UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ESTUDO DO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO DE PECTINA EM LEITO FLUIDIZADO: EFEITO SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

TALITA AKEMI MEDEIROS HIRATA

Engenheira de Alimentos

Prof.ª Dr.ª FLORENCIA CECÍLIA MENEGALLI

Orientadora

Prof. Dr. GUSTAVO CÉSAR DACANAL

Co-Orientador

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

- CAMPINAS/ SP, 2011 –

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

Hirata, Talita Akemi Medeiros
H613e Estudo do processo de aglomeração de pectina em leito fluidizado: efeito sobre as propriedades fisico-químicas / Talita Akemi Medeiros Hirata. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.

Orientador: Florencia Cecilia Menegali
Co-orientador: Gustavo César Dacanal
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Aglomeração. 2. Pectina. 3. Leito fluidizado pulsado. I. Menegali, Florencia Cecilia. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

cars/bibfea

Título em inglês: Study of the pectin agglomeration process: effect on physicochemical properties
Palavras-chave em inglês (Keywords): Agglomeration, Pectin, Pulsed fluid bed
Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos
Banca examinadora: Florencia Cecilia Menegali
Marcelo Nitz da Costa
Miriam Dupas Hubinger
Carmen Sílvia Fávaro Trindade
Rosiane Lopes da Cunha
Data da Defesa: /03/2011
Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos

Este exemplar corresponde à redação final da dissertação defendida por Talita Akemi Medeiros Hirata aprovado pela comissão julgadora em ____/____/____.

_____

Profª. Drª. Florencia Cecília Menegalli

(Orientadora)

_____

Prof. Dr. Marcelo Nitz da Costa

(Membro)

_____

Profª. Drª. Miriam Dupas Hubinger

(Membro)

_____

Profª. Drª. Carmen Sílvia Favaro Trindade

(Membro)

_____

Profª. Drª. Rosiane Lopes da Cunha

(Membro)

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Nelson e Sonia, por iluminarem meu caminho com afeto e dedicação, pela compreensão e amor.

Às minhas queridas irmãs, Erin, Gisele e Giovana, pelo incentivo a sempre seguir em frente, pelas companhias e momentos de alegria.

Ao meu marido Nelson, pelo amor e compreensão nos momentos difíceis, pelo carinho e por sempre me fazer sorrir quando tudo parece estar perdido.

Às minhas amigas de mestrado, Lorena, Fran, Susan, Suzana, Cris, Paula e Telma pelos grupos de estudo, pelos almoços e jantares de fim de semana (nossos momentos de descontração), pela companhia e amizade.

Às amigas da sala 16, Fran, Margarita, Titi e Vanessa, pela paciência e auxílio quando precisei.

Ao pessoal do Laboratório de Engenharia de Processos, Joyce e dona Ana.

Aos funcionários da FEA.

Aos professores do DEA/FEA, pela participação fundamental na minha formação.

À Capes, pela bolsa de mestrado concedida.

Em especial, à Profª. Drª. Florencia C. Menegalli, pelos ensinamentos, orientação, apoio e dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho. Ao Prof. Dr. Gustavo C. Dacanal, pela co-orientação, paciência e pelos ensinamentos durante a pesquisa.

À Deus, pela presença em minha vida.

RESUMO

Com o aumento da variedade de produtos em pó, produzidos por diversas indústrias alimentícias, há a necessidade de informações detalhadas a respeito do seu manuseio e processamento voltadas para a aplicação em diversos produtos alimentares. O aumento do tamanho de partículas finas pelo processo de aglomeração em leito fluidizado proporciona benefícios que incluem redução de perdas de finos e perigo ou desconforto na manipulação, e principalmente, melhoria das propriedades de instantaneização do pó, por exemplo, solubilidade, dispersão em líquidos etc. Os leitos fluidizados pulsados possuem uma série de vantagens em relação aos leitos convencionais, podendo-se destacar a fácil fluidização de partículas irregulares com tamanhos distintos. A pectina é muito conhecida como agente geleificante e vem sendo utilizada na forma de pó. Este trabalho teve como objetivo estudar as modificações nas propriedades físicas da pectina em pó produzida por aglomeração em leito fluidizado pulsado. As condições ótimas de processo foram obtidas por meio de planejamento experimental, ou delineamento composto central 2^4. As variáveis estudadas foram temperatura do ar, vazão de ligante, velocidade de fluidização do ar e frequência de pulsação do ar. Obteve-se um rendimento no processo superior a 80% e o aumento de tamanho da partícula foi de quase 340%. O produto foi caracterizado por análises de umidade, instantaneização, dissolução, morfologia, distribuição do tamanho da partícula e do diâmetro médio, fluidez e fragilidade do aglomerado. O aglomerado se mostrou mais poroso e irregular comparado com a matéria-prima que é mais compacta e circular. As partículas aglomeradas apresentaram melhora na aparência, na fluidez, bem como nas propriedades de instantaneização e dissolução. Verificou-se também que a tensão na ruptura e o módulo de elasticidade do gel formado pelo produto aglomerado foram superiores ao gel da matéria-prima.

Palavras–Chaves: Pectina, Aglomeração, Leito Fluidizado Pulsado.

ABSTRACT

The agglomeration of food powders is commonly used to produce porous granules with higher wettability and dispersability. The agglomeration process promotes the particles enlargement and reduction of fines and result in some benefits, including lower rates of particles elutriation and danger reduction in handling or inhalation. Fluid bed agglomeration is commonly used to improve the instant properties of spray-dried food powders. However, the fluidization of spray-dried particles is characterized by cracks and channels. The pulsed fluid bed has some advantages over the conventional fluid bed equipment, including easy fluidization of irregular particles of different sizes. Pectin is widely used in the food industries as a gelling agent and has been used in powder form. The aim of this work was to study the changes in the physical properties of pectin powder produced by agglomeration in pulsed fluidized bed. The optimal process conditions were obtained by a full factorial design 2^4. The variables studied were fluidizing air temperature, binder flow rate, fluidizing air velocity and air pulsation frequency. Agglomerated process presented a process yield above 80% and an increase of almost 340% in the mean particle diameter. The product was characterized by moisture, wettability, dissolution, morphology, particle size distribution and mean diameter, fluidity and fragility of the agglomerated. The agglomerated was more porous and irregular compared with the raw material that is more compact and circular. The agglomerated particles showed an improvement in appearance, fluidity and the properties of wettability and dissolution. It was also found that the stress at fracture and modulus of elasticity of the gel formed by the agglomerated product were higher than the gel obtained from the raw material.

Key Words: Pectin, Agglomeration, Pulsed fluid bed.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS xi

LISTA DE TABELAS xiv

NOMENCLATURA xvi

1. INTRODUÇÃO 1

1.2. Objetivo Geral 1

1.3. Objetivos Específicos 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

2.1. Processo de Aglomeração 3

2.2. Mecanismos de Ligação 4

2.3. Aglomeração em Leito Fluidizado Pulsado 5

2.4. Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas do Aglomerado 7

2.4.1. Fluidez 7

2.4.2. Fragilidade 8

2.4.3. Dureza 9

2.4.4. Instantaneização 9

2.4.5. Morfologia 9

2.4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 11

2.4.6. Isotermas de Sorção 13

2.4.7. Temperatura de Transição Vítrea (T_g) e Pegajosidade 14

2.5. Substâncias Pécticas 15

2.5.1. Pectina 15

2.5.2. Extração da pectina 19

2.5.3. Pectinas comerciais e suas aplicações 19

2.5.4. Pectina Instantânea 20
3. MATERIAL E MÉTODOS 22
3.1. Matéria-Prima 22
3.2. Leito Fluidizado 22
3.2.1. Funcionamento do Equipamento 23
3.3. Faixa de vazão de ligante 24
3.4. Delineamento Composto Central Rotacional 2^4 para granulação de pectina 25
3.5. Caracterização da Matéria-Prima e Pectina Aglomerada 29
3.5.1. Umidade 29
3.5.2. Propriedades de Dissolução 29
3.5.3. Tempo de Instantaneização 30
3.5.4. Fragilidade 31
3.5.5. Fluidez 31
3.5.6. Morfologia 32
3.5.7. Diâmetro médio e Distribuição de Tamanho de Partículas 33
3.5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 33
3.5.9. Isotermas de Sorção 33
3.5.10. Temperatura de Transição Vítrea 34
3.5.11. Comportamento Mecânico dos Géis 35
3.6. Apresentação dos Resultados 37
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 38
4.1. Caracterização da Matéria-Prima 38
4.1.1. Determinação da Temperatura de Transição Vítrea da Matéria-Prima 38
4.1.2. Isotermas de Sorção 41
4.2. Testes Preliminares 43

4.2.1. Fluidodinâmica do leito 43
4.3. Delineamento Composto Central Rotacional 2^4 para granulação de pectina 48
4.3.1 Superfícies de respostas e Curvas de Contorno para o DCCR 67
4.3.2 Otimização e Validação do DCCR 75
4.4. Caracterização do Produto Aglomerado 77
4.4.1. Umidade 77
4.4.2. Tempo de Instantaneização e Dissolução 77
4.4.3 Fragilidade 79
4.4.4. Fluidez 79
4.4.5. Morfologia 80
4.4.6. Diâmetro Médio e Distribuição do Tamanho de Partícula 84
4.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 86
4.4.8 Comportamento Mecânico dos Géis 88
5. CONCLUSÕES 89
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 90
ANEXOS 95
APÊNDICE I 97

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquematização do processo de aglomeração (IVESON *et al*, 2001). 4

Figura 2.2. Os cinco tipos de adsorção de van der Waals (BRUNAUER *et al*, 1940). 13

Figura 2.3. Estrutura química da pectina. 17

Figura 2.4. Tipos de Pectina. 18

Figura 3.1. Esquema do leito fluidizado. A – Ventilador; B – Válvula gaveta; C – Resistência elétrica; D – Controlador de temperatura; E – Desvio do ar; F – Rotâmetro; G – Sensor de temperatura; H – Placa distribuidora de ar; I – Válvula esfera (sistema de pulsação); J – Câmara de acrílico (leito); K – Bico aspersor; L – Ciclone. 22

Figura 3.2. Esquema do dispositivo utilizado para o teste de dissolução. 30

Figura 3.3. Esquema do dispositivo para teste de Instantaneização. 30

Figura 4.1. Comportamento térmico da pectina em pó no estado seco. 39

Figura 4.2. Comportamento térmico da pectina armazenada em ambientes com diferentes umidades relativas. 40

Figura 4.3. Isoterma de sorção para matéria-prima a 25°C. 42

Figura 4.4. Perfis de queda de pressão, queda de pressão em função velocidade de fluidização do ar para 0,200 kg de pectina em pó em diferentes frequências de pulsação do ar. 44

Figura 4.5. Velocidade mínima de fluidização da partícula *versus* frequência de pulsação do ar. 45

Figura 4.6. Queda de Pressão no interior do leito *versus* o tempo de processo durante a aglomeração da pectina em pó para diferentes frequências de pulsação. 48

Figura 4.7. Valores observados em função dos valores preditos pelo modelo para a resposta rendimento. 53

Figura 4.8. Rendimento do processo observado experimentalmente e valores previstos pelo modelo. 54

Figura 4.9. Desvios relativos dos valores preditos em relação aos valores experimentais para a resposta rendimento do processo. 54

Figura 4.10. Valores observados em função dos valores preditos para a resposta da umidade da pectina aglomerada. 57

Figura 4.11. Umidade da pectina aglomerada observada experimentalmente e dos valores previstos pelo modelo. 58

Figura 4.12. Desvios relativos dos valores preditos em relação aos valores experimentais para a resposta umidade do produto final. 58

Figura 4.13. Valores observados em função dos valores preditos para a resposta tamanho do diâmetro médio da partícula. 61

Figura 4.14. Diâmetros médios de partículas da pectina aglomerada observada experimentalmente e dos valores previstos pelo modelo. 62

Figura 4.15. Desvios relativos dos valores preditos em relação aos valores experimentais para a resposta diâmetro médio de partícula. 62

Figura 4.16. Valores observados em função dos valores preditos para a resposta umidade relativa na saída do leito. 65

Figura 4.17. Umidade relativa na saída do leito observada experimentalmente e dos valores previstos pelo modelo. 66

Figura 4.18. Desvios relativos dos valores preditos em relação aos valores experimentais para a resposta umidade relativa na saída do leito. 66

Figura 4.19. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta rendimento dopProcesso em função da Q_{lig} e T_f (a); T_f e V_f (b); V_f e Q_{lig} (c) e FP e Q_{lig} (d). 68

Figura 4.20. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta umidade do produto em função da Q_{lig} e T_f (a); T_f e V_f (b); V_f e Q_{lig} (c) e FP e Q_{lig} (d). 70

Figura 4.21. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta diâmetro médio da partícula em função da Q_{lig} e T_f (a); T_f e V_f (b); V_f e Q_{lig} (c) e FP e Q_{lig} (d). 72

Figura 4.22. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta diâmetro médio da partícula em função da Q_{lig} e T_f (a); T_f e V_f (b); V_f e Q_{lig} (c) e FP e Q_{lig} (d). 74

Figura 4.23. Teste de Instantaneização para matéria-prima (a) e pectina aglomerada (b) e respectivas camadas de géis formadas. 78

Figura 4.24. Teste de Dissolução da matéria-prima (a) e da pectina aglomerada (b). 79

Figura 4.25. Partículas de pectina em pó, obtidas pelo esteriomicroscópio (a) e em modo binário (b). 81

Figura 4.26. Partículas de pectina em pó aglomerada, obtidas pelo esteriomicroscópio (a) e em modo binário (b). 82

Figura 4.27. Fatores de forma para os diferentes tamanhos de partícula da matéria-prima (esquerda) e do produto aglomerado (direita): Compacidade e Circularidade. 83

Figura 4.28. Fatores de forma para os diferentes tamanhos de partícula da matéria-prima (esquerda) e do produto aglomerado (direita): Arredondamento e Elongação. 84

Figura 4.29. Distribuição do tamanho de partículas para a matéria-prima e para o ponto ótimo de processo. 85

Figura 4.30. Micrografias para matéria-prima (esquerda) e produto aglomerado (direita) com aumento de 50 (a), (b); 100 (c), (d); 200 (e), (f) e 500 vezes (g), (h). 87

Figura 4.31. Propriedades mecânicas dos géis de pectina em pó e pectina aglomerada. Tensão na ruptura (σ_R), Deformação na ruptura (ε_R) e Módulo de Elasticidade (E). As barras representam o desvio padrão entre as replicatas. 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Relação entre o índice de Hausner (HR) e o nível de fluidez. 8

Tabela 2 2. Relação entre o índice de Carr (I_{Carr}) e o nível de fluidez. 8

Tabela 2.3. Relação entre o valor de *C* e a forma da partícula. 11

Tabela 3.1. Condições operacionais dos ensaios preliminares e umidade da pectina aglomerada. 25

Tabela 3.2. Níveis estudados no DCCR do processo de aglomeração de pectina em pó. ... 26

Tabela 3.3. Variáveis fixas utilizadas no DCCR do processo de aglomeração de pectina em pó. 27

Tabela 3.4. Matriz do delineamento com variáveis codificadas e reais. 28

Tabela 3.5. Umidades relativas de equilíbrio (URE) das soluções salinas saturadas a 25ºC. 35

Tabela 4.1. Especificações da Pectina em pó. 38

Tabela 4.2. Valores de temperatura de transição vítrea (T_g), para a sacarose (forma anidra), encontrados por diferentes autores. 41

Tabela 4.3. Valores estimados dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção pela Equação de GAB para matéria-prima. 42

Tabela 4.4. Valores médios de quedas de pressão e índices de fluidização para diferentes frequências de pulsação. 47

Tabela 4.5. Matriz do delineamento com variáveis codificadas, reais e rendimento do processo, umidade em base seca, diâmetro médio de partícula e umidade relativa na saída do leito. 49

Tabela 4.6. Coeficientes de regressão encontrados pelo modelo codificado para a resposta rendimento de processo. 51

Tabela 4.7. ANOVA para a resposta rendimento do processo. 52

Tabela 4.8. Coeficientes de regressão encontrados pelo modelo codificado para a resposta Umidade do produto. 55

Tabela 4.9. ANOVA para a resposta umidade da pectina aglomerada. 56

Tabela 4.10. Coeficientes de regressão encontrados pelo modelo codificado para a resposta diâmetro médio da partícula. 59

Tabela 4.11. ANOVA para a resposta tamanho do diâmetro médio da pectina aglomerada. 60

Tabela 4.12. Coeficientes de regressão encontrados pelo modelo codificado para a resposta Umidade relativa do ar na saída do leito. 63

Tabela 4.13. ANOVA para a resposta umidade relativa na saída do leito. 64

Tabela 4.14. Parâmetros operacionais otimizados, valores preditos e valores experimentais. 76

Tabela 4.15. Valores preditos pelo modelo e valores experimentais para as respostas Rendimento (*Yld*), Umidade do Produto (*Mst*), Diâmetro Médio da Partícula (dp_m) e Umidade Relativa do ar na saída do leito (rh_{out}). 76

Tabela 4.16. Relação estabelecida entre a matéria-prima, o produto aglomerado, índice de Hausner (HR) e nível de fluidez para as partículas de pectina em pó. 80

Tabela 4.17. Diâmetro médio da matéria-prima e da pectina aglomerada. 85

Tabela A.1. Informação Nutricional da Pectina em pó. 96

Tabela A.2. Fração mássica da matéria-prima e do produto aglomerado para diferentes intervalos de diâmetro médio de partícula. 98

Tabela A.3. Fração mássica do produto aglomerado para diferentes intervalos de diâmetro médio de partícula nos 27 ensaios. 99

NOMENCLATURA

$H(t)$	Altura no tempo t
H_0	Altura no início da compressão
ATM	Alto teor de metoxilação
A_0	Área de contato inicial do gel
A_p	Área de projeção
A	Área de seção transversal
a_w	Atividade de água
BTM	Baixo teor de metoxilação
b.s.	Base seca
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
C	Circularidade
K	Coeficiente de ajuste
R^2	Coeficiente de determinação do ajuste, Coeficiente de correlação
C e k	Constantes dependentes da temperatura
X	Conteúdo de umidade (b.s.)
Xm	Conteúdo de umidade da monocamada (b.s.)
DCCR	Delineamento composto central rotacional

a	Diâmetro equivalente ao da partícula fina
s	Desvio padrão
dp_{eq}	Diâmetro equivalente
dp_m	Diâmetro médio da partícula
F_{min}	Diâmetro mínimo de Feret
F_{max}	Diâmetro máximo de Feret
F	Força de adesão entre as partículas
$F(t)$	Força no tempo t
HM-SAG	Graus SAG, gramas de sacarose capaz de gelificar um grama de pectina
x_i	I-ésimo valor
HR	Índice de Hausner
I_{Carr}	Índice de Carr
x_i	Intervalo de tamanho das partículas
m_1	Massa de amostra inserida no leito
m_2	Massa de amostra retirada do leito
$m_{partículas}$	Massa de partículas
$\bar{x}$	Média dos resultados
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
E	Módulo de elasticidade

N	Número total de repetições
P	Perímetro de contorno da partícula
mg	Peso das partículas
p	Pressão de vapor da água presente no alimento na temperatura do alimento
p_o	Pressão de vapor da água pura na temperatura do alimento
%U.R.	Porcentagem de umidade relativa do ar
Yld	Rendimento do processo
SS	Sólidos solúveis
T_s	Temperatura de pegajosidade
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_f	Temperatura do ar fluidizante
t	Tempo
Mst	Umidade do produto
rh_{out}	Umidade relativa do ar na saída do leito
URE	Umidade relativa de equilíbrio
Q_{lig}	Vazão de ligante
V_f	Velocidade de fluidização do ar
U(t)	Velocidade de fluido fluidizante
$V_{partículas}$	Volume de partículas

Símbolos Gregos

ε_H	Deformação de Hencky
ρ_b	Densidade do leito de partículas
ρ_t	Densidade do leito de partículas compactado
σ_t	Resistência à ruptura
ε	Porosidade do aglomerado
ΔP	Queda de pressão

1. INTRODUÇÃO

A aglomeração de pós, em geral, pode ser descrita como um processo em que partículas finas se unem para que uma partícula maior seja formada (aglomerado ou grânulo) (PALZER, 2005). O aumento do tamanho das partículas de pós por granulação é um método bastante usado nas indústrias para melhorar as características do produto em pó, como propriedades de instantaneização, fluidez, densidade, aparência e diminuição de finos. Esse último é um pré-requisito para produtos que contenham substâncias alergênicas (CAPES, 1980; HOGEKAMP *et al*., 1996) e uma boa fluidez melhora o uso em equipamentos, bem como facilita o manuseio pelo consumidor final (KNOWLTON *et al*, 1994; PALZER, 2007).

Pectina é um polissacarídeo conhecido há muito tempo e até hoje é um dos mais importantes na indústria de alimentos, que nos últimos trinta anos vêm se utilizando desse produto na forma de pó, como ingrediente de grande valor para fabricação de geleia (BOBBIO e BOBBIO, 2003).

A pectina é muito conhecida como agente geleificante, mas pode agir, também, como espessante e estabilizante, pois sua estrutura, diferente de outras substâncias, tem a capacidade de formar gel na presença de água, açúcar e ácidos. As diversas funções da pectina são atribuídas à estrutura funcional de sua molécula, em que as regiões polar e apolar são capazes de se incorporar a sistemas alimentares tão diversos quanto bebidas dietéticas, achocolatados, maionese e iogurte (MAY, 1990; WALTER, 1991).

A pectina, em geral, é comercializada como um pó de granulometria muito fina, tamanho da partícula menor que 0,25 mm e quando aglomerada, suas propriedades de solubilidade e dispersibilidade podem ser melhoradas.

1.2. Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo geral estudar o processo de aglomeração da pectina em leito fluidizado pulsado e analisar as alterações morfológicas bem como a qualidade do produto aglomerado (propriedades físico-químicas e mecânicas), visando aumentar a instantaneização do produto sem alterar seu poder de geleificação.

1.3. Objetivos Específicos

1. Estudar o comportamento fluidodinâmico do processo de aglomeração da pectina.
2. Determinar as condições ótimas do processo.
3. Caracterização físico-química da pectina.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processo de Aglomeração

Aglomeração é um processo em que ocorre o aumento de tamanho da partícula, usado para melhorar ou modificar as propriedades do produto em pó. Nas indústrias de alimentos, esse processo permite a produção de alimentos instantâneos, como leite em pó, achocolatados, sopas, molhos, alimentos infantis entre outros, ou seja, alimentos que se reconstituem rapidamente na presença de água ou leite, por exemplo.

O processo de aglomeração é considerado como a combinação de três mecanismos, como pode ser observado na Figura 2.1.

i. Umidificação e Nucleação: o líquido ligante entra em contato com o pó seco, iniciando a formação dos grânulos. A nucleação é definida como a adesão de uma partícula a outra devido à presença de um ligante na superfície da partícula;

ii. Consolidação e Coalescência: nesta etapa a colisão dos grânulos entre si produz o aumento do tamanho de partículas. Na coalescência, a superfície porosa do grânulo é saturada com ligante e os grânulos colidentes são suficientemente maleáveis para permitir a deformação e união;

iii. Atrito e Quebra: quando os grânulos se rompem devido a algum impacto, desgaste ou uma posterior manipulação (TARDOS *et al*, 1997; IVESON *et al*, 2001).

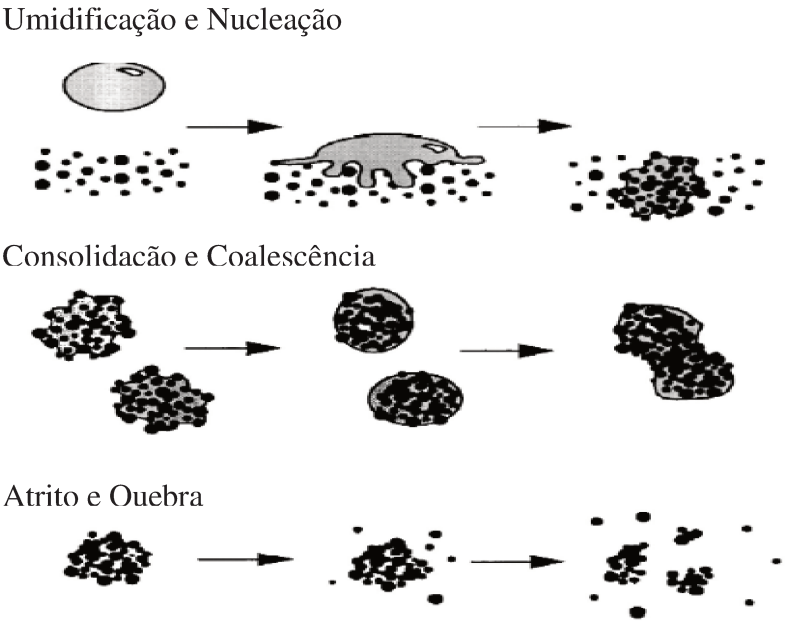


Figura 2. 1. Esquematização do processo de aglomeração (IVESON *et al*, 2001).

2.2. Mecanismos de Ligação

As forças de coesão entre partículas pequenas são difíceis de medir diretamente devido à baixa magnitude e as limitações da pequena dimensão. Todavia, um bom entendimento da interação entre as partículas é fundamental para o processo de aglomeração. Por exemplo, durante a formação de um aglomerado por agitação, a força de ligação determinará qual o mecanismo de crescimento e a cinética e influencia a forma do aglomerado. A força ligação também é importante para determinar as propriedades do produto final como a resistência ao manuseio durante um processo posterior.

De acordo com Pietsch (2002), os mecanismos de ligação na aglomeração estão divididos em cinco grupos, I a V.

I – *Pontes Sólidas*: formadas por sinterização, fusão parcial, reação química, recristalização durante a secagem (recristalização e deposição);

II – *Adesão e Força de Coesão*: formação de pontes líquidas por adição de ligantes altamente viscosos e camadas de adsorção;

III – *Tensão Superficial e Capilaridade*: ligantes líquidos e capilaridade;

Um dos mecanismos mais comuns da aglomeração é os ligantes líquidos que ligam os pontos entre as partículas formando o aglomerado. Esses ligantes podem surgir a partir da água livre ou por capilaridade. Eles são pré-condição para a formação de pontes sólidas.

IV – *Força de Atração entre os sólidos*: força molecular (van der Walls, ligações livres e pontes de hidrogênio), forças elétricas e forças magnéticas;

V – *Pontes de encaixe*: Normalmente, pontes de encaixe ocorrem quando a partícula sólida tem uma forma, por exemplo, fibrosa em que as dobras se encaixam uma sobre a outra durante a granulação ou em processos de compactação.

Como a estabilidade da ponte líquida de baixa viscosidade é limitada, deve-se transformar em uma ponte amorfa ou ponte sólida cristalina de alta viscosidade por meio da secagem ou resfriamento. Outros mecanismos, como as forças eletrostáticas, desempenham um papel menor na aglomeração de alimentos. A resistência à ruptura de um aglomerado pode ser estimada usando a Equação 2.1, em que F é a força de adesão entre as partículas, ε a porosidade do aglomerado e K o coeficiente de ajuste.

$$\sigma_t = \frac{1-\varepsilon}{\pi \cdot a^2} \cdot KF \qquad \text{em que} \qquad K \approx \frac{\pi}{\varepsilon} \tag{2.1}$$

Usando π/ε como uma aproximação do valor de K, e a o diâmetro equivalente da partícula fina, é possível estimar a resistência à ruptura do aglomerado formado (PALZER, 2007).

2.3. Aglomeração em Leito Fluidizado Pulsado

A granulação em leito fluidizado difere das realizadas em outros tipos de equipamentos, pois o gás usado na agitação do pó também provoca a evaporação do ligante e o resfriamento (ou aquecimento) do pó. Somado a isso, há o aumento do tamanho da partícula que também provoca várias mudanças nas características de fluidização, principalmente nas propriedades de mistura do leito. Esses fenômenos de interação fazem

da aglomeração em leito fluidizado, um processo complexo e um dos mais versáteis, causando dificuldades no aumento da escala para uma escala industrial (TARDOS *et al*, 1997).

Os leitos fluidizados são equipamentos muito utilizados em processos industriais por suas altas taxas de transferência de massa e de calor entre os fluidos e as partículas, e entre as partículas e a parede do equipamento. No entanto, quando se processa sistemas particulados finos e coesivos, há pontos de fluxo não uniformes como espaços onde a fluidização não é completa, o que não é desejável para a eficiência global do processo. Muitos estudos mostram que a qualidade da fluidização pode ser melhorada por adição de vibrações ou pulsações no leito, como uma forma de eliminar a canalização do gás e melhorar então a qualidade da fluidização. A fluidização pulsada é uma operação na qual a velocidade de fluido fluidizante *U(t)* varia com o tempo seguindo uma função senoidal.

A pulsação pode produzir um fluxo mais uniforme e aumentar a eficiência do contato entre gás e sólido (JIN e LIU, 2005).

Poirier *et al* (2000), afirmou que o uso de leito fluidizado pulsado possui vantagens em relação ao leito convencional, assim como Dacanal (2009) estudou o efeito da frequência de pulsação no comportamento fluidodinâmico de suco de acerola em pó, proteína isolada de soja e maltodextrina em leito fluidizado cônico, utilizando diferentes frequências de pulsação e observou que o sistema de pulsação do ar fluidizante proporciona:

i) aumento da movimentação de partículas coesivas, melhorando a qualidade da fluidização;

ii) início da fluidização com menor vazão de ar que na fluidização convencional;

iii) minimização da formação de canais preferenciais;

iv) menor perda de carga durante o escoamento do ar através do leito de partículas.

Dacanal (2009) aglomerou produtos coesivos utilizando velocidades de fluidização reduzidas, e ainda, obteve baixos níveis de elutriação de partículas durante o processo.

2.4. Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas do Aglomerado

Algumas das propriedades desejadas dos produtos aglomerados incluem: diminuição de finos, o que minimiza as perdas, a inalação e riscos de explosão; melhoria da fluidez e manipulação, o que facilita o controle de medição do produto; massa específica aumentada e menor perda de carga necessária à movimentação do leito (IVESON *et al*, 2001).

O comportamento desses produtos em pó, durante o manuseio, é influenciado por características físicas e estruturais, como porosidade, tamanho, forma e massa específica. Essas propriedades dependem do tipo e das condições de processo utilizadas, como quantidade e natureza de ligante usado, do modo como o líquido é alimentado, das condições de secagem e agitação do equipamento. Aglomeração em leito fluidizado é um dos processos que fornecem aglomerados com alta porosidade e boa resistência mecânica para manipulação e embalagem (TURCHIULI *et al*, 2005).

As seguintes propriedades podem ser determinadas para um sistema particulado:

2.4.1. Fluidez

A fluidez de um pó não depende somente das características físicas da partícula, mas de uma combinação de diversos parâmetros próprios das condições do ambiente (temperatura, umidade) e do equipamento a ser utilizado. Índices simples têm sido propostos para estimar a fluidez de um pó. Entre eles, estão o índice de Hausner (HR) e Carr (I_{Carr}) os quais são calculados pela densidade do leito de partículas (ρ_b) e densidade do leito de partículas compactado (ρ_t), Equação 2.2 e 2.3 (TURCHIULI, 2005).

$$HR = \frac{\rho_b}{\rho_t} \tag{2.2}$$

$$I_{Carr} = \frac{(\rho_t - \rho_b)}{\rho_t} \tag{2.3}$$

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

Tabela 2. 1. Relação entre o índice de Hausner (HR) e o nível de fluidez.

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

Fonte: TURCHIULI (2005).

Tabela 2. 2. Relação entre o índice de Carr (I_{Carr}) e o nível de fluidez.

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

Fonte: TURCHIULI (2005).

2.4.2. Fragilidade

O objetivo da aglomeração é produzir partículas aglomeradas de maior tamanho. No entanto, estas partículas devem ser relativamente resistentes para evitar a quebra e formação de finos durante o manuseio do produto. A fragilidade caracteriza a capacidade das partículas de serem submetidas ao atrito e a quebra. Durante o uso ou o manuseio do pó, as partículas estão submetidas a choques, causando a quebra dos aglomerados mais fracos. Quando o atrito ou a quebra ocorre, partículas pequenas surgem mudando as propriedades do aglomerado obtido. Há diversas maneiras de se medir a fragilidade de um grânulo, muitas delas são baseadas na porcentagem de redução de tamanho da partícula obtida após um período de agitação, porém não há um teste padrão para se quantificar a fragilidade de um produto em pó (TURCHIULI, 2005).

