-rex [®] 1920					
25°C	0,051	4	0,910	0,987	0,007
35°C	0,071	2	0,880	0,995	0,009
45°C	0,069	1,7	0,880	0,996	0,009

Xm é o conteúdo de umidade da monocamada (g água/g massa seca);

C e K são constantes do Modelo de GAB (adimensionais);

 R^2 é o coeficiente de determinação do ajuste dos parâmetros do Modelo de GAB;

*Erro = erro relativo do parâmetro *Xm*.



Figura 4.25. Dependência entre umidade e a_w para a maltodextrina *Mor-rex*[®]1910 a 25°C.



Figura 4.26. Dependência entre umidade e a_w para a maltodextrina *Mor-rex*[®]1910 a 35°C.

O valor da monocamada (*Xm*) é de particular interesse, pois ele indica a quantidade de água que está fortemente adsorvida em sítios específicos, sendo considerado como um valor ótimo para armazenamento, pois o produto é mais estável. O valor de *Xm* aumentou com o aumento da temperatura, exceto para a maltodextrina *Mor-rex®1910*. Pérez-Alonso et al. (2006) também relataram uma diminuição do valor de *Xm* com o aumento de temperatura para uma maltodextrina de DE 10. O mesmo comportamento foi observado por Al-Muhtaseb et al. (2004) em seu estudo utilizando amido de batata, amido com alto conteúdo de amilose e outro amido com alto teor de amilopectina nas temperaturas de 30, 45 e 60°C. Estes últimos autores atribuem o fenômeno à mudanças estruturais ocorridas no polímero devido ao aumento de temperatura. Westgate et al. (1992) explicaram que o grau das ligações de hidrogênio nestes polímeros é reduzido com o aumento da temperatura e, portanto, decresce a disponibilidade de sítios ativos para a água ligar-se e, assim, o conteúdo de umidade da monocamada diminui.

A constante C apresentou um decréscimo nos valores com o aumento de temperatura para todas as maltodextrinas, exceto para a amostra *Mor-rex*[®]1910, que não refletiu uma clara tendência. No entanto, Pérez-Alonso *et al.* (2006) relataram a diminuição da constante C com o aumento de temperatura, para uma maltodextrina de mesmo valor de DE. Al-Muhtaseb et al. (2004) também relataram a diminuição de C com o aumento de temperatura, atribuindo este comportamento ao decréscimo da energia de ligação da primeira camada adsorvida em função do aumento de temperatura.

O valor de K fornece a medida da interação das moléculas presentes na multicamada com o adsorvente. Quando o valor de K é igual a 1, a multicamada tem as propriedades da água pura. Os valores de K não apresentaram qualquer correlação com a alteração de temperatura, variando entre 0,88 até 0,99, exceto para a amostra *Globe* [@]1805 que foi de 0,66 (45°C). Pérez-Alonso et al. (2006) relataram valores similares de K para uma maltodextrina com DE 10 analisada nas temperaturas de 25, 35 e 40°C e que foram iguais a 0,899; 0,902 e 0,889, respectivamente.

<u>Avaliação do "stickiness-point"</u> – Na tentativa de se avaliar *in situ* o fenômeno de pegajosidade de pós de maltodextrinas em diferentes umidades relativas e temperaturas, este mesmo equipamento (*Dynamic Vapour Sorption*, DVS-2) foi utilizado introduzindo uma câmera de vídeo para a captura de imagens em tempos programados durante o processo de sorção de umidade. O início da pegajosidade da amostra pôde ser observado através das imagens e as condições correlacionadas com o fenômeno de transição vítrea. A

amostra utilizada foi a maltodextrina $Mor-rex^{@}$ 1920 e as imagens obtidas estão apresentadas na Figura 4.27.



Figura 4.27. Imagens obtidas para *Mor-rex*[®] 1920 durante processo de sorção a 25°C no equipamento *DVS* 2.

O início da mudança de aparência, isto é, o aparecimento da pegajosidade, é observado na umidade relativa igual a 75,95% (Figura 4.27a) quando ocorre a mudança perceptível visualmente do pó branco (material sólido) para um fundo escuro (material liquefeito, Figura 4.27f – 95,00% URE). É importante lembrar que a URE de 76% é aquela que apresenta a menor diferença entre as isotermas e, assim, esta informação poderia ser utilizada para se definir a região onde devem ser efetuadas as imagens que captam a mudança de estado nas outras amostras.

4.2 Aglomeração em Mini-instantaneizador

4.2.1 Ensaios preliminares

Ensaios preliminares foram conduzidos no mini-instantaneizador (mod. Pilot, ICF-Indústria CIBEC SPA) do Laboratório de Tecnologia de Chocolate-CHOCOTEC do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL/CAMPINAS), com o intuito de definir as melhores condições de operação do equipamento para a aglomeração das amostras de maltodextrina.

Estes testes preliminares foram realizados com a maltodextrina *Mor-rex*[®]1910, por esta apresentar características intermediárias quanto ao tempo de molhamento e de dissolução entre as amostras testadas. Para avaliar a possibilidade de misturas de componentes, nesses ensaios preliminares o uso de sacarose e glicose como aditivos também foi considerado. Foi organizado um delineamento estatístico aplicável à metodologia de superfície de resposta, adotando-se uma estratégia seqüencial de planejamentos a fim de otimizar o processo.

Para se estimar os efeitos principais e identificar quais as variáveis mais relevantes que deveriam ser escolhidas para a realização do planejamento completo, efetuou-se primeiramente um planejamento fatorial fracionário 2 $^{(5-1)}$, composto de 19 ensaios, sendo as 5 variáveis estabelecidas em 3 níveis codificados (-1; 0 e +1). Os valores reais correspondentes a estes níveis são apresentados na Tabela 4.8. A variável dependente escolhida foi o tempo de dissolução do produto instantaneizado, conforme procedimento descrito anteriormente no Item 3.2.8.

		Níveis	
Variáveis	-1	0	+1
Temperatura do ar de secagem (°C)	100	110	120
Fluxo de alimentação do pó (g/s)	1,6	1,8	2,0
Pressão do vapor (bar)	1,5	1,7	1,9
Sacarose (%, p/p)	0	5,0	10,0
Glicose (%, p/p)	0	5,0	10,0

Tabela 4.8. Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial fracionário 2⁽⁵⁻¹⁾.

Durante a execução dos ensaios, observou-se que as misturas que continham glicose e/ou sacarose apresentaram densidade aparente variável, fator que influenciou no valor do fluxo de alimentação, tanto pela distribuição heterogênea na canaleta vibratória (separação de frações), como o tempo gasto para ser alimentado. Posteriormente, analisando-se os produtos aglomerados obtidos neste primeiro ensaio, foi observado que a granulometria da sacarose também prejudicava a dissolução, pois ao final ainda restavam partículas sólidas de sacarose não dissolvidas.

Para corrigir este problema foi realizada a trituração da sacarose e da glicose a fim de se obter um produto mais homogêneo e com um diâmetro de partícula semelhante ao da amostra de maltodextrina. A sacarose, por apresentar partículas com diâmetros visivelmente maiores, foi moída em liquidificador durante 5 minutos, enquanto que a glicose, por apresentar diâmetro menor que a sacarose, foi moída durante 2 minutos. Ambos os açúcares foram peneirados utilizando-se peneira com *Mesh 16* para garantir que todas as partículas tivessem um diâmetro menor que 1 mm. Como a maltodextrina *Mor*- $rex^{@}$ 1910 possui diâmetro médio de 81 µm, a diminuição das partículas de sacarose e da glicose para tamanhos menores que 1 mm proporcionou uma uniformização da granulometria da mistura. A seguir, realizou-se novamente o ensaio no instantaneizador com esta mistura de matérias-primas com granulometria ajustada e os respectivos dados obtidos para o tempo de dissolução estão apresentados na Tabela 4.9.

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X 5	t _d (s)
	•	-			Ŭ	
1	100	1,6	1,5	0	10	$23,\!00\pm1,\!00$
2	120	1,6	1,5	0	0	$20,00\pm2,00$
3	100	2,0	1,5	0	0	$13,00 \pm 1,00$
4	120	2,0	1,5	0	10	$21,33 \pm 2,08$
5	100	1,6	1,9	0	0	$18,00 \pm 1,00$
6	120	1,6	1,9	0	10	19,67 ± 1,53
7	100	2,0	1,9	0	10	$17,\!67\pm0,\!58$
8	120	2,0	1,9	0	0	21,33 ± 1,53
9	100	1,6	1,5	10	0	$22,33 \pm 1,15$
10	120	1,6	1,5	10	10	$17,33 \pm 1,15$
11	100	2,0	1,5	10	10	$21,\!33\pm0,\!58$
12	120	2,0	1,5	10	0	$33,00\pm2,00$
13	100	1,6	1,9	10	10	$34,\!67\pm1,\!53$
14	120	1,6	1,9	10	0	$27,\!67\pm0,\!58$
15	100	2,0	1,9	10	0	$23,\!00\pm1,\!00$
16	120	2,0	1,9	10	10	$15,\!33\pm0,\!58$
17	110	1,8	1,7	5	5	$20,\!67\pm1,\!53$
18	110	1,8	1,7	5	5	13,67 ± 1,15
19	110	1,8	1,7	5	5	12,67 ± 0,58

Tabela 4.9. – Matriz do planejamento fatorial fracionário 2 ⁽⁵⁻¹⁾ com a resposta (tempo de dissolução, t_d) para o aglomerado obtido a partir da amostra contendo *Mor-rex*[®]1910.

 X_1 = Temperatura do ar de secagem (°C); X_2 = Fluxo de alimentação (g/s); X_3 = Pressão de vapor (bar); X_4 = Conteúdo de sacarose na mistura final (%, p/p); X_5 = Conteúdo de glicose na mistura final (%, p/p).

Através da análise estatística dos dados (Apêndice D) pelo software *Statistica 5.1*, verificou-se que nenhuma variável apresentou efeito estatisticamente significativo ($p \le 0,05$) e que o fluxo de alimentação e a adição de glicose à mistura conferiram efeito negativo sobre a resposta (Figura 4.28.).



Figura 4.28. Efeitos principais das variáveis utilizadas no planejamento experimental 2⁽⁵⁻¹⁾ da amostra *Mor-rex*[®] 1910.

Constatado esse resultado, foram realizados ensaios com as maltodextrinas de diferentes valores de DE ($Globe^{@}$ 1805, Mor- $rex^{@}$ 1914 e Mor- $rex^{@}$ 1920), utilizando-se o mesmo planejamento fatorial fracionário 2⁽⁵⁻¹⁾ para se avaliar o comportamento das outras amostras. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.10.

