



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

EMMANUELLE PILARSKI

**OBTENÇÃO DE MICROPARTÍCULAS LIPÍDICAS CONTENDO
BICARBONATO DE SÓDIO POR *SPRAY COOLING* E DE
BICARBONATO DE SÓDIO AGLOMERADO POR *MELT
AGGLOMERATION* EM LEITO VIBROFLUIDIZADO**

TESE DE DOUTORADO
APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Dra. Fernanda Paula Collares Queiroz

ORIENTADORA

Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha

CO-ORIENTADORA

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida por Emmanuelle Pilarski, aprovada pela comissão julgadora em 28/02/2012 e orientada pela Dra. Fernanda Paula Collares Queiroz

Assinatura da Orientadora

CAMPINAS, 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
LUCIANA P. MILLA – CRB8/8129 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE
ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

P64o Pilarski, Emmanuelle, 1979-
Obtenção de micropartículas lipídicas contendo bicarbonato de sódio por spray cooling e de bicarbonato de sódio aglomerado por melt agglomeration em leito vibrofluidizado / Emmanuelle Pilarski. -- Campinas, SP: [s.n], 2012.

Orientador: Fernanda Paula Collares Queiroz
Co-orientador: Sandra Cristina dos Santos Rocha.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Bicarbonato de sódio. 2. Microencapsulação. 3. Spray cooling. 4. Leito fluidizado. 5. Aglomeração. I. Queiroz, Fernanda Paula Collares. II. Rocha, Sandra Cristina dos Santos. III. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: The obtaining of lipid microparticles containing sodium bicarbonate by spray cooling and the obtaining of sodium bicarbonate agglomerated by melt agglomeration in vibrofluidized bed

Palavras-chave em inglês (Keywords):

Sodium bicarbonate

Microencapsulation

Spray cooling

Fluidized bed

Melt agglomeration

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Doutor em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Fernanda Paula Collares Queiroz [Orientador]

Carlos Raimundo Ferreira Grosso

Elizabeth Harumi Nabeshima

Izabela Dutra Alvim

Renato Grimaldi

Data da defesa: 28/02/2012

Programa de Pós Graduação: Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Dra. Fernanda Paula Collares Queiroz
Orientadora – DTA/FEA/UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso
Membro – DEPAN/FEA/UNICAMP

Dra. Elizabeth Harumi Nabeshima
Membro – CEREAL CHOCOTEC/ITAL

Dra. Izabela Dutra Alvim
Membro – CEREAL CHOCOTEC/ITAL

Dr. Renato Grimaldi
Membro – DTA/FEA/UNICAMP

Prof. Dr. Flávio Schmidt
Membro suplente – DTA/FEA/UNICAMP

Dra. Maria Helena Ambrosio Zanin
Membro suplente – IPT/CTPP

Dra. Renata Maria dos Santos Celeghini
Membro suplente – DTA/FEA/UNICAMP

Ofereço à Deus

*Dedico aos meus pais Êmerson e Inês
e às minhas irmãs Fabiana e Elisa*

*“Se fosse preciso, começaria tudo outra vez do mesmo
jeito, andando pelo mesmo caminho de dificuldades,
pois a fé, que nunca me abandona, me daria forças
para ir sempre em frente”.*

Ir. Dulce

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa concedida. À FAPESP (Processo 2008/08778-2) e ao CNPq pelo suporte financeiro.

À Dra. Fernanda Paula Collares Queiroz pela orientação, carinho e incentivo no momento em que isso foi mais importante do que qualquer conhecimento científico. Obrigada pela oportunidade de ter sido sua orientada.

À Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha, pela co-orientação, ensinamentos e por ter sido minha orientadora também. Obrigada pelo acolhimento junto à FEQ, pela oportunidade de trabalharmos juntas e fazer parte do seu grupo de pesquisa.

Aos membros da banca e suplentes pelas correções e sugestões e por contribuírem para o enriquecimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Grosso por ter disponibilizado o Laboratório de Controle de Qualidade e o *spray cooling* para a execução dos experimentos.

Ao Dr. Renato Grimaldi pela contribuição e conhecimentos repassados, Dra. Renata Celeghini e Prof. Dr. Flávio Schmidt pela amizade.

À Marcus Forte pela contribuição na análise estatística.

Aos funcionários(as) da FEA, especialmente Marlene e Tânia (DTA), Cosme Perota, Yara Fagnani e Luciana (Biblioteca) e também à Kelly Palma e Adilson Brandão (FEQ/LRAC) pelos auxílios prestados.

Ao estagiário bolsista da FAPESP Allan D'Amato pela fundamental ajuda na execução das atividades, dedicação, confiança e pela amizade.

Aos amigos da FEQ, especialmente Janaína, Gabriela, Suzara, Marina e José Júnior por tornarem a rotina mais leve e divertida.

À Juliana Teles e família, Priscila Vieira e Denise Jardim pela amizade, alegrias e tristezas compartilhadas e por estarem sempre presentes mesmo que distantes.

À DSM Nutritional Products Brasil, em particular ao Sr. Edmilson F. Calciolari, pela oportunidade de fazer parte desse time e pela compreensão na fase final da Tese e também à Rommy Castañeda.

A todos àqueles que aqui não foram citados, mas que também fazem parte de minha vida ou que dividiram essa jornada comigo. Muito obrigada de coração!

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de (i) micropartículas lipídicas contendo bicarbonato de sódio pelo processo de *spray cooling* e de (ii) aglomerados de bicarbonato de sódio, utilizando-se do processo de *melt agglomeration* em leito vibrofluidizado. Essas tecnologias foram aplicadas com o intuito de melhorar a estabilidade desse material, uma vez que o mesmo se decompõe na presença de umidade/ou temperaturas mais elevadas. Uma mistura lipídica composta por gordura de palma totalmente hidrogenada (GPTH) e óleo de palma refinado (OP) foi empregada como material de parede/ligante que atendeu ao requisito de ponto de fusão de 55 °C, com a proporção de 57,5 e 42,5 %, respectivamente. No processo de *spray cooling*, foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com 11 ensaios, para cada um dos três diâmetros de abertura de bico atomizador estudados (ϕ igual a 1,0; 1,2 e 1,5 mm), totalizando 33 experimentos, a fim de se avaliar o efeito da temperatura de entrada da dispersão (T_e) (65 a 85 °C) e da pressão de atomização (P_{at}) (1,0 a 2,0 kgf/cm²) sobre as seguintes variáveis dependentes: (i) eficiência de microencapsulação (EM, % de CO₂), (ii), quantidade de bicarbonato de sódio superficial (BSS, % de CO₂) e (iii) rendimento (R, em %). As micropartículas apresentaram formato esférico e estrutura de superfície irregular para os ensaios realizados. A análise estatística dos resultados mostrou que para $\phi = 1,0$ mm, um aumento nos níveis da T_e e da P_{at} ocasionou um decréscimo da EM; para o $\phi = 1,2$ mm, o aumento da T_e ocasionou uma melhoria nessa resposta, entretanto, a P_{at} quando aumentada acarretou na sua diminuição. Para o $\phi = 1,5$ mm, essas duas variáveis apresentaram menores efeitos, onde o aumento da P_{at} favoreceu a EM e o aumento da T_e , a sua diminuição. A T_e exerceu efeito positivo no R para o $\phi = 1,0$ mm, sem influência nessa resposta para os diâmetros 1,2 e 1,5 mm, enquanto que a P_{at} teve efeito positivo para ϕ igual a 1,0 e 1,5 mm (termo linear) e negativo para o termo quadrático deste último. Pela combinação das respostas obtidas, verificou-se que o ensaio 4, diâmetro de

bico atomizador ($\phi = 1,5 \text{ mm}$), altas temperatura de entrada e de pressão de atomização ($T_e = 82 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P_{at} = 1,85 \text{ kgf/cm}^2$) apresentou o melhor desempenho (eficiência 3,18 %; quantidade de bicarbonato de sódio superficial 0,17 % e rendimento 80,0 %) quando comparado com os outros diâmetros de abertura. No processamento em leito vibrofluidizado, foi realizado um DCCR, totalizando 17 ensaios, com o objetivo de avaliar o efeito das variáveis: (i) pressão de atomização (5,0 a 15,0 Psig), (ii) frequência de vibração (186 a 354 rpm) e (iii) amplitude de vibração (0,40 a 2,00 cm), sobre as variáveis dependentes (i): rendimento R (%), (ii) eficiência da aglomeração E_{agl} (% CO_2), para as frações granulométricas de 300, 600 e 840 μm , (iii) crescimento de partícula $C^{3,3}$ (%) e (iv) índice de torrões I_{tor} (%). O material aglomerado apresentou ampla distribuição de tamanho e a nucleação dos aglomerados ocorreu pelo mecanismo de imersão. Os aglomerados apresentaram E_{agl} diferentes para as frações avaliadas, sendo que a maior eficiência foi observada para a fração 840 μm , seguida das frações 600 e 300 μm . Contudo, através da comparação entre a E_{agl} e o $C^{3,3}$, observou-se que a proteção não depende somente do tamanho da partícula, mas mais importante que isso é o mecanismo de formação do aglomerado, demonstrando a complexidade do processo. Com relação à proteção do material (avaliada pela E_{agl}), o efeito da pressão, da frequência e da amplitude foi positivo para as frações de 300 μm e 600 e 840 μm (termos quadráticos). Pela combinação das respostas, o ensaio que apresentou melhor desempenho no leito vibrofluidizado foi a de fração 840 μm , cujos parâmetros estavam fixados em baixos valores de pressão e frequência e alta amplitude. Os resultados demonstraram que ocorreu a proteção do bicarbonato de sódio contra a liberação de CO_2 para ambos os processos estudados. As técnicas demonstraram grande potencial na produção desses materiais (bicarbonato de sódio microencapsulado e bicarbonato de sódio aglomerado), que se mostram viáveis para serem utilizados na formulação de um novo fermento químico, constituído pelo bicarbonato de sódio microencapsulado ou aglomerado e pelo componente ácido, sem a necessidade do agente inerte (amido) como separador físico.