2.4.3. Dureza

Segundo Eduardo e Lannes (2007), o processo de aglomeração forma grânulos com boas propriedades físicas. Esses autores testaram diferentes amostras de bebidas achocolatadas em pó e verificaram que o produto aglomerado é difícil de ser compactado, pois precisa de uma força maior para quebrar seus grânulos. Esses produtos não sofrerão problemas de compactação, e consequentemente terão melhores características de fluidez e instantaneização, bem como uma melhor aceitação do consumidor. Assim, a dureza de um grânulo seco é uma propriedade importante quando, na aplicação ou no uso, os grânulos são desintegrados ou dispersos. Em geral, a dureza determinará o grau com que o grânulo sofrerá desgaste ou quebra no manuseio durante um processo e/ou transporte do produto. Geralmente, o desgaste ocorre com a aplicação de pequenas forças, enquanto a quebra é provocada por aplicação de forças maiores (KNIGHT, 2001).

2.4.4. Instantaneização

Quando um pó é colocado em contato com um líquido, ocorrem as fases seguintes:

a) penetração do líquido no interior da estrutura porosa;

b) imersão das partículas ou parte do pó no líquido;

c) dispersão do pó no líquido;

d) dissolução das partículas no líquido (quando a substância é solúvel).

Para um pó com boas propriedades de instantaneização, essas quatro etapas devem ocorrer em poucos segundos. A instantaneização caracteriza a capacidade de um pó ser penetrado por um líquido por capilaridade. Existem diferentes métodos para se medir a instantaneização de um pó. Todos são baseados no tempo necessário para a saturação do líquido, em uma dada quantidade de pó derramado sobre ele (TURCHIULI, 2005).

2.4.5. Morfologia

Equipamentos para visualização, como microscópios associados a computadores podem fornecer imagens bidimensionais da superfície das partículas. Por meio dessas imagens pode-se analisar a morfologia, porém, é necessária a análise de um grande número

de partículas. Souza (2007) desenvolveu a metodologia para determinação de distribuição de tamanho e forma por análise de imagem, além de determinar o número mínimo de partículas a ser utilizado para que os parâmetros morfológicos fossem estatisticamente significativos.

A área de projeção A_p do contorno de uma partícula, obtida pela da análise da morfologia, pode ser usada para calcular o diâmetro equivalente, Equação 2.4.

$$dp_{eq} = 2\sqrt{\frac{A_p}{\pi}} \tag{2.4}$$

Para cada intervalo de tamanho de partículas pode ser feita uma média dos diâmetros equivalentes para se obter o diâmetro médio (dp_m), Equação 2.5.

$$dp_m = \sum x_i \cdot dp_{eq} \tag{2.5}$$

Associando a área de projeção com o perímetro do contorno da partícula, pode-se calcular a circularidade *C*, Equação 2.5.

$$Circularidade = \frac{P^2}{4\pi.A_p} \tag{2.6}$$

A circularidade *C* caracteriza tanto a elongação quanto a irregularidade (rugosidade) da partícula. Quanto maior a irregularidade e/ou elongação, maior o valor de *C*. A Tabela 2.3 mostra os três tipos de forma que podem ser distinguidas de acordo com o valor de *C*.

Tabela 2. 3. Relação entre o valor de *C* e a forma da partícula.

C	Forma da Partícula
C = 1	Circular
1 < *C* < 1,25	Aproximadamente Circular
1,25 < *C* < 2	Angular
C > 2	Alongada

Fonte: adaptado de TURCHIULI (2005).

A análise de imagens também fornece o mínimo (F_{min}) e máximo diâmetros de Feret (F_{max}) das partículas. Com essas medidas, é possível fazer o cálculo dos parâmetros de forma mais frequentemente usados, descritos pelas Equações 2.6 a 2.9 (RUSS, 1994).

$$Arredondamento = \frac{4.A_p}{\pi.F^2_{\max}} \tag{2.7}$$

$$Elongação = \frac{F_{\max}}{F_{\min}} \tag{2.8}$$

$$Compacidade = \frac{\sqrt{(4/\pi)\cdot A_p}}{F_{\max}} \tag{2.9}$$

2.4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De um modo geral, uma excitação incidente desencadeará na matéria uma resposta por meio de um sinal, que pode ser adquirido por um sensor adequado. No caso especial de ocorrer à excitação por um feixe de elétrons acelerados, verifica-se a ocorrência de múltiplos sinais.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é geralmente utilizado para observações da superfície. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, atualmente da ordem de 3,0 nm e a grande profundidade de foco que é da ordem de 300 vezes maior que a de um microscópio ótico convencional, resultando em imagens de aparência tridimensional.

As informações topográficas são obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia, os elétrons secundários, da ordem de 50 eV e informações sobre número atômico ou orientação são obtidas utilizando-se elétrons de alta energia, os elétrons retroespalhados.

A microscopia eletrônica é uma ferramenta útil de trabalho para os pesquisadores de várias áreas, na caracterização da morfologia do material, a composição química e determinação da estrutura atômica de diferentes materiais e espécies biológicas. Para a realização de uma microscopia de varredura, pode-se utilizar, em princípio, qualquer interação entre um estímulo e a matéria, que resulte em uma resposta que podemos captar por um sensor (LCE, 2005).

Muitos pesquisadores têm usado a MEV, no sentido tradicional do microscópio, como uma ferramenta para analisar as estruturas do alimento em um determinado momento, por exemplo, as mudanças estruturais causadas por um processo de secagem, congelamento e aglomeração (JAMES, 2009).

Srikaeo *et al* (2006) usaram a MEV para investigar as mudanças microestruturais dos grânulos de amido de grãos de trigo cozidos. Martins e Kieckbusch (2008) observaram por meio da MEV dos aglomerados de maltodextrina em pó, contendo diferentes concentrações de óleos, que maiores conteúdos lipídicos produzem grânulos mais compactos favorecendo sua imersão em líquidos, porém dificultaram sua instantaneidade.

Jinapong *et al* (2008) estudaram a viabilidade de se produzir leite em pó instantâneo pelo processo de aglomeração. Por meio da MEV, observaram que o aglomerado obtido possuía boa fluidez, estrutura porosa, forma irregular e que os tamanhos das partículas eram próximos aos determinados por análise de peneira.

2.4.6. Isotermas de Sorção

Isotermas de sorção relacionam a atividade de água e o conteúdo da umidade de equilíbrio de um alimento a uma dada temperatura. No equilíbrio a atividade de água é dada pela Equação 2.10:

$$a_w = \frac{p}{p_o} = \frac{\%U.R.}{100} \qquad (2.10)$$

Em que, p = pressão de vapor da água presente no alimento na temperatura do alimento, p_o = pressão de vapor da água pura na temperatura do alimento e $\%U.R.$ = porcentagem de umidade relativa do ar em equilíbrio com o alimento.

O conhecimento e entendimento das isotermas de sorção de alimentos é de grande importância na ciência e tecnologia de alimentos por diversos fatores como a avaliação e caracterização da atividade de água, calores de sorção, otimização de processos, por exemplo, processos de secagem, avaliação dos problemas de empacotamento e armazenamento, estimativa da estabilidade microbiológica, física e química dos alimentos, entre outros.

BRUNAUER *et al* (1940) classificaram as isotermas de sorção segundo a sua forma em cinco tipos gerais (Fig.2.2). Tipo I é a do tipo de Langmuir. Tipo II tem a forma de "S" o sigmoidal, e é uma das relações não lineares que com maior frequência aparece em distintos tipos de alimentos. As três restantes não têm nome específico. Talvez uma característica destacável seja a de que as isotermas de tipo III são típicas de produtos ricos em componentes solúveis, tais como açúcar ou sal no alimento (RAHMAN, 1995).

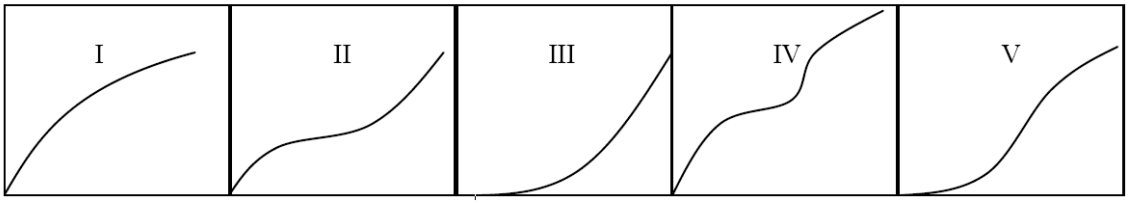


Figura 2. 2. Os cinco tipos de adsorção de van der Waals (BRUNAUER *et al*, 1940).

2.4.7. Temperatura de Transição Vítrea (T_g) e Pegajosidade

Quando um material passa por uma mudança de estado físico, como a fusão ou transição de uma forma cristalina para outra forma ou quando um material reage quimicamente, calor é absorvido ou liberado. Na indústria de alimentos, há muitos exemplos em que os materiais passam por mudanças físicas que requerem a adição ou remoção de calor, incluindo o congelamento da água e as mudanças de fase de gorduras e lipídios, desnaturação de proteínas e gelatinização dos amidos (PELEG E BAGLEY, 1983).

A temperatura de transição vítrea *(T_g)* é uma propriedade específica de um material amorfo e refere-se à temperatura de mudança de fase, na qual um sólido vítreo é transformado em uma forma gomosa, e vice-versa. Um material amorfo ou parcialmente amorfo é formado em condições de não-equilíbrio quando ocorre uma rápida mudança física do produto, que pode ser pela rápida remoção da água, que ocorre no processamento de alimentos como a desidratação, ou um rápido resfriamento, que ocorre no processo de congelamento (BHANDARI e HOWES, 1999).

Pegajosidade é a propriedade de um material que se relaciona com sua adesividade.

A pegajosidade é importante para os processos de instantaneização, já que a coesão entre as partículas é necessária para a formação de aglomerados. O nível de pegajosidade deve ser cuidadosamente controlado para se obter um tamanho de partícula específico (BOONYAI *et al*, 2004).

Existem várias técnicas para caracterizar a pegajosidade (*sticky point*) de alimentos em pó. Métodos diretos medem a pegajosidade em termos da força de cisalhamento, viscosidade, propriedades ópticas, coesão e adesão, e os métodos indiretos relacionam a transição vítrea com o comportamento pegajoso (INTIPUNYA *et al*, 2009).

Foi relatado que a temperatura do ponto de pegajosidade (*sticky-point temperature,* T_s) de um material amorfo é muito próximo do limite superior (*endset temperature*) ou ligeiramente acima da temperatura de transição vítrea (T_g) (LLOYD *et al*., 1996). Roos e Karel (1991) 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).

A temperatura de pegajosidade de alimentos contendo açúcar tem sido frequentemente relacionadas ao seu ponto de transição de vítrea (HENNIGS *et al*, 2001).

Ozmen e Langrish (2001) compararam a temperatura de transição vítrea e a temperatura de pegajosidade de leite em pó desnatado e descobriram que a temperatura de transição vítrea, medida em calorimetria diferencial de varredura (DSC), é praticamente a mesma que a temperatura de pegajosidade medida em teste termomecânico.

2.5. Substâncias Pécticas

É a designação dada a um grupo complexo de derivados de carboidratos extraídos de plantas. São substâncias coloidais constituídas na sua maioria por ácidos D-galacturônicos ligados em α (1→4) e cujos grupos carboxílicos podem estar parcialmente metoxilados e parcial ou totalmente neutralizados por bases. São classificadas em:

i*) Protopectinas*: substâncias encontradas nas plantas. São insolúveis em água e, por aquecimento em presença de ácidos diluídos, formam ácidos pectínicos ou ácidos pécticos.

ii) *Ácidos pectínicos*: substâncias coloidais, não necessariamente solúveis em água, constituídas de ácidos poligalaturônicos com número significativo de metoxilas na forma de ésteres. Dependendo do grau de metoxilação, podem formar géis com sacarose em meio ácido, ou em presença de cátions divalentes.

iii) *Ácidos pécticos*: cadeias de ácidos D-galacturônicos, livres de metoxilas. Quando em água, formam soluções coloidais (BOBBIO e BOBBIO, 2003).

2.5.1. Pectina

Pectinas pertencem ao grupo dos ácidos pectínicos solúveis em água, com número de metoxilas esterificadas e grau de neutralização variáveis. Em meio ácido formam géis com sacarose.

As pectinas se localizam principalmente em tecidos pouco rijos, como no albedo das frutas cítricas e na polpa de beterraba. Em base seca, aproximadamente 30% do bagaço da

laranja é pectina. A casca de frutas cítricas contém de 20 a 40% de pectina, enquanto no bagaço da maçã esse conteúdo varia de 10 a 20% em base seca (CALLIARI, 2004). Grande parte da pectina comercializada é extraída como subproduto da indústria de frutos cítricos. A casca desses frutos é grande fonte de pectina e sua quantidade varia, segundo a estação e a variedade do fruto.

As pectinas em água dão soluções altamente viscosas, mesmo em baixas concentrações e como já foi mencionado, em presença de sacarose e ácido em proporções adequadas formam géis muito estáveis. Nas pectinas naturais, os grupos metoxílicos esterificados podem chegar até 13%, o que significa a esterificação de aproximadamente 80% dos seus grupos carboxílicos. São as chamadas pectinas de alto teor de metoxilação, ou pectinas ATM. A ATM, utilizada na formulação de geléias convencionais, necessita de teor de sólidos solúveis superiores a 50%, além de baixo valor de pH para gelificar.

A estrutura química da pectina é constituída de uma cadeia principal linear de unidades repetidas de ácido D-galacturônico, ligados covalentemente por ligações α- (1,4), em que os grupos carboxílicos podem ser metil esterificados em diferentes extensões (Figura 2.3). Essa cadeia principal pode ser interrompida por unidades de L-ramnose por meio de ligações α-(1,2), às quais estão ligadas as cadeias laterais, formadas por açúcares neutros, principalmente unidades de galactose e arabinose (BRANDÃO e ANDRADE, 1999).

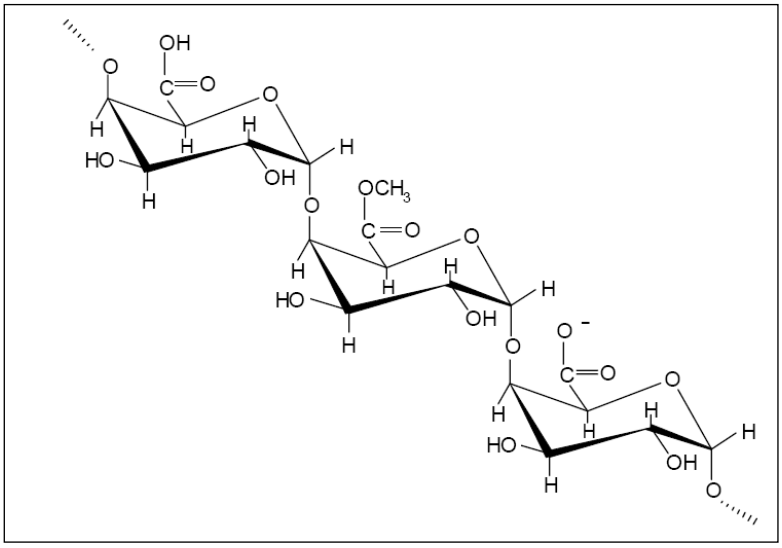


Figura 2.3. Estrutura química da pectina.

Fonte**:** Brandão e Andrade (1999).

Inicialmente, apenas um tipo de pectina era utilizado e sua qualidade avaliada somente pelo seu grau de geleificação. Mais tarde apareceram outras substâncias, derivadas das pectinas ATM, e outros termos técnicos foram surgindo, entre eles pectinas de baixo teor de metoxilação – BTM. Estas substâncias (Figura 2.4) são preparadas por desesterificação parcial de pectinas naturais por métodos enzimáticos e químicos, estes últimos empregando ácidos, soluções aquosas de álcalis ou amônia, os quais levam à formação de pectinas BTM, porém apresentam diferenças na viscosidade, e, portanto no poder de geleificação. Outro método químico, também utilizado, é a amônia em meio alcoólico, leva à formação de pectinas com baixo teor de metoxilas contendo grupos amídicos denominados pectinas amidadas, o que traz vantagens para a formação de géis (BOBBIO e BOBBIO, 2003).

A Figura 2.4 mostra a estrutura química dos tipos de pectina.

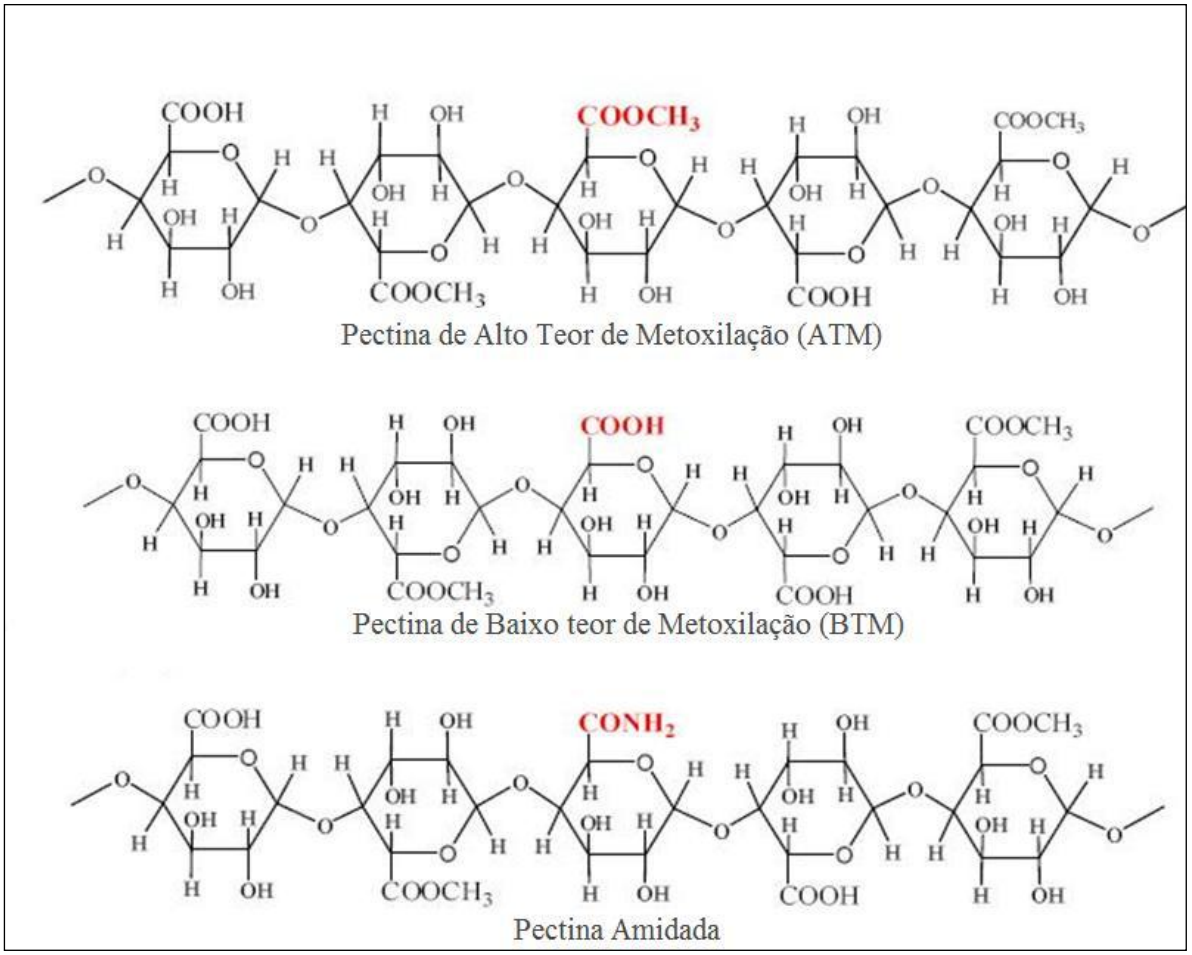


Figura 2.4. Tipos de Pectina.

Fonte: LICODIEDOFF (2008).

As pectinas de baixo teor de grupos metoxílicos (abaixo de 7%) não formam géis da mesma maneira que as pectinas de alto teor, mas gelificam facilmente na presença de íons divalentes, sem adição de ácido e sacarose, sendo o íon de cálcio o mais usado. Desse modo, pode-se facilmente preparar géis dietéticos, sem adição de sacarose. O teor de grupos metoxílicos ideais para esse tipo de geleia é ao redor de 3,5%. Pectinas com teor de metoxilas abaixo de 1% não gelificam, mesmo em presença de íons divalentes (BOBBIO e BOBBIO, 2003). O grau de metoxilação é uma medida da proporção de grupos carboxílicos que estão presentes na forma esterificada. Assim sendo, o D.M. (grau de metoxilação) de 0,6 indica 60% de esterificação.

2.5.2. Extração da pectina

Em nível industrial, a pectina é fabricada por extração ácida, a qual libera a pectina a partir da protopectina presente no vegetal. Após a extração, a matéria-prima é separada por filtração. Na solução resultante faz-se a precipitação alcoólica da pectina, que então é purificada com etanol, seca e moída.

O processo tradicional é realizado com ácido diluído, clorídrico ou sulfúrico, a pH 2, a temperatura de 40 a 100 °C durante 45 a 60 minutos. Após o tempo de extração, a solução é filtrada. O filtrado contém cerca de 1% de pectina e deve ser concentrado até 3 a 4%. Álcool é adicionado a solução (50 a 70% da quantidade de ácido utilizada), resultando na precipitação da pectina em uma massa gelatinosa. Uma prensa hidráulica geralmente é usada para separa a pectina da solução. Para lavar a pectina, normalmente é usada de 50 a 70% de álcool em água, finalizando com uma lavagem alcoólica-aquosa de 80 a 90%. A secagem envolve ar quente, com umidade final de 6 a 10%. A pectina é então moída e embalada, apresentando-se como um pó branco amarelado (KIMBALL, 1991).

2.5.3. Pectinas comerciais e suas aplicações

As pectinas comerciais classificam-se no Brasil como aditivos, para os quais o Ministério da Saúde aprova a inclusão nos alimentos com a função de estabilizante, espessante, geleificante, além de ser utilizada em gelados comestíveis. A quantidade a ser utilizada deve ser necessária para se obter o efeito desejado (BRASIL, 2007).

A demanda por alimentos *light* estimulou o uso de frutas como ingredientes, pois permite a obtenção de produtos com baixo valor calórico e características semelhantes aos alimentos convencionais. O mercado de produtos *light* tem aumentado de forma marcante, impulsionado por grande número de consumidores preocupados com a saúde.

A geleificação ocorre com maior rapidez e sob temperaturas mais altas quando o grau de metoxilação da pectina é maior que 0,6. Essas pectinas são úteis na elaboração de produtos com frutas em suspensão, pois a geleificação rápida sob alta temperatura mantém os pedaços da fruta bem distribuídos na massa, evitando-se a decantação e o aparecimento dos pedaços de frutas na superfície.

As pectinas de alto teor de metoxilação podem ainda ser classificadas de acordo com a sua velocidade de geleificação em rápida, semirápida e lenta (BRANDÃO; ANDRADE, 1999). As pectinas de velocidade lenta de geleificação, isto é, com D.M. ao redor de 0,5, são utilizadas quando o cozimento é feito a vácuo (baixa temperatura de cocção) ou quando é necessário um parcial resfriamento antes da embalagem (JACKIX, 1988).

Na indústria de alimentos utiliza-se aproximadamente 80% da pectina de rápida geleificação para a fabricação de geléias em função do baixo valor de pH. Porém esta pectina também pode ser empregada em produtos a base de frutas como espessante ou estabilizante, preparados de frutas, concentrados de frutas para bebidas, sobremesas lácteas com sabor de fruta e até mesmo sob a forma de pó para sucos, visando promover uma palatabilidade característica de suco natural (LICODIEDOFF, 2008).

2.5.4. Pectina Instantânea

Pectinas instantâneas podem fornecer benefícios econômicos e tecnológicos, mas também qualitativos para o usuário, especialmente quando não há a possibilidade de se usar a pectina como solução. São produzidas por processo de granulação, em que as partículas do pó padronizado formam aglomerados de pectina, ou seja, partículas maiores. As partículas de pectina são colocadas em um equipamento, no qual se movem rapidamente e são molhadas com água e posteriormente, secas. Assim, forma-se o aglomerado.

O efeito deste processo é a formação de uma estrutura porosa. O espaço criado dentro do aglomerado de pectina permite uma rápida penetração em líquidos e, em comparação com as pectinas tradicionais, o molhamento de uma superfície muito maior (HERBSTREITH & FOX, 2011).

Para se obter soluções de pectinas, alguns pontos devem ser considerados: é impossível adicionar grandes quantidades de pectina na água sem forte agitação, normalmente a pectina forma grumos. Além de se aplicar uma força de cisalhamento, deve-se misturá-la em uma quantidade dez vezes maior de açúcar ou dispersá-la em soluções com alto teor de sólidos solúveis (> 65% SS), para não se formar grumos.

Se não há equipamento de mistura adequado ou não é possível a adição de açúcar, pois a formulação não precisa, a pectina aglomerada deve ser utilizada. Ela pode ser facilmente dispersa em água fria e formará uma solução, com pouca agitação, em minutos (ENDRESS, 2009).

A pectina instantânea pode se dispersar em líquidos frios, resultando numa solução segura. Solubilidade rápida e confiável bem como menor tempo de cozimento são argumentos convincentes para o uso de pectina instantânea (HERBSTREITH & FOX, 2011).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Matéria-Prima

O produto utilizado neste trabalho foi a pectina de alto grau de metoxilação, extraída da casca de frutas cítricas, obtida comercialmente, marca GENU type 105 rapid set (CP Kelco), padronizada pela adição de sacarose. Cerca de 20 a 30 % do produto é sacarose. É um pó de coloração creme claro, bastante fino e livre de odores. A pectina, fornecida em embalagem de 25 kg, foi fracionada e acondicionada em embalagens de polietileno contendo 0,2 kg cada. As embalagens foram lacradas e mantidas em recipiente fechado para evitar a adsorção de umidade ambiente pelo produto.

3.2. Leito Fluidizado Pulsado

A pectina foi aglomerada em um leito fluidizado pulsado construído em material acrílico, como mostra a Figura 3.1 (DACANAL, 2009).

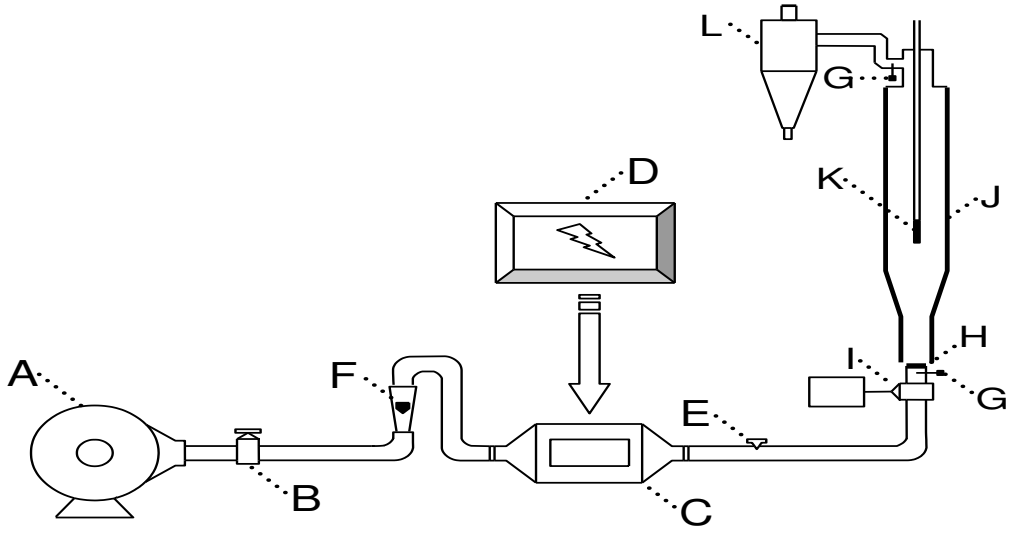


Figura 3.1. Esquema do leito fluidizado pulsado. A – Ventilador; B – Válvula gaveta; C – Resistência elétrica; D – Controlador de temperatura; E – Desvio do ar; F – Rotâmetro; G – Sensor de temperatura; H – Placa distribuidora de ar; I – Válvula esfera (sistema de pulsação); J – Câmara de acrílico (leito); K – Bico aspersor; L – Ciclone.

O equipamento é composto por um sistema de ventilação e medição de vazão de ar, sistema de aquecimento e medição de temperatura, leito fluidizado e sistema de umidificação por aspersão.

O sistema de ventilação é constituído por um ventilador centrífugo que capta o ar ambiente e o injeta no sistema através de um duto. O ventilador é movimentado por um motor elétrico de 2 CV a 3500 rpm. A regulagem da vazão de ar á feita por uma válvula gaveta e a medição da vazão é realizada por um rotâmetro, que se localiza antes do sistema de aquecimento.

O aquecimento do ar fluidizante foi feito por um conjunto de resistências elétricas que se conecta ao duto, permitindo a passagem do ar no seu interior. A medição da temperatura foi feita por 1 termopar tipo PT100, sendo localizado pouco abaixo da placa distribuidora de ar do leito fluidizado.

O leito fluidizado é formado por uma base cônica e uma coluna cilíndrica, ambas feitas de material acrílico. A base cônica possui 150 mm de altura, 75 mm de diâmetro inferior e 150 mm de diâmetro superior, enquanto a coluna cilíndrica possui diâmetro interno de 150 mm e altura igual a 600 mm. A parte superior da base encaixa-se na coluna cilíndrica, formando a estrutura principal do leito. A placa distribuidora de ar localiza-se na base do leito e é constituída por uma tela de aço inox com abertura de 37 μm de diâmetro (400 mesh).

A parte superior do leito possui um ciclone, que realiza a captação dos elutriados.

Durante o processo de granulação, utilizou-se água destilada como líquido ligante. O líquido foi mantido à temperatura ambiente (27°C) e dosado por uma bomba peristáltica até o bico aspersor modelo 1/8 JBC – SS + SU 13A – SS, Spraying Systems do Brasil. Concomitante à injeção de líquido, também foi inserido ar comprimido através do bico aspersor com o auxílio de um compressor. A passagem de líquido e gás pelo bico possibilitou a atomização do líquido e distribuição homogênea das gotículas no interior do leito (DACANAL, 2009).

3.2.1. Funcionamento do Equipamento

O procedimento padrão para operação do equipamento ocorreu da seguinte maneira:

i) Entrada em regime estacionário: Antes de iniciar o experimento as variáveis de velocidade e temperatura do ar fluidizante foram fixadas nas condições de processo pré-estabelecidas. Posteriormente, foi fixada uma manta de isolamento térmico à parede externa da câmara do leito, a fim de minimizar as trocas térmicas entre o ambiente e o interior do leito fluidizado. Nessas condições, manteve-se o equipamento em funcionamento por cerca de 60 minutos para garantir a estabilização do sistema. Durante esse período de estabilização os valores de temperatura e velocidade do ar fluidizante foram monitorados, fazendo-se pequenos ajustes quando necessário. A partir de então, acionou-se o compressor e a bomba peristáltica e fez-se a regulagem da pressão de ar e da vazão de líquido que passava pelo bico aspersor.

ii) Alimentação: Com a amostra de matéria-prima previamente pesada, desligou-se a bomba peristáltica, abriu-se o desvio de ar, retirou-se a tampa do orifício de alimentação, introduziu-se o produto, fechou-se novamente o desvio de ar.

iii) Operação: Imediatamente após o fechamento do desvio de ar, corrigiu-se a velocidade do ar fluidizante para o valor previamente fixado. Esta variou devido à adição de produto no interior do leito que alterou a perda de carga do conjunto. Após cerca de dois minutos, a temperatura do ar fluidizante retornou ao valor pré-fixado, com o uso do controlador automático de temperatura. A pulsação do ar foi realizada por meio da rotação de uma válvula esfera, instalada abaixo da placa distribuidora de ar. A partir de então, acionou-se novamente a bomba peristáltica e iniciou-se a alimentação de água e a contagem regressiva do tempo de granulação.

iv) Retirada da amostra: finalizado o tempo do processo de granulação, desligou-se a bomba peristáltica e abriu-se o desvio de ar. A amostra foi coletada, pesada e armazenada em sacos plásticos duplos de polietileno, até o momento das análises.

v) Limpeza: finalizado o processo, todo o equipamento passou pelas etapas de lavagem, enxágue e secagem, antes do início de um novo ensaio experimental.