Resultados e Discussão 111

Tabela 4.10 - Matriz do planejamento fatorial fracionário 2 ⁽⁵⁻¹⁾	¹⁾ com o tempo médio de dissolução (t_d) dos aglomerados obtidos
	······································

						Globe [®] 1805	Mor-rex [®] 1910	Mor-rex® 1914	Mor-rex [®] 1920
Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	$t_{d}(s)$	t _d (s)	t _d (s)	t _d (s)
1	100	1,6	1,5	0	10	$24,67 \pm 0,58$	$23,00 \pm 1,00$	$18,33 \pm 1,53$	$26,00 \pm 1,00$
2	120	1,6	1,5	0	0	$26,\!67\pm0,\!58$	$20,00 \pm 2,00$	$17,67 \pm 1,15$	$26,00 \pm 1,00$
3	100	2	1,5	0	0	$25{,}00\pm1{,}00$	$13,00 \pm 1,00$	$16,\!67\pm0,\!58$	$26,67 \pm 1,53$
4	120	2	1,5	0	10	$29,67\pm0,58$	$21,33 \pm 2,08$	$16,33 \pm 0,58$	$28,67 \pm 1,15$
5	100	1,6	1,9	0	0	$25{,}67\pm0{,}58$	$18,00 \pm 1,00$	$36,00 \pm 2,00$	$25,\!67\pm0,\!58$
6	120	1,6	1,9	0	10	$25,33 \pm 1,15$	$19,67 \pm 1,53$	$28,\!67\pm0,\!58$	$26,\!67\pm0,\!58$
7	100	2	1,9	0	10	$21,\!67\pm0,\!58$	$17,\!67\pm0,\!58$	$29,\!67\pm1,\!53$	$24,33 \pm 1,53$
8	120	2	1,9	0	0	$22,33 \pm 0,58$	$21,33 \pm 1,53$	$29,00 \pm 1,00$	$32,00 \pm 1,00$
9	100	1,6	1,5	10	0	$28,\!67\pm0,\!58$	$22,33 \pm 1,15$	$19,\!67\pm0,\!58$	$25{,}67 \pm 0{,}58$
10	120	1,6	1,5	10	10	$19,33 \pm 0,58$	$17,33 \pm 1,15$	$17,33 \pm 0,58$	$22,33 \pm 0,58$
11	100	2	1,5	10	10	$23,33 \pm 1,15$	$21,33\pm0,58$	$19,33\pm0,58$	$25,\!67\pm0,\!58$
12	120	2	1,5	10	0	$22,00 \pm 1,73$	$33,00 \pm 2,00$	$18,67 \pm 1,15$	$25,00 \pm 1,00$
13	100	1,6	1,9	10	10	$23,\!67\pm0,\!58$	34,67 ± 1,53	$24,\!67\pm1,\!53$	$26,00 \pm 1,00$
14	120	1,6	1,9	10	0	$20,33 \pm 0,58$	$27,\!67\pm0,\!58$	$26,00 \pm 1,00$	33,33 ± 1,15
15	100	2	1,9	10	0	$24,67 \pm 1,15$	$23,00 \pm 1,00$	$24,33 \pm 1,53$	$29,00 \pm 1,73$
16	120	2	1,9	10	10	$22,00 \pm 1,00$	$15,33 \pm 0,58$	$23,\!67\pm0,\!58$	$33,33 \pm 1,15$
17	110	1,8	1,7	5	5	$25,33\pm0,58$	$20,\!67\pm1,\!53$	$21,\!67\pm0,\!58$	$31,00 \pm 1,00$
18	110	1,8	1,7	5	5	$22,33 \pm 1,53$	$13,67 \pm 1,15$	$23,67 \pm 1,15$	$31,00 \pm 2,00$
19	110	1,8	1,7	5	5	$25,33 \pm 1,15$	$12,67 \pm 0,58$	$22,\!67\pm0,\!58$	$31,33 \pm 1,15$

 X_1 = Temperatura do ar de secagem (°C); X_2 = Fluxo de alimentação (g/s); X_3 = Pressão de vapor (bar); X_4 = Conteúdo de sacarose na mistura final (%, p/p); X_5 = Conteúdo de glicose na mistura final (%, p/p).

Com os valores obtidos do tempo médio de dissolução das amostras, foi realizada a análise estatística dos dados no Programa *Statistica 5.1* e os parâmetros gerados estão apresentados no Apêndice D. Para a amostra *Globe*[®] 1805, foi observado que nenhuma das variáveis apresentava efeito estatisticamente significativo ($p \le 0,05$) quanto à resposta em estudo, como o ocorrido com a amostra *Mor-rex*[®] 1910, porém constatou-se que todas as variáveis apresentaram efeito negativo (Figura 4.29.a).

Entretanto, para a amostra *Mor-rex*[®] 1914 observou-se que a pressão de vapor e adição de sacarose apresentaram efeito estatisticamente significativo ($p \le 0.05$), porém a adição de sacarose demonstrou efeito negativo (-2.33) quando comparado à média (22.84).

Para a amostra *Mor-rex*[®] 1920, notou-se que todos os efeitos foram estatisticamente significativos ($p \le 0,05$) e apenas a adição de glicose apresentou efeito negativo (-1,29) (vide a Figura 4.29.c), o que implica num aumento do tempo de dissolução, sendo uma característica indesejável para o produto aglomerado. Além disto, a adição de sacarose apresentou um efeito positivo muito pequeno (0,54) quando comparado à média dos efeitos (27,87).





* Valores estatisticamente significativos ($p \le 0.05$).

Figura 4.29. Efeitos principais das variáveis utilizadas no planejamento fatorial fracionário 2 ⁽⁵⁻¹⁾ das amostras (a) *Globe[®] 1805;* (b) *Mor-rex[®] 1914* e (c) *Mor-rex[®] 1920.*

4.2.2 Ensaios definitivos

Como parte da estratégia seqüencial adotada para o planejamento experimental e em vista das conclusões preliminares, um planejamento do tipo completo (2^3) composto de 17 ensaios (8 ensaios + 3 repetições no ponto central + 6 pontos axiais (α)) foi, então, desenvolvido. As variáveis adotadas foram temperatura do ar de secagem, fluxo de alimentação e pressão de vapor, nos mesmos níveis utilizados no planejamento fracionário 2 ⁽⁵⁻¹⁾ realizado anteriormente, excluindo-se, então, as adições de glicose e de sacarose as maltodextrinas, conforme a Tabela 4.11, a fim de se otimizar o processo.

	1	5		-	
			Níveis		
Variáveis	-α	-1	0	+1	+α
Temperatura do ar de secagem (°C)	93,0	100	110	120	127,0
Fluxo de alimentação do pó (g/s)	1,5	1,6	1,8	2,0	2,1
Pressão do vapor (bar)	1,4	1,5	1,7	1,9	2,0
1.60					

Tabela 4.11. Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial completo 2^3 .

 $\pm \alpha = \pm 1,68$

A Tabela 4.12 apresenta a matriz do planejamento fatorial completo 2^3 realizado com a maltodextrina *Mor-rex*[®] 1920 com as respectivas respostas, a fim de se obter a superfície de resposta para otimização do processo.

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	$t_{d}(s)$
1	100	1,6	1,5	$19,00 \pm 1,00$
2	120	1,6	1,5	$17,67 \pm 1,15$
3	100	2,0	1,5	$18,33 \pm 0,58$
4	120	2,0	1,5	$20,00 \pm 1,00$
5	100	1,6	1,9	$24,33 \pm 0,58$
6	120	1,6	1,9	$22,00 \pm 1,00$
7	100	2,0	1,9	$20,33 \pm 0,58$
8	120	2,0	1,9	$19,00 \pm 1,00$
9	93	1,8	1,7	$16,67 \pm 0,58$
10	127	1,8	1,7	$18,33 \pm 0,58$
11	110	1,5	1,7	$19,67 \pm 1,15$
12	110	2,1	1,7	$24,00 \pm 1,00$
13	110	1,8	1,4	$27,67 \pm 1,15$
14	110	1,8	2,0	$26,33 \pm 0,58$
15	110	1,8	1,7	$17,67 \pm 0,58$
16	110	1,8	1,7	$17,33 \pm 0,58$
17	110	1,8	1,7	$17,00 \pm 0,00$

Tabela 4.12. Matriz do planejamento fatorial completo 2^3 da amostra *Mor-rex*[®] 1920 com os valores da resposta obtida (tempo médio de dissolução, t_d).

 X_1 = Temperatura do ar de secagem (°C); X_2 = Fluxo de alimentação (g/s); X_3 = Pressão de vapor (bar)

Com os valores obtidos do tempo médio de dissolução (t_d) da maltodextrina *Morrex*[®] 1920, foi realizada a análise estatística dos dados no Programa *Statistica 5.1* e os parâmetros gerados estão apresentados nas Tabelas E.1. a E.3. do Apêndice E. Assim, o modelo encontrado foi:

 $t_d = 17,48 - 0,46 \text{ x Temperatura}^2 + 1,08 \text{ x Fluxo}^2 + 0,62 \text{ x Pressão} + 2,90 \text{ x Pressão}^2$ -1,08 x Fluxo x Pressão

Da análise de variância (ANOVA - Apêndice E, Tabela E.3), obteve-se:

(i) F_{tab} (regressão) (5;11) = 3,20 e o F_{calc} = 6,22 . Como o Fcalc para a regressão é maior que o F_{tab} , logo o modelo é válido;

(ii) F_{tab} (falta de ajuste) (9;2) = 19,38 e o F_{cal} = 47,8. Como o F_{tab} para a falta de ajuste é menor que F_{calc} , o modelo não é significativo e, portanto, calculou-se as respostas preditas pelo modelo em relação ao desvio relativo, para se detectar onde estavam os maiores desvios dos experimentos. Desta forma, os valores encontrados estão apresentados na Tabela 4.13;

(iii)
$$R^2 = 0,74$$
.

Pode-se observar que os maiores desvios absolutos (maiores que 10) ocorrem nos experimentos de números 3; 12 e 13, que correspondem aos níveis de variação inferiores (-1) e axiais ($\pm \alpha$). Assim, com o modelo validado pela ANOVA, as superfícies de resposta e as linhas de contorno para tempo de dissolução (t_d) foram obtidas e estão apresentadas nas Figuras 4.30., 4.31. e 4.32. Como mencionado anteriormente, um produto instantâneo com qualidade tecnológica adequada é aquele que apresenta baixo t_d e pela análise das superfícies de resposta, tem-se que a região com menor t_d está localizada nas condições dos pontos centrais de pressão e fluxo, isto é, 1,7 bar e 1,8 g/s, respectivamente (Figura 4.30.a;b). Ao analisar as superfícies que envolvem a variável temperatura (Figuras 4.31. e 4.32), observa-se que existem duas regiões onde o t_d é baixo e que correspondem às condições dos pontos axiais (± α), ou seja, 93 e 127 °C.

Ensaio	Yexp	Ypred	Ypred / desvio
1	19,00	20,19	-6,26
2	17,67	19,29	-9,18
3	18,33	22,39	-22,13
4	20,00	21,49	-7,45
5	24,33	23,61	2,97
6	22,00	22,71	-3,23
7	20,33	21,41	-5,29
8	19,00	20,51	-7,95
9	16,67	18,24	-9,42
10	18,33	16,72	8,78
11	19,37	20,51	-4,27
12	24,00	20,51	14,56
13	27,67	24,66	10,88
14	26,33	26,71	-1,42
15	17,67	17,48	1,06
16	17,33	17,48	-0,85
17	17,00	17,48	-2,82

Tabela 4.13. Valores do tempo de dissolução obtidos experimentalmente (Yexp), predito pelo modelo (Ypred) e os desvios relativos (Ypred / desvio).

Y pred / desvio = (Y exp - Y pred) / Y exp*100

Desta maneira, efetuou-se a análise do percentual de umidade (%X) para as amostras obtidas nestas regiões (Ensaio 9, efetuado à 93°C e Ensaio 10, realizado à 127°C)

para se avaliar qual a temperatura do ar de secagem mais adequada a ser empregada no processo, para garantir a estabilidade do pó instantaneizado durante a armazenagem. O resultado obtido para o Ensaio 9 foi de 1,93±0,03 % e o Ensaio 10 apresentou 1,21±0,07 % de teor de umidade. Como ambos os conteúdos de umidade são baixos e para evitar a queima do produto e economizar energia requerida pelo equipamento, optou-se pelo uso da condição a 93°C para o processamento. Adhikari et al. (2005) estudando a secagem por *spray-dryer* de uma mistura de sacarose–maltodextrina (60:40), em duas condições de temperatura do ar de secagem (85 e 76 °C), relataram a umidade final dos produtos iguais a 2,5 e 2,4%, respectivamente; entretanto, o rendimento do pó foi de 51% para a maior temperatura e de 60% para a menor temperatura utilizada no processo.