Palavras-chave: bicarbonato de sódio, microencapsulação, *spray cooling*, leito fluidizado, aglomeração.

ABSTRACT

This work had the objective of developing: (i) lipid microparticles containing sodium bicarbonate obtained by spray cooling process, and (ii) sodium bicarbonate agglomeration, obtained by melt agglomeration process in a vibrofluidized bed. These technologies were applied with the objective of improving the material stability, since it decomposes in the presence of humidity and/or higher temperatures. A lipid mixture composed of 57.5 % fully hydrogenated palm fat and 42.5 % refined palm oil, whose melting point is 55 °C, was used. In the spray cooling process, a Central Composite Rotatable Design (CCRD) was applied, with 11 trials for each of the three nozzle atomizer diameters (ϕ) studied ($\phi = 1.0, 1.2$ and 1.5 mm). Thirty three experiments were conducted with the objective of evaluating inlet temperature on the dispersion (65 to 85 °C) and pressure atomization (1.0 to 2.0 kgf/cm²) on the following dependent variables: (i) microencapsulation efficiency (% CO₂), (ii) amount of sodium bicarbonate on the surface (% CO₂) and (iii) yield (%). The microparticles presented spherical shape and irregular surface. Statistical analysis showed that for $\phi = 1.0$ mm and increases in levels of temperature on the dispersion and pressure atomization, the microencapsulation efficiency dropped. For $\phi = 1.2$ mm, an increase in temperature on the dispersion led to an improvement in this response, however, when pressure atomization was increased, the microencapsulation efficiency fell. For $\phi = 1.5$ mm, these two variables presented smaller effects, on the other hand, an increase in pressure atomization favored the microencapsulation efficiency. Increasing temperature on the dispersion, reduced the microencapsulation efficiency. Temperature on the dispersion presented a positive effect on yield for $\phi = 1.0$ mm (this had no effect on the response for 1.2 and 1.5 mm diameters), while pressure atomization had a positive effect for $d = 1.0$ and 1.5 mm (linear term), its quadratic term had a negative effect on yield. By combining of dependent variables, it was found for $\phi = 1.5$ mm, test 4, higher temperature on the dispersion and pressure atomization, presented the best performance

(3.18 % higher efficiency, 0.17 % lower amount of surface sodium bicarbonate pressure and 80.0 % yield) when compared with the other diameters. In the vibrofluidized bed process, a CCRD was conducted, totaling 17 trials, to assess the effect of these independent variables: (i) atomization pressure (5.0 to 15.0 Psig), (ii) vibration frequency (186 to 354 rpm) and (iii) vibration amplitude (0.40 to 2.00 cm) on the dependent variables: (i) yield (%), (ii) agglomeration efficiency (% CO₂), for the particle size fractions of 300, 600 and 840 μm (iii) particle growth (%) and (iv) lump. The agglomerated material presented ample size distribution and the nucleation mechanism occurred by immersion. The agglomeration efficiency presented different values for each fractions tested (300 μm <600 μm <840 μm). However, a comparison of agglomeration efficiency and particle growth, demonstrated that protection depends not only on particle size, but more on the formation mechanism of agglomeration particles, demonstrating its complexity. With regard to the protection of the material (assessed by agglomeration efficiency), the effect of pressure was positive for 300, 600 μm, and 840 μm fractions (quadratic terms), while the frequency had a positive effect for the three fractions. With respect to amplitude, the effect was positive on the larger particle size fractions. Considering all answers, the test that produced the best performance in the vibrofluidized bed was 840 μm fraction, whose parameters were set at low pressure and frequency values and high amplitude. The results showed that there was protection of sodium bicarbonate against the release of CO₂ for both processes studied. The techniques demonstrated great potential in the production of these materials (microencapsulated sodium bicarbonate and agglomerated sodium bicarbonate particles), thus demonstrating its viability for use in the formulation of a new baking powder. A new baking soda, consisting of microencapsulated sodium bicarbonate or agglomerated and another acid compound, without the need for an inert agent (starch) as physical separator.

Key-words: sodium bicarbonate, microencapsulation, spray cooling, fluidized bed, melt agglomeration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Diferentes tipos de morfologia das micropartículas.....	9
Figura 3.2 - Diferenciação entre microcápsulas e microesferas.....	10
Figura 3.3 - Representação esquemática do efeito labirinto, usando compostos lipídicos como materiais de parede onde (a) óleo, (b) gordura e (c) cera.....	12
Figura 3.4 - Bico atomizador duplo-fluido.....	22
Figura 3.5 - Relação entre a viscosidade e tamanho da gota na atomização.....	23
Figura 3.6 - Regimes de fluidização.....	27
Figura 3.7 - Demonstração gráfica do método para estimar u_{mf} em leito fluidizado convencional.....	28
Figura 3.8 - Diagrama de Geldart.....	30
Figura 3.9 - Relação entre as propriedades do material, os parâmetros do processo, transformações e características do produto em processo de aglomeração.....	34
Figura 3.10 - Modelos de mecanismos de nucleação para <i>melt agglomeration</i> : distribuição e imersão.....	36
Figura 4.1 - Materiais lipídicos empregados como material de parede das micropartículas obtidas no <i>spray cooling</i> ligante no leito vibrofluidizado.....	39
Figura 4.2 - Aparato Chittick empregado nas análises de quantificação do dióxido de carbono total.....	42
Figura 4.3 - Representação gráfica do sistema experimental empregado na obtenção das micropartículas lipídicas de bicarbonato de sódio.....	48
Figura 4.4 - Bico atomizador com diâmetro de abertura de 1,0 mm e as partes que o compõem empregado na atomização do material lipídico nos processos do <i>spray cooling</i> e no leito vibrofluidizado.....	49
Figura 4.5 - Representação gráfica do sistema experimental do leito vibrofluidizado adaptado para o emprego de materiais lipídicos como ligante no processo de aglomeração.....	56
Figura 4.6 - Parte componente do sistema vibracional do leito vibrofluidizado, indicando o ponto de ajuste do parâmetro amplitude.....	57
Figura 4.7 - Adaptações realizadas no sistema experimental do leito vibrofluidizado para o emprego de materiais lipídicos como ligante no processo de aglomeração.....	58
Figura 4.8 - Placa perfurada para a distribuição do ar e tela metálica empregada para evitar a passagem de partículas de bicarbonato para a linha de ar de fluidização.....	59

Figura 4.9 - Aglomerados de bicarbonato de sódio sem corante (a) e com corante (b).....	63
Figura 5.1 - Distribuição granulométrica do bicarbonato de sódio comercial pelo método de peneiramento vibracional, em três replicatas, onde R1, R2 e R3 se referem às repetições.....	69
Figura 5.2 - Curva da decomposição térmica (TGA) do bicarbonato de sódio comercial expressa pela perda de massa.....	70
Figura 5.3 - Microscopia ótica do bicarbonato de sódio puro (a) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), escala de 20 μm (b).....	71
Figura 5.4 - Temperaturas de amolecimento da gordura de palma totalmente hidrogenada, do óleo de palma e dos diferentes percentuais de suas misturas.....	73
Figura 5.5 - Eficiência de microencapsulação (EM) dos ensaios realizados por <i>spray cooling</i> , para os três diâmetros do bico de atomização.....	86
Figura 5.6 - Diagrama de Pareto para a resposta eficiência de microencapsulação (EM), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,0 mm.	89
Figura 5.7 - Diagrama de Pareto para a resposta eficiência de microencapsulação (EM), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,2 mm.	90
Figura 5.8 - Diagrama de Pareto para a resposta eficiência de microencapsulação (EM), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,5 mm.	91
Figura 5.9 - Bicarbonato de sódio superficial (BSS) dos ensaios realizados por <i>spray cooling</i> , para os três diâmetros do bico de atomização.....	93
Figura 5.10 - Diagrama de Pareto para a resposta bicarbonato de sódio superficial (BSS), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,0 mm.....	94
Figura 5.11 - Diagrama de Pareto para a resposta bicarbonato de sódio superficial (BSS), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,2 mm.....	95
Figura 5.12 - Diagrama de Pareto para a resposta bicarbonato de sódio superficial (BSS), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,5 mm.	96
Figura 5.13 - Rendimento (R) dos ensaios realizados por <i>spray cooling</i> , para os três diâmetros do bico de atomização.....	97
Figura 5.14 - Diagrama de Pareto para a resposta rendimento (R), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,0 mm.	99
Figura 5.15 - Diagrama de Pareto para a resposta rendimento (R), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,2 mm.	100
Figura 5.16 - Diagrama de Pareto para a resposta rendimento (R), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,5 mm.	101