3.3. Faixa de vazão de ligante

A faixa de vazão de ligante foi determinada nos ensaios preliminares. Para vazões maiores que 1,6 ml/min a umidade em base seca do produto final teve resultado superior a

12% (condição de armazenamento de acordo com o fabricante). Foram realizados 7 ensaios a fim de se determinar a vazão máxima de ligante. A Tabela 3.1 mostra as condições dos ensaios e a umidade do produto final para cada ensaio.

Tabela 3.1. Condições operacionais dos ensaios preliminares e umidade da pectina aglomerada.

Ensaios	T_f (ºC)	Q_{lig} (ml/min)	V_f (m/s)	*FP* (rpm)	Umidade (% b.s.)
1	67,5	0,95	0,44	150	6,29
2	67,5	1,65	0,44	150	12,15
3	67,5	1,65	0,44	450	12,50
4	75,0	0,60	0,52	300	0,95
5	75,0	2,00	0,52	300	12,62
6	75,0	1,30	0,52	300	7,44
7	75,0	1,30	0,52	300	6,23

Os ensaios 2, 3 e 5 apresentaram uma umidade bastante elevada em relação à umidade da matéria-prima que é de 6,70 % b.s. além de provocar incrustações na parede do leito, prejudicando o rendimento do processo. Portanto, optou-se por diminuir a faixa de vazão de ligante de 2,0 – 0 ml/min para 1,6 – 0 ml/min.

3.4. Delineamento Composto Central Rotacional 2^4 para granulação de pectina

De acordo com Ehlers *et al* (2009), a escolha de diferentes parâmetros operacionais na aglomeração, tais como temperatura do ar, a taxa de alimentação de líquido e pressão de atomização têm um efeito significativo sobre a qualidade do produto final, especialmente na distribuição de tamanho das partículas. A faixa de temperatura adotada neste estudo foi de 60 °C a 90°C, obtidos com base no estudo de Dacanal (2005), sendo o menor valor de temperatura do ar de fluidização aquele capaz de secar o líquido atomizado numa vazão maior e menor velocidade do ar de fluidização. E o maior valor de temperatura de 90 °C foi fixado para que não ocorresse alteração na composição do produto e pelo fato de a câmara

do leito fluidizado ser construída basicamente de material acrílico e PVC. Assim temperaturas elevadas poderiam danificar e deformar o equipamento.

A faixa de frequência de pulsação estudada neste trabalho foi de 0 a 800 rpm. Segundo Dacanal (2009), que estudou frequências de pulsação de 0; 300; 600 e 900 rpm, processos que utilizaram sistemas sem pulsação apresentaram menores taxas de aglomeração e quando se utilizaram elevadas frequências de pulsação, a agitação no interior do leito foi muito intensa provocando a quebra das partículas já aglomeradas.

A velocidade mínima de fluidização foi obtida por meio da perda de pressão, ou perda de carga no leito, em função da velocidade do ar. Fixou-se uma determinada vazão de ar e os sinais de pressão foram registrados e coletados. A coleta de dados de temperatura e queda de pressão no leito foi realizada pelo sistema de aquisição de dados (FieldLogger/DigiRail, NOVUS), utilizando-se sensores de temperatura PT100 e sensor de pressão (modelo: T40-050D-15-007, 0 a 127 mmH2O, *Cole Parmer Instruments c.o, EUA*).

Foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^4, com 8 pontos axiais e 3 repetições na condição do ponto central, totalizando 27 ensaios. Os níveis escolhidos para as variáveis de estudo podem ser observados na Tabela 3.2. As variáveis fixas utilizadas no processo encontram-se na Tabela 3.3. A Tabela 3.4 mostra os valores das variáveis codificadas e reais. As respostas do DCCR foram: rendimento do processo (*Yld*), umidade do produto (*Mst*), diâmetro médio da partícula (dp_m) e umidade na saída do leito (rh_{out}).

Tabela 3.2. Níveis estudados no DCCR do processo de aglomeração de pectina em pó.

Variáveis	**Níveis**				
	-2	**-1**	**0**	**1**	**2**
T_f (°C)	60,0	67,5	75,0	82,5	90,0
Q_{lig} (ml/min)	0,0	0,4	0,8	1,2	1,6
V_f (m/s)	0,36	0,44	0,52	0,60	0,68
FP (rpm)	0	200	400	600	800

T_f- Temperatura do ar (°C); Q_{lig} - Vazão de ligante (ml/min); V_f- Velocidade de fluidização do ar (m/s); FP – Frequência de pulsação do ar.

Tabela 3.3. Variáveis fixas utilizadas no DCCR do processo de aglomeração de pectina em pó.

Variáveis	**Níveis**
Tempo de processo	20 minutos
Pressão de atomização	0,5 bar
Altura do bico aspersor em relação a base do leito	300 mm
Massa de amostra	0,200 kg

O rendimento ao final do processo (*Yld*) foi calculado conforme a Equação 3.1.

$$\text{Rendimento } (\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \qquad (3.1)$$

Em que, m_1 e m_2 são as respectivas massas de amostra inserida e retirada do leito.

As propriedades psicrométricas do ar ambiente foram determinadas medindo-se as temperaturas de bulbo seco e bulbo úmido, próximas à entrada de ar do ventilador. A partir destas condições iniciais, foi possível determinar as propriedades psicrométricas do ar fluidizante e do ar de saída do leito. Para o ar fluidizante e ar na saída do leito utilizaram-se os valores medidos de temperatura de bulbo seco e umidade absoluta do ar. A umidade absoluta do ar foi calculada pela razão entre a vazão mássica de água e a vazão mássica de ar seco incorporada ao ar úmido.

Com auxílio de uma carta psicométrica e dos dados obtidos experimentalmente foi possível calcular a umidade relativa do ar na saída do leito.

Tabela 3.4. Matriz do delineamento com variáveis codificadas e reais.

Ensaios	T_f	Q_{lig}	V_f	FP
1	-1(67,5)	-1(0,8)	-1(0,44)	-1(200)
2	1(82,5)	-1(0,8)	-1(0,44)	-1(200)
3	-1(67,5)	1(1,2)	-1(0,44)	-1(200)
4	1(82,5)	1(1,2)	-1(0,44)	-1(200)
5	-1(67,5)	-1(0,8)	1(0,60)	-1(200)
6	1(82,5)	-1(0,8)	1(0,60)	-1(200)
7	-1(67,5)	1(1,2)	1(0,60)	-1(200)
8	1(82,5)	1(1,2)	1(0,60)	-1(200)
9	-1(67,5)	-1(0,8)	-1(0,44)	1(600)
10	1(82,5)	-1(0,8)	-1(0,44)	1(600)
11	-1(67,5)	1(1,2)	-1(0,44)	1(600)
12	1(82,5)	1(1,2)	-1(0,44)	1(600)
13	-1(67,5)	-1(0,8)	1(0,60)	1(600)
14	1(82,5)	-1(0,8)	1(0,60)	1(600)
15	-1(67,5)	1(1,2)	1(0,60)	1(600)
16	1(82,5)	1(1,2)	1(0,60)	1(600)
17	-2(60,0)	0(1,0)	0(0,52)	0(400)
18	2(90,0)	0(1,0)	0(0,52)	0(400)
19	0(75,0)	-2(0,0)	0(0,52)	0(400)
20	0(75,0)	2(1,6)	0(0,52)	0(400)
21	0(75,0)	0(1,0)	-2(0,36)	0(400)
22	0(75,0)	0(1,0)	2(0,68)	0(400)
23	0(75,0)	0(1,0)	0(0,52)	-2(0)
24	0(75,0)	0(1,0)	0(0,52)	2(800)
25	0(75,0)	0(1,0)	0(0,52)	0(400)
26	0(75,0)	0(1,0)	0(0,52)	0(400)
27	0(75,0)	0(1,0)	0(0,52)	0(400)

T_f - Temperatura do ar (°C); Q_{lig} - Vazão de ligante (ml/min); V_f - Velocidade de fluidização do ar (m/s); FP – Frequência de pulsação do ar.

Os resultados do planejamento experimental foram estatisticamente analisados utilizando-se o software STATISTICA v.7.0 (StatSoft, Inc.,USA). Os modelos de predição e as respectivas superfícies de resposta foram calculados, para as respostas de rendimento de processo, umidade do produto, diâmetro médio de partícula e umidade relativa na saída do leito a um intervalo de confiança de 95% ($p<0,05$). Com base nos modelos obtidos pelo planejamento experimental e pelas superfícies de resposta o ponto ótimo de processo foi determinado.

3.5. Caracterização da Matéria-Prima e Pectina Aglomerada

3.5.1. Umidade

O teor de umidade das amostras foi determinado, utilizando-se a metodologia da norma AOAC (1995). As amostras de pó, com massa entre 3 e 4 g, foram colocadas em pesa-filtros e secas em estufa a vácuo, a 70 °C e sob pressão ≤ 100 mmHg (13,3 kPa), até o peso tornar-se constante.

3.5.2. Propriedades de Dissolução

O comportamento de dissolução em água da pectina foi avaliado. Para tanto um grama de amostra foi polvilhado na superfície de 500 ml de água destilada sob agitação magnética constante, à temperatura ambiente. Passados 5 minutos, o líquido foi avaliado visualmente, colocando-se um fundo preto para se observar a transparência e as partículas residuais (EINHORN-STOLL & KUNZEK, 2009). A avaliação visual foi apenas qualitativa, verificando-se a dispersão e a formação de grumos no líquido.

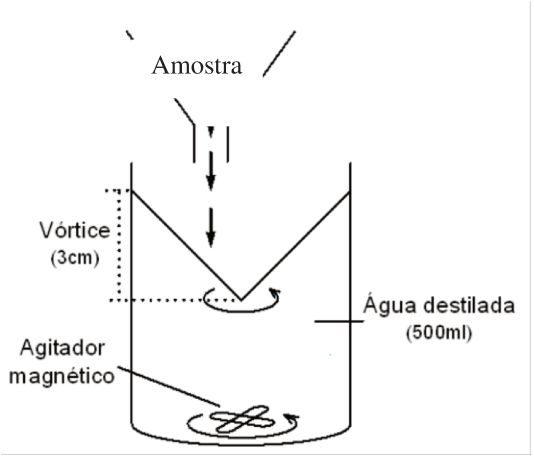


Figura 3.2. Esquema do dispositivo utilizado para o teste de dissolução.

3.5.3. Tempo de Instantaneização

O tempo de instantaneização é o tempo necessário para que certa quantidade de produto em pó fique completamente submersa após ser colocada sobre a superfície de um líquido. A determinação do tempo de instantaneização foi feita colocando-se 80 ml de água destilada, a temperatura ambiente no recipiente que é tampado com uma lâmina presa a um elástico. Pesavam-se 2 g de amostra que era distribuída uniformemente sobre a lâmina. Quando o elástico era solto, o cronômetro era acionado. O tempo necessário para total imersão da camada de partículas era determinado. O dispositivo utilizado no teste de instantaneização está representado na Figura 3.3.

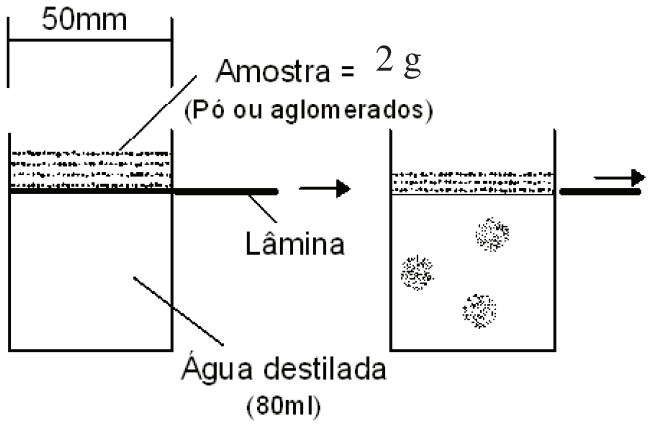


Figura 3.3. Esquema do dispositivo para teste de Instantaneização (DACANAL, 2005).

3.5.4. Fragilidade

O método utilizado para determinação da fragilidade foi o descrito por Turchiuli *et al*. (2005), em que a medida da fragilidade foi feita com 10 g de amostra, usando somente uma peneira com abertura escolhida após a determinação da distribuição de tamanho da partícula (malha mesh 65; 212 μm). Assim, as partículas com diâmetros menores que a abertura estabelecida foram eliminadas da amostra antes da peneiragem. A peneiragem mecânica foi feita com alta frequência de agitação (cerca de 60 Hz) durante 20 minutos. A fragilidade foi calculada pela porcentagem da massa inicial (apenas maiores que a abertura) que passa pela peneira após os 20 minutos de agitação. O método determina a produção de finos a partir de partículas mais grossas.

3.5.5. Fluidez

Para determinar o nível de fluidez das partículas analisadas, como explicado no item 2.4.1, foi necessário obter a densidade do leito de partículas (ρ_b) e densidade do leito de partículas compactado (ρ_t) e posteriormente calcular os índices de Hausner (HR) e de Carr (I_{Carr}).

Um volume de aproximadamente 10 mL de partículas do produto analisado foi colocado em uma proveta de 10 mL. Em seguida, pesou-se a proveta com o conteúdo, em balança analítica, sendo que a massa da proveta vazia já era conhecida. Assim, obteve-se a massa das partículas colocadas na proveta e foi possível calcular a densidade do leito, que é dada pela massa obtida sobre o volume que foi colocado na proveta ($\rho_b = m_{partículas} / V_{partículas}$).

Para a determinação da densidade do leito compactado, a mesma proveta utilizada para obtenção da densidade do leito incluindo o seu conteúdo foi colocada em agitação constante por cinco minutos. Em seguida mediu-se o volume final, na proveta. A densidade do leito compactado é obtida pela razão entre a massa, que é a mesma utilizada anteriormente, pelo volume final, medido na proveta após o tempo de agitação/ compactação.

Os índices de Hausner (HR) e de Carr (I_{Carr}) foram calculados a partir da densidade do leito (ρ_b) e da densidade do leito compactado (ρ_t), como mostram as equações 2.2 e 2.3.

Os resultados obtidos foram comparados com as Tabelas 2.1 e 2.2 e obteve-se uma estimativa do nível de fluidez das partículas.

3.5.6. Morfologia

As partículas dos produtos obtidos foram distribuídas sobre uma lâmina de vidro e observadas por um estereomicroscópio (Citoval 2, Zeiss, Germany) equipado com uma câmera digital (Kodak EasyShare DX4530). As partículas foram então fotografadas em formato colorido (RGB), com tamanho de 2580 x 1932 pixels. O foco das imagens foi ajustado manualmente, a fim de fornecer uma boa definição da silhueta das partículas. Para se obter uma amostragem estatisticamente significativa, utilizou-se um número mínimo de 500 partículas (SOUZA, 2007). As imagens capturadas foram tratadas, analisadas e os parâmetros de forma bidimensional, que descrevem a silhueta das partículas, foram determinados pelo software IMAGEJ v.1.37 (National Institutes of Health, USA). Primeiramente, as imagens coloridas foram convertidas em modo escala de cinza (8-bit), realizando-se os ajustes de brilho e contraste, quando necessário. Após esta etapa, a silhueta das partículas foi realçada, utilizando-se os seguintes filtros de imagem:

- *Threshold*: os níveis de escala de cinza foram transformados em modo binário (preto e branco);
- Eliminação das partículas em contato com a borda da imagem;
- *Dilate*: o contorno das partículas foi expandido em 1 pixel;
- *Close*: os espaços vazios (buracos) ou imperfeições presentes na superfície das partículas foram fechados;
- *Holes filling*: Preenchimento dos espaços vazios no interior das partículas;
- *Erode*: as superfícies das partículas reduziram em 1 pixel, voltando ao tamanho original;
- Exclusão manual das partículas defeituosas e imperfeições, quando necessário.

O software IMAGEJ faz a medida da área de projeção bidimensional (A_p), perímetro (P) e mínimo (F_{min}) e máximo diâmetros de Feret (F_{max}) das partículas. Com estas medidas, foi feito o cálculo dos parâmetros descritos pelas equações 2.6 a 2.9.

3.5.7. Diâmetro médio e Distribuição de Tamanho de Partículas

O diâmetro médio e a distribuição de tamanho das partículas foram determinados por meio do diâmetro equivalente, que é referente à área de projeção das partículas. Os diâmetros equivalentes foram classificados em diferentes intervalos de tamanho. Então, obteve-se a distribuição de tamanho utilizando-se os intervalos de tamanho entre 18 e 1850 µm. As partículas com tamanho menor que 5 µm foram desconsideradas, a fim de eliminar possíveis erros gerados pelos filtros de imagem.A área projetada de cada partícula foi obtida através do software IMAGEJ, e, com a Equação 2.4, foi possível calcular o diâmetro equivalente (dp_{eq}) de cada partícula.

Para cada intervalo de tamanho de partículas foi feita uma média dos diâmetros equivalentes para se obter o diâmetro médio (dp_m), Equação 2.5.

3.5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi feito um recobrimento metálico nas amostras com uso do equipamento Sputter Coater POLARON, Modelo SC7620, Marca VG Microtech (Inglaterra). Para obtenção das imagens utilizou-se o equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com Detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Marca MEV/EDX: LEO Electron Microscopy/Oxford (Inglaterra), Modelo MEV: Leo 440i Modelo EDX: 6070, do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. A faixa de trabalho do equipamento é de 30 a 300.000 vezes de aumento, resolução: 10 nm (de fábrica), tamanho de amostras: até 2,5 x 2,5 x 0,7 cm, distância de trabalho (foco): de 3 a 50 mm, energia do feixe de elétrons (tensão de aceleração): 300 V a 30 kV, corrente do feixe de elétrons: 1 pA a 1 mA. Para a matéria-prima e a pectina aglomerada utilizou-se tensão de aceleração igual a 15 kV e corrente do feixe igual a 150 pA.

3.5.9. Isotermas de Sorção

A isoterma de equilíbrio da pectina, determinada a 25°C, foi obtida com o equipamento *Dynamic Vapour Sorption* (DVS 2 – *Surface Measurement System,* UK), instalado no Laboratório de Processos Sólido-Fluido (FEQ/UNICAMP). Este instrumento

consiste em 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). As amostras foram levadas até a condição de 0% de UR e, então, o ciclo iniciou-se de 0 até 95%. O registro da variação da massa foi realizado, portanto, ao final de cada 2 horas (condição de equilíbrio) 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. (3.2) (VAN DER BERGH, 1981) foi obtido para pectina, utilizando-se o *software Statistica 7.0.*

$$X = \frac{(C-1)\cdot k\cdot a_w \cdot X_m}{1+(C-1)\cdot k\cdot a_w} + \frac{k\cdot a_w \cdot X_m}{1-k\cdot a_w} \qquad (3.2)$$

Em que:

X = conteúdo de umidade (b.s.); aw = atividade de água; Xm = conteúdo de umidade da monocamada (b.s.); C e k são constantes dependentes da temperatura.

3.5.10. Temperatura de Transição Vítrea

Para a determinação da temperatura de transição vítrea, as amostras foram armazenadas em recipientes contendo diferentes soluções salinas saturadas, a 25°C, e após atingirem o equilíbrio, foram submetidas a análises de calorimetria diferencial de varredura. As amostras foram acondicionadas em cápsulas de alumínio, pesadas e fechadas hermeticamente. As análises foram feitas em triplicata e a temperatura de transição vítrea (T_g) calculada com a ajuda do programa "Universal Analysis" (v.2.6 – TA instruments), fornecido pelo fabricante.

O calorímetro empregado foi um TA-MDSC-2920 (TA Instruments, New Castle, USA), com resfriamento controlado por um resfriador mecânico RSC (Refrigerated Cooling Acessory), operando com gás nitrogênio e utilizando-se hélio como gás de purga,

com vazão constante de 25 ml/min. A calibração do equipamento foi feito com índio ($T_{fusão}$= 156,6°C) e foi realizada uma verificação com albendazol ($T_{fusão}$= 68,0°C).

As amostras foram acondicionas em ambientes contendo diferentes soluções salinas (Tabela 3.5), proporcionando umidades relativas de equilíbrio, até atingirem umidades de equílibrio. Depois de atingirem as umidades de equilíbrio, as amostras foram resfriadas até -70°C, mantidas nesta temperatura por 3 min e, em seguida, aquecidas até 250°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Tabela 3.5. Umidades relativas de equilíbrio (URE) das soluções salinas saturadas a 25ºC.

SAL	**URE (%)**
Cloreto de lítio (LiCl)	11,3
Cloreto de magnésio ($MgCl_2$)	32,8
Nitrato de Magnésio ($Mg(NO_3)_2$)	52,9
Brometo de Sódio (NaBr)	57,7
Nitrito de sódio ($NaNO_2$)	64,5
Cloreto de sódio (NaCl)	75,3
Cloreto de potássio (KCl)	84,3
Cloreto de bário ($BaCl_2$)	90,2

3.5.11. Comportamento Mecânico dos Géis

As pectinas foram testadas quanto à sua capacidade de geleificar na concentração de 1% em soluções padrão de 67,5% de sacarose e pH 3,0 (JACKIX, 1988).

Em béquer de 125 mL, foram pesados 6,75 g (20% do total de açúcar) de açúcar cristal e 0,5 g de pectina, que foram misturados com bastão de vidro. Sob agitação com bastão de vidro, foram adicionados 45 mL de água destilada e a mistura foi mantida sob aquecimento a 100 °C em banho-maria até a dissolução. Adicionaram-se aos poucos, 27 g (47,5 % restantes) de açúcar cristal sob agitação com bastão de vidro. Depois da dissolução total do açúcar foi mantida a fervura por 2 minutos. Após os 2 minutos, a solução foi mantida a temperatura ambiente por 5 minutos e, então, foram adicionadas 5 mL de solução

de ácido cítrico a 0,5 %. A solução foi acondicionada em frascos cilíndricos, tampados e mantidos a 10 °C por 24 horas.

As propriedades mecânicas dos géis obtidos foram avaliadas por ensaios de compressão uniaxial até a ruptura da estrutura. Os ensaios foram feitos por compressão do material até aproximadamente 80% de sua altura inicial, sob velocidade de compressão de 1 mm/s em um TA-XT-Plus Texture Analyzer (Stable Microsystems Ltd.,Surrey, Inglaterra) à temperatura de 10°C. As propriedades dos géis foram mensuradas usando-se uma célula de carga de 25 kg e geometria do tipo placa cilíndrica de acrílico com 60 mm de diâmetro, lubrificada com óleo de silicone de baixa viscosidade, de forma a evitar o atrito com a amostra. Todas as medidas foram realizadas em quintuplicata. A partir dos dados de força e altura obtidos calcularam-se a tensão (σ) e deformação (ε_H) de Hencky segundo as Equações 3.3 e 3.4. O ponto de ruptura foi considerado como o pico máximo da curva tensão *versus* deformação.

$$\varepsilon_H = \left| \ln\left(\frac{H(t)}{H_o} \right) \right| \tag{3.3}$$

$$\sigma = \frac{F(t)H(t)}{A_o H_o} \tag{3.4}$$

Em que:

ε_H é a deformação de Hencky (adimensional), $H(t)$ é a altura no tempo t (mm), H_0 é a altura no início da compressão (mm), $F(t)$ é a força no tempo t (N) e A_0 é a área de contato inicial do gel (mm^2).

O módulo de elasticidade (E) foi determinado a partir da tangente da região linear inicial da curva de tensão (Equação 3.5).

$$E = \left.\frac{d\sigma_H}{d\varepsilon_H}\right|_{\varepsilon \approx 0} \qquad (3.5)$$

3.6. Apresentação dos Resultados

As análises na matéria-prima e no produto aglomerado foram realizadas em triplicata, os resultados apresentados são a média dos valores obtidos para cada análise.

O desvio padrão (s), calculado pela Equação 3.6, foi utilizado para definir intervalos de variação em torno da média dos resultados obtidos.

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2} \qquad (3.6)$$

Em que: x_i = i-ésimo valor, N = número total de repetições e $\bar{x}$ = média dos resultados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização da Matéria-Prima

A pectina utilizada neste trabalho apresentava as especificações descritas na Tabela 4.1. A análise completa é apresentada no Anexo 1.

Tabela 4.1. Especificações da Pectina em pó.

Propriedades	**Especificações**
Grau de Metoxilação	67 – 73 %
pH de solução a 1 %	2,9
Umidade	< = 12,0%
HM-SAG*	145 – 155

Fonte: CP Kelco. *HM-SAG: graus SAG: gramas de sacarose capaz de gelificar um grama de pectina.

4.1.1. Determinação da Temperatura de Transição Vítrea da Matéria-Prima

A análise de DSC foi feita com pectina em pó no estado seco (Figura 4.1), e com pectina em pó armazenada em ambientes com diferentes umidades relativas (Figura 4.2). Para cada amostra foram feitas duas corridas. A amostra foi resfriada a -70 °C e aquecida a 250 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo que a T_g foi observada na segunda corrida.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) observadas neste trabalho para a pectina armazenada em ambientes com diferentes umidades relativas aumentaram em relação à T_g da pectina no estado seco. Por exemplo, para uma umidade relativa de 11,3 % a T_g encontrada foi de 87,38 °C e para uma umidade relativa de 90,2% foi de 89,54 °C

O valor encontrado experimentalmente para T_g foi muito próximo do valor encontrado por Iijima *et al*. (2000) para pectina de alto grau de metoxilação (32,22 °C e 35 °C respectivamente) que estudaram o comportamento da fase de transição de pectinas com diferentes DEs (graus de esterificação) no estado seco e em ambientes com diferentes umidades relativas através do DSC.

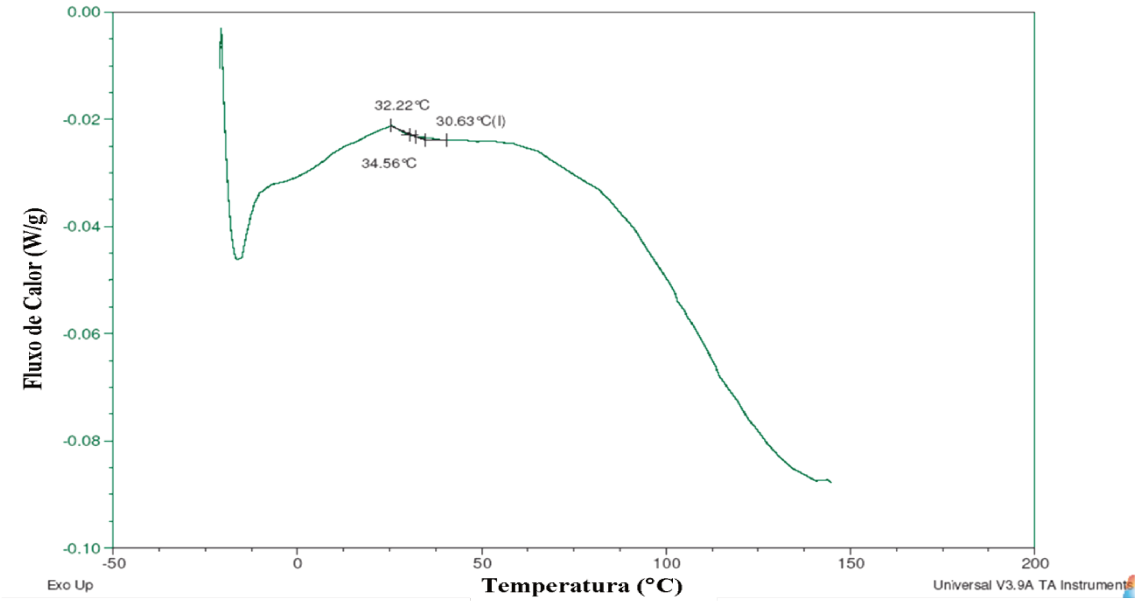


Figura 4.1. Comportamento térmico da pectina em pó no estado seco.

Iijima *et al* (2000), para a pectina armazenada em ambientes com diferentes umidades relativas, observaram que o valor da T_g diminui de forma acentuada com o aumento da quantidade de água adsorvida pela pectina, se comparada com a T_g da pectina no estado seco, sugerindo que a molécula de água quebra as pontes de hidrogênio, e quando gelo é formado no sistema a T_g se mantém constante devido à restrição dos movimentos das moléculas livres pela presença do gelo. A pectina utilizada neste trabalho contém cerca de 20 a 30% de sua massa composta por sacarose, conforme explicado anteriormente.

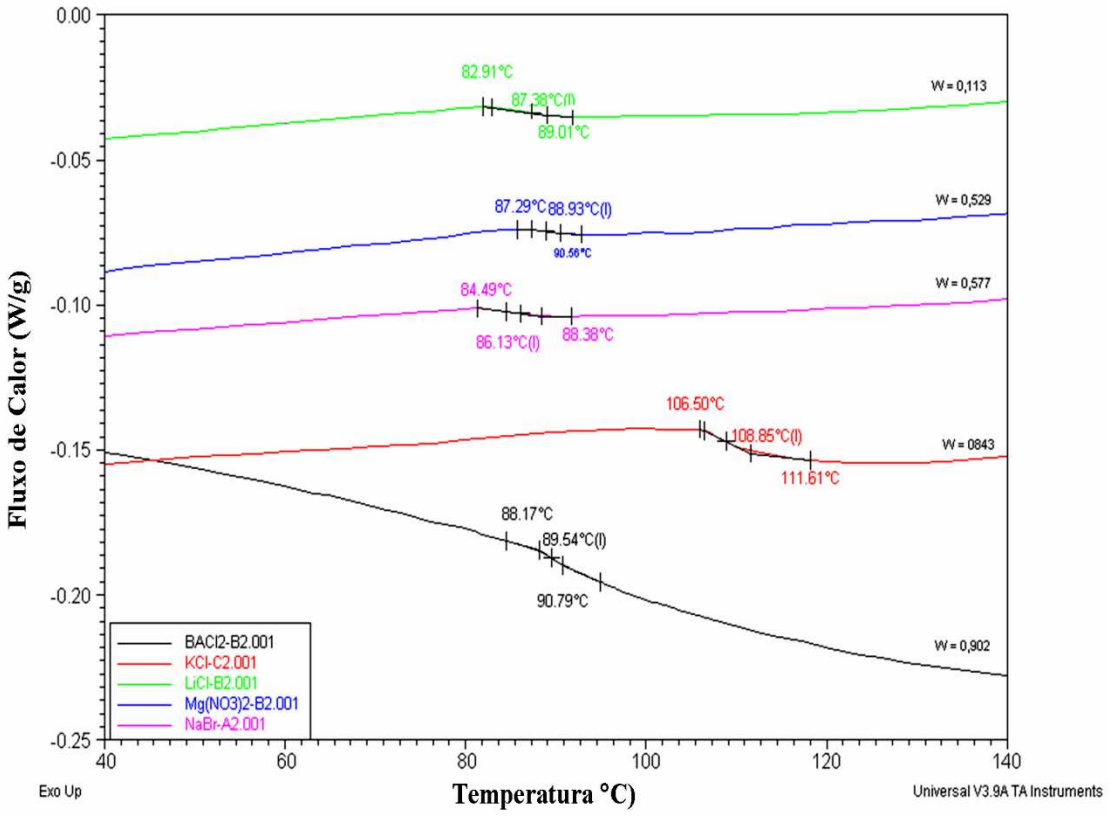


Figura 4.2. Comportamento térmico da pectina armazenada em atmosferas a diferentes umidades relativas.

A temperatura de transição vítrea determinada por Iijima *et al* (2000) variou de 37 °C até -90 °C, para diversos conteúdos de água, resfriando-se a amostra a -150 °C e em seguida aquecendo-a a 180 °C. Neste trabalho, nesta faixa de temperatura não foi observada nenhuma transição. Consequentemente para as amostras armazenadas a diversas umidades relativas do ar, a T_g determinada não corresponde à fração de pectina pura. Os valores encontrados são superiores aos determinados por esses autores. No entanto, é possível que correspondam à sacarose visto que os valores de T_g encontrados na literatura são também bem variáveis (Tabela 4.2).

Tabela 4.2. Valores de temperatura de transição vítrea (T_g), para a sacarose (forma anidra), encontrados por diferentes autores.

Composto	*Tg (°C)*	Autores
Sacarose	52	Slade *et al* (1993) e Franks (1989)
	57	Franks(1990)
	67	Kauzmann (1948)
	70	Orford *et al* (1990)

Fonte: COLLARES *et al* (2002).