Assim, como para as maltodextrinas *Globe[®] 1805* e *Mor-Rex[®] 1910*, o planejamento não detectou variáveis estatisticamente significativas e para a amostra *Mor-Rex[®] 1914*, a única variável que apresentou efeito positivo estatisticamente significativo foi a pressão de vapor, as condições utilizadas para o processamento de todas as amostras foram as determinadas pelo planejamento fatorial completo realizado com a amostra *Mor-Rex[®] 1920* (Tabela 4.14).

Tabela 4.14. Condições ótimas dos parâmetros operacionais do processo de aglomeração das amostras de maltodextrina em mini-instantaneizador.

Pressão de vapor = 1,7 bar Fluxo de alimentação = 1,8 g/s Temperatura do ar de secagem = 93 °C



Figura 4.30. Gráfico da superfície de resposta (a) e linhas de contorno (b) para tempo de dissolução da maltodextrina *Mor-Rex*[®] 1920, considerando as variáveis independentes: Pressão de vapor *vs* Fluxo de alimentação.



Figura 4.31. Gráfico da superfície de resposta (a) e linhas de contorno (b) para tempo de dissolução da maltodextrina *Mor-Rex*[®] 1920, considerando as variáveis independentes: Pressão de vapor *vs* Temperatura do ar secagem.



Figura 4.32. Gráfico da superfície de resposta (a) e linhas de contorno (b) para tempo de dissolução da maltodextrina *Mor-Rex*[®] 1920, considerando as variáveis independentes: Fluxo de alimentação *vs* Temperatura do ar secagem.

O rendimento do processo e a taxa de dissolução são parâmetros de grande importância para a indústria de alimentos instantâneos em pó que procura a obtenção de um produto de fácil dissolução em meio líquido e também que apresente um bom rendimento. Desta forma, nos mesmos ensaios necessários para o planejamento experimental foi realizado o estudo do rendimento do processo baseado na quantidade de aglomerado formado e de produto descartado, separado por tamanho de aglomerado pela peneira rotativa que descarta partículas superiores a 2 mm.

As Figuras 4.33 a 4.36 apresentam os valores do rendimento obtido para cada amostra de maltodextrina (*Globe[®] 1805, Mor-rex[®] 1910, Mor-rex[®] 1914 e Mor-rex[®] 1920*) em cada ensaio realizado do planejamento fatorial fracionário 2 ⁽⁵⁻¹⁾, com seus respectivos valores de perdas do processo em porcentagem (%).

Resultados e Discussão 121



para a maltodextrina Globe[®] 1805.

Figura 4.33. Rendimento e perdas do processo de aglomeração Figura 4.34. Rendimento e perdas do processo de aglomeração para a maltodextrina Mor-rex[®] 1910.



Figura 4.35. Rendimento e perdas do processo de aglomeração Figura 4.36. Rendimento e perdas do processo de aglomeração para a maltodextrina Mor-rex[®] 1914.

para a maltodextrina Mor-rex[®] 1920.

Verificou-se que com o aumento do valor de DE das amostras houve um aumento gradativo na porcentagem de perdas, sendo as maiores observadas para a maltodextrina *Mor-rex*[®] 1920 que apresentaram em média 10%, atingindo um máximo de 16% (Ensaio 11), enquanto que, para as maltodextrinas $Globe^{@}$ 1805 e *Mor-rex*[®] 1910, estas perdas foram inferiores a 5%. Observa-se também que para amostra *Mor-rex*[®] 1920, as maiores porcentagens de perdas são obtidas nos ensaios de número 7 e 11, nos quais se têm os maiores fluxos de alimentação (2,0 g/s).

Analisando-se comparativamente o desempenho quanto ao rendimento médio das amostras (Figura 4.37) para o planejamento fracionário, verifica-se que o maior rendimento foi atingido para a amostra *Mor-rex*[®] 1910 cujo valor obtido foi de aproximadamente 80%, diminuindo-se na medida em que se aumentou o valor de *DE* da amostra. Os dados do experimento revelam que a amostra *Mor-rex*[®] 1910 obteve a menor variabilidade dos valores de rendimento de processo com coeficiente de variação de 8,0%, enquanto que, a amostra de maior grau de *DE* (*Mor-rex*[®] 1920) obteve a maior variabilidade de resultados apresentando 12,0% de coeficiente de variação (Tabela 4.15).



Figura 4.37. Comparação do rendimento médio entre as amostras de maltodextrinas obtidos em ensaios do planejamento fatorial fracionário 2⁽⁵⁻¹⁾.

Tabela 4.15. Média,	desvio padrão e	coeficiente de	e variação d	dos rendimentos	de processos
durante o planejamen	to fatorial fracio	onário 2 ⁽⁵⁻¹⁾ .	,		

	Rendimento de processo (%)	Coeficiente de variação (%)
Globe [®] 1805	$72,0 \pm 6,0$	8,0
Mor-rex [®] 1910	$79,8 \pm 3,6$	5,0
Mor-rex [®] 1914	$71,5 \pm 7,0$	10,0
Mor-rex [®] 1920	$70,9 \pm 8,6$	12,0

Considerando-se os resultados de rendimento de processo, a amostra *Mor-rex*[®] 1910 pode ser considerada a mais adequada para a aglomeração de maltodextrinas nas condições dos ensaios, pois apresenta o maior rendimento e menor variabilidade nas condições operacionais estudadas, conforme pode ser visualizado na Tabela 4.15. Portanto, aumentando-se o grau de DE aumenta-se a quantidade de massa rejeitada obtida durante o processo de aglomeração das maltodextrinas devido ao excesso de plastificação da superfície das partículas. A aglomeração úmida geralmente utiliza vapor saturado a 100°C. Sob estas condições, as maltodextrinas com baixo grau de DE são mais apropriadas para o processo de instantaneização, uma vez que é mais fácil controlar a taxa de crescimento das partículas, produzindo uma menor quantidade de aglomerados com diâmetro superior a 2,00 mm (massa rejeitada pelas peneiras).

A Figura 4.38 apresenta a porcentagem de rendimentos do planejamento fatorial completo 2^3 , que é definido como a razão entre a massa de produto aglomerado obtido pela massa de matéria-prima utilizada, e de resíduos, como sendo a massa de descarte dividida pela massa alimentada durante a instantaneização das maltodextrinas. Observa-se que o percentual de rendimento para as amostras foi entre 75 a 80%, entretanto, as amostras *Morrex*[®]1910 e *Mor-rex*[®]1920 apresentaram as maiores perdas (8%), ou seja, partículas superiores a 2 mm. Estas duas maltodextrinas, apresentam os maiores graus de DE calculados (Tabela 4.1) e, conseqüentemente, maior facilidade de plastificação e pegajosidade, que favoreceu a formação de aglomerados maiores.


Figura 4.38. Porcentagem de rendimento e de resíduo obtidos na instantaneização das maltodextrinas durante o planejamento fatorial completo 2^3 (condições-padrão).

Nos ensaios com a maltodextrina *Mor-rex[®]1920*, além das perdas, um excesso de plastificação das partículas promoveu a formação de aglomerados grandes e pegajosos (Figura 4.39), que durante o processamento obstruíram a grelha de alimentação, causando constantes interrupções devido à necessidade de limpeza.

Mesmo quando a temperatura do ar de secagem é mantida abaixo de 60°C, a higroscopicidade e a termoplasticidade de açúcares (baixa T_g), especialmente frutose e glicose, levam à formação de uma massa plástica que conduz à pegajosidade. O depósito destas partículas sobre a superfície do equipamento acarreta em baixo rendimento do processo e problemas operacionais freqüentes, como interrupções e dificuldade de manuseio do produto (ADHIKARI *et al.*, 2003).

De acordo com Truong et al. (2005b), é possível encontrar condições ótimas de processo baseadas no conceito de transição vítrea. A T_g das maltodextrinas decresce com o decréscimo de sua massa molecular, ou seja, a T_g da maltodextrina *Mor-rex*[®] 1920 apresenta o menor valor dentre todas as investigadas. A relação entre T_g e pegajosidade foi relatada por Roos e Karel (1991b), que concluíram que a pegajosidade intensifica-se a uma temperatura de 20°C acima de T_g , numa região onde a viscosidade superficial é reduzida para 10⁻⁸ Pa.s (DOWNTON et al., 1982). Sob estas condições, uma ponte líquida (plástica) é formada entre as partículas, mantendo-as unidas. Após o resfriamento e a secagem, uma ponte vítrea é formada, aumentando-se a união das junções e formando aglomerados estáveis.

Conseqüentemente, quando maltodextrinas são adicionadas como um coadjuvante de secagem, deve-se considerar o seu grau de DE. Geralmente, as maltodextrinas empregadas apresentam um grau de DE igual a 06.



Figura 4.39. Fotografias digitais do descarte da maltodextrina $Mor-rex^{@}1920$ (a) e do produto aglomerado obtido sob condições-padrão (b).

4.2.3 Características morfológicas dos produtos aglomerados

As maltodextrinas aglomeradas nas condições ótimas de operação do miniinstantaneizador estabelecidas no Item 4.2, apresentaram características morfológicas típicas (aglomerados tipo "cacho de uva") e completamente distintas das amostras em pó. Micrografias das mesmas estão apresentadas nas Figuras 4.40(a–d); 4.41(a–d) em aumentos de 500 e 1000 vezes. As micrografias obtidas para as amostras de menor grau de DE (Figuras 4.40.a–d), apresentam formas muito distintas entre si com estruturas esféricas e cilíndricas unidas em pontos específicos, apresentando grande porosidade.



Figura 4.40. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura: (a) $Globe^{@}$ 1805 (500X); (b) $Globe^{@}$ 1805, DE 06 (1000X); (c) Mor- $rex^{@}$ 1910 (500X); (d) Mor- $rex^{@}$ 1910, DE 11 (1000X).

As maltodextrinas *Mor-rex[®]* 1914 e *Mor-rex[®]* 1920 (Figuras 4.41. a–d), entretanto, apresentaram uma superfície diferenciada, como se as partículas primárias tivessem sofrido

prévia fusão e posterior solidificação, permanecendo em sua forma fundidas e perdendo sua individualidade. Esta característica é ainda mais pronunciada na amostra *Mor-rex*[®] 1920, de menor massa molecular (Figura 4.40.c–d), nas quais o volume de poros é muito reduzido. Aparentemente as condições de operação na aglomeração destes produtos foram excessivas e a superfície destas partículas sofreu uma forte plastificação, chegando a uma completa fusão, seguida pela solidificação e consolidando o formato compactado. Como conseqüência, o número de poros foi reduzido, assim como, a área superficial, uma condição que aumenta a resistência mecânica do material formado (Figura 4.43). Os aglomerados produzidos com maltodextrinas intermediárias apresentaram características entre os dois extremos de DE (Figuras 4.40 c;d; 4.41 a;b).



Figura 4.41. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura: (a) Mor- $rex^{@}$ 1914 (500X); (b) Mor- $rex^{@}$ 1914, DE 13 (1000X); (c) Mor- $rex^{@}$ 1920 (500X); (d) Mor- $rex^{@}$ 1920, DE 18 (1000X).