Figura 5.17 Microscopias óticas (aumento 25 x) onde em (a) tem-se o bicarbonato de sódio puro e em (b) uma micropartícula, ensaio 6, diâmetro de bico atomizador de 1,0 mm, onde a seta aponta para o cristal aprisionado.....	104
Figura 5.18 - Microscopia eletrônica de varredura das micropartículas de bicarbonato de sódio obtidas por processo por <i>spray cooling</i> (E1, d = 1,0 mm).....	104
Figura 5.19 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das micropartículas, onde em (a) tem-se uma amostra do Ensaio 6, diâmetro 1,2 mm, escala 20 µm e (b) Ensaio 4, diâmetro 1,5 mm (ambas escala 20 µm).....	105
Figura 5.20 - Microscopia eletrônica de varredura das micropartículas lipídicas obtidas no Ensaio 4, diâmetro 1,5 mm, onde as micrografias mostram uma partícula partida, indicando a estrutura de partícula do tipo simples.....	106
Figura 5.21 - Microscopia ótica das micropartículas, ensaio 4, diâmetro = 1,5 mm com placa de aquecimento onde (a) temperatura ambiente (25 °C), (b) à 53 °C, (c) à 55 °C e (d) à 60 °C.....	107
Figura 5.22 - Curva original e réplica da curva fluidodinâmica para amplitude de 0,01 m e frequência de 270 rpm.....	111
Figura 5.23 - Método de interseção de retas para o cálculo da velocidade mínima de fluidização (curva fluidodinâmica para o sistema com amplitude e frequência iguais a zero).....	113
Figura 5.24 - Curvas fluidodinâmicas com variação de frequência para amplitude de 0,005 m.....	114
Figura 5.25 - Curva fluidodinâmica com variação de frequência para amplitude de 0,01 m.....	114
Figura 5.26 - Curva fluidodinâmica com variação de frequência para amplitude de 0,015 m.....	115
Figura 5.27 - Curva fluidodinâmica com variação de frequência para amplitude de 0,02 m.....	115
Figura 5.28 - Diagrama de Pareto para a resposta rendimento (R) de aglomeração.....	126
Figura 5.29 - Diagrama de Pareto para resposta crescimento $C^{3,3}$ (%).....	128
Figura 5.30 - Vazão de material lipídico fundido para cada uma das pressões de atomização empregadas no planejamento estatístico do leito vibrofluidizado.....	129
Figura 5.31 - Microscopia eletrônica de varredura do bicarbonato de sódio puro (a) aumento de 1000 x e (b) 3000 x.....	130

Figura 5.32 - Microscopia eletrônica de varredura dos aglomerados produzidos no LVF, Ensaio 3, aumento de 250 x (a) fração granulométrica 300 μm (b) fração granulométrica 600 μm e (c) fração granulométrica de 840 μm	131
Figura 5.33 - Microscopia eletrônica de varredura dos aglomerados produzidos no LVF, Ensaio 7, fração granulométrica 600 μm , onde as setas exemplificam os cristais de bicarbonato constituindo o aglomerado.....	132
Figura 5.34 - Microscopia eletrônica de varredura dos aglomerados produzidos no leito vibrofluidizado, Ensaio 3, fração granulométrica 840 μm (aumento de 80 x).....	132
Figura 5.35 - Microscopia ótica da fração de aglomerado de tamanho = 300 μm (E3) com placa de aquecimento onde (a) temperatura ambiente (25 $^{\circ}\text{C}$) e (b) à 55 $^{\circ}\text{C}$ e (d) à 60 $^{\circ}\text{C}$	133
Figura 5.36 - Diagrama de Pareto para a resposta eficiência de aglomeração (E_{agl}) tamanho de partícula 300 μm	136
Figura 5.37 - Diagrama de Pareto para a resposta eficiência de aglomeração (E_{agl}), tamanho de partícula 600 μm	138
Figura 5.38 - Diagrama de Pareto para a resposta eficiência de aglomeração (E_{agl}), tamanho de partícula 840 μm	140
Figura 5.39 - Microscopia ótica das partículas aglomeradas em leito vibrofluidizado do ensaio 3, onde (a) tem-se uma partícula retida na peneira de 1400 μm , caracterizando um aglomerado ou torrão, (b) aglomerado com 840 μm , (c) aglomerado com 710 μm e (d) aglomerado com 600 μm	142
Figura B.1 - Curva de cristalização da mistura lipídica, GPTH (57,5 %) e OP (42,5 %).....	168
Figura B.2 - Curva de fusão da mistura lipídica, GPTH (57,5 %) e OP (42,5 %).....	168
Figura B.3 - Curva de fusão das micropartículas do ensaio E1, diâmetro 1,0 mm.....	169
Figura B.4 - Curva de fusão das micropartículas do ensaio E6, diâmetro 1,2 mm.....	169
Figura B.5 - Curva de fusão das micropartículas do ensaio E4, diâmetro 1,5 mm.....	170

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Características dos materiais empregados como parede na microencapsulação.....	11
Tabela 3.2 - Características das micropartículas obtidas pelas técnicas químicas e físicas de microencapsulação.....	18
Tabela 4.1 - Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento fatorial completo para a produção de micropartículas por <i>spray cooling</i> , para os diâmetros de abertura de bico atomizador 1,0 mm, 1,2 mm e 1,5 mm.....	45
Tabela 4.2 - Matriz experimental completa com os níveis reais e codificados para a microencapsulação do bicarbonato de sódio por <i>spray cooling</i> , para os diâmetros de abertura de bico atomizador 1,0, 1,2 e 1,5 mm.....	46
Tabela 4.3 - Parâmetros vibracionais empregados no estudo do comportamento fluidodinâmico do bicarbonato de sódio em leito vibrofluidizado.....	60
Tabela 4.4 - Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento fatorial completo para a aglomeração do bicarbonato de sódio em leito vibrofluidizado (d = 1,0 mm).....	62
Tabela 4.5 - Matriz experimental completa com os níveis reais e codificados para a aglomeração do bicarbonato de sódio em leito vibrofluidizado (d = 1,0 mm).....	62
Tabela 5.1 - Propriedades físicas e químicas do bicarbonato de sódio comercial empregado como material ativo nas micropartículas e no aglomerado.....	68
Tabela 5.2 - Percentual de sólidos da gordura de palma totalmente hidrogenada, óleo de palma refinado e mistura lipídica, obtidos pelo método de Ressonância Nuclear Magnética (RMN).....	74
Tabela 5.3 - Composição em ácidos graxos, índice de Iodo dos materiais lipídicos e da mistura.....	75
Tabela 5.4 - Composição triacilglicerólica das amostras de gordura de palma totalmente hidrogenada (GPTH), óleo de palma refinado (OP) e mistura lipídica (ML)..	76
Tabela 5.5 - Matriz de experimentos e respostas: eficiência de microencapsulação (EM), bicarbonato de sódio superficial (BSS) e rendimento do processo (R) de acordo com o planejamento experimental para d = 1,0 mm.....	81
Tabela 5.6 - Matriz de experimentos e respostas: eficiência de microencapsulação (EM), bicarbonato de sódio superficial (BSS) e rendimento do processo (R) de acordo com o planejamento experimental para d = 1,2 mm.....	82

Tabela 5.7 - Matriz de experimentos e respostas: eficiência de microencapsulação (EM), bicarbonato de sódio superficial (BSS) e rendimento do processo (R) de acordo com o planejamento experimental para $d = 1,5$ mm.....	83
Tabela 5.8 - Diâmetros médios volumétricos das micropartículas obtidas nos experimentos realizados no <i>spray cooling</i> , para os três diâmetros de abertura do bico atomizador.....	85
Tabela 5.9 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta eficiência de microencapsulação (EM) ($d = 1,0$ m).....	88
Tabela 5.10 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta bicarbonato de sódio superficial (EM) ($d = 1,2$ m).....	90
Tabela 5.11 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta eficiência de microencapsulação (EM) ($d = 1,5$ m).....	91
Tabela 5.12 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta bicarbonato de sódio superficial (BSS) ($d = 1,0$ mm).....	94
Tabela 5.13 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta bicarbonato de sódio superficial (BSS) ($d = 1,2$ m).....	95
Tabela 5.14 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta bicarbonato de sódio superficial (BSS) ($d = 1,5$ m).....	96
Tabela 5.15 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta rendimento (R) ($d = 1,0$ mm).....	99
Tabela 5.16 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta rendimento (R) ($d = 1,2$ mm).....	100
Tabela 5.17 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta rendimento (R) ($d = 1,5$ mm).....	101
Tabela 5.18 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) das três melhores respostas dos planejamentos experimentais por <i>spray cooling</i> e da mistura lipídica.....	108
Tabela 5.19 - Velocidades de mínima vibrofluidização, quantidade de material elutriado (g) e percentual de elutriado para os parâmetros vibracionais estudados.....	112