4.1.2. Isotermas de Sorção

A isoterma de sorção para a matéria-prima, obtida a 25 °C pode ser observada na Figura 4.3. A isoterma apresentou comportamento do Tipo II, de acordo com a classificação de BDDT (BRUNAUER, 1940).

As equações que definem as isotermas de sorção são 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 em 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 multicamadas e filme condensado (modelo BET) e (iii) modelo de GAB, considerada uma extensão do modelo de BET.

Os parâmetros de ajuste obtidos dos dados experimentais da sorção pela Equação de GAB são apresentados na Tabela 4.3. Os parâmetros desta equação foram determinados através de uma análise de regressão não linear dos dados experimentais, realizado pelo Software Statistica 7.0, usando como método de ajuste o modelo Quasi-Newton.

Tabela 4.3. Valores estimados dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção pela Equação de GAB para matéria-prima.

Amostra	*Xm*	C	K	R^2	Erro*
Pectina em Pó	0,048	24,44	0,94	0,99	0,002

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*.

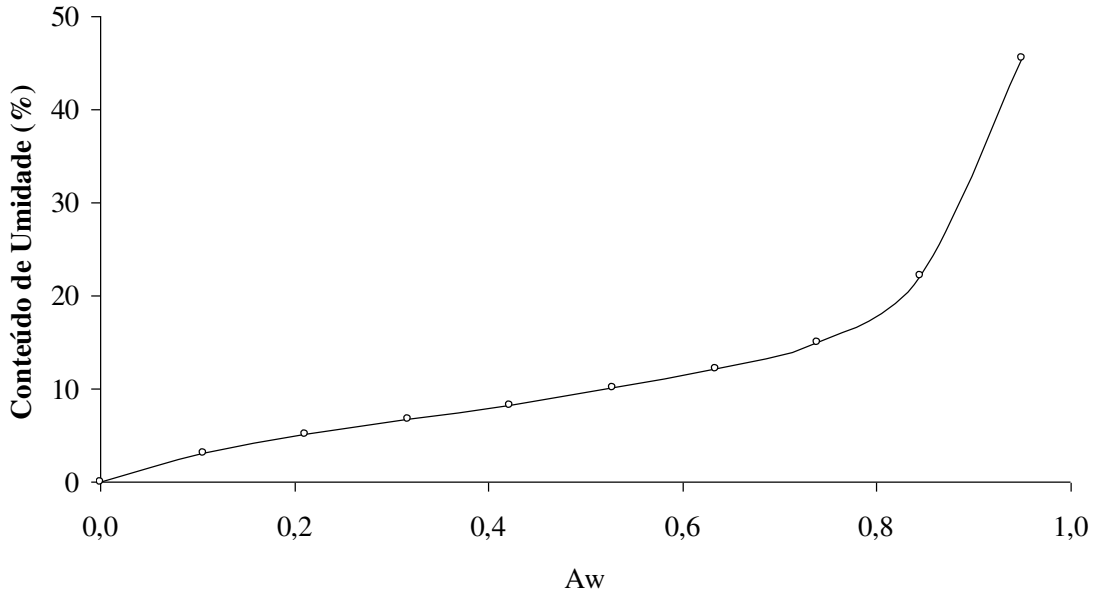


Figura 4.3. Isoterma de sorção para matéria-prima a 25°C.

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 nessas condições o produto fica mais estável.

4.2. Testes Preliminares

4.2.1. Fluidodinâmica do leito

Foram realizados ensaios fluidodinâmicos para verificar a velocidade mínima de fluidização da pectina em pó. Amostras de 0,2 kg de pectina em pó foram colocadas no interior do leito e a passagem de ar foi iniciada, porém sem aspersão de ligante. A velocidade do ar foi sendo aumentada gradativamente em intervalos de 0,008 m/s, para diferentes frequências de pulsação do ar. A Figura 4.4 mostra o perfil de queda de pressão para diferentes frequências de pulsação do ar para a pectina em pó.

A velocidade de mínima fluidização pode ser calculada graficamente pela intersecção das linhas extrapoladas de queda de pressão no leito fixo e da queda de pressão em regime de leito fluidizado. A velocidade de mínima fluidização foi determinada visualmente, pelo início da movimentação do leito.

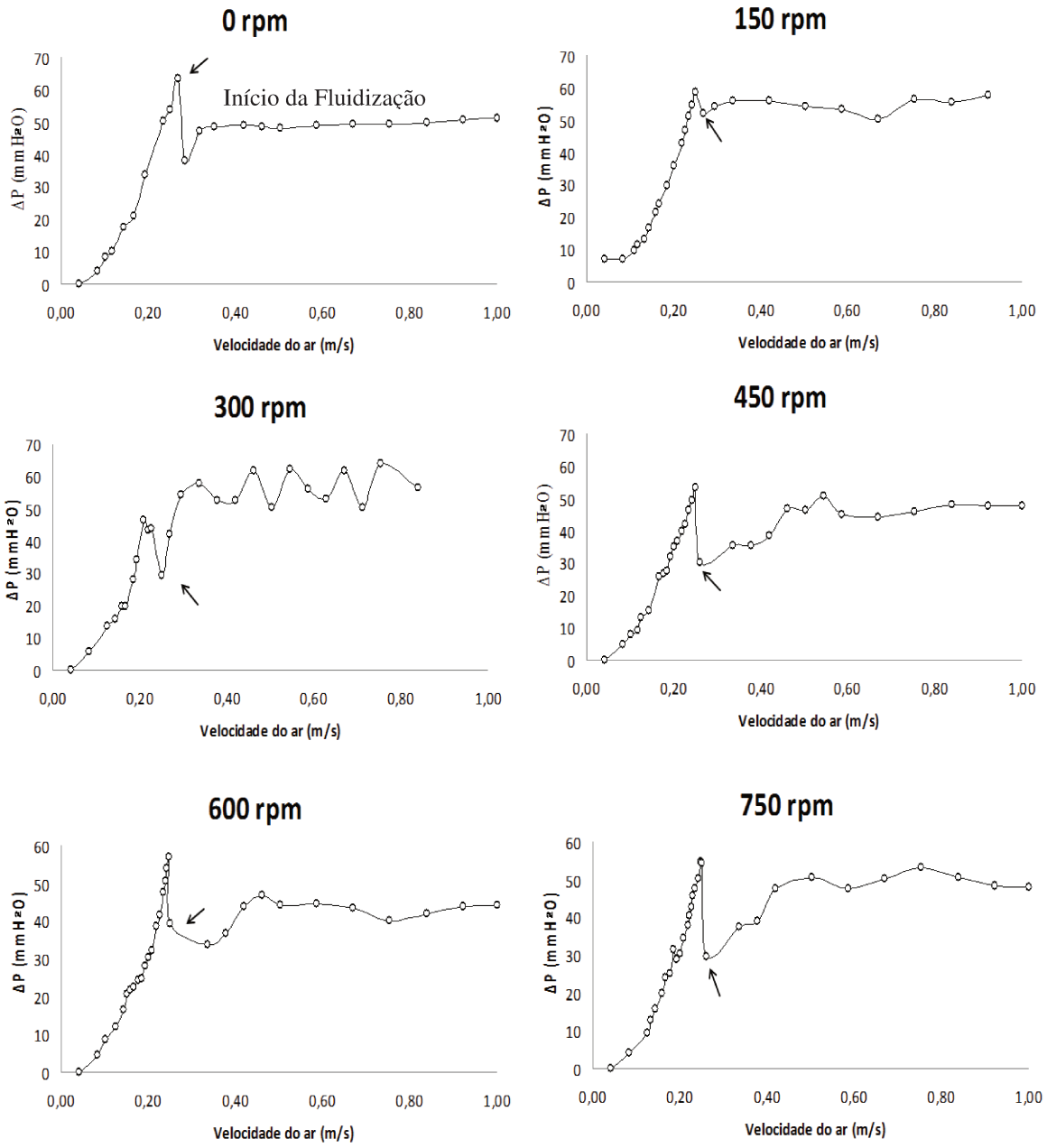


Figura 4.4. Perfis de queda de pressão, queda de pressão em função velocidade de fluidização do ar para 0,200 kg de pectina em pó em diferentes frequências de pulsação do ar.

Com base nos perfis de queda de pressão (Figura 4.4) para diferentes frequências de pulsação do ar foi possível determinar o ponto de fluidização da pectina em pó e assim determinar a velocidade mínima de fluidização para todas as frequências de pulsação (Figura 4.5).

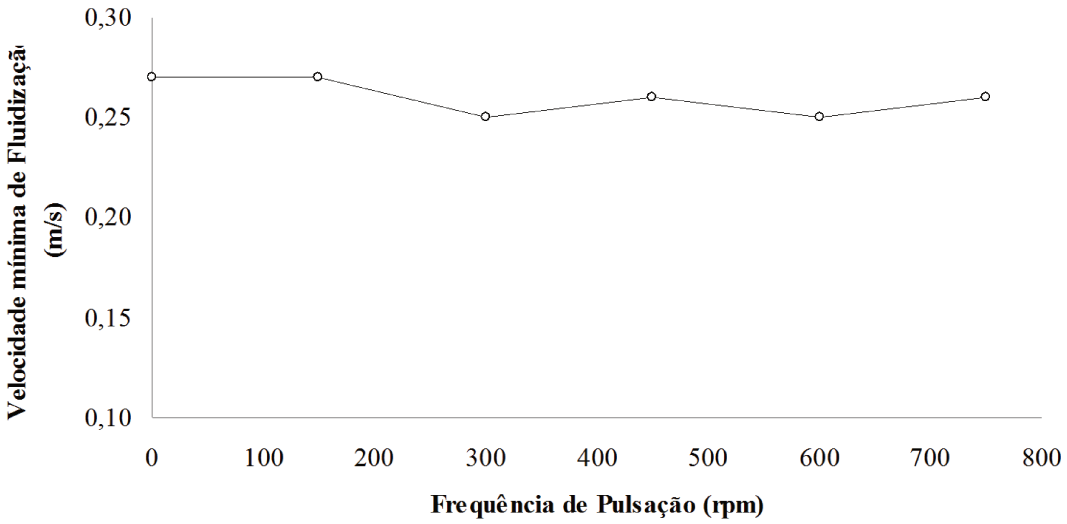


Figura 4.5. Velocidade mínima de fluidização da partícula *versus* frequência de pulsação do ar.

Pode-se observar na Figura 4.5 que a velocidade mínima de fluidização da partícula não teve grande influência da frequência de pulsação do ar, visto que os valores da velocidade, tanto para a frequência de 0 quanto para a de 750 rpm foram praticamente os mesmos (0,27 m/s). Este resultado foi diferente do observado por Dacanal (2009), em seu trabalho com suco de acerola em pó, proteína isolada de soja e maltodextrina, no qual a velocidade mínima de fluidização diminuiu com o aumento da frequência de pulsação do ar. Portanto, o limite inferior da velocidade mínima de fluidização do ar utilizada no planejamento de delineamento composto central rotacional (DCCR) foi de 1,3 vezes maior que a maior velocidade mínima de fluidização observada nos ensaios preliminares, levando-se em conta que na granulação a partícula aumenta de tamanho, tornando-se maior e mais pesada ao final do processo. E o limite superior escolhido foi 2,5 vezes maior que a

velocidade mínima de fluidização. Velocidades acima desse valor provocam uma grande quantidade de massa elutriada, prejudicando o rendimento do processo.

A relação entre a queda de pressão no interior do leito versus o tempo de processo para diferentes frequências de pulsação do ar também foi observada (Figura 4.6). Quanto maior a frequência de pulsação do ar menor a flutuação na queda de pressão no interior do leito, porém, quando a frequência de pulsação é nula essas flutuações na queda de pressão não são maiores do que quando se aplica uma frequência de pulsação do ar mais baixa como 200 ou 400 rpm.

Nas diferentes frequências de pulsação e no leito convencional foi observada uma ligeira diminuição da queda de pressão com o tempo. Os valores médios obtidos para as quedas de pressão, no interior do leito, nas diferentes frequências de pulsação foram próximas, porém com um leve aumento para as frequências de pulsação maiores (600 e 800 rpm) (Tabela 4.4). Diferente do observado em outros estudos, em que a queda de pressão diminuiu com o uso da frequência de pulsação em relação ao leito convencional.

Apesar deste resultado não estar de acordo com outros estudos, os índices de fluidização (Tabela 4.4) dos leitos pulsantes foram maiores em relação ao leito sem pulsação, com exceção da frequência de 200 rpm, que apresentou o menor índice (0,75), indicando um melhor contato gás-sólido e minimização ou desaparecimento de canais preferenciais. Isto também foi observado por Santana *et al* (1999), que estudaram um leito vibro-fluidizado, com partículas finas e coesivas e com diâmetros entre 20 e 100 μm, e comparou com um leito convencional.

Segundo Nitz e Taranto (2007), que estudaram a qualidade de fluidização do trigo e do feijão, o índice de fluidização apresenta proporcionalidade direta com a frequência de pulsação, ou seja, uma maior frequência favorece a fluidização na medida em que contribui para desmanchar grandes bolhas e impedir o aparecimento de canais preferenciais.

O índice de fluidização (Equação 4.1) é uma medida da qualidade definido como sendo a razão da queda de pressão no leito pelo peso das partículas por unidade de área da seção transversal. Valores abaixo da unidade indicam que nem todas as partículas estão suspensas pelo fluxo ascendente do gás, resultando em uma fluidização de má qualidade.

$$\text{Índice de Fluidização} = \frac{\Delta P}{\frac{m \cdot g}{A}} \qquad (4.1)$$

Em que:

ΔP é a queda de pressão no interior do leito, $m.g$ é o peso das partículas e A é a área de seção transversal.

Tabela 4.4. Valores médios de quedas de pressão e índices de fluidização para diferentes frequências de pulsação.

Frequências de Pulsação (rpm)	**Quedas de Pressão (mmH_2O)**	**Índice de Fluidização**
0	50±4,2	0,83
200	45±11,3	0,75
400	50±8,1	0,83
600	55±4,4	0,91
800	55±3,4	0,91

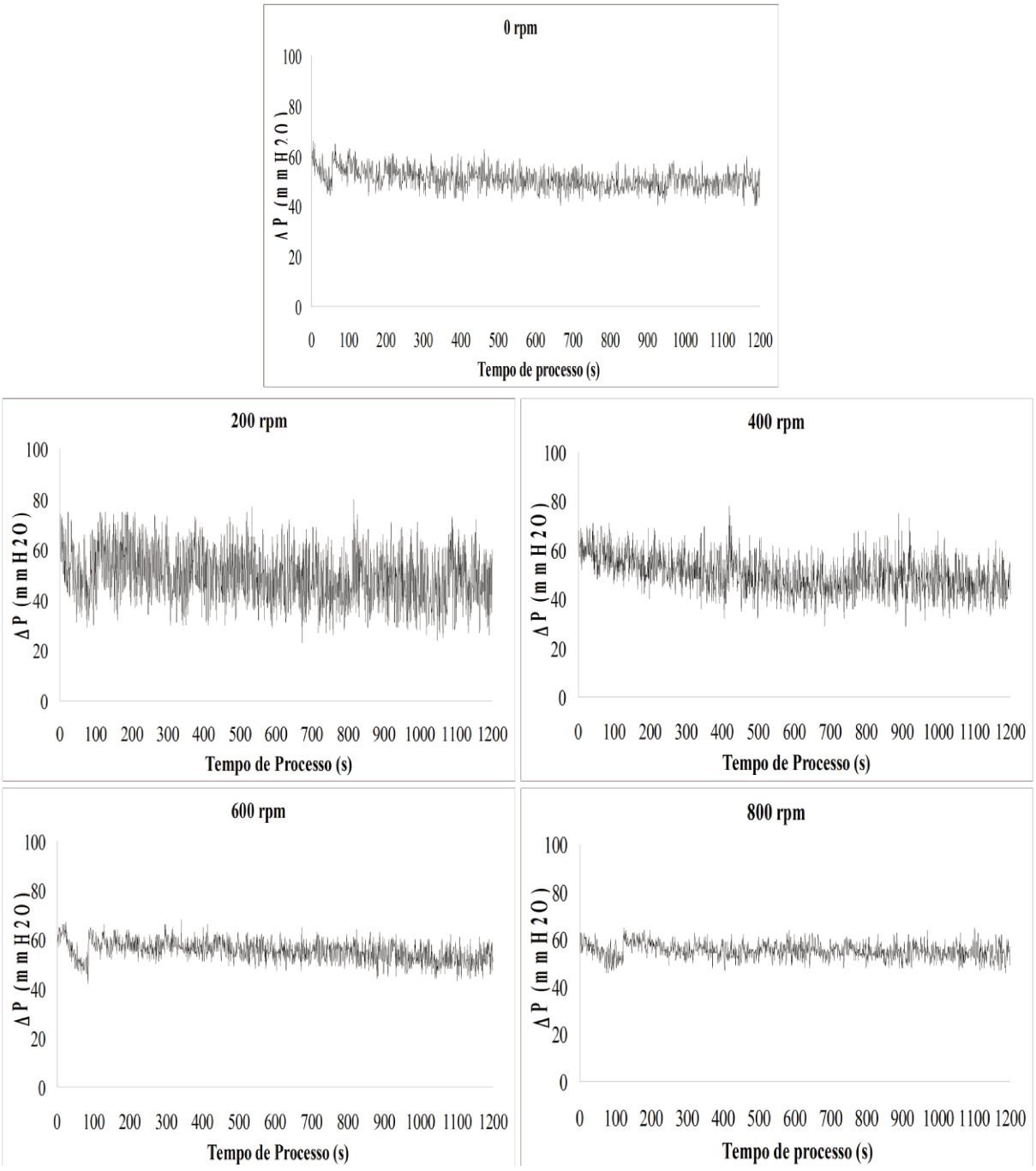


Figura 4.6. Queda de Pressão no interior do leito *versus* o tempo de processo durante a aglomeração da pectina em pó para diferentes frequências de pulsação.

4.3. Delineamento Composto Central Rotacional 2^4 para granulação de pectina

A Tabela 4.5 mostra os valores das variáveis codificadas e reais, e também as respostas do DCCR: rendimento do processo, umidade do produto, diâmetro médio da partícula e umidade na saída do leito.

Tabela 4.5. Matriz do delineamento com variáveis codificadas, reais e rendimento do processo, umidade em base seca, diâmetro médio de partícula e umidade relativa na saída do leito.

Ensaios	T_f	Q_{lig}	V_f	***FP***	***Yld***	***Mst***	dp_m	rh_{out}
1	-1(67,5)	-1(0,8)	-1(0,44)	-1(200)	84,41	4,58	172,60	10,8
2	1(82,5)	-1(0,8)	-1(0,44)	-1(200)	83,09	1,57	140,12	4,2
3	-1(67,5)	1(1,2)	-1(0,44)	-1(200)	96,13	11,99	264,57	75,7
4	1(82,5)	1(1,2)	-1(0,44)	-1(200)	83,33	6,84	237,91	26,8
5	-1(67,5)	-1(0,8)	1(0,60)	-1(200)	79,29	3,71	173,80	9,6
6	1(82,5)	-1(0,8)	1(0,60)	-1(200)	78,69	1,47	160,37	3,2
7	-1(67,5)	1(1,2)	1(0,60)	-1(200)	86,21	7,98	240,47	35,9
8	1(82,5)	1(1,2)	1(0,60)	-1(200)	82,51	3,94	228,51	13
9	-1(67,5)	-1(0,8)	-1(0,44)	1(600)	87,01	5,77	149,86	10,8
10	1(82,5)	-1(0,8)	-1(0,44)	1(600)	82,43	3,55	135,85	5,4
11	-1(67,5)	1(1,2)	-1(0,44)	1(600)	95,42	9,51	229,01	66,5
12	1(82,5)	1(1,2)	-1(0,44)	1(600)	90,32	8,08	261,84	28,3
13	-1(67,5)	-1(0,8)	1(0,60)	1(600)	80,85	4,58	167,65	9,2
14	1(82,5)	-1(0,8)	1(0,60)	1(600)	78,66	1,8	144,20	4,3
15	-1(67,5)	1(1,2)	1(0,60)	1(600)	88,96	6,79	263,32	36,9
16	1(82,5)	1(1,2)	1(0,60)	1(600)	83,14	4,13	243,66	13,8
17	-2(60,0)	0(1,0)	0(0,52)	0(400)	85,15	6,25	187,66	35,3
18	2(90,0)	0(1,0)	0(0,52)	0(400)	80,05	2,97	174,95	6,1
19	0(75,0)	-2(0,0)	0(0,52)	0(400)	83,09	2,41	132,83	2,5
20	0(75,0)	2(1,6)	0(0,52)	0(400)	88,67	10,54	286,53	59,7
21	0(75,0)	0(1,0)	-2(0,36)	0(400)	93,14	9,08	186,61	28,8
22	0(75,0)	0(1,0)	2(0,68)	0(400)	76,50	2,67	169,88	10,4
23	0(75,0)	0(1,0)	0(0,52)	-2(0)	81,59	4,09	175,87	14,9
24	0(75,0)	0(1,0)	0(0,52)	2(800)	84,35	4,98	194,56	14,6
25	0(75,0)	0(1,0)	0(0,52)	0(400)	78,92	5,93	210,22	14,8
26	0(75,0)	0(1,0)	0(0,52)	0(400)	84,96	5,98	185,09	15,2
27	0(75,0)	0(1,0)	0(0,52)	0(400)	83,50	5,56	187,80	14,8

T_f - Temperatura do ar (°C); Q_{lig} - Vazão de ligante (ml/min); V_f - Velocidade de fluidização do ar (m/s); FP – Frequência de pulsação do ar; *Yld* - Rendimento do Processo (%); *Mst* - Umidade do Aglomerado (% b.s.); dp_m - diâmetro médio da partícula (μm); rh_{out} - umidade relativa na saída do leito (%).

Da análise da Tabela 4.5, pode-se verificar que em todos os ensaios obteve-se rendimentos de processo acima de 75%, indicando que na faixa das variáveis operacionais utilizadas no processo de aglomeração da pectina, a perda não foi muito grande levando-se em consideração o valor agregado ao produto final. Já os valores de umidade mostraram-se maiores quando a vazão de ligante é maior e a velocidade do ar fluidizante é menor, independente do valor da temperatura. Isto também foi observado por Dacanal (2005), na aglomeração de suco de acerola em pó.

Quanto ao diâmetro médio da partícula, a relação entre o tamanho do diâmetro e a vazão de ligante está clara, quanto maior a vazão de ligante maior o tamanho do diâmetro médio. O aumento da umidade relativa na saída do leito está relacionado à diminuição da temperatura e o aumento da vazão de ligante. A frequência de pulsação não influenciou nas respostas, porém houve menor flutuação na queda de pressão no leito com o aumento da mesma (Figura 4.6), o que melhorou a qualidade de fluidização do processo.

Como foi realizado um planejamento completo, incluindo os ensaios nas condições axiais, pode-se construir um modelo de 2ª ordem (Equação 4.2):

$$\hat{Y} = b_o + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 \quad (4.2)$$

A análise estatística dos resultados do planejamento possibilitou determinar os coeficientes de regressão para a resposta Rendimento do Processo (*Yld*) que é apresentada pela Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Coeficientes de regressão encontrados pelo modelo codificado para a resposta rendimento de processo.

	Coef. de regressão	**Erro padrão**	***t*(22)**	***p*-valor**
Média	84,45783	0,476945	177,0810	0,000000[a]
X_1 (L)	-1,92937	0,505876	-3,8139	0,000948[a]
X_2 (L)	2,61380	0,505876	5,1669	0,000035[a]
X_3 (L)	-3,21247	0,505876	-6,3503	0,000002[a]
1Lx2L	-1,16986	0,619569	-1,8882	0,072261

[a] Significativo para $p \leq 0,05$; X_1 = temperatura do ar, X_2 = vazão de ligante, X_3 = velocidade de fluidização do ar, L = linear.

A significância de cada coeficiente foi determinada pelo teste t-Student e p-valor, os quais também estão listados na Tabela 4.6. Quanto maior a magnitude do t-valor e menor o p-valor, mais significante é o coeficiente correspondente. Isto implica que os efeitos lineares para a temperatura do ar, vazão de ligante e velocidade de fluidização do ar são altamente significativos a 5% de significância, como é evidente nos respectivos p-valores. Isto indica ainda que podem atuar como fatores limitantes e que pequenas variações em seus valores poderão alterar consideravelmente o rendimento do processo. Também pode-se observar que apenas a interação 1Lx2L foi estatisticamente significativa ($p<0,05$).

Mediante o cálculo dos coeficientes de regressão obteve-se a Equação 4.3, que representa o modelo para o rendimento do processo de aglomeração de pectina em pó.

$$\hat{Y}_{Yld} = 84,46 - 1,93X_1 + 2,61X_2 - 3,21X_3 - 1,17X_1X_2 \qquad (4.3)$$

Com base no modelo acima foi possível calcular a ANOVA para o rendimento do processo, a fim de avaliar a qualidade de ajuste do modelo (Tabela 4.6).

Tabela 4.7. ANOVA para a resposta rendimento do processo.

Variação	**SQ**	**GL**	**QM**	$\mathbf{F_{calculado}}$
Regressão	522,88	4	130,72	21,28
Resíduos	135,12	22	6,14	-
Falta de Ajuste	115,29	20	5,76	0,58
Erro Puro	19,83	2	9,91	-
Total	658,00	26	-	-

$R^2 = 0,7945$; $F_{4;22;0,95} = 2,82$; $F_{20;2;0.95} = 19,45$

Na ANOVA verifica-se que o modelo está bem ajustado e é significativo, podendo-se confirmar os requisitos necessários para que seja válido.

O coeficiente de correlação (R^2) é uma medida da qualidade do ajuste da reta de regressão aos pontos das respostas obtidas. Então, o R^2 fornece uma medida da proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação total das respostas. Como apresentado na Tabela 4.7, a função obtida para o modelo com os valores codificados das variáveis independentes explica 79,45% da variação total das respostas. Considerando-se que o valor deste coeficiente varia entre $0 \leq R^2 \leq 100$, pode-se concluir que o modelo proporciona uma boa explicação da variação total, indicando que os dados se ajustam bem ao modelo, permitindo mensurar a variação nos valores da resposta observados. Neste caso, 79,45% da variação da resposta rendimento do processo de aglomeração é atribuída às variáveis independentes temperatura do ar, vazão de ligante e velocidade de fluidização do ar.

Outro indicativo que valida o modelo é o valor de F_{cal}, sendo que o valor calculado para a regressão em relação aos resíduos foi muito maior do que o valor tabelado.

A Figura 4.7 apresenta a relação entre os valores preditos pelo modelo e os observados experimentalmente, com o intuito de demonstrar se as especificações do modelo foram satisfeitas.

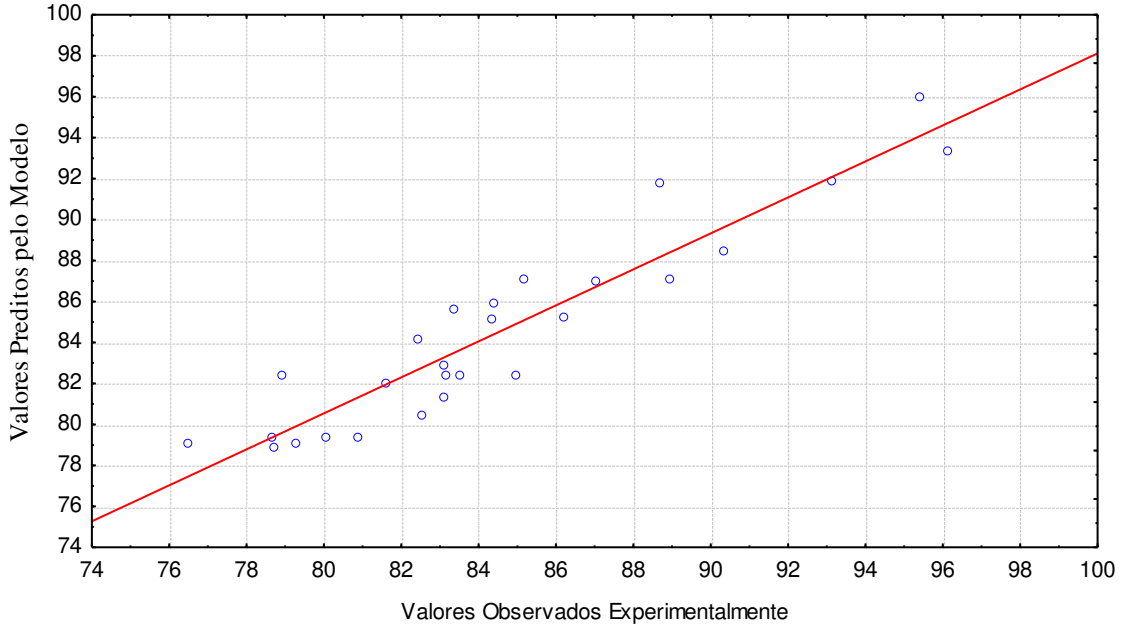


Figura 4.7. Valores observados em função dos valores preditos pelo modelo para a resposta rendimento.

Com base na figura 4.7, confirmou-se que há uma boa distribuição dos valores e que os dados coletados são bem explicados pelo modelo.

Com a Equação 4.3 do modelo para a resposta de rendimento foi possível calcular as respostas previstas pelo modelo, bem como os desvios relativos e absolutos associados aos dados experimentais. Os dados apresentados a seguir têm como objetivo avaliar o modelo determinado, pois mesmo a análise estatística sendo feita a 5% e a ANOVA sendo válida, em alguns casos pode-se ter grande variação em relação aos valores preditos.

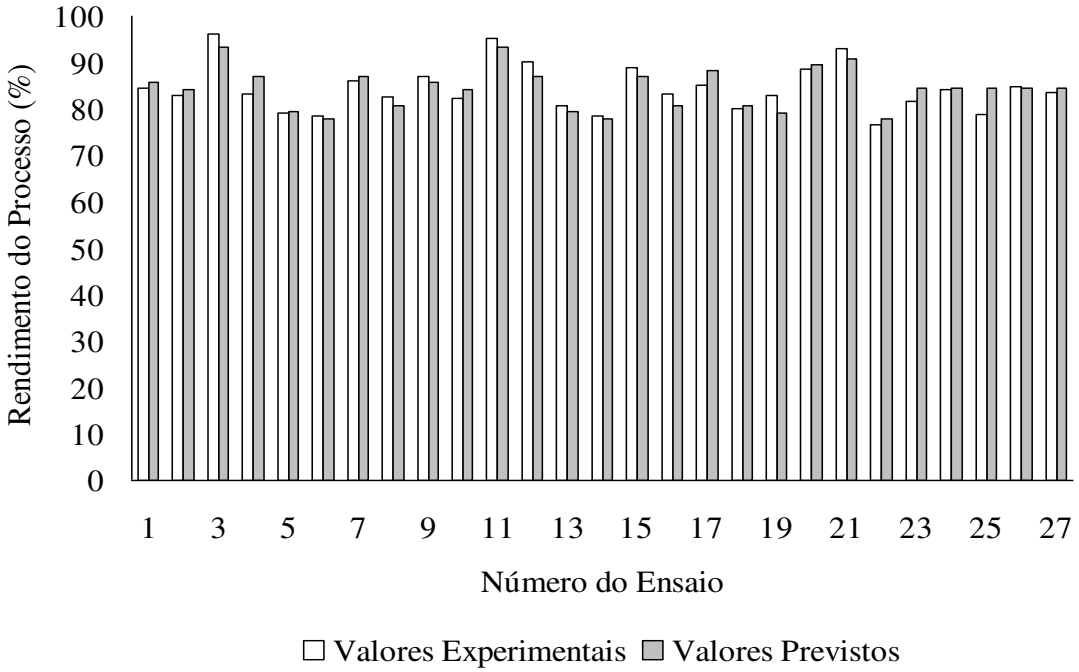


Figura 4.8. Rendimento do processo observado experimentalmente e valores previstos pelo modelo.