A intensidade das mudanças morfológicas apresentadas pelos aglomerados parece estar intimamente ligada com sua massa molecular, pois todas elas foram processadas nas mesmas condições de temperatura do ar de secagem, pressão de vapor e fluxo de alimentação. O processo de aglomeração ocorre quando o material sofre plastificação pela água, o que provoca um decréscimo de sua temperatura de transição vítrea, tornando o material mais pegajoso e, conseqüentemente, favorecendo a coesão de suas partículas. Como reportado por Levine e Slade (1992) e Roos (1995a), a temperatura de transição vítrea (T_g) é fortemente dependente da massa molecular do material e, neste caso específico, diminui com a redução da massa molecular, para um mesmo conteúdo de umidade, ou seja, diminui na seguinte ordem: $Globe^{@} 1805 > Mor-rex^{@} 1910 > Mor-rex^{@}$ $1914 > Mor-rex^{@} 1920$. Observando-se as micrografias, tem-se a intensificação da modificação com a diminuição da massa molecular das amostras.

4.2.4 Propriedades Físicas

A Tabela 4.16 apresenta os valores obtidos nas determinações das propriedades físicas dos aglomerados obtidos a partir das amostras de maltodextrina *Globe*[®] 1805, *Morrex*[®] 1910, *Mor-rex*[®] 1914, *Mor-rex*[®] 1920 em comparação aos valores das amostras em pó (apresentados anteriormente).

Amostra	Тіро	X (%)	$ ho_{abs}$ (g/mL)	$ ho_{ap}(g/mL)$	ε (%)	t _m (s)	t _d (s)
GLOBE ® 1805	pó	3,41±0,07 ^d	1,32±0,001 ^e	0,420±0,001 ^d	44,75±0,05 ^a *	1654,00±53,36 ^d	157,33±2,08 ^b
	agl	1,93±0,06ª	1,34±0,003 ^b	0,163±0,002 ^b	87,66±0,06 ^b	2,22±0,05 ^b	14,33±0,58 ^b
MOR-REX ® 1910	pó	2,82±0,11 ^e	1,34±0,0003 ^{d.e}	0,490±0,002 ^a	37,55±0,66 ^c *	2127,00±38,02 ^b	107,33±2,52°
	agl	1,22±0,04°	1,38±0,002 ª	0,156±0,002°	88,55±0,18ª	2,25±0,03 ^b	12,67±0,58°
MOR-REX ® 1914	pó	3,67±0,16°	1,26±0,0003 ^f	0,420±0,002 ^d	42,82±0,37 ^{a, b} *	1889,00±49,17°	113,33±3,06°
	agl	1,51±0,03 ^b	1,31±0,007 °	0,165±0,002 ^b	87,31±0,01°	2,48±0,06 ^ª	11,67±0,58°
MOR-REX ® 1920	pó	3,29±0,01 ^d	1,33±0,01 ^{d,e}	0,430±0,001 ^{c,d}	41,79±0,19 ^{a, b} *	29,00±2,52 ^e	58,00±1,00 ^{d,e}
	agl	1,86±0,03ª	1,39±0,003 ^a	0,255±0,001ª	81,27±0,10 ^d	2,30±0,06 ^b	19,33±0,58ª

Tabela 4.16. Propriedades físicas das amostras em pó (p) e aglomeradas (agl) de maltodextrinas com diferentes graus de DE.

** Valores na mesma coluna com letras diferentes, diferem estatisticamente ao nível de significância de 95%, com comparação entre pós e dentre aglomerados.

X (%) = teor de umidade, em triplicata; ρ_{abs} (g/mL) = densidade absoluta, em duplicata; ρ_{ap} (g/mL) = densidade aparente, em triplicata; ε = porosidade intergranular do aglomerado obtida pela Equação [3.9]; * Porosidade intragranular do pó calculada pela Equação [3.3]; t_m(s) = tempo de molhamento, em triplicata; t_d(s) = tempo de dissolução, em triplicata;.

Nota-se que o conteúdo de umidade apresentou valores mais baixos para os produtos aglomerados (variando entre 1,22 a 1,93%), quando comparados aos valores obtidos para as amostras em pó (2,82 a 3,67%). O conteúdo de umidade é dependente das condições de processamento e de estocagem e pequenas diferenças podem influenciar nas propriedades do pó.

Os valores da densidade absoluta dos pós comerciais foram de 1,26 até 1,34 g/mL e um discreto aumento para as amostras aglomeradas foi encontrado (1,31 - 1,39 g/mL).

Com relação à densidade aparente, observa-se uma considerável diminuição nos valores desta propriedade para os aglomerados quando comparados aos pós originais. Essa redução é de 3 vezes para *Mor-rex*[®] 1910 e 1,7 vezes para *Mor-rex*[®] 1920. Isto era esperado e desejável em virtude do aumento de tamanho da partícula (e maior formação de poros) devido à instantaneização. Vale ressaltar que, à medida que a massa molecular diminuiu, o valor da densidade aparente aumentou para as maltodextrinas de milho (*Mor-rex*[®]) apresentando diferença significativa (p≤0,05). Durante o processamento, foi possível detectar visualmente a grande diferença nas dimensões dos grânulos formados principalmente quando se utilizou a maltodextrina *Mor-rex*[®] 1920.

Com relação à porosidade intergranular (ϵ), observou-se que todas as amostras aglomeradas apresentaram um aumento da porosidade em relação ao pó. Diferenças significativas (p≤0,05) foram detectadas e a maltodextrina *Mor-rex*[®] 1910 tem a maior porosidade dentre os aglomerados. O produto aglomerado da maltodextrina de maior DE

apresentou a menor porosidade, confirmando as observações morfológicas, relativas ao aspecto de sua massa fundida e com reduzido número de poros.

Uma comparação entre características do pó e do aglomerado indica que o tempo de molhamento foi a propriedades mais afetada no processo. Da Tabela 4.16, constata-se uma grande diminuição dos índices de molhabilidade dos aglomerados em relação às amostras em pó, sendo de 900 vezes para *Mor-rex*[®] 1910 e de apenas 12,7 vezes para *Mor-rex*[®] 1920. O tempo médio de molhamento para as maltodextrinas aglomeradas foi de 2,30 s, o que é excelente para um produto instantaneizado.

Uma tendência similar de diminuição do valor também foi observada para os tempos de dissolução, chegando a 90% de redução para a *Mor-rex*[®] 1914 e 67% para a *Mor-rex*[®] 1920 quando comparados aos pós originais. Estes resultados, entretanto, são menos precisos, uma vez que a determinação é mais subjetiva. Maltodextrinas aglomeradas produziram uma solução opaca no estágio inicial da dissolução. A amostra *Mor-rex*[®]1920 apresentou novamente um comportamento diferenciado, não somente devido à facilidade de dissolução do pó original quando comparado aos demais (menor valor), mas também pelo discreto desempenho das propriedades de dissolução de seu aglomerado (maior valor). Isto pode ser explicado pela estrutura mais compacta deste produto, o que retardou a sua completa dissolução.

Para as outras 3 maltodextrinas, a aglomeração promoveu uma redução acentuada na magnitude do valor do tempo de dissolução. Portanto, a aglomeração de maltodextrinas pode ser potencialmente vantajosa para o melhoramento das propriedades instantâneas de pós alimentícios.

4.2.5 Propriedades Mecânicas dos Aglomerados

4.2.5.1 Resistência mecânica à abrasão

A resistência mecânica dos aglomerados pode ser relacionada à sua estabilidade sob forte vibração. Testes preliminares conduzidos conforme indicado na Seção 3.5.1, sob condições brandas, produziram somente uma pequena segregação do material. Aumentando-se a intensidade da vibração do equipamento, uma fragmentação das partículas foi obtida, inicialmente devido ao enfraquecimento das forças atrativas responsáveis pela aglomeração à seco e, depois, devido à ruptura das ligações consolidadas entre as partículas.

A análise da distribuição granulométrica dos aglomerados obtidos a partir das 4 maltodextrinas após 5 minutos sob forte agitação, estão apresentadas no histograma da Figura 4.42. O histograma sugere uma distribuição de partículas bimodal, para todas as maltodextrinas investigadas, com picos máximos localizados nas peneiras de 0,18 e 1,00 mm. A primeira distribuição está compreendida entre a peneira do fundo até 0,50 mm de abertura e a segunda, entre 0,50 até 1,70 mm de abertura da malha da peneira.

A amostra $Globe^{@}$ 1805 apresenta o maior percentual de massa retida na peneira do fundo e de malha 0,18 mm, perfazendo um total de aproximadamente 46%, o que demonstra a fragilidade do aglomerado formado por este material de maior T_g .

O mesmo é verificado para a amostra *Mor-rex*[®] 1920 que apresenta uma somatória igual a 31% de massa retida nestas duas peneiras. O comportamento deste aglomerado não é muito bem definido, uma vez que este produto é retido nas peneiras de menor e média abertura de malha. Isto contradiz os resultados anteriores citados, onde ligações fortes e sólidas (Figura 4.41d) e maior resistência mecânica (Figura 4.43) destes grânulos foram encontradas. O deslocamento para uma distribuição de menor tamanho pode ser uma conseqüência da compactação destas partículas, que facilitou a passagem pelas peneiras devido ao aumento da escoabilidade.



Figura 4.42. Distribuição granulométrica dos aglomerados obtida por ensaios em peneiras vibratórias.

As amostras *Mor-rex*[®] 1910 e *Mor-rex*[®] 1914 obtiveram maior concentração da distribuição na peneira com malha de abertura inferior a 1,0 mm, sendo de aproximadamente 26%. Considerando-se o percentual de massa retida nas peneiras com malha superior a 1,0 mm, este valor chega a aproximadamente 50%, o que demonstra maior

resistência mecânica à abrasão dos aglomerados produzidos a partir destas duas maltodextrinas.

4.2.5.2 Resistência mecânica à compressão

A Figura 4.43 apresenta a intensidade das forças de compressão exercidas sobre os aglomerados obtidos a partir das maltodextrinas utilizando-se o texturômetro e as forças medidas correspondem à resistência do material. Foi observado que o aglomerado formado pela maltodextrina de menor massa molecular (*Mor-rex*[®] 1920) resultou numa maior resistência mecânica à compressão, diferindo significativamente ($p \le 0,05$) das demais. Este comportamento pode ser explicado pelas características morfológicas já discutidas anteriormente, pois esta amostra apresentou um aspecto de massa compacta fundida, enquanto que, as demais apresentaram maior porosidade, com estrutura sustentada por pontes vítreas entre as partículas. Devido a sua alta porosidade e, concomitantemente, fracas ligações internas existentes, os aglomerados com características superiores de instantaneidade são geralmente frágeis (HOGEKAMP e POHL, 2003).

Para as demais amostras, observou-se que a maltodextrina $Globe^{\circledast}$ 1805 apresentou o maior percentual de massa retida (46%) nas peneiras do fundo e de malha 0,18 mm nos ensaios de resistência mecânica por abrasão, era de se esperar que demonstrasse uma menor resistência mecânica à compressão. Entretanto, isto não foi confirmado pelo teste (Figura 4.43), por não diferir significativamente (p≤0,05) das maltodextrinas *Mor-rex* [®]1910 e 1914.



*As letras em minúsculo indicam diferença estatisticamente significativa a 95% do intervalo de confiança (p $\leq 0,05$).

Figura 4.43. Resistência mecânica por compressão dos aglomerados produzidos a partir de *Globe*[®] 1805, *Mor-rex*[®] 1910, *Mor-rex*[®] 1914 e *Mor-rex*[®] 1920.

4.3 Aglomeração de inertes em leito fluidizado utilizando maltodextrina como ligante

4.3.1 Ensaios preliminares

Ensaios preliminares foram conduzidos para a avaliação dos parâmetros de operação que afetam a aglomeração de partículas em um leito fluidizado, utilizando a celulose micro-cristalina (CMC *Microcel*[®] 500) com diâmetro de partícula entre 250 – 300 μ m e densidade aparente entre 0,30 – 0,50 g/mL.