Tabela 5.20 - Diâmetro médio de Sauter ($\overline{d_d^s}$) depois do processo de aglomeração no leito vibrofluidizado, massa elutriada (M_e) e percentual de massa elutriada nos ensaios de aglomeração.....	119
Tabela 5.21 - Matriz de experimentos e respostas: rendimento (R), eficiência da aglomeração (E_{agl}), crescimento ($C^{3,3}$) e índice de torrões (I_{tor}).....	122
Tabela 5.22 - Percentual de CO_2 referente ao bicarbonato de sódio na superfície do aglomerado (V_1) e dentro do aglomerado (V_2), indicando a eficiência do processo de aglomeração.....	123
Tabela 5.23 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta rendimento (R).....	125
Tabela 5.24 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta crescimento ($C^{3,3}$).....	127
Tabela 5.25 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta eficiência de aglomeração (E_{agl}), tamanho de partícula 300 μm	135
Tabela 5.26 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta eficiência de aglomeração (E_{agl}), tamanho de partícula 600 μm	137
Tabela 5.27 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta eficiência de aglomeração (E_{agl}), tamanho de partícula 840 μm	139
Tabela A.1 - Análise de variância para as respostas eficiência de microencapsulação (EM), bicarbonato de sódio superficial (BSS) e rendimento para as micropartículas obtidas em <i>spray cooling</i> ($d = 1,0$ mm).....	163
Tabela A.2 - Análise de variância para a resposta eficiência de microencapsulação (EM) para as micropartículas obtidas em <i>spray cooling</i> ($d = 1,2$ mm).....	164
Tabela A.3 - Análise de variância para as respostas eficiência de microencapsulação (EM) e rendimento para as micropartículas obtidas em <i>spray cooling</i> ($d = 1,5$ mm).....	165
Tabela A.4 - Análise de variância para as respostas rendimento, eficiência de aglomeração (E_{agl}) para as frações 300 μm , 600 μm e 840 μm , crescimento e índice de torrões (I_{tor}) para as partículas aglomeradas em leito vibrofluidizado.....	166

NOMENCLATURA

A	Amplitude de vibração (m)
a_1	Área do tubo (cm ²)
a_2	Área do orifício da placa (cm ²)
b	Pressão barométrica local (mmHg)
C	Crescimento da partícula (%)
$C^{3,3}$	Crescimento médio da partícula (%)
d	Diâmetro de abertura do bico atomizador (mm)
d_s	Diâmetro médio de Sauter das partículas (μm)
$d^{3,3}_a$	Diâmetro médio de partícula, antes da aglomeração (μm)
$d^{3,3}_d$	Diâmetro médio de partícula, após a aglomeração (μm)
d^S_a	Diâmetro médio de Sauter antes da aglomeração (μm)
d^S_d	Diâmetro médio de Sauter depois da aglomeração (μm)
d_p	Diâmetro médio das partículas (μm)
$D_{[4,3]}$	Diâmetro médio volumétrico (μm)
E_{agl}	Eficiência de aglomeração (%)
F	Frequência de vibração (rpm)
g	Aceleração da gravidade (m/s ²)
h	Altura do bico atomizador (cm)
I_{tor}	Índice de torrões (%)
I.V	Índice de iodo (cg I ₂ /100 g)
I.S	Índice de saponificação (meq O ₂ / kg)
I. P	Índice de peróxidos (mg KOH/g)
k	Coeficiente da equação de Ower e Pankuhurst (1977) (-)
m_i	Massa de micropartículas inicial (g)

m_f	Massa de micropartículas final (g)
M_e	Massa elutriada (g)
M_{tm}	Massa total de material (partículas e mistura lipídica) (g)
$M_{torrões}$	Massa de torrões (g)
M_t	Massa total de partículas (g)
P	Pressão de atomização (Psig)
P_{at}	Pressão de atomização (kgf/cm ²)
P_1	Pressão estática na linha de ar (cmH ₂ O)
R	Rendimento do processo (%)
T_e	Temperatura de entrada da dispersão (°C)
u	Velocidade do gás (m/s)
u_{mf}	Velocidade de mínima fluidização (m/s)
X_i	Fração mássica das partículas (-)
W	Vazão mássica (kg/min)

Letras gregas

ε	Porosidade (-)
ϕ	Esfericidade (-)
μ	Viscosidade (cP)
ρ_{ap}	Densidade aparente (g/cm ³)
ρ_{real}	Densidade real (g/cm ³)
Δh	Queda de pressão na placa de orifício (cmH ₂ O)
ΔP	Queda de pressão (Pa)
Γ	Adimensional de vibração (-)
ω	Frequência angular de vibração (rad/s)

Abreviações

BS	Bicarbonato de sódio
BSS	Bicarbonato de sódio superficial
DCCR	Delineamento composto central rotacional
DE	Dextrose equivalente
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EM	Eficiência de microencapsulação
GPTH	Gordura de palma totalmente hidrogenada
LFC	Leito fluidizado convencional
LVF	Leito vibrofluidizado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ML	Mistura lipídica

MO	Microscopia ótica
OP	Óleo de palma refinado
PC	Ponto central
PF	Ponto de fusão
RMN	Ressonância magnética nuclear
SC	<i>Spray cooling</i>
SLN	Nanopartículas lipídicas sólidas
TGA	Análise termogravimétrica
V ₁	% de CO ₂ produzido pelo bicarbonato de sódio não aglomerado
V ₂	% de CO ₂ produzido pelo bicarbonato de sódio dentro do aglomerado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL E JUSTIFICATIVA.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
2.1 Objetivo geral.....	5
2.2 Objetivos específicos.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 Microencapsulação.....	6
3.1.1 Materiais de recobrimento.....	9
3.1.1.1 Materiais lipídicos.....	11
3.1.1.2 Bicarbonato de sódio.....	15
3.1.1.3 Técnicas de microencapsulação.....	17
3.1.1.3.1 <i>Spray cooling</i>	19
3.2 Leito vibrofluidizado.....	23
3.2.1 Aglomeração.....	32
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	39
4.1 MATERIAL.....	39
4.1.1 Material de recheio.....	39
4.1.2 Materiais lipídicos.....	39
4.2 MÉTODOS.....	40
4.2.1 Caracterização dos materiais de recheio e materiais lipídicos.....	40
4.2.1.1 Bicarbonato de sódio.....	40
4.2.1.2 Materiais lipídicos.....	43
4.2.2 Obtenção das micropartículas por <i>spray cooling</i> (SC).....	45
4.2.2.1 Planejamento experimental.....	45
4.2.2.2 Descrição do processo.....	46
4.2.2.3 Caracterização das micropartículas obtidas.....	49
4.2.2.3.1 Determinação do bicarbonato de sódio superficial (BSS).....	49
4.2.2.3.2 Determinação da eficiência de microencapsulação (EM).....	50
4.2.2.3.3 Determinação do rendimento de processo (R).....	50
4.2.2.3.4 Diâmetro médio das micropartículas.....	51
4.2.2.4 Caracterização dos produtos obtidos nas melhores condições experimentais.....	51
4.2.2.4.1 Microscopia ótica (MO).....	51

4.2.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
4.2.2.4.3 Perfil de fusão por microscopia ótica (MO).....	52
4.2.2.4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	52
4.2.3 Obtenção do bicarbonato de sódio aglomerado em leite vibrofluidizado (LVF).	53
4.2.3.1 Sistema experimental.....	53
4.2.3.2 Adaptação do sistema experimental.....	57
4.2.3.3 Ensaio fluidodinâmico.....	59
4.2.3.4 Planejamento experimental.....	61
4.2.3.5 Descrição do processo.....	63
4.2.3.6 Caracterização do bicarbonato de sódio aglomerado.....	65
4.2.3.6.1 Distribuição de tamanhos e diâmetro médio de Sauter (\bar{d}_s).....	65
4.2.3.6.2 Eficiência de aglomeração (E_{agl}).....	65
4.2.3.6.3 Crescimento ($C^{3,3}$).....	66
4.2.3.6.4 Índice de torrões (I_{tor}).....	67
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	67
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
5.1 Caracterização do bicarbonato de sódio.....	68
5.2 Caracterização dos materiais lipídicos.....	71
5.3 Obtenção das micropartículas lipídicas por <i>spray cooling</i>	78
5.3.1 Respostas do planejamento experimental.....	80
5.3.1.1 Eficiência de microencapsulação (EM).....	86
5.3.1.2 Bicarbonato de sódio superficial (BSS).....	92
5.3.1.3 Rendimento (R).....	97
5.3.2 Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	103
5.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	107
5.4 Obtenção do bicarbonato de sódio aglomerado em leite vibrofluidizado.....	109
5.4.1 Estudo da fluidodinâmica.....	110
5.4.2 Respostas do planejamento experimental.....	118
5.4.2.1 Rendimento (R).....	124
5.4.2.2 Crescimento ($C^{3,3}$).....	126
5.4.2.3 Eficiência de Aglomeração (E_{agl}).....	134
5.4.2.3.1 Fração 300 μm	134
5.4.2.3.2 Fração 600 μm	136

5.4.2.3.3 Fração 840 μm	138
5.4.2.4 Índice de torrões (I_{tor}).....	141
6. CONCLUSÕES.....	145
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	148
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149
9 APÊNDICE A.....	163
10 APÊNDICE B.....	168

1 INTRODUÇÃO GERAL E JUSTIFICATIVA

A microencapsulação pode ser definida como a tecnologia para o envolvimento de sólidos, líquidos ou gases por finas camadas poliméricas, formando pequenas partículas denominadas micropartículas, que podem liberar seu conteúdo sob taxa controlada e condições específicas. Não é uma tecnologia recente; desde os anos 30, estudos vêm sendo realizados e, em 1954, a microencapsulação foi comercialmente aplicada e revolucionou a Indústria de Papel Carbono (ARSHADY, 1993). Na Indústria de Alimentos, esta tecnologia é empregada principalmente com a finalidade de: (i) diminuir a reatividade do material encapsulado com o meio externo (como por exemplo: luz, oxigênio, água, entre outros agentes); (ii) reduzir a evaporação e a taxa de transferência do material interno para o meio ambiente; (iii) converter as substâncias líquidas ou gases em pós, permitindo a sua melhor utilização em sistemas desidratados; (iv) mascarar propriedades indesejáveis do material encapsulado como sabor, odor, pH e propriedades catalíticas; (v) promover uma melhor homogeneidade na mistura; (vi) liberar de maneira controlada as substâncias encapsuladas para fins específicos nos produtos onde é aplicada, entre outros (REINECCIUS, 1991).