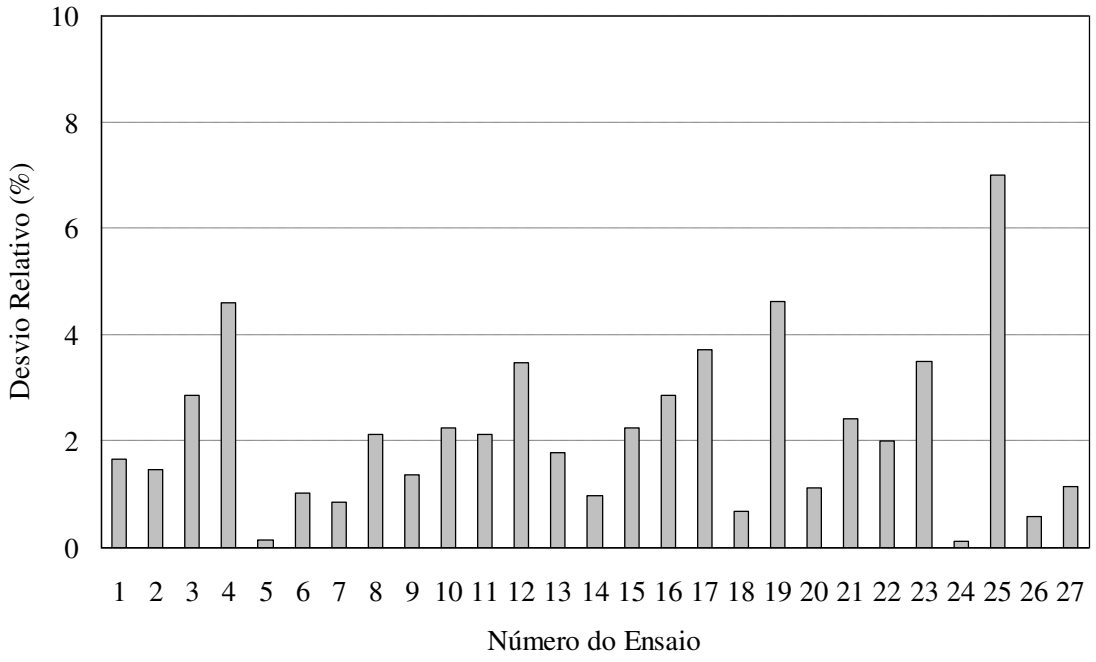


Figura 4.9. Desvios relativos dos valores preditos em relação aos valores experimentais para a resposta rendimento do processo.

Os gráficos apresentados nas figuras 4.8 e 4.9 mostram que o modelo obtido é válido, ou seja, os valores preditos pelo modelo estão muito próximos dos valores observados experimentalmente como mostra também o desvio relativo, sendo o maior valor de 7,02% para o ensaio 25 e desvios menores que 10% indicam um processo muito bom.

Os coeficientes de regressão para a resposta umidade do produto (*Mst*) são mostrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Coeficientes de regressão encontrados pelo modelo codificado para a resposta Umidade do produto.

	Coef. de regressão	**Erro padrão**	***t*(18)**	***p*-valor**
Média	6,06639	0,229130	26,47575	0,000000[a]
X_1 (L)	-1,25375	0,140313	-8,93539	0,000000[a]
X_1 (Q)	-0,34568	0,135857	-2,54441	0,020336[a]
X_2 (L)	2,02042	0,140313	14,39937	0,000000[a]
X_3 (L)	-1,26292	0,140313	-9,00072	0,000000[a]
X_4 (Q)	-0,36443	0,135857	-2,68242	0,015208[a]
1Lx4L	0,33437	0,171847	1,94577	0,067469
2Lx3L	-0,60437	0,171847	-3,51693	0,002462[a]
2Lx4L	-0,41313	0,171847	-2,40402	0,027201[a]

[a] Significativo para $p \leq 0,05$; X_1 = temperatura do ar, X_2 = vazão de ligante, X_3 = velocidade de fluidização do ar, X_4 = frequência de pulsação do ar. L = linear, Q = Quadrático.

Os dados apresentados na Tabela 4.8 mostram que os efeitos lineares da temperatura do ar, vazão de ligante, velocidade de fluidização do ar são altamente significativos (p-valor <0,05) bem como os efeitos quadráticos das variáveis temperatura do ar e frequência de pulsação, indicando que variações em suas faixas irão alterar a umidade do produto aglomerado. E as interações entre a temperatura e a frequência de pulsação, a vazão de ligante e a velocidade de fluidização do ar e vazão de ligante e frequência de pulsação, também foram estatisticamente significativas como mostra a Tabela 4.8.

Por meio do cálculo dos coeficientes de regressão obteve-se a Equação 4.4, que representa o modelo para a umidade da pectina em pó aglomerada no final do processo.

$$\hat{Y}_{Mst} = 6,07 - 1,25X_1 - 0,35X_1^2 + 2,02X_2 - 1,26X_3 - 0,36X_4^2 + 0,33X_1X_4 - 0,60X_2X_3 - 0,41X_2X_4 \quad (4.4)$$

Com base no modelo anterior foi possível calcular a ANOVA para umidade da pectina aglomerada no final processo, a fim de avaliar a qualidade de ajuste do modelo (Tabela 4.9).

Tabela 4.9. ANOVA para a resposta umidade da pectina aglomerada.

Variação	**SQ**	**GL**	**QM**	$\mathbf{F_{calculado}}$
Regressão	190,80	8	23,85	50,48
Resíduos	8,51	18	0,47	-
Falta de Ajuste	8,40	16	0,52	9,98
Erro Puro	0,11	2	0,05	-
Total	199,31	26	-	-

$R^2 = 0,9673$; $F_{8;18;0,95} = 2,51$; $F_{16;2;0.95} = 19,44$

Com base na ANOVA, observa-se que o modelo está bem ajustado e é significativo, podendo-se confirmar os requisitos necessários para que seja válido.

Como apresentado na Tabela 4.9, a função obtida para o modelo com os valores codificados das variáveis independentes explica 96,73% da variação total das respostas. Considerando-se que o valor deste coeficiente varia entre $0 \leq R^2 \leq 100$, pode-se concluir que o modelo proporciona uma boa explicação da variação total, indicando que os dados se ajustam bem ao modelo, permitindo mensurar a variação nos valores da resposta observados. Neste caso, 96,73% da variação da resposta umidade da pectina aglomerada foi

atribuída às variáveis independentes temperatura do ar, vazão de ligante, velocidade de fluidização do ar e frequência de pulsação do ar.

A Figura 4.10 apresenta a relação entre os valores preditos pelo modelo e os observados experimentalmente, com o intuito de demonstrar se as especificações do modelo foram satisfeitas.

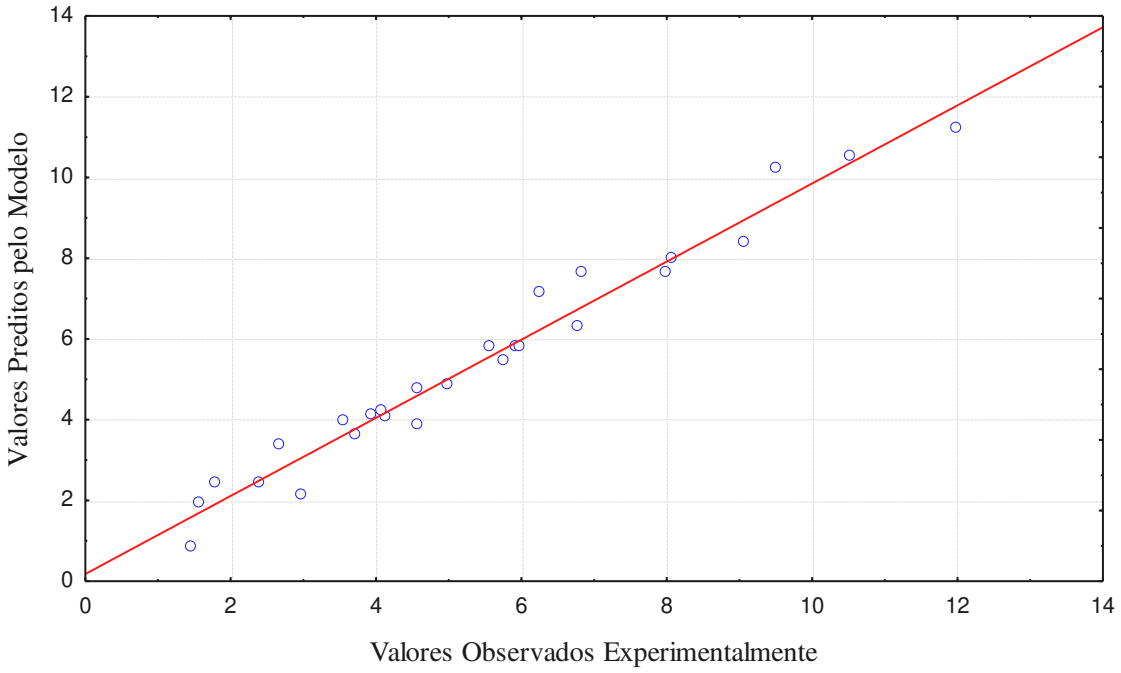


Figura 4.10. Valores observados em função dos valores preditos para a resposta da umidade da pectina aglomerada.

A Figura 4.10 confirma que houve uma boa distribuição dos valores e que os dados coletados são bem explicados pelo modelo.

Com a Equação 4.4 do modelo para a resposta de umidade final do produto, foi possível calcular as respostas previstas pelo modelo, bem como os desvios relativos e absolutos associados aos dados experimentais (Figura 4.11 e Figura 4.12).

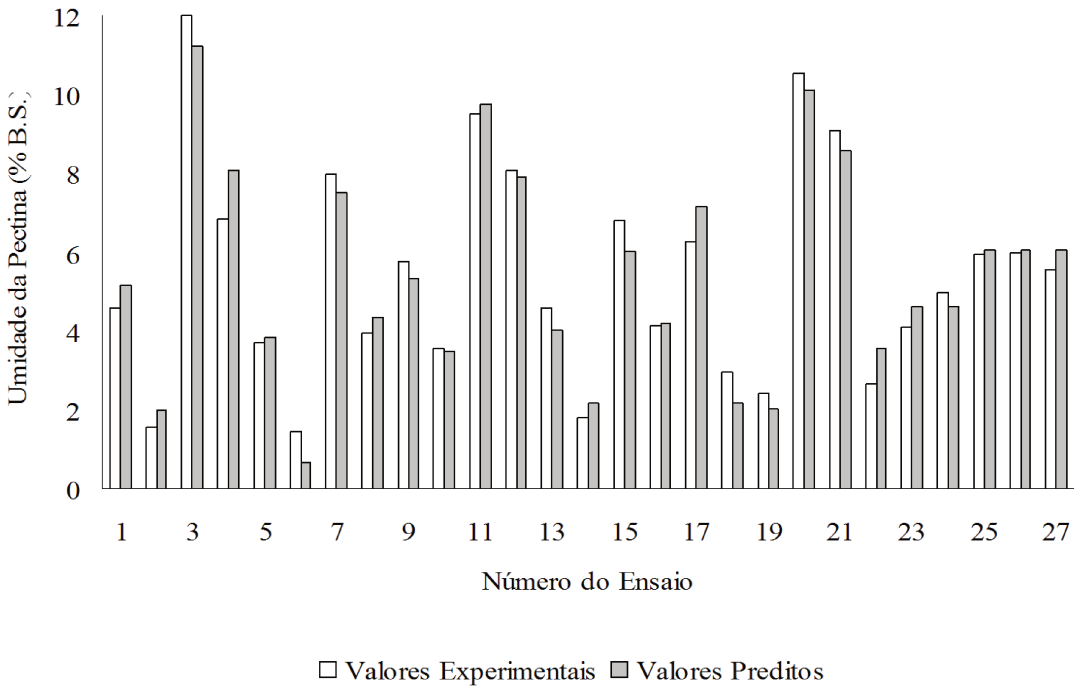


Figura 4.11. Umidade da pectina aglomerada observada experimentalmente e dos valores previstos pelo modelo.

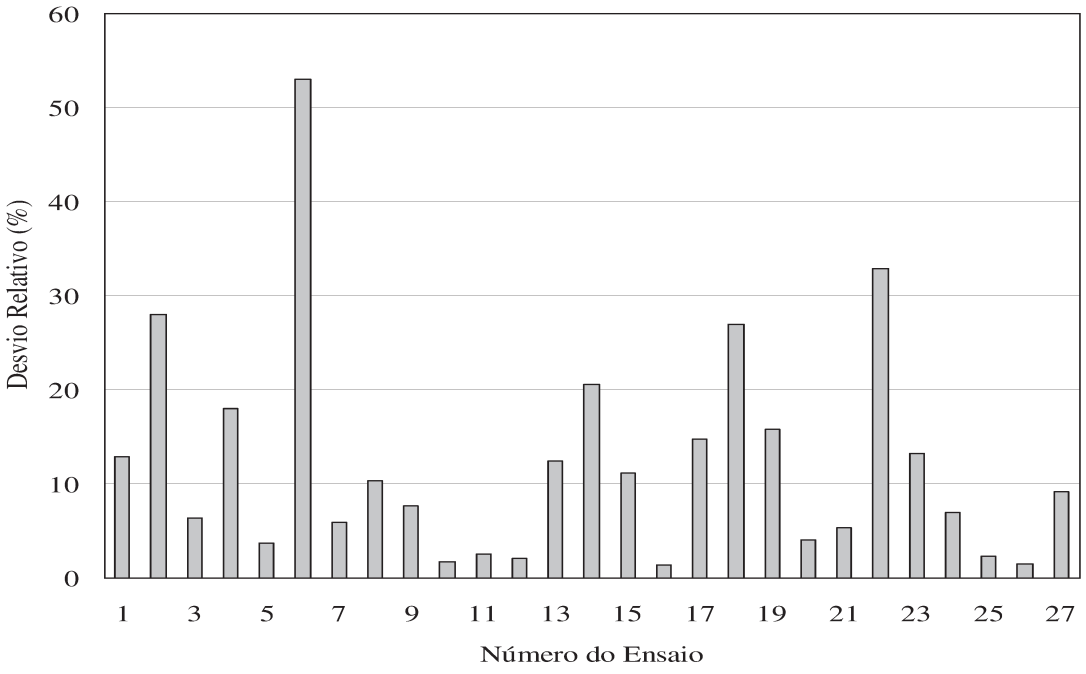


Figura 4.12. Desvios relativos dos valores preditos em relação aos valores experimentais para a resposta umidade do produto final.

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram que o modelo foi válido, ou seja, os valores preditos pelo modelo estão próximos dos valores observados experimentalmente, apesar de em alguns ensaios o desvio relativo ser superior a 20%. Isto acontece quando os valores de umidade são menores, e o próprio desvio padrão do teste da umidade mostra que para valores menores que 3% a reprodutibilidade não é tão boa.

Os coeficientes de regressão para a resposta diâmetro médio da partícula (dp_m) são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Coeficientes de regressão encontrados pelo modelo codificado para a resposta diâmetro médio da partícula.

	Coef. de regressão	**Erro padrão**	***t*(23)**	***p*-valor**
Média	190,6765	3,551073	53,69545	0,000000[a]
X_1 (L)	-5,5932	2,807370	-1,99232	0,058335
X_2 (L)	43,0094	2,807370	15,32017	0,000000[a]
X_2 (Q)	6,5614	2,663305	2,46365	0,021658[a]

[a] Significativo para $p \leq 0,05$; X_1 = temperatura do ar, X_2 = vazão de ligante. L = linear, Q = Quadrático.

A Tabela 4.10 mostra que os efeitos lineares da temperatura do ar e vazão de ligante são altamente significativos bem como os efeitos quadráticos da vazão de ligante, ou seja, pequenas variações em suas faixas irão alterar o tamanho do diâmetro médio. Interações entre as variáveis independentes não foram estatisticamente significativas.

Por meio do cálculo dos coeficientes de regressão obteve-se a Equação 4.5, que representa o modelo para o tamanho de diâmetro médio da pectina em pó aglomerada no final do processo.

$$\hat{Y}_{dpm} = 190,68 - 5,59X_1 + 43,00X_2 + 6,56X_2^2 \qquad (4.5)$$

Com base no modelo acima foi possível calcular a ANOVA para o tamanho do diâmetro médio da pectina aglomerada no final processo, a fim de avaliar a qualidade de ajuste do modelo (Tabela 4.11).

Tabela 4.11. ANOVA para a resposta tamanho do diâmetro médio da pectina aglomerada.

Variação	**SQ**	**GL**	**QM**	$\mathbf{F_{calculado}}$
Regressão	46294,26	3	15431,42	81,58
Resíduos	4350,49	23	189,15	-
Falta de Ajuste	3970,07	21	189,05	0,994
Erro Puro	380,42	2	190,21	-
Total	50644,75	26	-	-

$R^2 = 0,9141$; $F_{3;23;0,95} = 3,03$; $F_{21;2;0.95} = 19,45$

O modelo foi muito bem ajustado e é significativo, podendo-se confirmar os requisitos necessários para assegurar sua validade.

Como apresentado na Tabela 4.11, a função obtida para o modelo com os valores codificados das variáveis independentes explica 91,41% da variação total das respostas. Considerando-se que o valor deste coeficiente varia entre $0 \leq R^2 \leq 100$, pode-se concluir que o modelo proporciona uma boa explicação da variação total, indicando que os dados se ajustam bem ao modelo permitindo mensurar a variação nos valores da resposta observados. Neste caso, 91,41% da variação da resposta umidade da pectina aglomerada é atribuída às variáveis independentes temperatura do ar e vazão de ligante.

A Figura 4.13 apresenta a relação entre os valores preditos pelo modelo e os observados experimentalmente, com o intuito de demonstrar se as especificações do modelo foram satisfeitas.

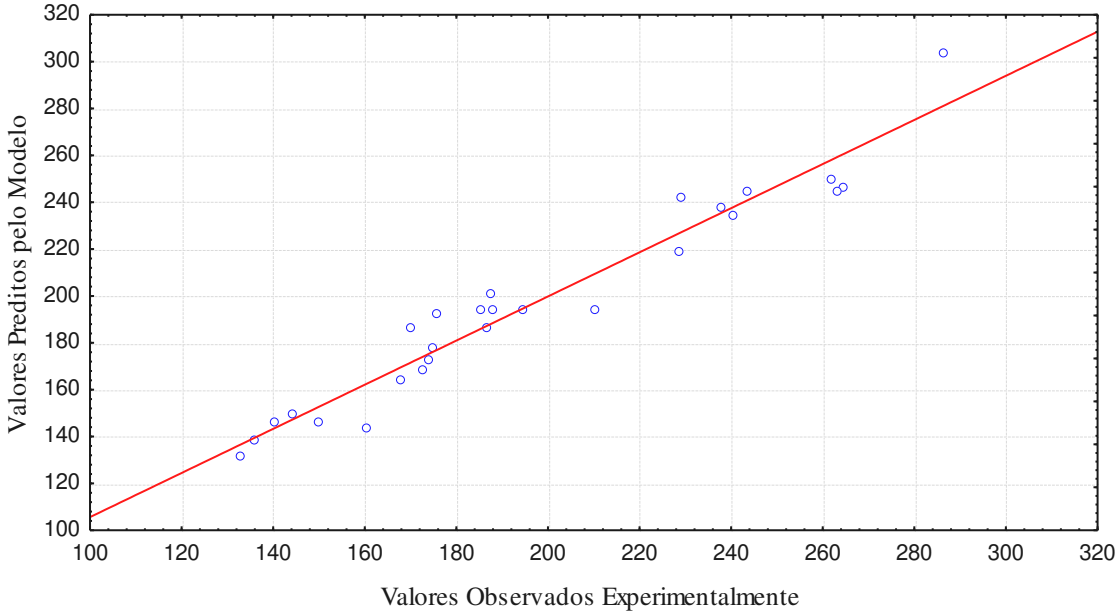


Figura 4.13. Valores observados em função dos valores preditos para a resposta tamanho do diâmetro médio da partícula.

A Figura 4.13 confirma que há uma boa distribuição dos valores e que os dados coletados são bem explicados pelo modelo.

Com a Equação 4.5 do modelo para a resposta de tamanho do diâmetro médio de partícula, foi possível calcular as respostas previstas pelo modelo, bem como os desvios relativos associados aos dados experimentais (Figura 4.14 e Figura 4.15).

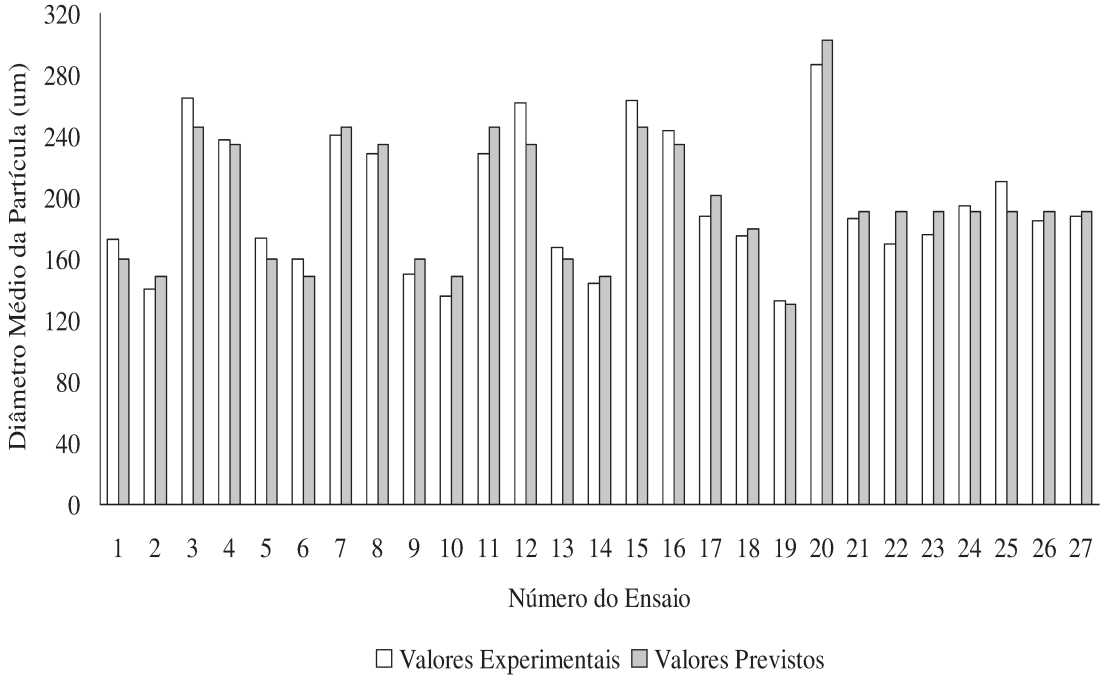


Figura 4.14. Diâmetros médios de partículas da pectina aglomerada observada experimentalmente e dos valores previstos pelo modelo.

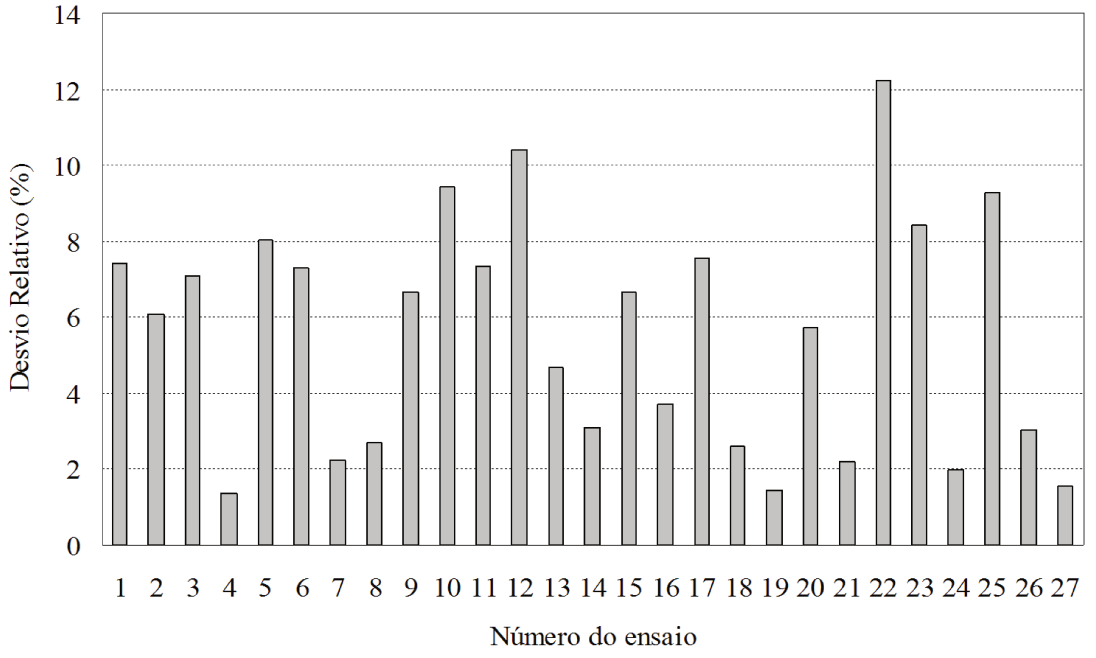


Figura 4.15. Desvios relativos dos valores preditos em relação aos valores experimentais para a resposta diâmetro médio de partícula.

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram que o modelo é válido, ou seja, os valores preditos pelo modelo estão bem próximos dos valores observados experimentalmente, sendo que o maior valor de desvio relativo não ultrapassa os 15% e para maioria dos ensaios não ultrapassa 8%.

Os coeficientes de regressão para a resposta umidade relativa do ar na saída do leito (rh_{out}) são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12. Coeficientes de regressão encontrados pelo modelo codificado para a resposta Umidade relativa do ar na saída do leito.

	Coef. de regressão	**Erro padrão**	***t*(19)**	***p*-valor**
Média	17,99333	0,986875	18,2326	0,000000[a]
X_1 (L)	-8,95000	0,780193	-11,4715	0,000000[a]
X_2 (L)	14,74167	0,780193	18,8949	0,000000[a]
X_2 (Q)	3,57000	0,740156	4,8233	0,000118[a]
X_3 (L)	-5,80833	0,780193	-7,4447	0,000000[a]
1LX2L	-6,86250	0,955537	-7,1818	0,000001[a]
1LX3L	2,61250	0,955537	2,7341	0,013182[a]
2LX3L	-5,80000	0,955537	-6,0699	0,000008[a]

[a] Significativo para $p \leq 0,05$; X_1 = temperatura do ar, X_2 = vazão de ligante, X_3 = velocidade de fluidização do ar. L = linear, Q = Quadrático.

A Tabela 4.12 mostra que os efeitos lineares da temperatura do ar, vazão de ligante e velocidade de fluidização do ar foram altamente significativos bem como os efeitos quadráticos da vazão de ligante, ou seja, pequenas variações em suas faixas irão alterar a umidade relativa na saída do leito. Interações do tipo 1LX2L, 1LX3L e 2LX3L foram estatisticamente significativas.

Por meio do cálculo dos coeficientes de regressão obteve-se a Equação 4.6, que representa o modelo para a umidade relativa na saída do leito.

$$\hat{Y}_{rhout} = 18{,}00 - 8{,}95X_1 + 14{,}74X_2 + 3{,}57X_2^2 - 5{,}80X_3 - 6{,}86X_1X_2 + 2{,}61X_1X_3 - 5{,}80X_2X_3 \quad (4.6)$$

Com base no modelo acima foi possível calcular a ANOVA para a umidade relativa do ar na saída do leito, a fim de avaliar a qualidade de ajuste do modelo, apresentada na Tabela 4.13.

Tabela 4.13. ANOVA para a resposta umidade relativa na saída do leito.

Variação	**SQ**	**GL**	**QM**	$\mathbf{F_{calculado}}$
Regressão	9688,55	7	1384,08	94,74
Resíduos	277,57	19	14,61	-
Falta de Ajuste	277,46	17	16,32	305,05
Erro Puro	0,11	2	0,054	-
Total	10243,69	26	-	-

$R^2 = 0{,}9458$; $F_{7;19;0,95} = 2{,}54$; $F_{17;2;0.95} = 19{,}44$

O modelo foi muito bem ajustado e foi significativo, podendo-se confirmar os requisitos necessários para que seja válido.

Como apresentado na Tabela 4.13, a função obtida para o modelo com os valores codificados das variáveis independentes explica 94,58% da variação total das respostas. Considerando-se que o valor deste coeficiente varia entre $0 \leq R^2 \leq 100$, pode-se concluir que o modelo proporciona uma boa explicação da variação total, indicando que os dados se ajustam bem ao modelo permitindo mensurar a variação nos valores da resposta observados. Neste caso, 94,58% da variação da resposta umidade relativa do ar na saída do leito foi atribuída às variáveis independentes temperatura do ar, vazão de ligante e velocidade de fluidização do ar.

A Figura 4.16 mostra a relação entre os valores preditos pelo modelo e os observados experimentalmente, com o intuito de demonstrar se as especificações do modelo foram satisfeitas.

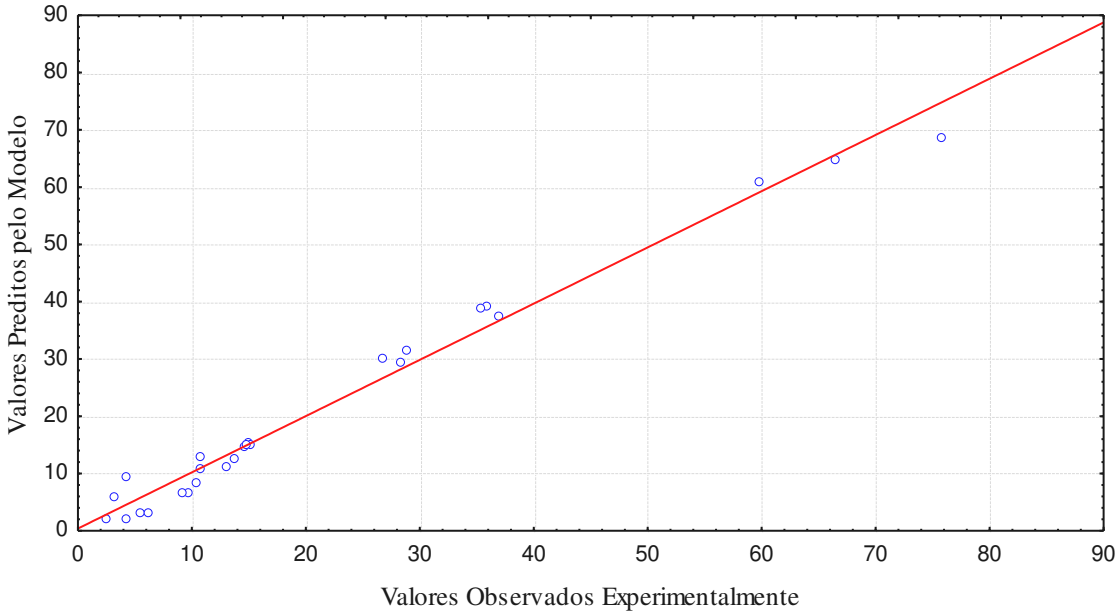


Figura 4.16. Valores observados em função dos valores preditos para a resposta umidade relativa na saída do leito.

O gráfico apresentado pela Figura 4.16 confirma que houve uma boa distribuição dos valores e que os dados coletados são bem explicados pelo modelo.

Com a Equação 4.6 do modelo para a resposta umidade relativa na saída do leito, foi possível calcular as respostas previstas pelo modelo, bem como os desvios relativos associados aos dados experimentais (Figura 4.17 e Figura 4.18).

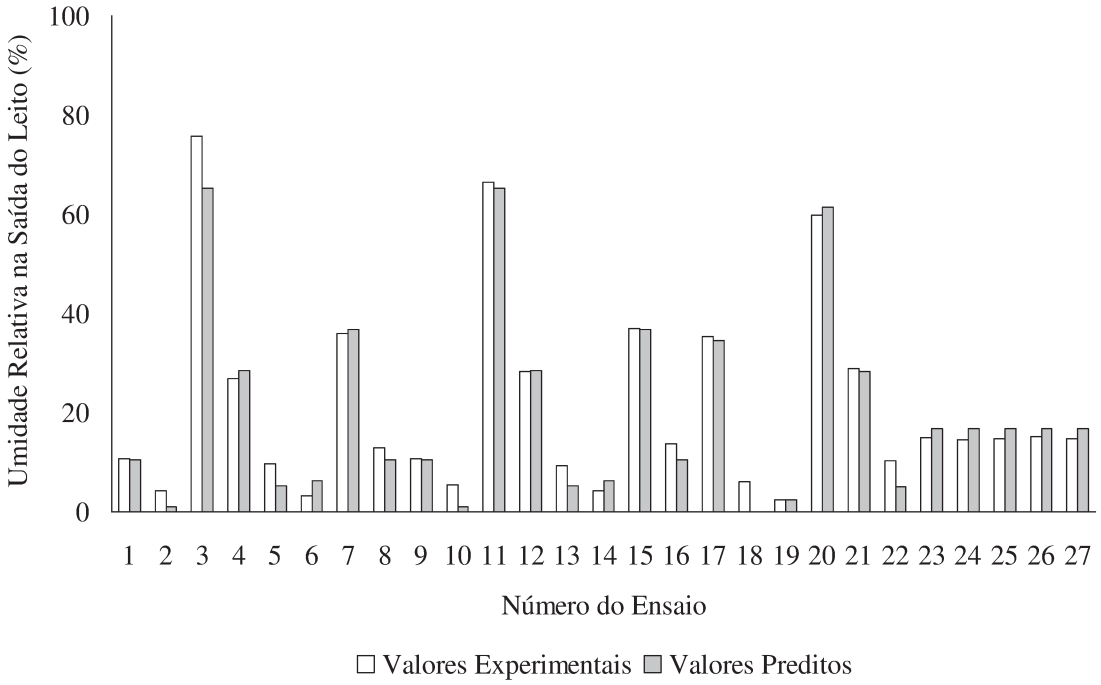


Figura 4.17. Umidade relativa na saída do leito observada experimentalmente e dos valores previstos pelo modelo.