Os parâmetros operacionais do leito fluidizado foram os seguintes: (i) aspersão de uma solução de maltodextrina *Mor-rex*[®] *1910* a 5,0% (p/v) a uma pressão de 15 psig; (ii)

vazão de 6 mL/min; (iii) 7,5 cm de altura fixa do leito e (iv) temperatura interna da câmara fixada em 70°C.

Nessas condições, não foi possível visualizar o desenvolvimento da aglomeração das partículas dentro do leito devido à intensa movimentação do recheio de inertes (Figura 4.44). O produto obtido visualizado através de microscópio óptico Marca *Cole Parmer* (Modelo 49901-03), em um aumento de 40 vezes, (Figura 4.45) também não mostrou indícios de aglomeração.



Figura 4.44. Fotografias do leito fluidizado durante ensaio de aglomeração da CMC *Microcel*[®] 500.



Figura 4.45. Micrografia ótica das partículas de CMC *Microcel*[®] 500 após o ensaio em leito fluidizado.

Com o intuito de avaliar a possibilidade de visualização da aglomeração com outros tipos de partículas, maiores e mais leves, foram utilizadas inicialmente esferas de poliestireno expandido com diâmetro de 15,0 mm. Elas, entretanto, não alcançaram um regime estável do leito. Ao se utilizar esferas de poliestireno expandido (*Polifloc*) com diâmetro médio de 4,0 mm pôde-se obter uma fluidização estável do leito. Em decorrência do observado, novos ensaios foram conduzidos com as esferas de poliestireno expandido (*Polifloc*) modificando-se as condições de concentração da solução (*Mor-rex*[®] 1910 a 10,0% p/v), a pressão de aspersão (10 psig), a temperatura do ar de entrada a 60; 70 e 80°C, a altura do leito fixo de esferas em 13,5 cm e posição do bico de aspersão a 11 cm da superfície do leito.

A Figura 4.46.a apresenta uma fotografia obtida no momento da preparação do leito fluidizado para a execução dos ensaios; a Figura 4.46.b apresenta o início da fluidização do leito e a aspersão da solução de maltodextrina e a Figura 4.46.c mostra o instante em que

ocorre a aglomeração das partículas. Quando o início da aglomeração era percebido, a aspersão da solução de maltodextrina *Mor-rex*[®] *1910* era suspensa e amostras das partículas aglomeradas eram imediatamente retiradas para a determinação da umidade.











Figura 4.46. Fotografias obtidas durante a execução do ensaio no leito fluidizado utilizando-se esferas de poliestireno expandido (*Polifloc*): (a) preparação do leito para execução do ensaio de aglomeração; (b) início da fluidização e aspersão da solução de maltodextrina; (c) momento da visualização da aglomeração.

As Figuras 4.47. (a–c) apresentam amostras das partículas aglomeradas coletadas no leito fluidizado. A Figura 4.47.a (à esquerda) apresenta amostras coletadas em instante anterior à aglomeração (10,67 minutos) e, à direita, no momento da aglomeração (14,50 minutos). As Figuras 4.47 b, c apresenta detalhes do produto aglomerado.



(a)

(b)



Figura 4.47. Fotografias das partículas aglomeradas (*Polifloc*) no ensaio realizado no leito fluidizado com T_{ar} de 70°C: (a) à esquerda, das partículas após 10,67 minutos de ensaio e, à direita, aglomerados após 14,5 minutos de ensaio; (b) e (c) detalhes das partículas aglomeradas.

A obtenção de produtos aglomerados nesses ensaios preliminares confirmou a possibilidade de avaliar mecanismos de formação de pontes vítreas usando a maltodextrina como material ligante. Em termos quantitativos, entretanto, o processo mostrou forte dependência das condições da solução de maltodextrina. O conteúdo de umidade do aglomerado variou de 7 a 45% de acordo com a temperatura do leito (de 17 a 36°C) que, por sua vez, era governada pela energia consumida com a evaporação da água. Considerando as melhorias obtidas com a alteração da concentração da solução de aspersão de 5 para 10%, preferiu-se realizar ensaios definitivos utilizando uma concentração de maltodextrina no limite operacional do equipamento, considerando a viscosidade da solução de maltodextrina a ser bombeada pela bomba peristáltica.

4.3.2 Ensaios com solução de maltodextrina Mor-rex[®] 1910 (30%)

Considerando a grande influência da evaporação da água contida na solução de maltodextrina aspergida sobre os níveis de temperatura no interior do leito, foram realizados ensaios com uma solução mais concentrada (30%) de *Mor-rex 1910*. As demais condições foram mantidas: vazão = 6 mL/min e pressão de aspersão = 10 psig. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17. Parâmetros de operação utilizados no processo de aglomeração em leito fluidizado, utilizando aspersão de solução de maltodextrina *Mor-rex*[®] *1910* a 30%, com altura de leito de 13,5 cm, altura do bico de aspersão 11,0 cm, em três diferentes temperaturas.

Ensaio n°	$T_1(^{\circ}C)$	$T_2(^{\circ}C)$	T ₃ (°C)	UR _{amb} (%)	U _{esferas} (%)
1	80	34	32	61,29	10,66±1,03
2	80	34	33	70,90	10,39±0,78
3	70	26	27	70,00	13,14±0,80
4	70	33	32	71,00	12,65±0,44
5	60	32	31	65,50	12,40±0,50
6	60	31	31	62,89	12,02±0,23

 T_1 , T_2 e T_3 = Temperatura do ar (°C) em diferentes pontos do leito, conforme Figura 3.8; UR _{amb} = Umidade relativa do ar ambiente (%); U_{esferas} = Umidade do material no momento da aglomeração por método gravimétrico (%), em triplicata.

Segundo Roos e Karel (1991d), com um conteúdo de umidade correspondente ao Ensaio 1 (10,66%), a T_g de uma maltodextrina com DE 10 deve ser aproximadamente igual a 30°C. Considerando que a temperatura de pegajosidade (T_p) está na faixa de 20° C acima de T_g , ela deve apresentar um valor compreendido entre 30 e 50° C. As temperaturas aferidas no equipamento no momento da aglomeração foram 32°C em T₍₂₎ e 34 °C em T₍₃₎, coerentes, portanto, com o nível esperado.

4.3.3 Aspersão com solução de maltodextrinas *Mor-rex*[®]1910, *Mor-rex*[®]1914, *Mor-rex*[®]1920 e Globe[®]1805

Ensaios em duplicata para cada uma das demais amostras de maltodextrinas produzidas pela *Corn Products* foram conduzidos nas mesmas condições de operação descritas no item 4.3.2. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 4.48 a 4.50. Essas figuras mostram a relação entre a umidade do produto no instante da aglomeração e a temperatura média do leito (T_{exp}). Para facilitar a comparação com condições críticas, a temperatura de transição vítrea também foi lançada nos gráficos. Considerando as incongruências nos valores de T_g obtidos no presente trabalho (Item 4.1.5), preferiu-se usar as T_g calculadas por Roos (1995a); Roos e Karel (1991a) e calculadas de acordo com as Equações [3.3] e [3.5].

Uma avaliação das Figuras 4.48 a 4.50 indica que para as maltodextrinas *Mor-rex*[®] 1910, 1914 e 1920, os resultados obtidos são satisfatórios, pois os dados experimentais de temperatura no momento da aglomeração estão acima da curva de T_g de acordo com o proposto por Roos (1995b), ou seja, encontram-se na zona de aglomeração. Com o aumento do valor de DE (considerar que a amostra *Mor-rex*[®] 1914 apresenta menor valor de DE, de acordo com a Tabela 4.1), os valores experimentais de temperatura tendem a se aproximar dos valores de T_g até serem praticamente coincidentes (Figura 4.50). Este comportamento deve-se ao decréscimo da T_g em função da diminuição da massa molecular e comprova sua influência no processo de aglomeração, muito embora, seja uma comparação entre os dados experimentais obtidos neste estudo e de T_g de maltodextrinas levantados por Roos e Karel (1991a).

De um modo geral, observou-se que os ensaios a 60°C geraram um maior número de aglomerados do que a 80°C. Adhikari et al. (2003) estudando a pegajosidade de uma solução de sacarose a 63 e a 95°C, observaram que a solução mantida a 63°C apresentou maior coesividade que a 95°C, considerando o mesmo nível de umidade. Este fenômeno também foi constatado quando se utilizou soluções de frutose e de mel, o que foi atribuído

ao aumento da mobilidade das moléculas e decréscimo da força de atração entre as partículas em temperaturas maiores. Isto implica que altas temperaturas não favorecem a coesão e, portanto, não se deve submeter estes materiais à aspersão nestas condições de operação caso, se deseja obter uma aglomeração durante o processo de secagem.





* valores de Tg para maltodextrina com DE 10, segundo Roos (1995a).

* valores de Tg para maltodextrina com DE 15, segundo Roos e Karel (1991a).

coesão: *Mor-rex* [®]1910 (30% p/p).

Figura 4.48. Relação entre temperatura média do Figura 4.49. Relação entre temperatura média do leito leito vs umidade da maltodextrina no momento da vs umidade da maltodextrina no momento da coesão: *Mor-rex* [®]*1914* (30% p/p).



*valores de Tg para maltodextrina com DE 20, segundo Roos (1995a).

Figura 4.50. Relação entre temperatura média do leito vs umidade da maltodextrina no momento da coesão: *Mor-rex* [®]*1920* (30% p/p).

Os resultados obtidos para a maltodextrina de menor valor de DE, utilizando as mesmas condições dos ensaios anteriores, não foram satisfatórios em relação à T_g (Figura 4.51). O comportamento da curva obtida pode ser interpretada sob dois aspectos: (i) para teores de umidade menores que 10%, os valores experimentais estão abaixo de T_g ; (ii) para conteúdos de umidade maiores, a dispersão entre os valores diminui, aproximando-se de T_g , sendo até ligeiramente superior.

Como no momento da coleta foi observado que as partículas na parte superior do leito fluidizado estavam extremamente pegajosas e a porção inferior seca (material não-aglomerado), atribuiu-se o mal funcionamento à uma ineficiente agitação e mistura do leito. Optou-se, então, por se repetir o experimento utilizando um menor leito de partículas (altura do leito igual a 5 cm), a fim de se melhorar a fluidização e a representatividade da amostra coletada.

Nessas condições, a fluidização foi uniforme e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.52. Uma comparação entre as duas figuras indica, entretanto, a mesma tendência já observada no primeiro ensaio.

Desta forma, considerando que de acordo com Roos (1995a), uma maltodextrina com DE 05 em 5 % de umidade apresenta valores de T_g de 87°C e que essa temperatura não era alcançável pelo equipamento, o afastamento entre os valores de T_g e a temperatura do leito nos menores conteúdos de umidade é justificável.



*valores de Tg para maltodextrina com DE 05, segundo Roos (1995a).

Figura 4.51. Relação entre temperatura média do leito *vs* umidade da maltodextrina no momento da coesão: *Globe* [®]1805 (30% p/p) com altura do leito de partículas igual a 13,5 cm.



*valores de Tg para maltodextrina com DE 05, segundo Roos (1995a).

Figura 4.52. Relação entre temperatura média do leito *vs* umidade da maltodextrina no momento da coesão: *Globe* [®]*1805* (30% p/p) com altura do leito de partículas igual a 5,0 cm.

Pode-se concluir, portanto, que o processo de aglomeração é influenciado pela massa molecular da amostra e, conseqüentemente, pela T_g , e que o desenho do equipamento/condições de operação usadas devem levar esses importantes parâmetros em consideração.