Os mais variados tipos de ingredientes podem ser microencapsulados: acidulantes, aromas, microrganismos, lipídios, antioxidantes, corantes, óleos essenciais, oleoresinas, agentes de crescimento, enzimas, vitaminas, minerais, entre outros e os principais compostos que constituem o material de recobrimento na Indústria Alimentícia e Farmacêutica são gomas, carboidratos, celulosas, lipídios e proteínas. Existem diversos mecanismos empregados na liberação do ativo, dentre eles, encontram-se o método de fratura mecânica, a difusão, a dissolução ou fusão do material de recobrimento e a biodegradação (GIBBS et al., 1999; DZIEZAK, 1988; JACKSON, LEE, 1991; SHAHIDI, HAN, 1993).

O bicarbonato de sódio é microencapsulado com o principal propósito de reduzir sua reação com o componente ácido ou água e melhorar sua distribuição e seu desempenho nos produtos de panificação. As micropartículas contendo agente de crescimento são aplicadas em massas de pizzas, na produção de *muffins*, biscoitos, *mix* de sopas desidratadas (DORKO, PENFIELD, 1993; GIBBS et al., 1999). Em 2000, LeFlécher e Robson desenvolveram um novo produto constituído por uma massa líquida de bolo auto-estável, onde foi utilizado fermento químico à base de bicarbonato de sódio microencapsulado em óleo de algodão hidrogenado (temperatura de fusão em torno de 60 °C). Este produto diferenciado é caracterizado pela sua facilidade de consumo (*ready-to-bake*) e sua estabilidade à temperatura ambiente. Com o aumento gradual da temperatura durante a etapa de forneamento, ocorre a liberação do ativo (fermento químico), pelo método de fusão da micropartícula de parede lipídica, que devido ao aquecimento e reação com a água, produz dióxido de carbono, responsável pelo aumento de volume da massa, melhoria na textura e contribuição sensorial ao produto.

Entre as tecnologias mais usuais empregadas em processos de microencapsulação, encontra-se a o *spray cooling*, método que tem ganhado considerável atenção nas últimas décadas, principalmente pela sua segurança e rapidez. Seu princípio é baseado na atomização de uma emulsão ou dispersão constituída pelo material lipídico e pelo ativo em uma câmara fria que irá propiciar a formação da micropartícula pela solidificação da gota ao entrar em contato com o ar resfriado. O seu desempenho é estritamente dependente da eficiência da atomização, que é influenciada por uma série de fatores, entre eles: tipo e formato de bico atomizador empregado, diâmetro de abertura, temperatura da dispersão, pressão de atomização, entre outros (ALBERTINI et al., 2008). Entre os principais ingredientes alimentícios microencapsulados pelo uso dessa tecnologia encontram-se os compostos hidrofílicos, vitaminas, minerais, enzimas, aminoácidos livres, dietas para

alimentação de larvas de peixes (CHAMBI et al., 2008) e agentes de crescimento para a indústria de panificação (DORKO, PENFIELD, 1993).

Ainda, outra tecnologia que tem despertado um crescente interesse atualmente é a *melt agglomeration*, processo onde as partículas que constituem os aglomerados encontram-se interligadas por materiais fundidos, particularmente por lipídios. Entre as principais vantagens do método estão a ausência de emprego de solventes (aquosos ou orgânicos), o menor tempo de processo, a extensão da vida útil dos produtos devido a sua maior estabilidade e a liberação retardada. Os ativos aglomerados nesse processo são geralmente compostos sensíveis à umidade e termolábeis. Os principais métodos empregados na obtenção desse tipo de aglomerado são o leito fluidizado, o extrusor e o *high shear mixer*.

Dentre os métodos de produção de aglomerados, o processo em leito fluidizado é a tecnologia que vem sendo bastante estudada, pois apresenta boa eficiência, grande versatilidade e controle das condições de processo. O leito fluidizado convencional, entretanto, não é recomendado para processar materiais muito finos, polidispersos, adesivos ou coesivos, os quais apresentam dificuldades de fluidização (KUNII, LEVENSPIEL, 1991). Estas desvantagens motivaram a busca por técnicas alternativas, entre as quais se destaca o leito vibrofluidizado. A aplicação de vibração mecânica evita a aglomeração das partículas e a formação de canais preferenciais, uma vez que supre o leito com a energia requerida para vencer as forças interpartículas. Esta técnica atua também no sentido de aumentar a eficiência da transferência de calor e massa e possibilitar a redução na velocidade de mínima fluidização e na perda de carga no leito (GUPTA, MUJUMDAR, 1980). Outras vantagens em se trabalhar com leito vibrofluidizado são a redução da quantidade de ar requerida e a diminuição dos fortes atritos e choques aos quais o produto é submetido, provocados pela “ebulição” da fluidização convencional. O uso de óleos vegetais parcialmente ou totalmente hidrogenados como material de recobrimento em leito fluidizado é relativamente novo, entretanto, importantes trabalhos têm sido publicados e patentes

registradas, identificando-se um futuro promissor na área de produção de micropartículas (TEUNOU, PONCELET, 2002; GOUIN, 2005; PACIFICO, 2004).

A microencapsulação de agentes de crescimento em gorduras vegetais hidrogenadas por *spray cooling* e aglomeração desses ingredientes em leite fluidizado são objeto de estudo de pesquisadores e empresas do setor de panificação, devido a sua aplicabilidade. A gordura hidrogenada é altamente estável às reações de oxidação lipídica e é normalmente empregada quando se deseja microencapsular ingredientes solúveis em água ou protegê-los do oxigênio.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolvimento de micropartículas de bicarbonato de sódio por *spray cooling* e obtenção de bicarbonato de sódio aglomerado em leito vibrofluidizado, empregando-se como material de parede e material ligante uma mistura de lipídios, visando melhorar a sua estabilidade.

2.2 Objetivos específicos

- i) Caracterização físico-química do material ativo e dos materiais lipídicos;
- ii) Estudo estatístico (DCCR) da influência das variáveis independentes: temperatura de entrada da dispersão e pressão de atomização, nas variáveis dependentes: eficiência de microencapsulação, bicarbonato de sódio superficial e rendimento no processo de microencapsulação em *spray cooling*;
- iii) Estudo fluidodinâmico das partículas de bicarbonato de sódio em leito vibrofluidizado;
- iv) Estudo estatístico (DCCR) da influência das variáveis independentes: pressão de atomização, frequência e amplitude de vibração, nas variáveis dependentes: rendimento, eficiência da aglomeração, crescimento de partícula, índice de torrões para três diâmetros de partícula obtidos no processo de aglomeração em leito vibrofluidizado;
- v) Caracterização física e morfológica das micropartículas e do aglomerado de bicarbonato de sódio e escolha das melhores condições operacionais para ambos os processos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Microencapsulação

A origem do conceito de microencapsulação se baseou na idealização do modelo celular, onde um núcleo é envolvido por uma membrana lipoprotéica semipermeável que o protege do meio externo e controla a entrada e saída de compostos na célula (JIZOMOTO et al., 1993). Da mesma forma, a micropartícula tem uma parede que isola o material ativo e promove a sua liberação sob estímulo específico. De maneira simples, a microencapsulação protege o conteúdo interno do ambiente que pode ser destrutivo e ainda permite trocas pela membrana (RÉ, 1998; CHU et al., 2002).

O primeiro produto com material microencapsulado patenteado e lançado no mercado, em 1954, foi o papel cópia sem carbono produzido pela empresa americana National Cash Register, desenvolvido pelos pesquisadores Schleicher e Green. A tecnologia consistia no recobrimento de papel comum por uma fina camada de micropartículas contendo tinta incolor. O rompimento das micropartículas pela pressão exercida liberava a tinta que, ao entrar em contato com a segunda folha de papel contendo o agente revelador, produzia a cópia nos pontos pressionados (RÉ, 2003; BRANDT, 2003).

O princípio da tecnologia de microencapsulação é o empacotamento de sólidos, gotículas de líquidos ou gases em finas camadas poliméricas que os isolam parcial ou totalmente do ambiente e que podem liberar seu conteúdo em taxas controladas e condições específicas (SHAHIDI e HAN, 1993). A estrutura da micropartícula é composta basicamente por duas partes: (i) o material coberto ou encapsulado, também denominado como ativo, núcleo, encapsulado, material de recheio, fase interna, *fill* ou *payload* e (ii) o material de cobertura, que possui as seguintes denominações: material de parede, cápsula, membrana, carreador, concha ou revestimento. Os principais exemplos naturais da microencapsulação

são os ovos de aves, sementes de plantas, esporos bacterianos e conchas do mar (GIBBS et al., 1999).