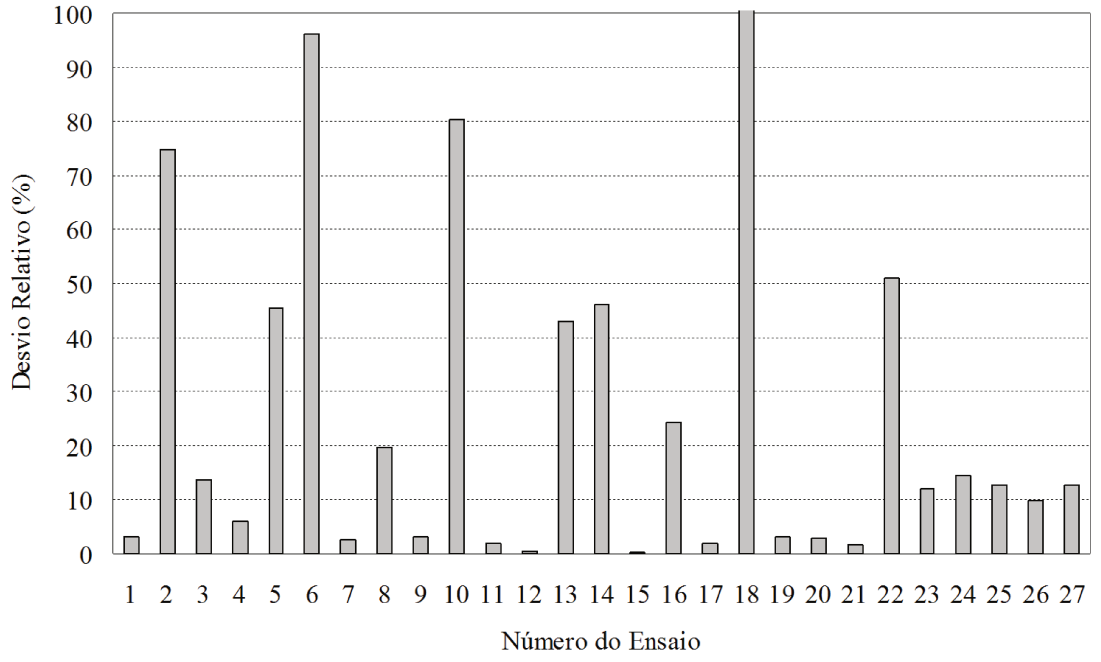
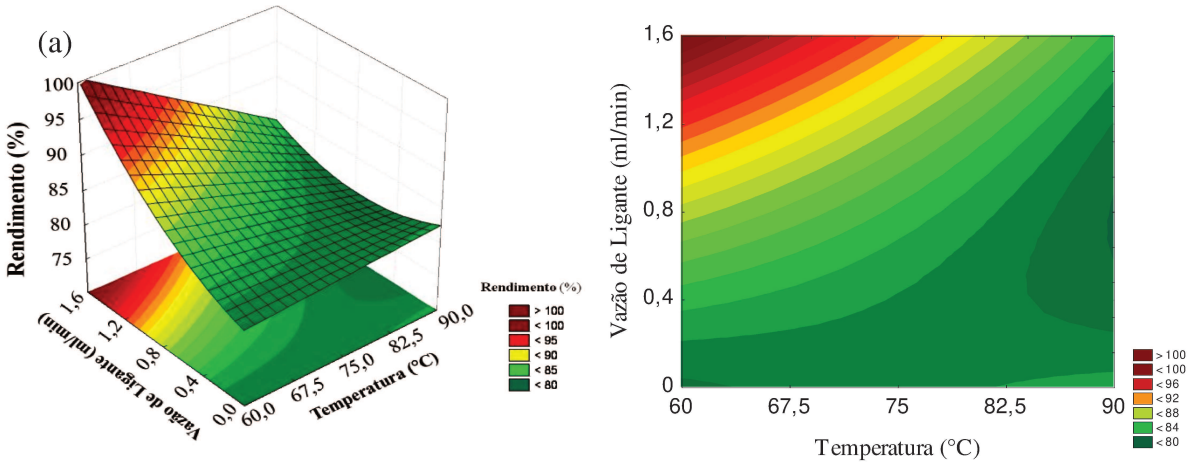


Figura 4.18. Desvios relativos dos valores preditos em relação aos valores experimentais para a resposta umidade relativa na saída do leito.

As Figuras 4.17 e 4.18 mostram que o modelo construído é válido, ou seja, os valores preditos pelo modelo estão próximos dos valores observados experimentalmente, porém alguns ensaios apresentam desvio relativo superior a 90%, esses desvios são maiores quando os valores são mais baixos.

4.3.1 Superfícies de respostas e Curvas de Contorno para o DCCR

Para otimização e validação do processo levou-se em consideração as respostas mais importantes para o processo, ou seja, o tamanho da partícula e a umidade final do produto, mas observando também o rendimento e a umidade relativa do ar na saída do leito. Todas as superfícies de respostas foram obtidas mantendo-se fixos os valores das variáveis na condição de ponto central (T_f = 75 ºC; Q_{lig} = 0,8 ml/min; V_f = 0,52 m/s e FP = 400 rpm). As superfícies de respostas e curvas de contornos para o modelo de rendimento do processo estão apresentadas na Figura 4.19.



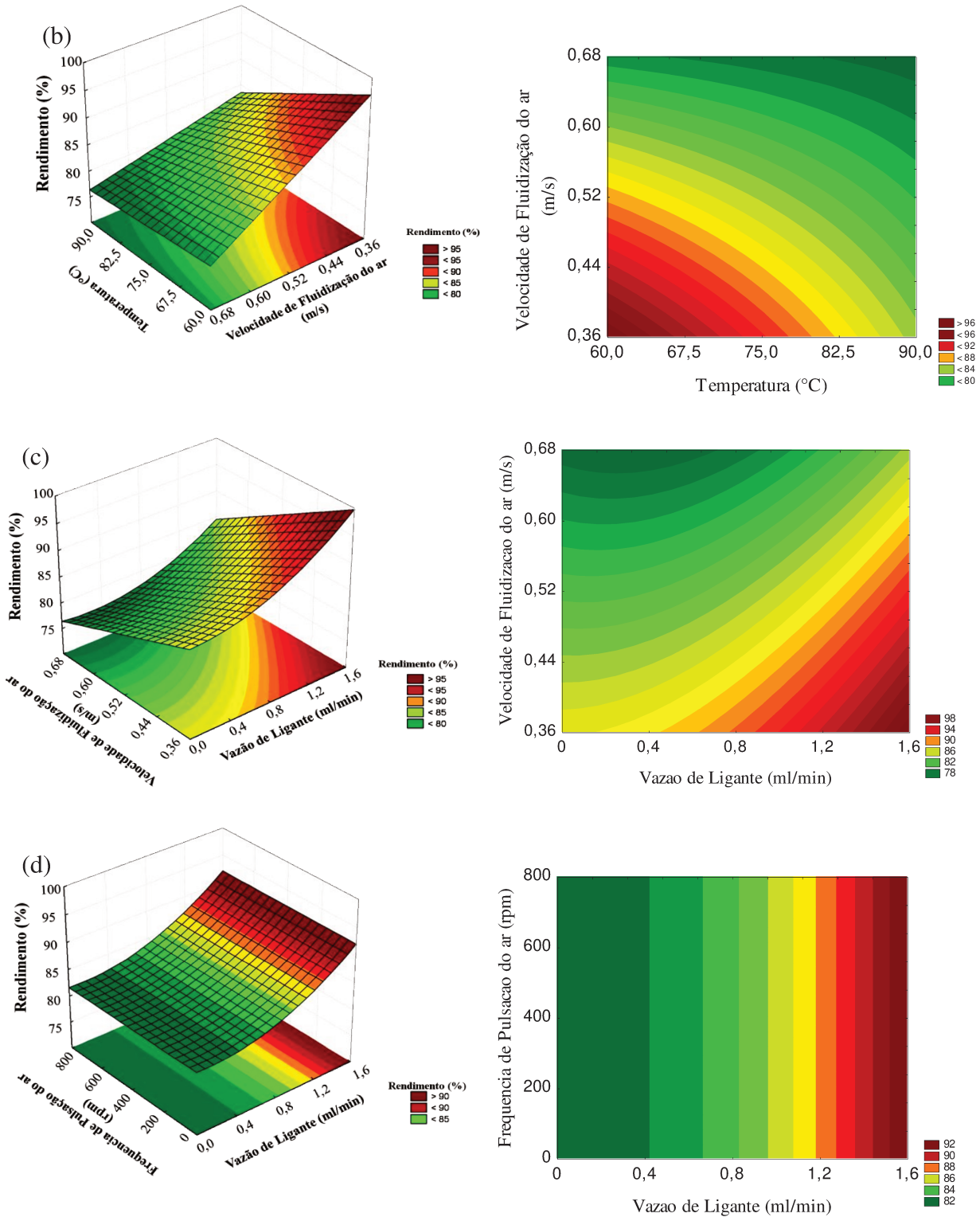
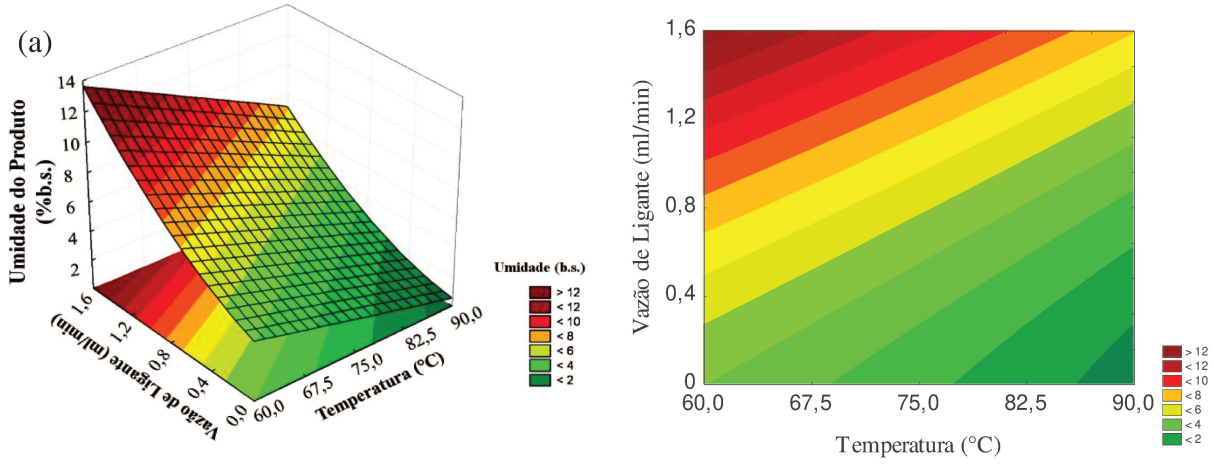


Figura 4.19. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta rendimento dopProcesso em função da Q_{lig} e T_f (a); T_f e V_f (b); V_f e Q_{lig} (c) e FP e Q_{lig} (d).

A análise das superfícies de resposta e curvas de contorno para o rendimento do processo mostra que as variáveis independentes que influenciaram nesta resposta foram a temperatura do ar, a vazão de ligante e a velocidade de fluidização do ar. A frequência de pulsação do ar, como discutido no item 4.2.2, não se mostrou como agente limitante no rendimento do processo.

O rendimento do processo caiu com o aumento da velocidade do ar, pois provocava uma maior elutriação das partículas mais finas. Isto acontece também com o aumento da temperatura. O aumento de temperatura pode provocar a secagem muito rápida das gotículas de ligante ou por um mecanismo equivalente decrescer a umidade relativa do ar, o que deixa a superfície das partículas mais secas e menos pegajosas. Já com o aumento da vazão de ligante o rendimento aumentava. Considerando um rendimento de 70% satisfatório para o processo de aglomeração de pectina em pó, qualquer valor dentro da faixa dessas variáveis utilizadas nos ensaios atende a esta condição.

Para a resposta umidade do produto as superfícies de resposta e curvas de contorno estão apresentadas na Figura 4.20.



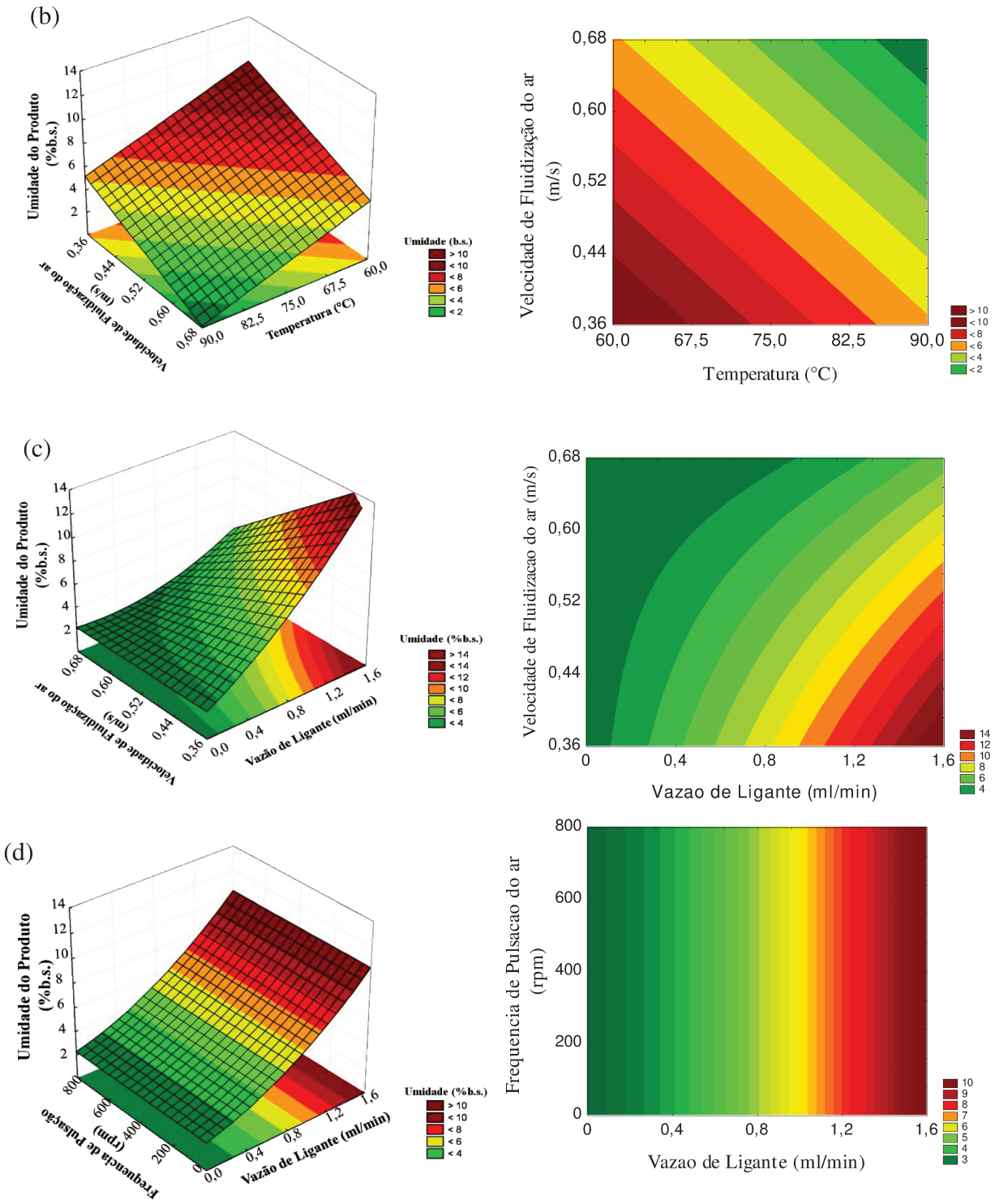
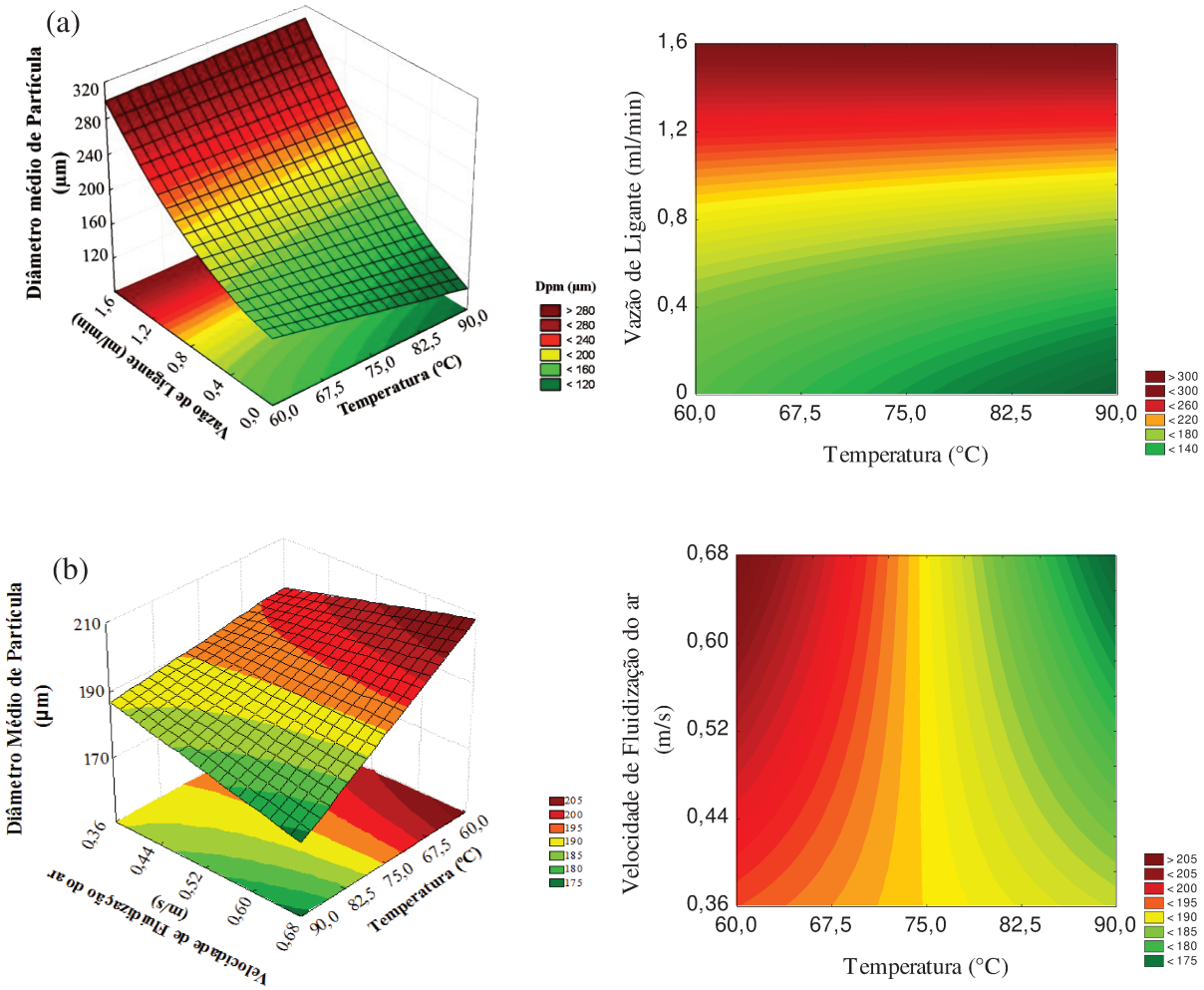


Figura 4.20. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta umidade do produto em função da Q_{lig} e T_f (a); T_f e V_f (b); V_f e Q_{lig} (c) e FP e Q_{lig} (d).

A umidade do produto antes da granulação era de 6,70%. Um aumento máximo de 20% sobre este valor seria o limite para garantir a umidade apropriada para o armazenamento do granulado após o processo, sem a necessidade de uma secagem posterior. Neste caso, observa-se que toda a faixa da temperatura do ar pode ser utilizada quando a vazão de ligante for menor que 0,8 ml/min. Para vazões de ligantes maiores, a velocidade e temperatura do ar devem ser maiores para se evitar um aumento excessivo na umidade final do produto.

A frequência de pulsação não influenciou a resposta umidade do produto.

Na Figura 4.21 são apresentadas as superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta diâmetro médio de partícula.



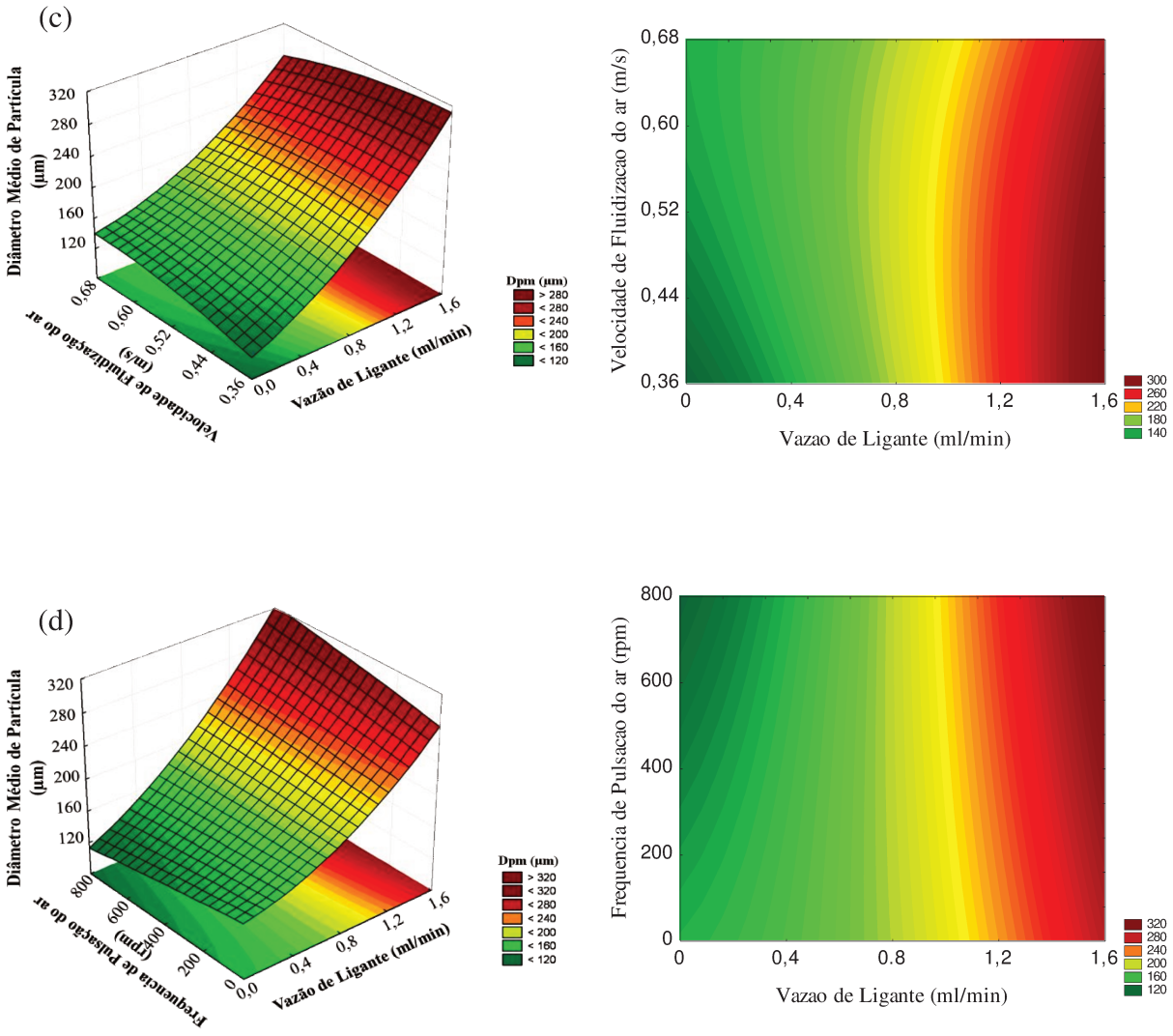


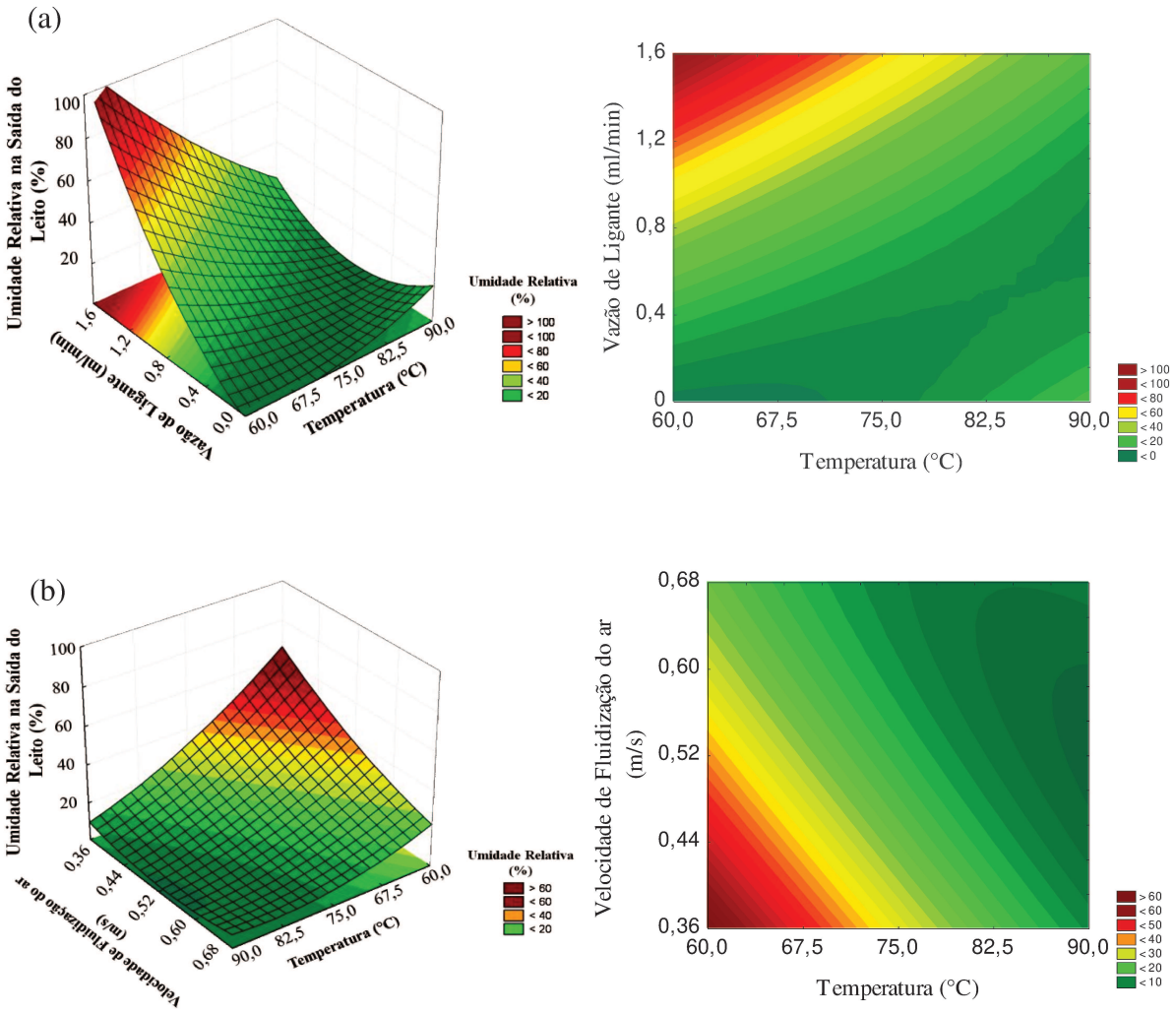
Figura 4.21. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta diâmetro médio da partícula em função da Q_{lig} e T_f (a); T_f e V_f (b); V_f e Q_{lig} (c) e FP e Q_{lig} (d).

Analisando as superfícies de resposta para o diâmetro médio de partícula verifica-se que a vazão de ligante é a variável independente que mais influencia Sempre que a vazão de ligante for maior que 0,8 ml/min têm-se um diâmetro médio superior a 220 µm. Observando-se a temperatura e velocidade do ar, o diâmetro médio se torna maior quando a temperatura é inferior a 67,5 °C e a velocidade do ar superior a 0,52 m/s.

Quanto maior a vazão de ligante mais pegajosas as superfícies das partículas, favorecendo a adesão de uma partícula a outra. Temperaturas não muito altas fazem com

que as partículas demorem a secar, as velocidades maiores provocam maior agitação no interior do leito proporcionando um tempo maior de contato e adesão a um número superior de partículas, aumentando o diâmetro médio do aglomerado formado nessas condições.

Podem-se observar as superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta umidade relativa do ar na Figura 4.22.



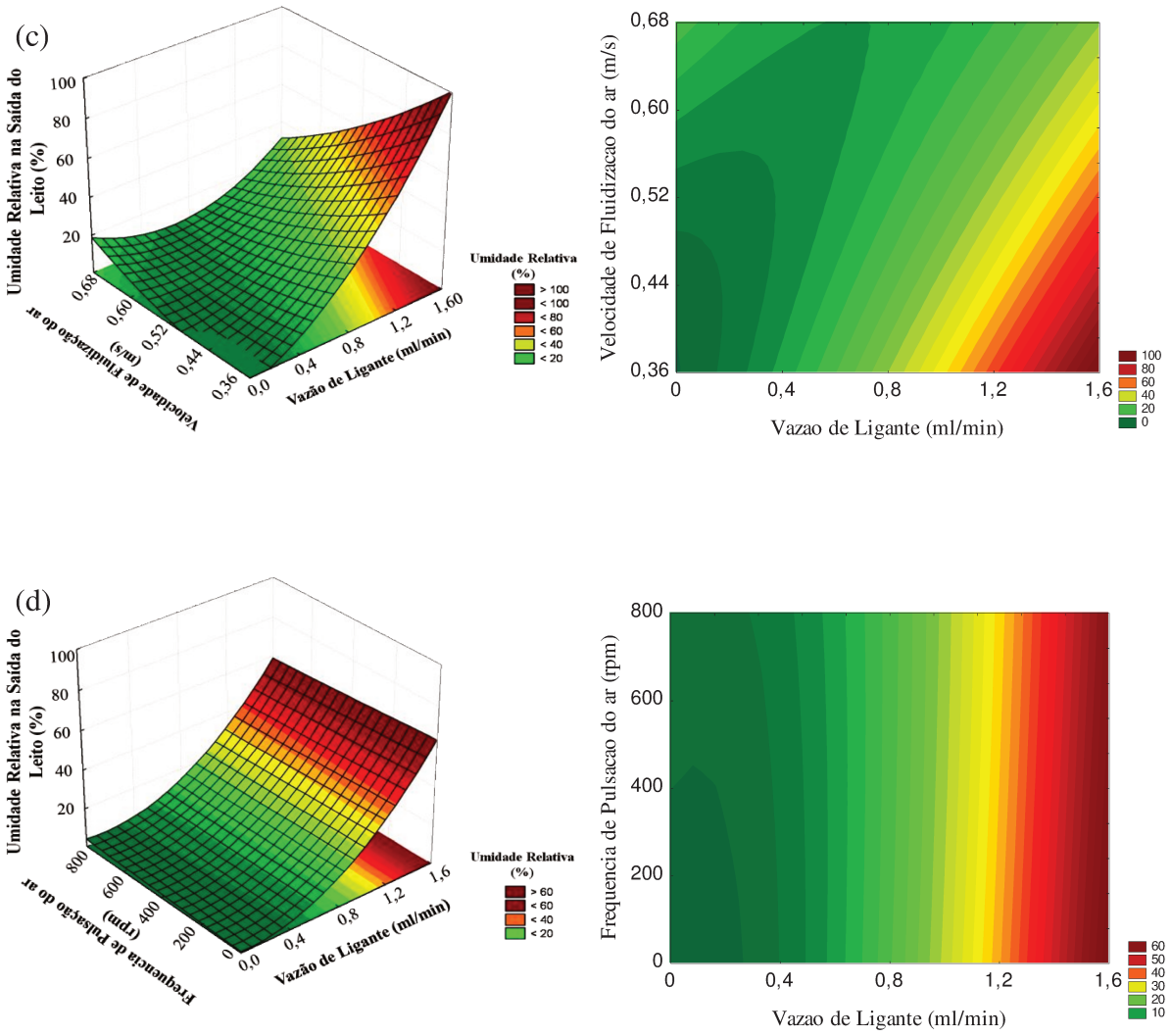


Figura 4.22. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a resposta diâmetro médio da partícula em função da Q_{lig} e T_f (a); T_f e V_f (b); V_f e Q_{lig} (c) e FP e Q_{lig} (d).