5 Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo permitem as seguintes conclusões:

5.1 Com relação à caracterização das matérias-primas:

- As maltodextrinas da Cargill (Maltogill[®]10; Maltodry[®]10; Maltogill[®]20 e Maltodry[®]20) mostraram o melhor desempenho e homogeneidade das características avaliadas, não necessitando de processos adicionais para melhoria de sua qualidade de reconstituição.
- As maltodextrinas da *Cia. Lorenz* não apresentaram características físicas uniformes, o que poderia tornar difícil seu controle durante o processo de aglomeração.
- 3) As amostras da Corn Products (Globe [®] 1805; Mor-rex[®] 1910; Mor-rex[®] 1914 e Mor-rex[®] 1920) são as mais indicadas ao processo de aglomeração por possuírem uma homogeneidade das características físico-químicas analisadas, bem como, tempos de molhamento e de dissolução que podem ser melhorados.
- 4) Todas as curvas de adsorção/dessorção das maltodextrinas apresentaram isoterma do *Tipo II* e a extensão da diferença entre essas curvas foi maior para a maltodextrina de menor massa molecular (*Mor-rex[®]1920*), sendo a maior diferença observada a 45°C. Os valores experimentais apresentaram boa correlação com o modelo de GAB, com coeficiente de determinação (R²) superior a 0,99 para todos os ajustes realizados.
- 5) A temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras diminuiu com o aumento do grau de DE e com o conteúdo de umidade do material, como esperado. Entretanto, os dados obtidos diferem em 10 a 25°C aos relatados pela literatura.

5.2 Com relação ao processo de aglomeração em mini-instantaneizador:

 Na análise dos efeitos principais do planejamento fatorial fracionário realizado, constatou-se que à medida em que o grau de DE aumenta, aumentava o número de variáveis independentes significativas (pressão de vapor, fluxo de alimentação do pó, temperatura do ar de secagem, adição de glicose e adição de sacarose), ou seja, para a amostra *Globe[®] 1805* nenhuma variável significativa foi encontrada e para *Mor-rex[®] 1920*, todas foram estatisticamente significativas.

- 2) A análise das superfícies de resposta do planejamento fatorial completo indicou que a região de interesse (baixo tempo de dissolução) encontra-se nas condições dos níveis centrais de pressão de vapor e fluxo de alimentação (1,7 bar e 1,8 g/s, respectivamente), enquanto que, para a temperatura, esta região está deslocada para os pontos axiais ($\pm \alpha = 93$ e 127°C).
- 3) O aumento do grau de DE conduziu ao aumentou da quantidade de massa rejeitada obtida durante o processo de aglomeração das maltodextrinas devido ao excesso de plastificação da superfície das partículas nas condições de operação utilizadas. Maltodextrinas com baixo grau de DE são mais apropriadas para o processo de instantaneização, uma vez que é mais fácil controlar a taxa de crescimento das partículas, produzindo uma menor quantidade de aglomerados com diâmetros superiores a 2,00 mm (massa rejeitada pelas peneiras).
- 4) A aglomeração úmida de maltodextrinas de diferentes massas moleculares (*Globe 1805[®] 1920, Mor-rex[®] 1910, Mor-rex[®] 1914 e Mor-rex[®] 1920*) no mini-instataneizador por jato de vapor produziu aglomerados com ótimas características de instantaneização, com redução significativa do tempo de dissolução e de molhamento quando comparadas às respectivas matérias-primas em pó.
- 5) A análise das diferenças morfológicas dos grânulos de aglomerados obtidos a partir de maltodextrinas de diferentes massas moleculares, observadas por microscopia eletrônica de varredura, sugere que a aglomeração é influenciada pela T_g do material. Nas mesmas condições de operação do equipamento de aglomeração, a intensidade da coesão entre as partículas foi diretamente proporcional à diminuição da massa molecular, seguindo a mesma tendência para a temperatura de transição vítrea do material.

5.3 Com relação ao estudo realizado em leito fluidizado:

1) Nos ensaios conduzidos no leito fluidizado, pode-se observar que para as maltodextrinas *Mor-rex*[®] 1910, 1914 e 1920, os resultados obtidos confirmam que a T_g influencia o processo de aglomeração, pois os dados experimentais encontram-se na zona de aglomeração. A maltodextrina de menor DE, considerando teores de umidade menores que 10%, os valores experimentais estão abaixo de T_g e para conteúdos de umidade maiores, a dispersão entre os valores diminui, aproximando-se de T_g , sendo até ligeiramente superiores. Portanto, os resultados obtidos confirmam que o processo de aglomeração é influenciado pela massa molecular da amostra e conseqüentemente pela sua T_g .

Sugestões para trabalhos futuros:

Considerando as conclusões obtidas neste estudo, trabalhos futuros podem incluir o estudo da relação entre a temperatura de pegajosidade (T_s) obtida por análise de imagens no DVS-2 com a T_g , que é atualmente determinada utilizando outros métodos baseados em propriedades dielétricas e mecânicas.

O dimensionamento de um leito fluidizado para ensaios de aglomeração em maiores temperaturas de processo também pode ser avaliado, assim como, um estudo quantitativo do efeito da composição (adição de açúcares) no processo de aglomeração.

6 Referências Bibliográficas

AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. Method nº 44-5A: Calculation of Percent Moisture. **Approved Methods of the A.A.C.C.** Ninth Edition, Minnesota, USA, 1995.

AANDARAMAN, S.; REINECCIUS, G.A. Stability of encapsuladed orange peel oil. **Food Technology**, v. 40, n. 11, p. 88-93, 1986.

ABDELHAQ, E. H.; LABUZA, T. P. Air drying characteristics of apricots. Journal of Food Science, v. 52, n.2, p. 342 – 345, 360, 1987.

ACEVEDO, N; SCHEBOR, C.; BUERA, M.P. Water-solids interactions, matrix structural properties and the rate of non-enzymatic browning. Journal of Food Engineering, v. 77, p. 1108-1115, 2006.

ADHIKARI, B.; HOWES, T.; BHANDARI, B.R.; TROUNG, V. In situ characterization of stickiness of sugar-rich foods using a linear actuator driven stickiness testing device. **Journal of Food Engineering**, v. 58, p. 11-22, 2003.

ADHIKARI, B.; HOWES, T.; BHANDARI, B.R.; TROUNG, V. Effect of addition of maltodextrin on drying kinetics and stickiness of sugar and acid-rich foods during convective drying: experiments and modelling. **Journal of Food Engineering**, v. 62, p. 53-68, 2004.

ADHIKARI, B.; HOWES, T.; LECOMTE, D.; BHANDARI, B.R. A glass transition temperature approach for the prediction of the surface stickiness of a drying droplet during spray drying. **Powder Technology**, v. 149, p. 168 – 179, 2005.

ALAMILLA-BÉLTRAN, L.; CHANONA-PÉREZ, J.J.; JIMÉNEZ-APARICIO, A.R.; GUTIÉRREZ-LÓPEZ, G.F. Description of morphological changes of particles along spray-drying. Journal of Food Engineering, v. 67, p. 179-184, 2005.

ALDERLIESTEIN,L.; CASTENMILLER, W.A.; SCHOTEL, R.A.; VERSCHUREN, V.J. Low-fat spread. European Patent 0 596 546 A1, 1994.

ALEXANDER, L.E. Degree of Crystallinity of Polymers. In: *X-Ray Deffraction Methods in Polymer Science*, Chap. 3, John Willey; Sons, Inc., Malabar, 1985.

ALEXANDER, R.J. Fat replacers based on starch. Cereal Food World, v. 40, n. 5, 366, 1995.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGGE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: Mathematical description of experimental data. Journal of Food Engineering, v. 61, p. 297 – 307, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), Method D 882-83: Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. **Annual Book of ASTM Standards**. Conshohocken, PA, 1980.

ARVANITOYANNIS, I.; BLANSHARD, J.M.V.; ABLETT, S. Calorimetric study of the glass transition occurring in aqueous glucose:frutose solutions. Journal of Science and Food Agriculture, v. 63, p. 177-188, 1993.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC), Method 965.22: Sorting Corn Grits. **AOAC Offical Methods of Analysis**. Philadelphia, Pennsylvania, USA, 1995.

AVALTRONI, F.; BOUQUERAND, P.E.; NORMAND, V. Maltodextrin molecular weight distribution influence on the glass transition temperature and viscosity in aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 323-334, 2004.

BAIK, M.Y.; KIM, K.J.; CHEON, K.C. Recrystallization kinetics and glass transition of rice starch gel system. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.45, p.4242-4248, 1997.

BELL, L.N.; TOUMA, D.E. Glass transition temperature determined using a Temperature-Cycling Differential Scanning Calorimeter. **Journal of Food Science**, v.61, n.4, p.807-810, 828, 1996.

BEST, D. New perspectives on water's role in formulation. **Prepared Foods**, v.161, n. 9, p.59-66, 1992.

BHANDARI, B.R.; HOWES, T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. **Journal of Food Engineering**, v.40, p.71-79, 1999.

BONELLI, P.; SCHEBOR, C.; CUKIERMAN, A.L.; BUERA, M.P.; CHIRIFE, J. Residual moisture as related to collapse of freeze-dried sugar matrices. **Journal of Food Science**, v.62, n.4, p.693-695, 1997.

BOONYAI, P.; BHANDARI, B.; HOWES, T. Stickness measurement techniques for food powders: a review. **Powder Technology**, v. 145, p. 34-46, 2004.

BOONYAI, P., HOWES, T. ; BHANDARI, B. Instrumentation and testing of a thermal mechanical compression test for a glass–rubber transition analysis of food powders. **Journal of Food Engineering,** v.78, n. 4, p. 1333-1342, 2007.

BOUTBOUL, A.; GIAMPAOLI, P.; FEIGENBAUM; A.; DUCRUET, V. Influence of the nature and treatment of starch on aroma retention. **Carbohydrate Polymers**, v.47, n. 4, p. 73-82, 2002.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.S.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

BURIN, L.; JOUPPILA, K.; ROOS, Y. H.; KANSIKAS, J.; BUERA, M. P. Retention of β -galactosidase activity as related to Maillard reaction, lactose crystallization, collapse and glass transition in low moisture whey systems. **International Dairy Journal**, v. 14, p. 517 – 525, 2004.

BUSIN, L.; BUISSON, P.; BIMBENET, J.J. Notion de transition vitreuse appliquée au sechage par pulvérisation de solutions glucidiques. **Sciences des Aliments**, v.16, p.443-459, 1996.

CHE MAN, Y. B.; IRWANDI, J.; ABDULLAH, W.J.W. Effect of different types of maltodextrin and drying methods on physico-chemical and sensory properties of encapsulated durian flavour. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, p. 1075-1080, 1999.

CHRONAKIS, I.S. On the molecular characteristicis, compositional properties, and structural-functional mechanisms of maltodextrinas: A Review. **Critical Reviews in Food Science**, v. 38, n. 7, p. 599-637, 1998.

COLLARES, F.P. Desprendimento de filmes de pastas alimentícias durante a secagem sobre superfícies de sólidos e sua relação com a transição vítrea. 2001. 205p. Tese (Doutor em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

COUCHMAN, P.R.; KARASZ, F.E. A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass transition temperatures. **Macromolecules**, v. 11, p. 117-119. 1978.

CRUZ, M.A.A.; PASSOS, M. L.; FERREIRA, W. R. Final drying of whole milk powder in vibrated-fluidized beds. **Drying Technology**, v. 23, p. 2021-2037, 2005.

DELEYN, F.; STOUFFS, R. Immobilized β -amyllase in the production of maltose syrups. **Starch/Stärke**, v. 4, p. 158, 1990.

DOKIC, L.; JAKOVLJEVIC, J.; DOKIC, P. Relation between viscous characteristics and dextrose-equivalent of maltodextrin. **Starch /Stärke**, v. 56, p. 520-525, 2004.

DONUELLY, B.J.; FRUIN, J.C.; SCALLET, B.L. Reactions of oligosaccharides III higroscopic properties. **Cereal Chemistry**, v. 50, 512 p., 1973.