Segundo Gibbs (1999), as micropartículas podem ser classificadas de acordo com os parâmetros morfológicos de tamanho e distribuição do recheio. As partículas podem assumir diversas formas como: (i) uma estrutura simples de membrana e cobertura; (ii) membrana esférica ou com forma irregular; (iii) estrutura de multiparedes de mesma ou diferentes composições e (iv) numerosos núcleos numa única micropartícula. Segundo a estrutura interna, as partículas podem ser sistemas monolíticos, quando não há diferenciação do núcleo e cápsulas ou sistemas do tipo reservatório onde se tem um núcleo bem definido envolvido por um filme polimérico (THIES, 1995). As microcápsulas e as microesferas são classificadas de acordo com seu tamanho. Quando o tamanho das partículas é menor que 1 μm , estas são denominadas nanopartículas; partículas com diâmetro entre 3 – 800 μm , são denominadas micropartículas enquanto que aquelas com tamanho maior que 1000 μm classificadas como macropartículas (RÉ, 1998; JYOTHI et al., 2010).

Estes parâmetros variam em função das propriedades de liberação do produto encapsulado. Ainda, a porosidade da membrana pode ser controlada dentro de uma ampla faixa para reter moléculas de vários tamanhos como a glicose (180 Da) ou permitir o fluxo controlado de moléculas tão grandes quanto às imunoglobulinas (155.000 Da) (WILLAERT, BARON, 1996).

A forma de liberação do ativo é uma das mais importantes propriedades das micropartículas. A maior parte delas tem paredes que funcionam como uma membrana semipermeável e promovem a liberação controlada do recheio, normalmente, pela difusão. Os principais mecanismos de liberação para as micropartículas são: (i) a fratura mecânica, que ocorre pela aplicação de forças externas - pressão, cisalhamento, moagem e forças internas – expansão, permeação seletiva; (ii) a dissolução ou fusão, pelo emprego de solventes ou pelo aquecimento; (iii) a difusão, através do gradiente de concentração ou

atração intercadeias; e (iv) a biodegradação, realizada por ação enzimática sobre a parede. Esses métodos de liberação são controlados por diversos fatores, entre eles: umidade, pH, temperatura, agitação, estrutura de cobertura, etc. (SHAHIDI, HAN, 1993).

Em geral, a microencapsulação é empregada em quatro segmentos de indústrias: química, alimentícia, agropecuária e farmacêutica. Na Indústria de Alimentos, ela é amplamente utilizada na incorporação de ingredientes (acidulantes, corantes, temperos, vitaminas e minerais) e aditivos naturais nos produtos alimentícios com a principal finalidade de alterar a textura, melhorar a qualidade nutricional, aumentar a vida útil e/ou controlar as propriedades dos alimentos processados. Aplica-se ainda na retenção de compostos voláteis, proteção de ingredientes contra perdas nutricionais (efeitos de evaporação, umidade, oxigênio e luz ultravioleta), auxílio à mistura e preservação ou efeito de mascarar sabores pela inibição de reações com outros materiais, além de incorporar aos alimentos mecanismos de controle e liberação de determinados componentes (RÉ, 2003).

Os principais ingredientes alimentícios encapsulados são: agentes aromatizantes (como óleos, pimentas, adoçantes e especiarias), ácidos, bases, tampões, lipídios, agentes redutores (branqueadores e redutores), enzimas e microrganismos, antioxidantes, fermentos químicos, conservantes, corantes, agentes com sabores e odores indesejáveis, óleos essenciais, aminoácidos, vitaminas e minerais (GIBBS et al., 1999).

Conforme as propriedades físico-químicas do núcleo, a composição do material de parede, da técnica de microencapsulação empregada, diferentes tipos de micropartículas podem ser obtidas (Figura 3.1): (i) esfera simples circundada por uma camada espessa e uniforme; (ii) partículas com um núcleo de forma irregular; (iii) partículas com vários núcleos distintos e envoltas por uma matriz contínua de material de parede; (iv) vários núcleos dentro da mesma partícula e (v) micropartículas com multicamadas (GHARSALLAOUI et al., 2007; GIBBS et al., 1999).

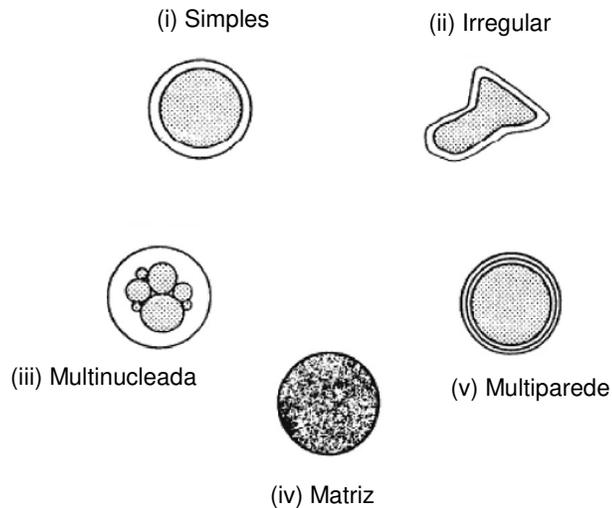


Figura 3.1 - Diferentes tipos de morfologia das micropartículas.

3.1.1 Materiais de recobrimento

A escolha do material de parede empregado no recobrimento do ativo está relacionada com as propriedades físicas e químicas do recheio, com o processo empregado na produção das micropartículas e a aplicação final das mesmas (JACKSON, LEE, 1991). O encapsulante representa cerca de 1 a 70 % do peso da micropartícula, podendo apresentar espessura de até 200 μm (LEITE, 2001).

Os dois tipos básicos de estruturas que são produzidas na microencapsulação recebem nomes diferenciados em função da distribuição do recheio. Quando a estrutura obtida é do tipo reservatório, tem-se uma partícula mononucleada com uma quantidade de recheio envolvida pela parede e recebe o nome de micropartícula. Quando o recheio se distribui ao longo de uma estrutura do tipo esponja ou matriz, tem-se uma partícula mononucleada que recebe o nome de microesfera ou micropartícula. O tipo de partícula produzida influi na quantidade de recheio carregado e no comportamento de liberação do mesmo (ALVIM, 2005).

A diferença entre uma micropartícula de uma microesfera pode ser visualizada na Figura 3.2.

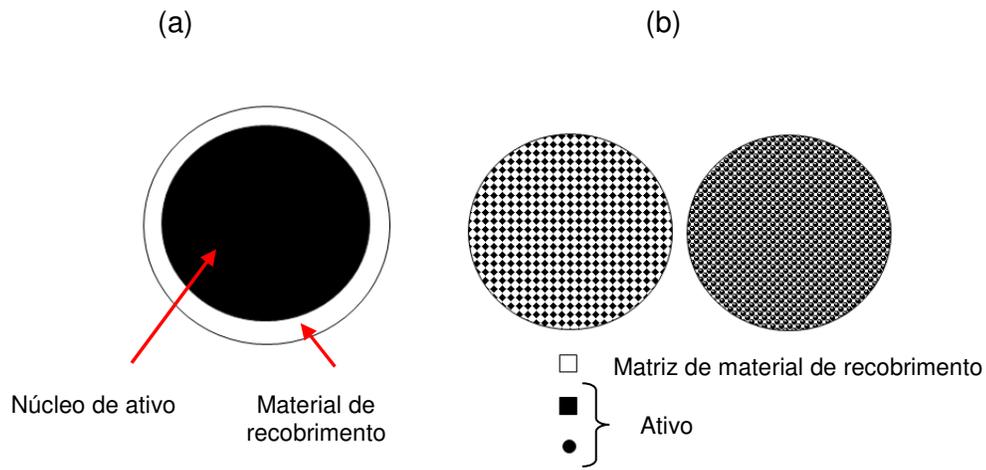


Figura 3.2 - Diferenciação entre microcápsulas (a) e microesferas (b).

Segundo Shahidi e Han (1993), os materiais mais empregados como agentes encapsulantes mais comuns são as gomas (goma arábica, agar, alginato de sódio e carragena), os carboidratos (amidos, dextrinas, xarope de milho e sacarose), as celuloses (carboximetilcelulose, etil, metil, acetil e nitro-celulose), os lipídios (cera, parafina, triestearina, ácido esteárico, mono e diacilgliceróis, óleos e gorduras hidrogenadas) e as proteínas (glúten, caseína, isolado protéico do soro do leite, gelatina e albumina).

As principais características dos materiais empregados como parede na microencapsulação encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características dos materiais empregados como parede na microencapsulação.

Material de parede	Característica de interesse
Maltodextrina (DE < 20)	Formação de filme
Xarope de milho sólido (DE > 20)	Formação de filme
Amido modificado	Muito bom emulsificante
Goma arábica	Formação de filme, emulsificante
Celulose modificada	Formação de filme
Gelatina	Formação de filme, emulsificante
Ciclodextrina	Encapsulante, emulsificante
Lecitina	Emulsificante
Proteína do trigo	Bom emulsificante
Gordura hidrogenada	Barreira à água e oxigênio

Fonte: MADENE et al. (2006).

3.1.1.1 Materiais lipídicos

Os materiais lipídicos são empregados no recobrimento principalmente quando se deseja microencapsular ingredientes solúveis em água ou protegê-los do oxigênio. Na década de 80, cera de petróleo foi utilizada na microencapsulação de substâncias flavorizantes para aplicação em pizza congelada. Óleo vegetal parcialmente hidrogenado também foi empregado como material de parede para esta mesma finalidade (SHAHIDI, HAN, 1993; GIBBS et al., 1999). Gorduras totalmente hidrogenadas e estearina com pontos de fusão entre 45 °C e 122 °C foram empregadas como material de recobrimento, assim como mono e diacilgliceróis com ponto de fusão entre 45 a 67 °C pelo método de *spray chilling* (DZIEZAK, 1988).