Para a resposta umidade relativa do ar, verificou-se aumento para vazões de ligante maiores e velocidades e temperaturas do ar menores. Porém, a formação de incrustações na parede do leito e torrões no produto aglomerado que pudessem prejudicar o processo não foram observados durante os ensaios. A umidade relativa do ar, em geral, está associada ao aumento do número de pontes de ligação e consequentemente ao aumento do tamanho do grânulo. Porém, existe um valor máximo no qual a incrustação na parede aumenta, decrescendo o rendimento. Neste caso, as umidades relativas foram inferiores a 76 % e não se detectou incrustação visível.

Não foram mostradas todas as superfícies de resposta para a variável frequência de pulsação do ar, pois apresentam o mesmo comportamento observado na superfície em que as respostas são funções da frequência de pulsação do ar e vazão de ligante. O que mostra que a frequência de pulsação do ar não é um agente limitante, ou seja, variações em seu valor não afetarão o valor das respostas, diferente das outras variáveis independentes.

4.3.2 Otimização e Validação do DCCR

Para otimização e posterior validação do processo foram analisadas todas as superfícies de resposta e curvas de contorno. Observando-se que, as respostas diâmetro médio da partícula e rendimento do processo para atender os requisitos necessários para se ter o produto e processo desejado precisam atingir seus valores máximos ao contrário das respostas umidade do produto e umidade relativa na saída do leito, que não devem superar valores limites. Portanto, as duas respostas de maior importância para a otimização do processo foram o diâmetro de partícula e a umidade do produto final, pelo fato de o rendimento do processo em todos os ensaios ser superior a 70% e a umidade relativa do ar na saída do leito não ultrapassar os 76% (ensaio 3).

Para resolver o sistema de equações (Equações 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5) utilizou-se a ferramenta SOLVER do Microsoft Excel v.2007, levando-se em consideração as observações feitas anteriormente. Com a ferramenta foi possível calcular os valores de T_f, Q_{lig}, V_f e FP que maximizaram o diâmetro médio de partícula e minimizaram a umidade do produto final.

A fim de se verificar as validades dos modelos, realizaram-se ensaios nas condições de ponto ótimo de processo previsto pelo modelo.

As condições obtidas são apresentadas na Tabela 4.14. Os resultados preditos pelos modelos e os obtidos pelos ensaios de validação mostram que, apesar de os desvios entre eles, ficaram próximos (Tabela 4.15). Com o uso do DCCR foi possível otimizar mais que uma resposta ao mesmo tempo garantindo as condições desejadas ao produto final. Em relação à matéria-prima, o diâmetro médio da partícula aumentou de 59,28 μm para 259,15 μm. A umidade do produto manteve-se baixa 7,96 % b.s., porém superior à umidade da

matéria-prima (6,7 % b.s.). O rendimento do processo ficou acima dos 80% e a umidade relativa do ar na saída do leito se manteve baixa (51,2%).

Tabela 4.14. Parâmetros operacionais otimizados, valores preditos e valores experimentais.

Variáveis	Ponto Ótimo (Predito)	Ponto Ótimo (Experimental)
T_f	65,025 ºC (-1,33)	65 ºC
Q_{lig}	1,2 ml/min (1)	1,2 ml/min
V_f	0,584 m/s (0,8)	0,58 m/s
FP	600 rpm (1)	600 rpm

T_f = Temperatura do ar, Q_{lig} = Vazão de Ligante, V_f = Velocidade de Fluidização do ar e *FP* = Frequência de Pulsação do ar.

Tabela 4.15. Valores preditos pelo modelo e valores experimentais para as respostas Rendimento (*Yld*), Umidade do Produto (*Mst*), Diâmetro Médio da Partícula (dp_m) e Umidade Relativa do ar na saída do leito (rh_{out}).

Variáveis	Ponto Ótimo (Predito)	Ponto Ótimo (Experimental)
Yld	88,63 %	81,85 %
Mst	6,85 % b.s.	7,96 % b.s.
dp_m	247,67 μm	259,15 μm
rh_{out}	45,28 %	51,2 %

Embora, a variável independente frequência de pulsação do ar não tenha se mostrado como agente limitante das respostas obtidas experimentalmente observou-se que quanto maior a frequência de pulsação menor a flutuação na queda de pressão no interior do leito, o que implica em uma melhor fluidização das partículas durante o processo. Essa menor flutuação da queda de pressão no interior do leito foi observada no item 4.2.2.

4.4. Caracterização do Produto Aglomerado

As análises a seguir referem-se à pectina aglomerada nas condições otimizadas do processo apresentadas na Tabela 4.16.

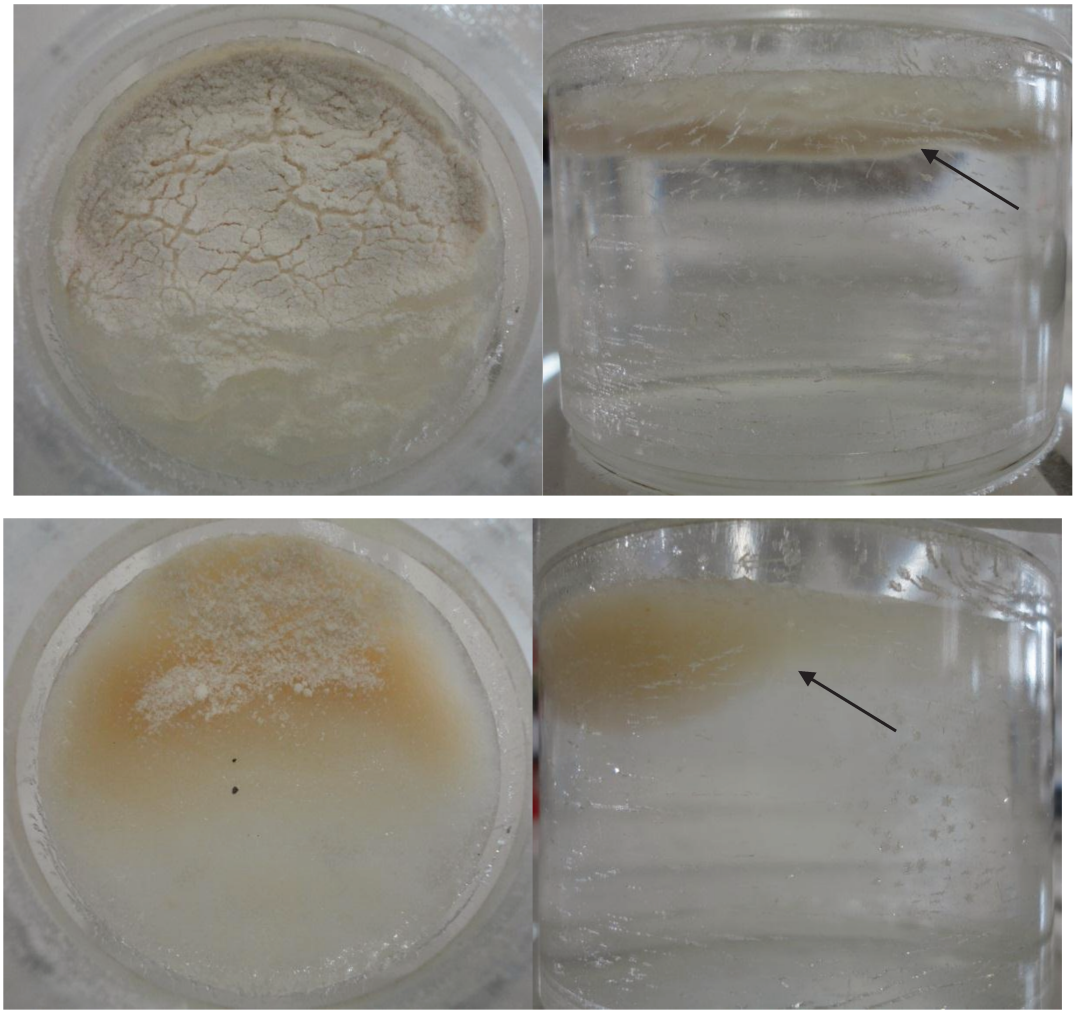
4.4.1. Umidade

A umidade encontrada experimentalmente para a pectina em pó foi de 6,70% b.s. Para o ponto ótimo do processo de aglomeração da pectina a umidade encontrada foi de 7,96%, o que representa um aumento de 18,80%. De acordo com a CP Kelco, a umidade da pectina em pó fica em torno de 7 a 8%. Portanto este aumento do teor da umidade durante a aglomeração está dentro das condições propostas, o armazenamento adequado e sem a formação de incrustação no interior do leito durante o processo de aglomeração. Adicionalmente, umidades elevadas para produtos em pó podem ocasionar redução da vida de prateleira e formação de *caking* durante o armazenamento.

4.4.2. Tempo de Instantaneização e Dissolução

Não foi possível determinar o tempo de instantaneização da pectina em pó e do produto aglomerado por se tratar de um composto que em contato com a água forma um gel. Foi possível apenas fazer uma comparação visual do comportamento da matéria-prima e do produto aglomerado. Quando a matéria-prima foi colocada no dispositivo para o teste de instantaneização o tempo para que todo o produto ficasse molhado foi extremamente alto comparado com o produto aglomerado. Porém, a imersão de ambas as amostras até o fundo do dispositivo não ocorreu e houve formação de uma camada de gel na superfície da água que pode ser observada na Figura 4.23.

Verificou-se que o comportamento de dissolução mudou com o processo de aglomeração. Após o contato da matéria-prima com a água à temperatura ambiente, sob agitação, houve a formação de grumos, enquanto que o produto aglomerado formou uma suspensão e se dispersou por completo (Figura 4.24).



(a)

(b)

Figura 4.23. Teste de Instantaneização para matéria-prima (a) e pectina aglomerada (b) e respectivas camadas de géis formadas.

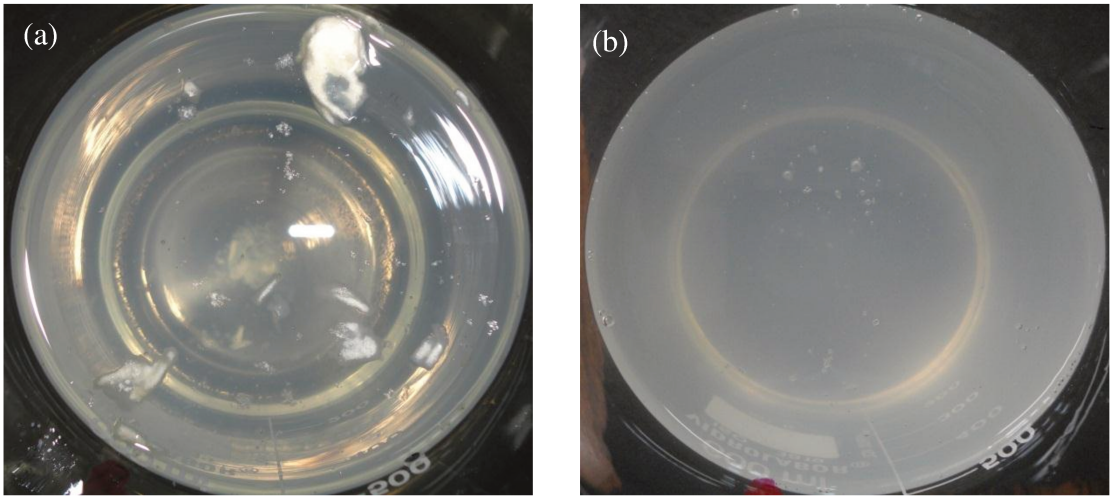


Figura 4.24. Teste de Dissolução da matéria-prima (a) e da pectina aglomerada (b).

4.4.3 Fragilidade

A fragilidade é medida pela peneiragem dos grânulos mais grossos, que podem gerar finos ao se quebrar. Neste caso, a fração de finos foi determinada a partir da peneiragem das partículas de diâmetro maior que 212 μm. A fragilidade encontrada para o produto aglomerado no ponto ótimo de processo foi de 14,84 %. Não foi encontrado nenhum estudo na literatura para fragilidade de pectina em pó aglomerada, mas sim para proteína zeína de milho (TURCHIULI *et al*, 2005). Nesse estudo, o valor encontrado para a fragilidade da zeína aglomerada com solução de ligante contendo maltodextrina, concentração de 14,3 e 28,6 %, foi de 28,4 e 38 %, respectivamente. Durante o transporte ou uso do pó as partículas podem se chocar e devido ao atrito se quebrarem no caso de aglomerados frágeis. Assim, pode-se dizer que o valor encontrado para a fragilidade da pectina aglomerada foi menor do que o determinado para zeína, o que é um indicativo de que os aglomerados obtidos neste trabalho são resistentes ou pouco frágeis.

4.4.4. Fluidez

Os índices de Hausner (HR), de Carr (I_{Carr}) e os níveis de fluidez obtidos para a matéria-prima e o produto aglomerado, de acordo com o item 2.4.1 são mostrados na

Tabela 4.16. Para determinação da fluidez do leito ou da sua coesividade, foram determinadas as densidades do leito (ρ_b) e densidades do leito compactado (ρ_t) para a matéria-prima (ρ_b = 0,600 g/cm^3; ρ_t = 0,862 g/cm^3) e para o produto aglomerado obtido no ponto ótimo do processo (ρ_b = 0,399 g/cm^3; ρ_t = 0,498 g/cm^3).

Tabela 4.16. Relação estabelecida entre a matéria-prima, o produto aglomerado, índice de Hausner (HR) e nível de fluidez para as partículas de pectina em pó.

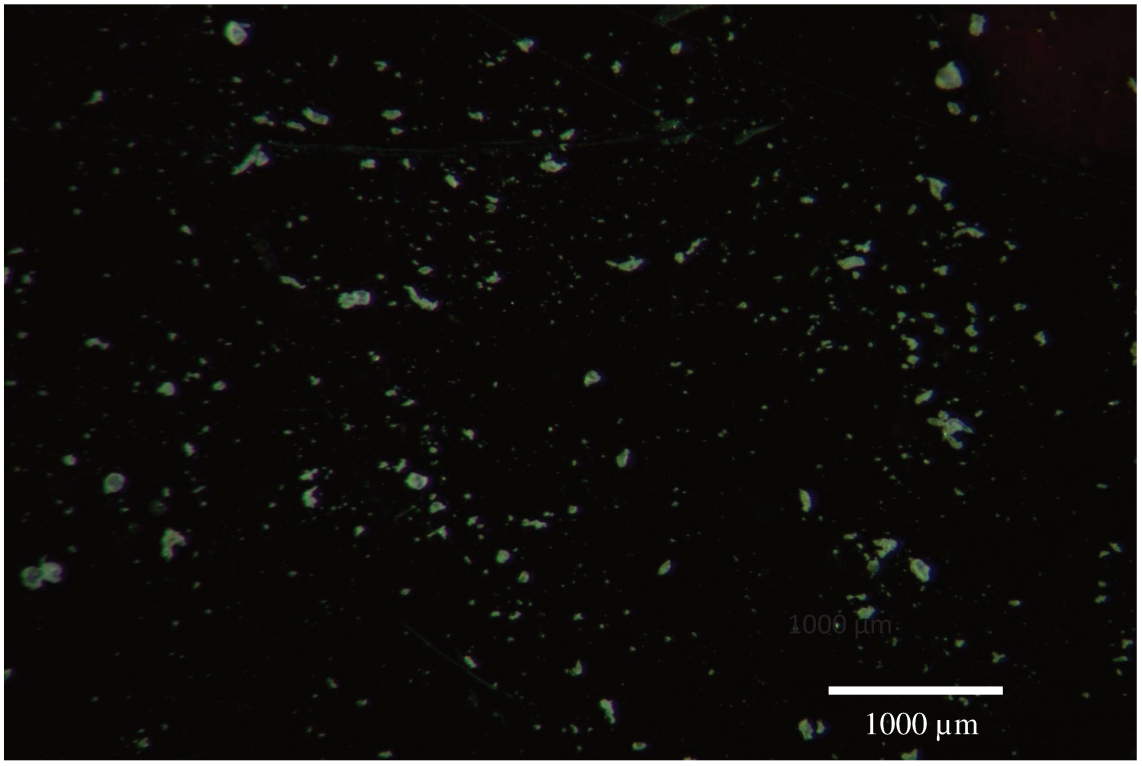
	Matéria-Prima	**Nível de Fluidez**	**Produto Aglomerado**	**Nível de fluidez**
HR	1,44	Coesivo	1,25	Intermediário
I_{Carr} **(%)**	30	Moderado	20	Bom Escoamento

Observando-se os índices de Hausner e de Carr pode se notar que houve uma melhoria nos níveis de fluidez da pectina com o processo de aglomeração, logo, o emprego deste processo é vantajoso também para o escoamento do material.

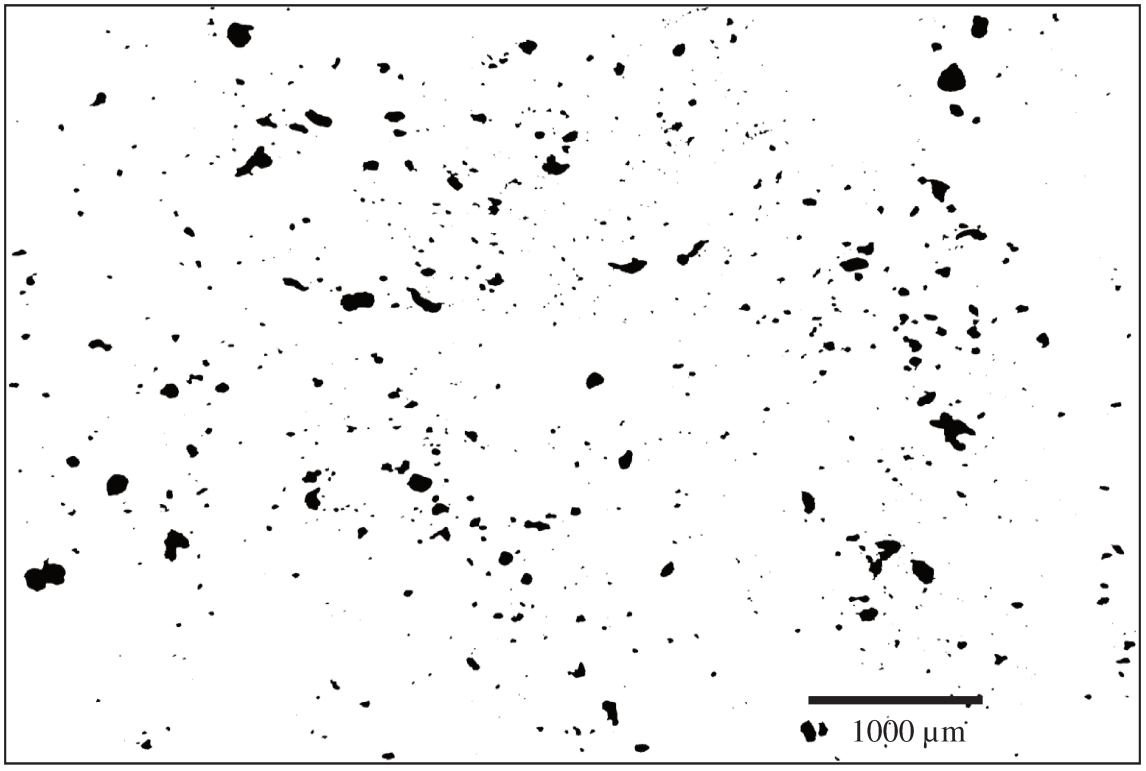
4.4.5. Morfologia

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram as imagens obtidas pelo estereomicroscópio e respectivas silhuetas da área de projeção das partículas de pectina, da matéria-prima e do produto aglomerado. As partículas da matéria-prima possuíam forma circular. As partículas aglomeradas eram alongadas e apresentaram superfícies irregulares. Estas partículas possuem a propriedade de penetrar rapidamente na superfície da água, devido à ação de forças capilares, decorrentes da tensão superficial do líquido e do ângulo de contato entre o líquido e a superfície da partícula.

Pode-se observar também que o produto aglomerado possuía partículas mais finas, ainda que em menor quantidade, que podem não ter aglomerado durante o processo, ou ter se formado por atrito entre as partículas mais grossas.

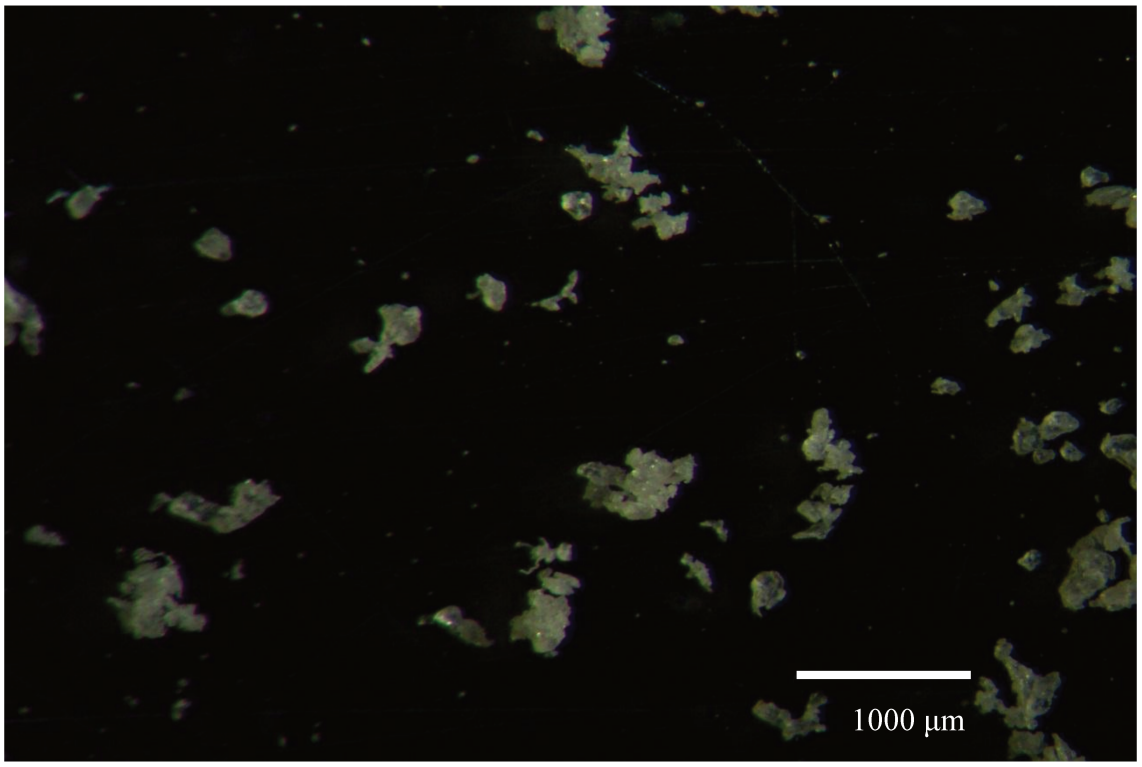


(a)

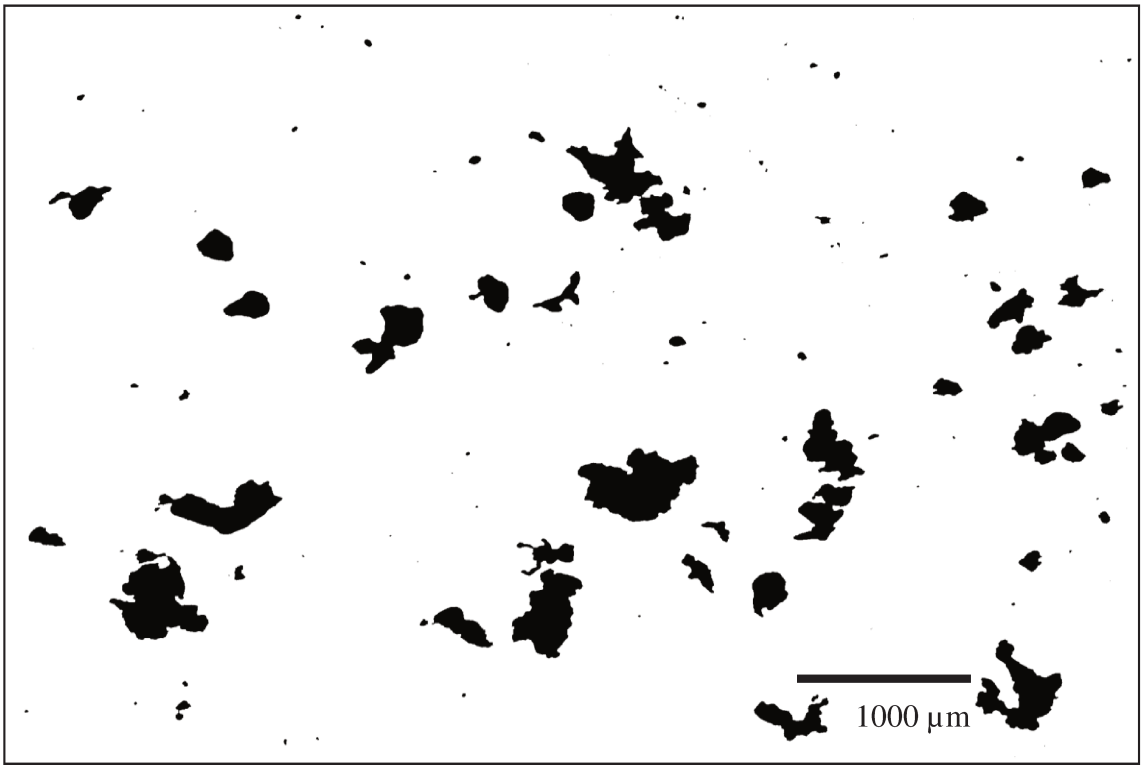


(b)

Figura 4.25. Partículas de pectina em pó, obtidas pelo esteriomicroscópio (a) e em modo binário (b).



(a)



(b)

Figura 4.26. Partículas de pectina em pó aglomerada, obtidas pelo esteriomicroscópio (a) e em modo binário (b).

Os parâmetros de forma de cada intervalo de tamanho de partículas da distribuição de tamanho da matéria-prima e do produto aglomerado são apresentados pelas Figuras 4.27 e Figura 4.28. Pode-se observar que para o produto aglomerado as partículas mais finas, com diâmetro de até 150 μm, apresentaram uma forma mais arredondada, foram mais compactas e circulares. Todavia, conforme o tamanho da partícula aumentava esses parâmetros de forma foram diminuindo. As partículas com tamanho entre 200 e 300 μm são mais alongadas.

Para a matéria-prima os parâmetros de forma não variam muito a não ser a circularidade que diminuía com o aumento de tamanho. Comparando-se a compacidade da matéria-prima com a do aglomerado verificava-se claramente que as partículas da matéria-prima eram mais compactas que as partículas do aglomerado.

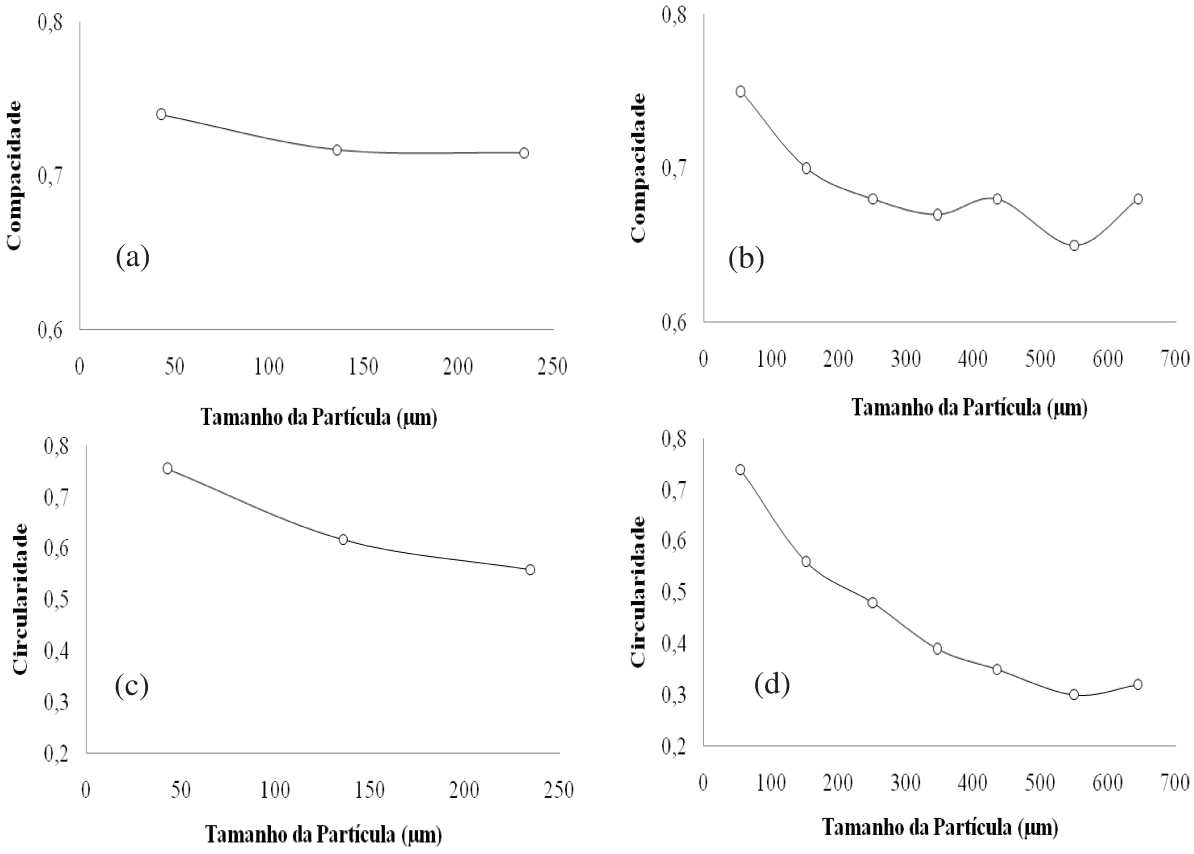


Figura 4.27. Fatores de forma para os diferentes tamanhos de partícula da matéria-prima (a e c) e do produto aglomerado (b e d): Compacidade e Circularidade.