DOWNTON, G.E., FLORES-LUNA, J.L., KING, C.J. Mechanism of stickiness in hygroscopic, amorphous powders. Industrial and Enginnering Chemistry, Fundamentals, v. 21, n. 4, p. 447-451. 1982.

FERRY, J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. 3 ed. New York: John Willey ; Sons, 1980.

FLINK, J.M. Structure and structure transitions in dried carbohydrate materials. In: PELEG, M. ; BAGLEY, E.B. **Physical Properties of Foods**. 1 ed. Westport: The AVI Publishing Company, p. 473-521, 532 p. 1983.

FOSTER, K. D.; BRONLUND, J.E.; PATERSON, A.H.J. Glass trasnition related cohesion of amorphous sugar powders. **Journal of Food Engineering**, v. 77, p. 997-1006, 2006.

FOX Jr., T.G.; FLORY, P.J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. **Journal of Applied Physics**, v.21, p.581-591. 1950.

FUCHS, M.; TURCHIULI, C.; BOHIN, M.; CUVELIER, M.E.; ORDONNAUD, C.; PEYRAT-MAILLARD, M.N.; DUMOULIN, E. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidised bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 27-35, 2006.

GRIFFIN, V. K.; BROOKS, J. R. Production and size distribution of rice maltodextrins hydrolyzed from milled rice flour using heat-stable alpha-amylase. Journal of Food Science, v. 54, n. 1, p. 190, 1989.

HAENEL, H.; SCHIERBAUM, F. Application of gel forming maltodextrins for use in low energetic food (Part I). **Ernährung**, v.7, n.4, p.306, 1980.

HANCOCK, B.C.; ZOGRAFI, G. The relationship between the glass transition temperature and the water content of amorphous pharmaceutical solids. **Pharmacological Research**, v.11, p.471-477, 1994.

HAQUE, M. K.; ROOS, Y. H. Differences in the physical state and thermal behavior of spray-dried and freeze-dried lactose and lactose/protein mixtures. **Innovative Food** Science and Emerging Technologies, v.7, p.62-73, 2006.

HOGEKAMP, S.; SCHUBERT, H.; WOLF, S. Steam jet agglomeration of water soluble material. **Powder Technology**, v. 86, p. 49-57, 1996.

HOGEKAMP, S.; POHL, M. Porosity measurement of fragile agglomerates. **Powder Technology**, v. 130, p. 385–392, 2003.

HOWLING, D.; BIRCH, G.G.; PALMER, K.J. Sugar Science and Technology. Applied Science, London, 263p., 1979.

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, p. 3-39, 2001.

JAYA, S.; DAS, H. Effect of maltodextrin, glycerol monostearate and tricalcium phosphate on vaccum dried mango powder properties. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 125 – 134, 2004.

JUNK, W.R.; PANCOAST, H.M. Handbook of Sugars for Processors, Chemists and Technologists. Westport: The AVI Publishing Company, Inc., 1973, 327 p.

KALICHEVSKY, M.T.; BLANSHARD, J.M.V. The effect of fructose and water on the glass transition of amylopectin. **Carbohydrate Polymers**, v. 20, p. 107-113, 1993.

KASAPIS, S. Definition and applications on the network glass tansition temperature. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 218-228, 2006.

KAUZMANN, W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. **Chemical Reviews**, v. 43, p. 219-256, 1948.

KEARSLEY, W.; BIRCH, G.G. Selected properties of glucose syrup reactions obtained by reverse osmosis II hicroscopicity. **Journal of Food Technology**, v. 10, 625 p., 1975.

KENNEDY, J.F.; KNILL, C.J.; TAYLOR, D.W. Maltodextrins. In: KEARSLEY, M.W.; DZIEDZIC, S.Z. (ed.). Handbook of Starch Hydrolysis Products and their Derivatives. Glasgow: Blackie Academic ; p. 65-82, 1995.

KENNEDY, J.F.; CABRAL, J.M.S.; CORREIA, I.; WHITE, C.A., Starch biomass: a chemical feedstock for enzyme and fermentation processes. **Starch: Properties and Potential**, Galliard, T, Ed., John Wiley ; Sons, UK, p. 115, 1987.

KOUASSI, K.; ROOS, Y. H. Glass transition and water effects on sucrose inversion in noncrystalline carbohydrate food systems. **Food Research International**, v. 34, p. 895 – 9001, 2001.

KYAW HLA, P.; HOGEKAMP, S. Wetting behavior of instantized cocoa beverage powders. International Journal of Food Science and Technology, v. 34, 9. 335-342, 1999.

LEUNG, H. K. Water activity and other colligative properties of foods. In: **Physical and chemical properties of food**. M. R. Okos (ed.), ASAE, St. Joseph, Michigan, p. 138 – 185, 1986.

LEVINE, H.; SLADE, L. A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs). **Carbohydrate Polymer**, v. 6, p. 213-244. 1986.

LEVINE, H.; SLADE, L. Glass transitions in foods. In: SCHWARTZBERG, H.G.; HARTEL, R.W. **Physical chemistry of foods**. 1 ed. New York: Marcel Dekker, p. 83-221, 1992.

LI, T. Y.; CHEN, J.T. Evaluation of rice starch-hydrocolloid compability at low-moisture content by glass transitions. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 5, p. 698-704, 2001.

LLOYD, R. J.; CHEN, X. D.; HARGREAVES, J. B. Glass transition and caking of spraydried lactose. **International Journal Food Science Technology**, v. 31, p. 305-311, 1996.

MA, C.Y.; HARWALKAR, V.R.; MAURICE, T.J. Instrumentation and techniques of thermal analysis in food research. In: HARWALKAR, V.R.; MA, C.Y. **Thermal Analysis of Foods**. 1 ed. New York: Elsevier Applied Science, 1990. 362 p. p.1-15.

MASTERS, K.; STOLTZE, A. Agglomeration advances. **Food Engineering**, v. 45, n. 2, p. 64-67, 1973a.

MASTERS, K.; STOLZE, A. Agglomeration Advances: Range of instantized powderer foods increases and new designs have been developed. **Food Engineering**, v. 33, n. 1, p. 64-67, 1973b.

MIAO, S.; ROOS, Y. H. Isothermal study of nonenzymatic browning kinetcs in spray-dried and freeze-dried systems at different relative vapor pressure environments. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.7, p.182-194, 2006.

MIZUNO, A.; MITSUIKI, M.; MOTOKI, M. Effect of crystallinity on the glass transition temperature of starch. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 46, n. 1, p. 98 – 103, 1998.

MORT, P.R. Scale-up of binder agglomeration processes. **Powder Technology**, v.150, p.86-103, 2005.

NOEL, T. R.; PARKER, R.; BROWNSEY, G. J.; FARHAT, I. A.; MacNAUGHTAN, W.; RING, S. G. Physical aging of starch, maltodextrin, and maltose. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 53, p. 8580 – 8585, 2005.

OMOBUWAJO, T.O.; BUSARI, O.T.; OSEMWEGIE, A.A. Thermal agglomeration of chocolate drink powder. Journal of Food Engineering, v. 46, p. 73-81, 2000.

PALZER, S. The effect of glass transition on the desired and undesired agglomeration of amorphous food powders. **Chemical Engineereing Science**, v. 60, p. 3959 – 3968, 2005.

PATERSON, A.H.J.; BROOKS, G.F.; BRONLUND, J. E. ; FOSTER, K.D. Development of stickiness in amorphous lactose at constante $T - T_g$ levels. International Dairy Journal, v. 15, p. 513 – 519, 2005.

PELEG, M. Physical characteristics of food powders. In: BLANSHARD, J. ; LILLIFORD,P. (Eds.). The glassy state in foods, Westport, CT: AVI Publishing, pp.192 – 323, 1983.

PELEG, M. Glass transition and the physical stability of food powders. In: PELEG, M.; BAGLEY, E. B. (Eds.). **Physical properties of foods**, Nottingham University Press, pp.435 – 451, 1993.

PÉREZ-ALONSO, C.; BERISTAIN, C. I.; LOBATO-CALLEROS, C.; RODRÍGUEZ-HUEZO, M. E.; VERNON-CARTER, E. J. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 753-760, 2006.

RADOSTA, S.; SCHIERBAUM, F.; REUTHER, F.; AGER, H. Polymer-water interaction of maltodextrins. Part I. Water vapour sorption and desorption os maltodextrins powders. **Starch/Stärke**, v. 41, p. 395, 1989.

RAHMAN, M. S. State diagram of date flesh using differential scanning calorimetry (DSC). International Journal of Food Properties, v. 7, n. 3 p. 407-428, 2004.

RAJA, K.C.M.; SANKARIKUTTY, B.; SREEKUMAR, M.; JAYALEKSHMY,; NARAYANAN, S. Material characterization studies of maltodextrin sample for use of wall material, **Starch/Stärke**, v. 41, p. 298-303, 1989.

ROGERS, M.A; ROOS, Y. H.; GOFF, H.D. Structural heterogeneity and its effects on the glass transition in sucrose solutions containing protein and polyssacharides. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.774 – 779, 2006.

ROOS, Y. H.; KAREL, M. Phase transitions of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars. **Biotechnology Progress**, v.7, p.49-53. 1991a.

ROOS, Y. H.; KAREL, M. Applying state diagrams to food processing and development, **Food Technology**, v. 45, n. 12, p. 66-71, 1991b.

ROOS, Y.; KAREL, M. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. **Journal of Food Science**, v. 56, n. 1, p. 38-43. 1991c.

ROOS, Y. H.; KAREL, M. Amorphous state and delayed ice formation in sucrose solutions. International Journal Food Science Technology, v. 26, p. 553-566. 1991d.

ROOS, Y. H.; KAREL, M. Water and molecular weight effects on glass transitions in amorphous carbohydrates and carbohydrate solutions. **Journal of Food Science**, v.56, n.6, p.1676-1681. 1991e.

ROOS, Y.H. Melting and transitions of low molecular weight carbohydrates. **Carbohydrate Research**, v.238, p.39-48, 1993a.

ROOS, Y.H. Water activity and physical state effects on amorphous food stability. **Journal Food Processing and Preservation**, v.16, p.433-447, 1993b.

ROOS, Y.H. Characterization of food polymers using state diagrams. Journal Food Engineering, v. 24, n.3, p. 339-360, 1995a.

ROOS, Y.H. **Phase transitions in foods**. 1st ed. San Diego: Academic Press, Inc., 1995b. 360p.

ROOS, Y.H. Glass transition-related physicochemical changes in foods. **Food Technology**, v.49, n.10, p.97-102. 1995c.

SABLANI, S.S.; KASAPIS, S.; RAHMAN, M.S. Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 266-271, 2007.

SARAVACOS, G. D., TSIOURVAS, D. A.; TSAMI, E. Effect of temperature on the water adsorption isotherm of Sultana raisins. Journal of Food Science, v. 512, p. 381 – 383; 387, 1986.

SASTRY, K.V.S. Advances in the modelling and simulation of granulation circuits. **First International Particle Technology Forum,** Denver, USA, v. 17–19, p. 155–160, 1994.

SCHUBERT, H. Instantization of powdered food products. International Chemical Engineering, v. 33, n. 1, p. 28-45, 1993.

SEO, J.A; KIM, S. J.; KWON, H. J.; YANG, Y. S.; KIM, H. K.; HWANG, Y.H. The glass transition temperatures of sugar mixtures. **Carbohydrate Research**, v. 341, p. 2516-2520, 2006.

SETSER, C.S.; RACETTE, W.L. Macromolecule replacers in food products. **Critical Reviews in Food Science**, v. 32, n. 3, p. 275, 1992.