Na Indústria Farmacêutica, matrizes lipídicas sólidas são amplamente utilizadas há muitos anos para prolongar a liberação dos compostos ativos dos medicamentos. Micropartículas lipídicas, inicialmente, eram obtidas em *spray cooling*. Entretanto, outros estudos foram realizados e surgiram os processos de obtenção das nanopartículas lipídicas

sólidas (SLN), como por exemplo, homogeneização em alta pressão e técnicas de precipitação de microemulsões (MULLER et al., 2002; FREITAS, MULLER, 1998). Diversos materiais têm sido estudados na produção dessas partículas, dentre eles, óleo de soja hidrogenado, usado na microencapsulação de aspirina (GUO et al. 2005), SLN obtidas com manteiga de cacau (KIM et al., 2005) e mono, di e triacilgliceróis derivados de ácido behênico (C22) (JENNING et al., 2000). Savolainen et al. (2002) realizaram estudo de liberação controlada de micropartículas lipídicas, empregando como materiais de parede combinações de álcool graxo (cetil álcool), ácido esteárico, éster de ácido graxo (gliceril palmitoestearato), éster de ácido graxo hidrogenado (Cutina[®] HR) e cera de carnaúba na microencapsulação de felodipina.

Um das principais características dos compostos lipídicos empregados como material de parede é a menor difusão dos pequenos compostos hidrofílicos microencapsulados. Essa característica é mais evidente nas ceras, devido à formação de placas de cristais, seguido das gorduras e óleos, conforme visualizado na Figura 3.3. No item (a), observa-se a desordem dos cristais lipídicos dos óleos, o que favorece a difusão de pequenos materiais de recheio (indicada pela linha vermelha com a seta); no item (b), a difusão intermediária; e no item (c), as placas de cristais formadas, dificultando o processo de difusão.

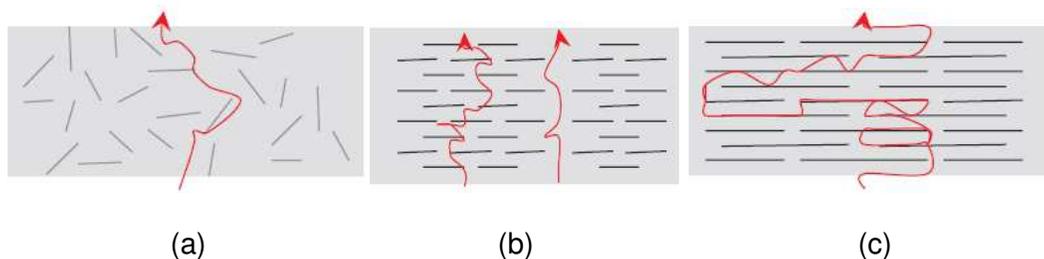


Figura 3.3 - Representação esquemática do efeito labirinto, usando compostos lipídicos como materiais de parede onde (a) óleo, (b) gordura e (c) cera.

Fonte: MELLEMA et al. (2006).

Os principais estudos realizados sobre cristalinidade de óleos e gorduras são feitos pela técnica de difração de raios-X. A estrutura cristalina dos lipídios tem significativa influência nas suas propriedades físicas (consistência, ponto de fusão, etc.) e é dependente do tipo de lipídio presente, da distribuição dos ácidos graxos na molécula lipídica, da pureza e das condições de cristalização (temperatura, taxa de resfriamento, forças de cisalhamento e tipos de solventes empregados) (NICHOLS, SANDERSON, 2002; TIMMS, 1995).

As velocidades de formação e de crescimento dos cristais e as transformações polimórficas são fundamentais para se determinar o processo e as condições de armazenamento de óleos e gorduras. As gorduras são polimórficas, podendo existir em três principais formas cristalinas: α , β' ou β -prima e β , de acordo com a estrutura da sub-célula (secção transversal do modo de empacotamento das cadeias carbônicas). Conforme a composição em ácidos graxos dos triacilgliceróis, outras formas polimórficas metaestáveis chamadas γ e δ , e sub-formas de β e β' foram observadas. As transformações de α para β' e desta para β ocorrem nessa ordem e são irreversíveis, exceto por fusão e recristalização. Gorduras de composição mais homogênea tendem a apresentar cristais na forma β , enquanto as de composição heterogênea tendem à forma β' . Dentre as três formas polimórficas, a β é a mais densamente empacotada, o que implica em maiores consistência e ponto de fusão (MARANGONI, 2002; MARANGONI, 2005).

A forma polimórfica cristalina α é a menos estável (menos densa, com menor peso molecular), enquanto que a forma β é mais estável (mais densa, com maior peso molecular) (MARANGONI, 2002). A formação do cristal de gordura é iniciada pela nucleação, que envolve a formação de agregados de moléculas que excedem um tamanho crítico e são estáveis. Uma vez formado o núcleo cristalino, ele começa a crescer pela incorporação de outras moléculas. A velocidade de crescimento do cristal é proporcional ao grau de resfriamento e inversamente proporcional à viscosidade da solução (RIBEIRO et al., 2009).

Quando o triacilglicerol é constituído por um único tipo de ácido graxo, maior é a tendência de cristalização na forma β . O óleo de palma quando cristalizado tende a se apresentar na forma β' . Contem uma quantidade significativa de triacilgliceróis de alto ponto de fusão. O óleo de palma hidrogenado apresenta um tempo de cristalização de 5 minutos em temperatura de 17 °C (GRIMALDI, 1999). Análises de difratometria de raios-X devem ser realizadas com o intuito de se avaliar a forma polimórfica cristalina da mistura lipídica.

Durante a cristalização, o crescimento da rede sólida, começa com sítios iniciais de nucleação, que crescem formando cristais maiores, quando moléculas adicionais de triacilgliceróis cristalizam-se. Estes cristais maiores formam elementos microestruturais de aproximadamente 10 μm , que então se agregam em grupos maiores, denominados microestruturas, da ordem de 100 μm ou mais. Esses grupos se empacotam de modo regular e homogêneo, formando os blocos estruturais da rede cristalina da gordura. Entre os elementos microestruturais e as microestruturas, encontra-se a fase líquida da rede (óleo) (MARANGONI, 2002).

O processo de cristalização é dividido nas fases de nucleação e crescimento dos cristais. A nucleação envolve a formação de agregados de moléculas que excederam um tamanho crítico e são, portanto, estáveis (HERRERA, FALABELLA, 1998).

A morfologia dos cristais é determinada por condições internas e externas. A cinética de cristalização de uma gordura depende da velocidade de formação do núcleo, bem como da velocidade de crescimento dos cristais. O tamanho e a forma dos cristais dependem da relação entre esses dois fatores. Normalmente, o resfriamento lento resulta em cristais grandes, enquanto que o resfriamento rápido produz cristais menores. Muitos fatores influenciam a cristalização dos lipídios, especialmente a maneira como estes são resfriados, a partir do seu estado líquido, pois quando um óleo líquido é resfriado, uma fase sólida se

separa, cuja composição e quantidade dependem principalmente da velocidade de resfriamento e das temperaturas inicial e final (LARSSON, 1994; ROUSSEAU et al., 1996).

3.1.2 Bicarbonato de sódio

Os agentes de crescimento empregados na panificação são predominantemente constituídos por sais inorgânicos que são adicionados, sozinhos ou em combinação com outros compostos (agentes ácidos, como, por exemplo, o fosfato monocálcico), à massa e que, por reações químicas, produzem dióxido de carbono (CO_2), alterando a textura do produto. Para que ocorra a reação de liberação do CO_2 , são requeridas a presença de água e alta temperatura. A utilização desses materiais surgiu, em meados de 1850, como uma alternativa para a expansão dos produtos de panificação. Inicialmente, a motivação era facilitar a produção de pães para se evitar a necessidade de utilização de leveduras que eram lentas e, na mentalidade de alguns, venenosas (particularmente após a identificação de Pasteur em 1857 de que as leveduras eram organismos vivos e que o CO_2 produzido era decorrente de um processo de decomposição). No entanto, foram encontradas aplicações rápidas para esses agentes de crescimento químicos, especialmente para produtos como bolos, *muffins*, *waffles* e panquecas, cujas massas são muito líquidas impedindo uma fermentação eficaz devido à ação lenta da levedura (CAMPBELL, 2009).

O sal mais comumente utilizado é o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), também conhecido como hidrogenocarbonato de sódio, um pó branco cristalino, que apresenta boa estabilidade em umidades baixas, mas que se decompõe lentamente na presença de umidades relativamente altas. É insolúvel em álcool e 1 g dissolve-se em 10 mL de água (FOOD CHEMICALS CODEX, 1996). Entretanto, este álcali quando empregado sozinho produz resíduo (Na_2CO_3) que confere coloração escura e sabor indesejável ao produto, além de requerer alta temperatura para sua decomposição (MORETTO, FETT, 1999).

Para evitar estas características, são empregados, juntamente com o agente de crescimento, componentes ácidos que favorecem a liberação do dióxido de carbono na massa e reduzem a temperatura da reação. As bolhas de CO₂ formam sítios de nucleação que ocasionam a expansão da massa pelo aquecimento e pelo aumento da pressão de vapor da água (MANLEY, 2000; POMERANZ, 1987).