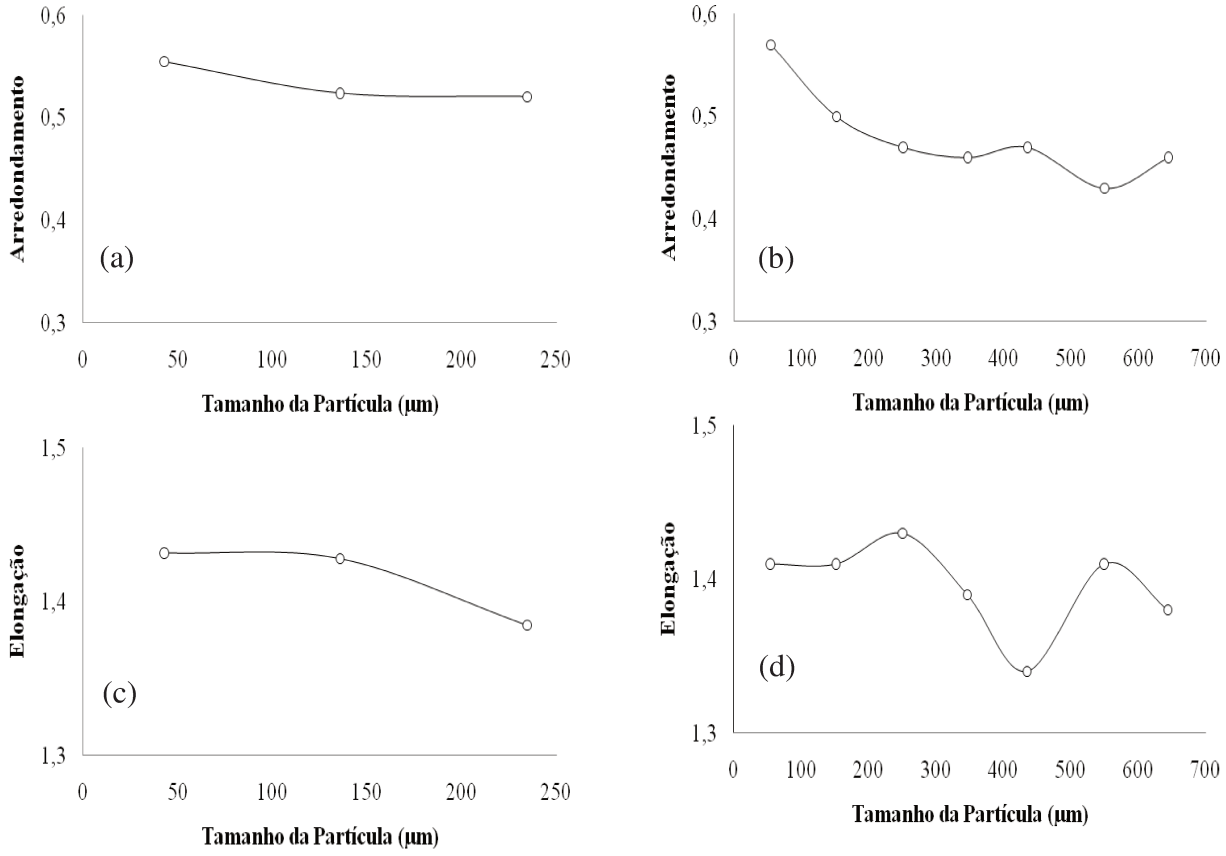


Figura 4.28. Fatores de forma para os diferentes tamanhos de partícula da matéria-prima (a e c) e do produto aglomerado (b e d): Arredondamento e Elongação.

4.4.6. Diâmetro Médio e Distribuição do Tamanho de Partícula

O diâmetro médio da pectina em pó e da pectina aglomerada pode ser observado na Tabela 4.17. Analisando-se os valores obtidos verifica-se um expressivo aumento do tamanho do diâmetro médio das partículas da pectina aglomerada, que foi 340 % maior que o tamanho inicial da matéria-prima.

Tabela 4.17. Diâmetro médio da matéria-prima e da pectina aglomerada.

	Diâmetro Médio (µm)
Matéria-Prima	59 ± 8
Pectina Aglomerada	260 ± 20

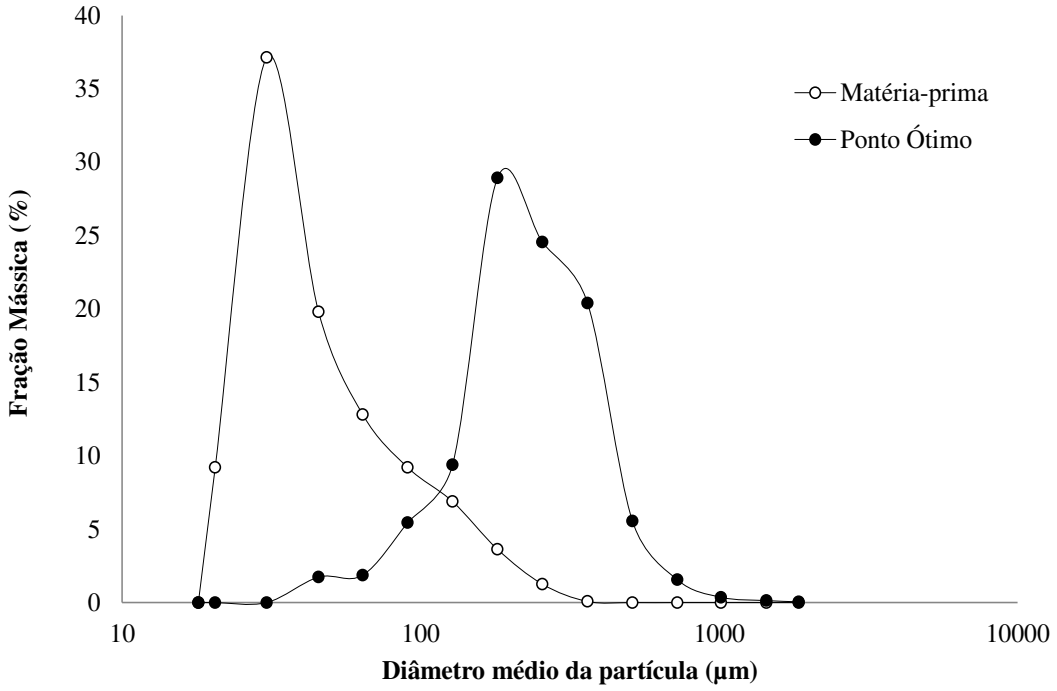


Figura 4.29. Distribuição do tamanho de partículas para a matéria-prima e para o ponto ótimo de processo.

A distribuição do tamanho de partícula pode ser observada na Figura 4.29. O pico inicial da distribuição foi alterado de 30,5 para 181 µm e consequentemente o diâmetro médio mudou de 59,28 para 259,15 µm. A distribuição de tamanho, para o produto aglomerado, apresentou concentrações máximas de partículas para os diâmetros médios de 181, 256 e 362,5 µm. As distribuições de tamanho para as diversas frações são apresentadas no Apêndice I.

4.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens por meio da microscopia eletrônica de varredura, Figura 4.30, permitem uma comparação da estrutura da matéria-prima e do produto aglomerado obtido no ponto ótimo do processo.

As micrografias foram obtidas com aumento de 50, 100, 200 e 500 vezes. Nas imagens apresentadas na Figura 4.30 pode-se observar claramente o aumento do tamanho da partícula após o processo de aglomeração. Verifica-se também que as partículas de pectina da matéria prima apresentam forma compacta, enquanto os aglomerados possuem estrutura porosa. Ainda, observa-se que a maioria das partículas da matéria-prima possui forma arredondada, mais circular em relação ao aglomerado cuja superfície é irregular, característica de produtos aglomerados. Isto foi observado também pelos parâmetros de forma.

Ainda pode-se observar aglomeração de partículas primárias por formação de pontes de ligações. Entre as partículas não aparece formação de camadas de ligante, que provocam a consolidação das partículas. A estrutura observada difere totalmente da determinada por Dacanal (2005) e Souza (2007) para sucos em pó, em que camadas superficiais das partículas se umedecem e provocam a adesividade.

Neste caso, o agente aglomerante deve ser a sacarose, que em contato com a água se dissolve formando uma suspensão saturada criando pontes de ligação. Posteriormente, estas pontes se secam para estabelecer pontes vítreas, visto que as T_g determinadas para esta fração não pectiníca (sacarose) é de 88°C para máxima umidade relativa do sistema (UR = 75%).

Nas condições de processo, a pectina é amorfa, assim não se pode descartar certa adesividade da superfície das partículas quando umedecidas, mas as pontes provenientes devem ser atribuídas à sacarose.

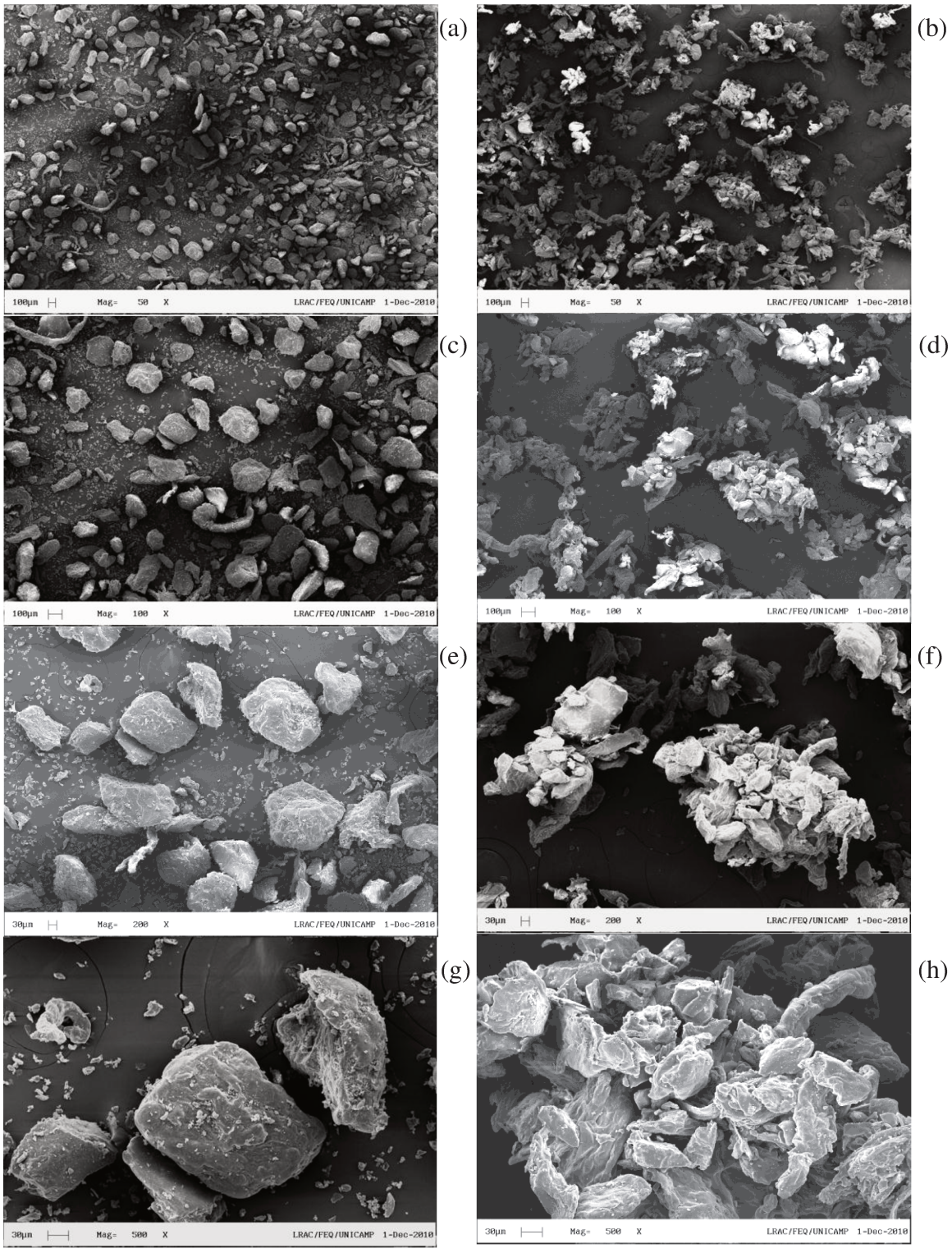


Figura 4.30. Micrografias para matéria-prima (esquerda) e produto aglomerado (direita) com aumento de 50 (a), (b); 100 (c), (d); 200 (e), (f) e 500 vezes (g), (h).

4.4.8 Comportamento Mecânico dos Géis

A matéria-prima e o produto aglomerado foram testados de acordo com o método descrito no item 3.4.11 a fim de se verificar se o processo de aglomeração alterou o poder de gelificação da matéria-prima (Figura 4.31). O gel apresentou aumento de tensão na ruptura com o processo de aglomeração, porém não apresentou uma grande mudança na deformação na ruptura. Com relação aos resultados obtidos para o módulo de elasticidade, uma tendência similar a da tensão na ruptura foi observada, confirmando a formação de uma estrutura mais resistente pelo produto aglomerado.

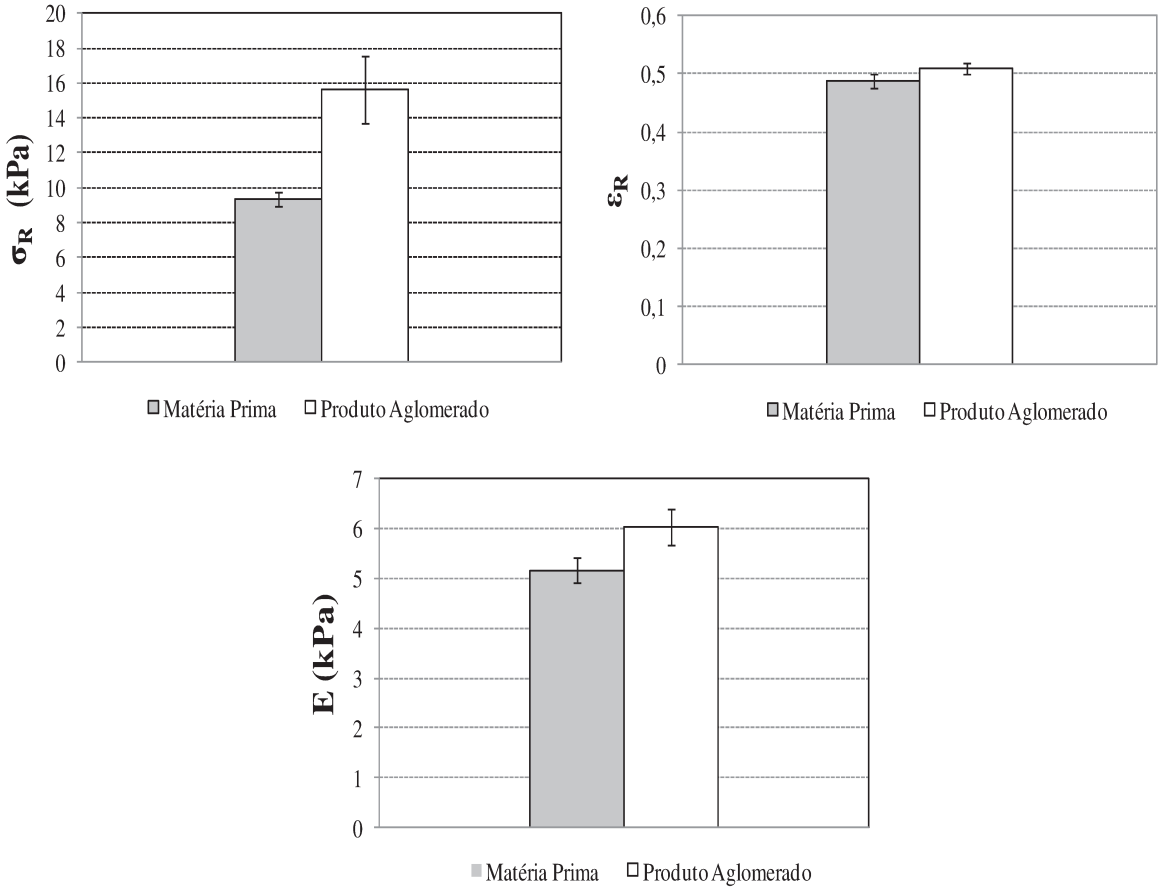


Figura 4.31. Propriedades mecânicas dos géis de pectina em pó e pectina aglomerada. Tensão na ruptura (σ_R), Deformação na ruptura (ε_R) e Módulo de Elasticidade (E). As barras representam o desvio padrão entre as replicatas.

5. CONCLUSÕES

Os ensaios fluidodinâmicos para a pectina em pó mostraram que a frequência de pulsação do ar não interferiu na velocidade de mínima fluidização da partícula, porém mostrou que para frequências de pulsação do ar menores, as flutuações na queda de pressão no interior do leito são maiores.

O uso do planejamento experimental permitiu otimizar o processo, verificando-se a influência de mais de uma variável ao mesmo tempo (temperatura do ar, vazão de ligante, velocidade de fluidização e frequência de pulsação do ar. Pode-se concluir que a variável mais importante é a vazão de ligante, pois quanto maior seu valor, maior o rendimento do processo (81,85%), a umidade e o aumento no tamanho das partículas. Como a perda do produto por incrustação na parede do leito e formação de torrões nas condições testadas pode ser considerada desprezível, talvez o uso de maiores vazões de água, ou seja, maiores umidades relativas do ar e utilizando um processo de secagem posterior ao processo de aglomeração, possa aumentar ainda mais o rendimento e promover um maior aumento da partícula.

Os produtos aglomerados apresentam melhores propriedades de instantaneização, como por exemplo, menor tempo de penetração na superfície da água e rápida dispersão em líquidos.

A dispersão da pectina aglomerada só foi possível quando em contato com água em agitação o que é vantajoso, comparando-se à matéria-prima. Isto se deve ao fato de a pectina possuir a propriedade de formar gel e o processo de aglomeração ser um processo de mudanças físicas apenas, não interferindo nessa função.

De modo geral, pode-se concluir que o processo de aglomeração de pectina em pó foi um sucesso, pois atingiu as principais características das partículas aglomeradas como: baixa fragilidade e melhora em todas as propriedades determinadas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AOAC, **Association of Official Analytical Chemists**, 1995.

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.

BOBBIO, F. A.; BOBBIO, P. A. **Introdução à Quimica dos Alimentos.** 3°. ed. São Paulo: Livraria Varela, 2003. 238 p.

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

BRANDÃO, E.M.; ANDRADE, C.T. Influência de fatores estruturais no processo de gelificação de pectinas de alto grau de metoxilação. **Polímeros,** v.9, n.3, p. 38-44, 1999.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC ANVISA/MS n° 65, de 04 de outubro de 2007. Dispõe sobre o uso de aditivos alimentares para geléias e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 8 out. 2007.

BRUNAUER, S.; DEMING L. S.; DEMING W. E.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc**., v.62, p.1723-1732, 1940.

CALLIARI, C. M. **Extração térmica, química e enzimática de pectina de bagaço de laranja.** 90p. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, 2004.

CAPES, C. E. **Particle size enlargement**. Amsterdam: Elsevier, 1986, c1980. 192p., il. (Handbook of powder technology; v. v.1).

COLLARES, F. P.; KIECKBUSCH, T. G.; FINZER, J. R. D. Revisão: A Transição Vítrea em Produtos Alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.5, p.117-130, 2002.

DACANAL, G. C. **Aglomeração de polpa de acerola e proteína isolada de soja em pó em leito fluidizado cônico e pulsado.** 202p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas, SP, 2009.

DACANAL, G. C. **Estudo da granulação de suco de acerola desidratado em leito fluidizado.** 112p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas, SP, 2005.

EDUARDO, M. F.; LANNES, S. C. S. Use of texture analysis to determine compaction force of powders. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 568-572, 2007.

EHLERS, H.; LIUB, A.; HATARA, J.; ANTIKAINEN, O.; AIRAKSINEN, S.; HEINÄMÄKI, J.; LOUB, H.; YLIRUUSI, J. Granule size control and targeting in pulsed spray fluid bed granulation**. International Journal of Pharmaceutics**. v. 377, p. 9-15, 2009.

EINHORN-STOLL, U.; KUNZEK, H. The influence of the storage conditions heat and humidity on conformation, state transitions and degradation behaviour of dried pectins. **Food Hydrocolloids**, v.23, p. 856-866, 2009.

ENDRESS, HANS-ULRICH. Pectina. Mensagem recebida em 9 dez 2009.

GREENSPAN, L. Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry**, v. 81A, n.1, p.89-96, 1977.

HENNIGS, C.; KOCKEL, T. K.; LANGRISH, T. A. G. New measurements of the sticky behavior of skim milk powder. **Drying Technology**, v.19, p.471-484, 2001.

HERBSTREITH & FOX. **The specialists for pectin.** Disponível em: www.herbstreith-fox.de/index.php?id=54&L=1. Acessado em 19 jan 2011.

HOGEKAMP, S; SCHUBERT, H; WOLF, S. Steam jet agglomeration of water soluble material. **Powder Technology**, v. 86, n. 1, p.49-57, 1996.

IIJIMA, M.; NAKAMURA, K.; HATAKEYAMA, T.; HATAKEYAMA, H. Phase transition of pectin with sorbed water. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 101-106, 2000.

INTIPUNYA, P.; SHRESTHA, A.; HOWES, T.; BHANDARI, B. A modified cyclone stickiness test for characterizing food powders. **Journal of Food Engineering**, v.94, p. 300-306, 2009.

IVESON, S. M.; LITSTER, J. D.; HAPGOOD, K.; ENNIS, B. J. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. **Powder Technology**, v. 117, n. 1-2, p.3-39, 2001.

JACKIX, M. N. H. **Doces, geléias e frutas em caldas**: (teórico e prático). Campinas, SP; São Paulo: Ed. da Unicamp: Icone, 1988. 172p.

JAMES, B. Advances in ‘‘wet’’electron microscopy techniques and their application to the study of food structure. **Trends in Food Science & Technology**, v.20, p. 114-124, 2009.

JIN, G.; LIU, D. Modeling and simulation of liquid pulsed particulate fluidized beds. **Powder Technology**, v.154, p.138-155, 2005.

JINAPONG, N.; SUPHANTHARIKA, M.; JAMNONG, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 84, p. 194–205, 2008.

KIMBALL, D. **Citrus Processing – Quality Control and Technology**. New York: Van Nostrand Reinold, 1991.

KNIGHT, P. C. Structuring agglomerated products for improved performance**. Powder Technology**, v. 119, p. 14-25, 2001.

KNOWLTON, T.M.; CARSON, J.W.; KLINZING, G.E.; YANG, W.C. The importance of storage, transfer and collection. **Chemical Engineering Progress** v. 90, p. 44-54, 1994.

Laboratório de Caracterização Estrutural, Introdução à Microscopia Eletrônica de Varredura, LCE, DEMA, UFSCar, São Carlos, 2005.

LABUZA, T. P.; BALL, L. N. Moisture sorption: Practical aspects of isotherm measurement and use. 2. ed. **American Association of Cereal Chemists** (AACC) Press. 2000. 123p.

LICODIEDOFF, S. **Influência do teor de pectinas comerciais nas características físico-químicas e sensoriais da geléia de abacaxi (***Ananas comosus (L.) Merrill***).** 2008. 119 p.

Dissertação (Mestrado) - Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

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

MAY, C. D. Industrial Pectins: Sources, Production and Applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 12, p.79-99, 1990.

MARTINS, P. C.; KIECKBUSCH, T. G. Influence of a lipid phase on steam jet agglomeration of maltodextrin powders. **Powder Technology**, v. 185, p. 258–266, 2008.

NITZ, M.; TARANTO, O. P. Drying of beans in a pulsed fluid bed dryer: Drying kinetics, fluid-dynamic study and comparisons with conventional fluidization. **Journal of Food Engineering**, 80, pp. 249-256, 2007.

OZMEN, L.; LANGRISH, T. A. G. Comparison of glass transition temperature and sticky point temperature for skim milk powder. **Drying Technology**, v.20, p. 1177-1192, 2002.

PALZER, Stefan. Agglomeration of Dehydrated Consumer. In: SALMAN, A. D.; HOUNSLOW, M. J.; SEVILLE, J. P. K.. **Granulation.** Pa: Elsevier, 2007. p. 591-671.

PALZER, S. The effect of glass transition on the desired and undesired agglomeration. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 14, p.3959-3968, 2005.

PELEG, M.; BAGLEY, E. B. **PHYSICAL properties of foods**. Westport: Avi, 1983. 532p. (IFT basic symposium series).

PIETSCH, W. **Agglomeration Process:** Phenomena, Technologies, Equipment. Weinheim: Wiley-VCH, 614p., 2002.

POIRIER M., KUDRA T., PLATON R., Drying of vegetables in a pulsed fluid-bed dryer. Newsletter No 3, 2000, Disponível em: http://www.caddet.org/public/uploads/pdfs/newsletter/003_04.pdf

RAHMAN, M. S. Food Properties HandBook. CRC Press. 1st edit, New York, USA, 1995.

ROOS, Y.; KAREL, M. Phase Transitions of Mixture Amorphous Polysaccharides and Sugars. **Biotechnology Progress**, v.7, p. 49-53, 1991.

RUSS, J. C. **The image processing handbook**. 2nd ed. Boca Raton, FL.: CRC Press, c1995. 674p.

SANTANA, D.; RODRÍGUEZ, J.M.; MACÍAS-MACHÍN, A. Modelling fluidized bed elutriation of fine particles. **Powder Technology**, v.106, 1999.

SOUZA, D. O. C. **Granulação de Alimentos: Caracterização Morfológica das Partículas e Modelagem Matemática do Processo.** 173 p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas, SP, 2007.

SRIKAEO, K.; FURST, J. E.; ASHTON, J. F.; HOSKEN, R. W. Microstructural changes of starch in cooked wheat grains as affected by cooking temperatures and times. **LWT - Food Science and Technology**, v. 39, p. 528-533, 2006.

TARDOS, G. I.; IRFAN KHAN, M.; MORT, P.R. Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powder. **Powder Technology**, n. 94, p.245-258, 1997.

TAKEITI, C. Y. **Estudo da Influência da Transição Vítrea sobre a Instantaneização de Maltodextrinas por Processo de Aglomeração Úmida.** 191p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas, SP, 2007.

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

WALTER, R. H. **The chemistry and technology of pectin**. Food Science and Technology: A series of monographs. Academic Press, 276 p. 1991.

ANEXOS

A informação nutricional da pectina em pó utilizada neste trabalho é apresentada na Tabela A.1.

Tabela A.1. Informação Nutricional da Pectina em pó.

Valores Aproximados para cada 100 g	**US [1]**	**EU[2]**	**FSANZ[3]**
Calorias	347	140	217
Energia (KJ)	1454	587	907
Carboidratos Totais, gramas	87	35	35
Fibras solúveis, gramas	52	52	52
Açúcares, gramas	35	35	35
Outros Carboidratos	0	0	0
Gorduras Totais, gramas	0	0	0
Gorduras Saturadas, grams	0	0	0
Gorduras Poliinsaturadas, gramas	0	0	0
Gorduras Monoinsaturadas, gramas	0	0	0
Gorduras Trans, MG	0	0	0
Colesterol, MG	0	0	0
Vitaminas	0	0	0
Cálcio, MG	100	100	100
Sódio, MG	1400	1400	1400
Potássio, MG	0	0	0
Cinzas, gramas	3	3	3
Umidade, gramas	10	10	10

Fonte: CP Kelco. [1]Os valores US estão de acordo com a 21 CFR 101.9, emitido pela Food & Drug Administration em 6 de Janeiro de 1993. [2]Os valores EU estão de acordo com a diretiva 90/496/EEC.[3]Os valores FSANZ estão de acordo com o padrão FSANZ 1.2.8.

APÊNDICE I

A Tabela A.2 mostra a fração mássica para diferentes intervalos de diâmetro médio de partícula para a matéria-prima e o produto aglomerado nas condições ótimas do processo.

Tabela A.2. Fração mássica da matéria-prima e do produto aglomerado para diferentes intervalos de diâmetro médio de partícula.

Diâmetro Médio da Partícula (µm)	**Fração Mássica (%) Matéria-Prima**	**Fração Mássica (%) Produto Aglomerado**
18	0,000	0,000
20,5	9,205	0,000
30,5	37,144	0,000
45,5	19,810	1,736
64	12,806	1,869
90,5	9,205	5,443
128	6,878	9,397
181	3,627	28,941
256	1,251	24,556
362,5	0,075	20,407
512,5	0,000	5,556
725	0,000	1,551
1015	0,000	0,359
1440	0,000	0,134
1850	0,000	0,051

dp_m- diâmetro média da partícula.

A Tabela A.3 mostra a fração mássica para diferentes intervalos de diâmetro médio de partícula para os 27 ensaios.

Tabela A.3. Fração mássica do produto aglomerado para diferentes intervalos de diâmetro médio de partícula nos 27 ensaios.

	Fração Mássica (%)								
dp_m **(µm)**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
18	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
20,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30,5	0,310	0,000	0,000	0,093	0,208	0,000	0,051	0,042	0,357
45,5	6,591	5,928	2,768	2,952	6,733	2,629	2,708	4,426	8,442
64	6,208	10,692	2,726	3,222	6,159	9,605	2,533	4,900	8,137
90,5	13,833	17,626	6,039	7,308	12,381	18,265	7,113	8,664	16,642
128	19,948	26,233	8,619	10,895	18,425	25,509	11,083	12,492	23,338
181	34,051	34,141	26,789	29,015	31,997	33,859	30,913	27,308	34,798
256	12,406	3,472	20,091	20,158	17,225	5,215	21,608	17,970	5,172
362,5	4,490	1,154	21,732	20,116	5,689	2,865	16,232	16,340	1,566
512,5	0,921	0,211	7,177	4,636	0,626	0,751	4,869	5,215	0,252
725	0,414	0,317	2,674	1,216	0,146	0,472	1,881	1,798	0,346
1015	0,290	0,095	0,491	0,291	0,187	0,289	0,372	0,262	0,336
1440	0,207	0,127	0,240	0,093	0,219	0,321	0,165	0,168	0,315
1850	0,0228	0,000	0,094	0,000	0,000	0,214	0,113	0,000	0,115

dp_m- diâmetro média da partícula.

Tabela A.3. Fração mássica do produto aglomerado para diferentes intervalos de diâmetro médio de partícula nos 27 ensaios.

	Fração Mássica (%)								
dp_m **(µm)**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**
18	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
20,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30,5	0,657	0,061	0,092	0,345	0,000	0,000	0,133	1,231	0,170
45,5	10,662	3,216	2,908	6,778	4,944	1,828	3,605	4,669	6,759
64	9,003	2,958	3,114	7,417	10,791	2,382	3,215	4,802	6,737
90,5	18,956	7,339	6,456	15,055	19,747	5,485	7,242	11,566	11,545
128	24,089	11,689	9,643	21,278	25,106	8,870	10,961	16,061	22,814
181	30,453	31,604	23,834	32,854	31,483	26,820	26,186	34,862	32,814
256	4,308	21,709	20,523	10,770	5,231	22,233	22,406	15,250	11,204
362,5	1,126	16,225	22,957	3,321	1,676	22,348	17,967	8,569	5,554
512,5	0,135	3,566	7,869	0,618	0,297	7,480	5,249	1,672	0,874
725	0,229	1,133	2,083	0,481	0,371	1,995	2,054	0,420	0,501
1015	0,208	0,278	0,340	0,230	0,159	0,229	0,380	0,205	0,341
1440	0,166	0,216	0,175	0,293	0,191	0,062	0,184	0,205	0,287
1850	0,000	0,000	0,000	0,356	0,000	0,114	0,061	0,071	0,213

dp_m- diâmetro média da partícula.

Tabela A.3. Fração mássica do produto aglomerado para diferentes intervalos de diâmetro médio de partícula nos 27 ensaios.

	Fração Mássica (%)								
dp_m **(µm)**	**19**	**20**	**21**	**22**	**23**	**24**	**25**	**26**	**27**
18	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
20,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30,5	0,000	0,000	0,207	0,125	0,304	0,329	0,123	0,226	0,164
45,5	1,341	1,724	5,746	5,751	8,100	5,785	4,632	5,946	4,999
64	7,939	2,032	4,624	8,200	6,390	4,632	4,328	5,421	4,762
90,5	26,120	5,028	11,514	14,358	12,654	10,706	11,034	11,759	11,369
128	30,750	8,302	16,699	20,631	18,740	16,337	7,754	17,293	16,770
181	31,410	23,809	34,105	33,114	32,812	30,708	36,868	31,897	34,747
256	1,643	20,258	17,021	10,993	11,479	18,447	19,995	16,046	14,760
362,5	0,659	24,753	8,115	5,043	6,484	10,335	11,575	8,955	8,740
512,5	0,134	9,441	1,143	0,739	1,689	1,811	2,073	1,473	1,948
725	0,000	3,386	0,342	0,385	0,461	0,535	0,811	0,546	0,669
1015	0,000	0,626	0,228	0,208	0,220	0,113	0,236	0,164	0,123
1440	0,000	0,194	0,197	0,187	0,367	0,257	0,371	0,113	0,154
1850	0,000	0,133	0,051	0,260	0,041	0,000	0,067	0,000	0,000

dp_m- diâmetro média da partícula.