SHITTU, T.A.; LAWAL, M.O. Factors affecting instant properties of powdered cocoa beverages. **Food Chemistry**, v. 100, p. 91 – 98, 2007.

SILVA, D. P. Estudo do comportamento fluidodinâmico da celulose microcristalina em leito fluidizado. 2000. 110p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

SILVA, M.A.; SOBRAL, P. J. A.; KIECKBUSCH, T. G. State diagrams of freeze-dried camu-camu (*Myrciaria dubia* (HBK) Mc Vaugh) pulp with and without maltodextrin addition. Journal of Food Engineering., v. 77, p. 426-432, 2006.

SLADE, L.; LEVINE, H. Recent advances in starch retrogradation. In: STIVALA, S. S.; CRESCENZI, V. Industrial Polysaccharides–The Impact of Biotechnology and Advanced Methodologies, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1987.

SLADE, L.; LEVINE, H. Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.30, p.115-360, 1991.

SLADE, L.; LEVINE, H.; LEVOLELLA, J.; WANG, M. The glassy state phenomenon in applications for the food industry: application of the food polymer science approach to

structure-function relationships of sucrose in cookie and cracker systems. **Journal Science Food Agriulture**, v.63, p.133-176, 1993.

SOBRAL, P.J.A.; TELIS, V.R.N.; HABITANTE, A.M.Q.B.; SERENO, A. Phase diagram for freeze-dried persimmon. **Thermochimica Acta**, v.376, p.83-89, 2001.

STRAHM, B. Fundamentals of polymer science as an applied extrusion tool. **Cereal Food World**, v.43, n.8, p.621-625, 1998.

STRIEGEL, A.M.; PLATTNER, R.D.; WILLETT, J.L. Effect of branching on the chromatographic behavior of dendrimers vs. linear polysaccharides. **Polymer Preprints**, v. 39, n. 2, p. 727-728, 1998.

TELIS, V.R.N.; SOBRAL, P.J.A. Glass transition and state diagram for freeze-dried pineapple. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, v.34, p.199-205. 2001.

TRUONG, V.; BHANDARI, B. R.; HOWES, T. Optimization of co-current spray drying process of sugar-rich foods. Part I – Moisture and glass transition temperature profile during drying. Journal of Food Engineering, v. 71, p. 55 - 65, 2005a.

TRUONG, V.; BHANDARI, B. R.; HOWES, T. Optimization of cocurrent spray drying process of sugar-rich foods. Part II – Optimization of spray drying process based on glass transition concept. **Journal of Food Engineering**, v. 71, p. 66 – 72, 2005b.

TSAMI, E.; MARINOS-KOURIS, D.; MAROULIS, Z.B. Water sorption isotherms of raisins, currants, figs, prunes and apricots. **Journal of Food Science**, v.55, n.6, p.1594 – 1597, 1990.

TURCHIULI, C.; ELOUALIA, Z.; EL-MANSOURI, N.; DUMOULIN, E. Fluidized bed agglomeration: Agglomerates shape and end-use properties. **Powder Technology**, v.157, p. 168–175, 2005.

URQUHART, A. R. Sorption water by cellulose and starch. In: HONEYMAN, J. (Ed.). **Recent advances in the chemistry of cellulose and starch**, p. 240 – 264, London: Heywood; Company, 1959.
VAN DER BERGH. Vapour sorption equilibria and other water-starch interactions: a physico-chemical approach. Ph.D. Thesis, Agricultural University Wageningen. The Netherlands, 1981.

VERDURMEN, R.E.M.; HOUWELINGEN, G.; GUNSING, M.; VERSHUEREN, M. Agglomeration in spray drying installations (The EDECAD Project): Stickiness measurements and simulation results. **Drying Technology**, v.24, p.721-726, 2006.

VODOVOTZ, Y.; CHINACHOTI, P. Thermal transitions in gelatinized wheat starch at different moisture contents by dynamic mechanical analysis. **Journal of Food Science**, v.61, n.5, p.932-941, 1996.

WANG, Y.J.; WANG, L. Structures and properties of commercial maltodextrins from corn, potato and rice starches. **Starch/Stärke**, v.52, p.296-304, 2000.

 WEBB, P. A. Volume and Density Determinations for Particle Technologists.
Micromeritics Instrument Corp. 2/16/01. Disponível em: http://www.micromeritics.com. Acesso em: 02/Fev/2001.

WESTGATE, P.; LEE, J. Y.; LADISCH, M. R. Modelling of equilibrium sorption of water vapour on starchy materials. **American Society of Agricultural Engineers**, v.35, p.213-219, 1992.

WHITE, K.L.; BELL, L.N. Glucose loss and Maillard browning in solids as affected by porosity and collapse. **Journal of Food Science**, v.64, n.6, p.1010-1014, 1999.

WHITE, G.W.; CAKEBREAD, S. H. The glassy state in certain sugar-containing food products. Journal of Food Technology, v.1, n.1, p.73-82, 1966.

WHITE, D.R.; HUDSON, P.; ADAMSON, J.T. Dextrin characterization by highperformance anion-exchange chromatography-repulsed amperometric detection and sizeexclusion chromatography-multi-angle light scattreing index detection. **Journal of Chromatography A**, v. 997, p. 79-85, 2003.

YANKOV, D., DOBREVA, E., BESCHKOV, V., EMANUILOVA, E., Study of optimum conditions and kinetics of starch hydrolysis by means of thermostable α -amylase. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 8, n. 11, p. 665-667, 1986.

APÊNDICE A

Distribuição de Massas Moleculares (GPC)



(c)

(**d**)

Figura A1. Distribuição obtida por GPC para maltodextrinas da *Corn Products*: (a) *Globe*[®] 1805; (b) *Mor-rex*[®] 1910; (c) *Mor-rex*[®] 1914; (d) *Mor-rex*[®] 1920.



Figura A2. Distribuição obtida por GPC para maltodextrinas da *Cargill*: (a) *Maltogill*[®]10; (b) *Maltogill*[®]20; (c) *Maltodry*[®]10; (d) *Maltodry*[®]20.



Figura A3. Distribuição obtida por GPC para maltodextrinas da *Cia Lorenz*: (a) *Lorelite 5*; (b) *Loremalt 2001*; (c) *Loremalt 2002*; (d) *Loremalt 2030*.

APÊNDICE B

Determinação da T_g por DSC (Termogramas)



Figura B1. Termograma obtido por DSC da maltodextrina *Mor-rex*[®] 1910 liofilizada.



Figura B2. Termogramas obtidos por DSC das maltodextrinas acondicionadas em URE de 84,3% (KCl) - Efeito da massa molecular.



Figura B3. Termograma obtido por DSC da maltodextrina *Mor-rex*[®] 1920 acondicionada em URE de 75,5% (NaCl) - Perfil da 1^ª. e 2^ª. corrida.

APÊNDICE C

Condicionamento de equilíbrio dinâmico para determinação das isotermas de sorção e dessorção



Figura C1. Condicionamento de equilíbrio para a maltodextrina *Mor-rex[®] 1914* durante a determinação das isotermas de sorção e dessorção a 45°C.

APÊNDICE D

Os dados do Planejamento Fatorial Fracionário 2⁽⁵⁻¹⁾ das amostras de maltodextrina gerados pelo Programa *Statistica* estão apresentados nas Tabelas D.1, D.2, D.3 e D.4.

Tabela D.1. Efeito estimado, erro puro, grau de significância das variáveis independentes na taxa de dissolução da amostra *Globe*[®] 1805.

Fatores	Efeito estimado	Erro puro	Significância estatística (p)	
Média*	24,1053	0,3974	0,0003	
Temperatura	-1,2083	0,8660	0,2977	
Fluxo	-0,4583	0,8660	0,6495	
Pressão	-1,7083	0,8660	0,1873	
Sacarose	-2,1250	0,8660	0,1336	
Glicose	-0,7083	0,8660	0,4993	

*Valores significativos ao nível de 95% de confiança ($p \le 0.05$).

Tabela D.2. Efeito estimado, erro puro, grau de significância das variáveis independentes na taxa de dissolução da amostra *Mor-rex*[®] 1910.

Fatores	Efeito estimado	Erro puro	Significância estatística (p)	
Média*	20,8246	1,0000	0,0023	
Temperatura	0,3333	2,1794	0,8925	
Fluxo	-2,0833	2,1794	0,4400	
Pressão	0,7500	2,1794	0,7636	
Sacarose	5,0833	2,1794	0,1449	
Glicose	-1,0000	2,1794	0,6913	

Fatores	Efeito estimado	Erro puro	Significância estatística (p)	
Média*	22,8421	0,2294	0,0001	
Temperatura	-1,4167	0,5000	0,1053	
Fluxo	-1,3333	0,5000	0,1165	
Pressão*	9,7500	0,5000	0,0026	
Sacarose*	-2,3333	0,5000	0,0430	
Glicose	-1,2500	0,5000	0,1296	

Tabela D.3. Efeito estimado, erro puro, grau de significância das variáveis independentes na taxa de dissolução da amostra *Mor-rex*[®] 1914.

*Valores significativos ao nível de 95% de confiança ($p \le 0.05$).

Tabela D.4. Efeito estimado, erro puro, grau de significância das variáveis independentes na taxa de dissolução da amostra *Mor-rex*[®] 1920.

Fatores	Efeito estimado	Erro puro	Significância estatística (p)	
Média*	27,8772	0,0442	2,5083E-06	
Temperatura*	2,2917	0,0962	0,0018	
Fluxo*	1,6250	0,0962	0,0035	
Pressão*	3,0417	0,0962	0,0010	
Sacarose*	0,5417	0,0962	0,0301	
Glicose*	-1,2916	0,0962	0,0055	

<u>APÊNDICE E</u>

Os dados do Planejamento Fatorial Completo 2^3 da amostra *Mor-Rex*[®] 1920 gerados pelo Programa *Statistica* 5.1, estão apresentados nas Tabelas E.1.; E.2. e E.3.

Tabela E.1. Coeficientes de regressão, erro puro, grau de significância das variáveis independentes na taxa de dissolução da amostra *Mor-rex*[®] 1920.

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro puro	Significância estatística (p)	
Média*	17,48	0,19	0,000	
Temperatura (L)	-0,04	0,09	0,709	
Temperatura (Q)*	-0,46	0,10	0,044	
Fluxo (L)	0,14	0,09	0,254	
Fluxo (Q)*	1,08	0,10	0,008	
Pressão (L)*	0,62	0,09	0,021	
Pressão (Q)*	2,90	0,10	0,001	
Temp X Fluxo	0,50	0,12	0,051	
Temp X Pressão	-0,50	0,12	0,051	
Fluxo X Pressão*	-1,08	0,12	0,012	

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro puro	Significância estatística (p)	
Média*	17,48	0,19	0,000	
Temperatura (Q)*	-0,46	0,10	0,044	
Fluxo (Q)*	1,08	0,10	0,008	
Pressão (L)*	0,62	0,09	0,021	
Pressão (Q)*	2,90	0,10	0,001	
Fluxo X Pressão*	-1,08	0,12	0,012	

Tabela E.2. Coeficientes de regressão, erro puro, grau de significância das variáveis independentes na taxa de dissolução da amostra *Mor-rex*[®] 1920, ignorando os parâmetros não significativos.

*Valores significativos ao nível de 95% de confiança ($p \le 0.05$).

Tabela E.3. Tabela ANOVA para validação do modelo de tempo de dissolução para amostra *Mor-rex*[®] 1920, com os parâmetros não significativos ignorados.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	р
Regressão	134,38	5	26,88	6,22	0,01162
Resíduos	47,52	11	4,32		
Falta Ajuste	47,3	9	5,25	47,78	0,02089
Erro Puro	0,22	2	0,11		
Total	181,9	16			