Desta forma, o fermento químico encontrado comercialmente é constituído por três componentes: (i) fonte de dióxido de carbono, (ii) ácido, para reagir com o bicarbonato de sódio e (iii) agente de corpo, que deve ser inerte. Normalmente, emprega-se o amido como excipiente, cuja principal função é a separação física entre o álcali e o ácido (componentes ativos), prevenindo a sua ação prematura (liberação do gás carbônico durante o armazenamento) pela formação de uma fina cobertura sobre eles. Adicionalmente, o amido pode-se ligar com a água que possa estar presente no meio. O fermento químico em pó comercial constitui-se, portanto, na mistura de bicarbonato de sódio e o agente ácido, em quantidades relativamente altas (40 - 60 % do total), e 30 % de amido (GRISWOLD, 1972; MORETTO, FETT, 1999).

A quantidade de fermento químico empregada nas misturas depende do tipo de produto (bolos, biscoitos, etc.), de suas características e quantidades dos ingredientes, mas pode variar de 0,25 a 5,00 % com base no peso da farinha (SILVA et al., 1998; MORETTO, FETT, 1999).

Pacifico (2004) desenvolveu e patenteou um processo tecnológico de microencapsulação de agente de crescimento recoberto por material lipídico microporoso empregado na produção de *muffin*, massas de biscoitos e pizza, entre outras aplicações. As principais vantagens do processo são a melhoria nas características físicas da massa e redução na descoloração do produto acabado. A taxa de liberação do ingrediente é relativamente alta e a parede microporosa melhora a efetividade do encapsulado durante o forneamento. A parede é hidrofóbica a temperatura ambiente, entretanto, a microporosidade

permite a hidratação do ingrediente com a adição de aquecimento suficiente para a saturação da parede (entre 29,4 e 35 °C). O ingrediente microencapsulado tem tamanho médio de partícula de 50 – 100 µm. A parede lipídica microporosa foi selecionada a partir de monoacilgliceróis, diacilgliceróis, triacilgliceróis, ceras e/ou ésteres orgânicos e preferivelmente óleos vegetais hidrogenados. O ingrediente ativo compreende de 1 a 3 % do peso total da massa de pão, assim como a massa do *muffin*.

O bicarbonato de sódio também é amplamente empregado na indústria farmacêutica, sendo comercializado tanto nas formas sólidas como líquidas. Devido ao seu uso generalizado, a estabilidade do bicarbonato de sódio no estado sólido, assim como na sua forma pura ou como componente de formulações, apresenta grande interesse por especialistas dessa área. Quando o bicarbonato de sódio é armazenado na forma de pó, ele se degrada em dióxido de carbono e carbonato de sódio com o passar do tempo, após a absorção de umidade, mesmo que mantido em baixas temperaturas ou, então, se degrada diretamente à dióxido de carbono e carbonato de sódio sem a absorção de umidade em temperaturas elevadas. Portanto, o controle da temperatura e da umidade relativa é crítico no processo de armazenamento, tanto da forma pura ou como produto acabado bem como o processo de produção dos produtos (KUU et al., 1998).

3.1.3 Técnicas de microencapsulação

Os processos empregados na obtenção das micropartículas são divididos em (i) métodos físicos: *spray drying*, *spray chilling*, *spray coating*, *spray cooling*, leite fluidizado, extrusão, centrifugação com múltiplos orifícios, co-cristalização, liofilização e *freeze drying*; (ii) métodos químicos: polimerização interfacial e inclusão molecular e (iii) métodos físico-químicos: coacervação simples ou complexa, separação por fase orgânica, envolvimento

lipossômico e pulverização em agente formador de reticulação e gelificação iônica (SCHROOYEN et al., 2001; RÉ, 1998; JACKSON, LEE, 1991).

Segundo Madene et al. (2006), o rendimento da retenção do sabor na microencapsulação é determinado por fatores relacionados: (i) à natureza química do núcleo, incluindo sua massa molecular, funcionalidade química, polaridade e volatilidade relativa; (ii) as propriedades do material de recobrimento e sua natureza; e (iii) aos parâmetros da tecnologia de microencapsulação. O rendimento máximo de retenção do sabor conforme as técnicas empregadas no recobrimento e o tamanho médio de partícula obtida são relatados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Características das micropartículas obtidas pelas técnicas químicas e físicas de microencapsulação.

Método de encapsulação	Tamanho da partícula (μm)	Máxima retenção (%)
Técnicas Químicas		
Coacervação simples	20 - 200	< 60
Coacervação complexa	5 - 200	70 – 90
Inclusão molecular	5 - 50	5 – 10
Técnicas Físicas		
<i>Spray drying</i>	1 - 50	< 40
<i>Spray cooling</i>	20 - 200	10 – 20
Extrusão	200 - 2000	6 – 20
Leito fluidizado	> 100	60 – 90

Fonte: MADENE et al (2006).

3.1.3.1 *Spray cooling*

O *spray cooling* (SC), alternativamente chamado *spray congealing* ou *spray chilling*, é uma técnica que vem ganhando considerável atenção e sendo atualmente empregada especialmente por sua segurança e rapidez (ALBERTINI et al., 2008; ILIC et al., 2009). Sua primeira aplicação comercial na microencapsulação ocorreu na Alemanha e o processo foi patenteado em 1918, onde se comercializava nitrato de amônio, inicialmente empregado na fabricação de explosivos e não como fertilizante (KJAERGAARD, 2000).

É um processo de encapsulação similar ao *spray drying*, que consiste na dispersão do material de recheio no material de recobrimento liquefeito ou de emulsões que são aspergidos em bicos atomizadores aquecidos em condições controladas. Entretanto, a principal diferença deste processo para o *spray drying* é a temperatura do ar empregada na câmara de secagem e o tipo de material de parede empregado. O *spray drying* utiliza ar aquecido para volatilizar o solvente do material de parede disperso, enquanto que o *spray cooling* emprega ar resfriado ou a temperatura ambiente ou ainda temperaturas consideravelmente menores do que o ponto de solidificação ou fusão dos materiais lipídicos empregados no recobrimento (SHAHIDI, HAN, 1993).

O processo de microencapsulação em *spray cooling* é basicamente descrito pelas seguintes etapas: (i) o material de parede é fundido e o ativo é adicionado na matriz fundida, sendo que o ativo pode estar dissolvido (mais comum) ou mecanicamente disperso no meio; (ii) o material fundido é alimentado no bocal de atomização aquecido, onde é pulverizado dentro de uma câmara resfriada. A transferência de calor entre o ar frio e o material quente é iniciada e gotas do material fundido se solidificam ao entrar em contato com o ar frio da câmara de resfriamento. O pó solidificado e resfriado é coletado. As micropartículas obtidas são normalmente densas e não-porosas (ILIC et al., 2009).

Esse método apresenta diversas vantagens quanto à utilização: (i) não emprega solventes na formulação e processo de produção (a necessidade de captura e recuperação desses solventes é eliminada devido aos requerimentos ambientais); (ii) o tempo de processo é relativamente curto; (iii) as interações entre o ativo e o material de parede são eliminadas, sendo esse método muito empregado na microencapsulação de ativos altamente lábeis (ILIC et al., 2009).

É um processo rotineiramente empregado na encapsulação de um grande número de sais orgânicos e inorgânicos, ingredientes de textura, enzimas, aromas e outros ingredientes funcionais com a finalidade de melhorar a estabilidade mediante aquecimento, retardar a liberação em meio aquoso, e/ou converter ingredientes líquidos hidrofílicos em pós. Este método utiliza o termo “matriz” de encapsulação por causa do tipo de partículas formadas. São descritas como agregados de partículas de ingredientes ativos carregados na matriz lipídica que permite a liberação do ativo pela fusão de sua parede.

A principal desvantagem do processo de *spray cooling* é a quantidade significativa de material de recheio localizada na superfície das micropartículas ou que tem acesso direto ao meio. Ainda, outros aspectos apresentam um papel significativo na cinética de liberação, como forças osmóticas, difusão lenta da água através das imperfeições do material de parede, mecanismos de ruptura das partículas, entre outros. Contudo, a cinética de liberação pode ser melhorada pela modificação da estrutura cristalina do material de recobrimento. Sabe-se que ésteres de ácidos graxos têm as formas cristalinas α , β e β' que exibem diferentes tamanhos de cristais, hidrofobicidade e densidades. Um exemplo disso é a cristalização de óleo de soja totalmente hidrogenado que sofre expansão de 45 % quando se faz a mudança da forma instável α para a forma termodinamicamente mais estável β , observando-se claramente o efeito da expansão e suas conseqüências na quebra das propriedades de barreira do óleo de soja hidrogenado (GOUIN, 2004).

Morgan e Blagdon (1989) patentaram o processo em que uma solução aquosa com um ingrediente ativo (como por exemplo: xarope de milho, solução de vitaminas, sais ou compostos antimicrobianos) foi emulsificada com emulsificantes fundidos e/ou gorduras e atomizada por *spray cooling*.

Kwak e colaboradores (2001) microencapsularam β -galactosidase com cinco diferentes tipos de ésteres de ácidos graxos (poliglicerol monoestearato, triacilglicerol de cadeia média, monolaurato de sorbitana, monooleato de sorbitana, trioleato de sorbitana e poliricinoleato de glicerina) para promover a hidrólise da lactose.

O processo de atomização é iniciado quando o líquido passa através do bico atomizador, onde a pressão estática é convertida em energia cinética causando a quebra do líquido em gotas que tem a sua velocidade acelerada, pela ação do ar comprimido (HORACEK et al., 2005). A distribuição de tamanho das gotas e o tamanho médio são controlados pela variação da pressão do ar de alimentação. A gota formada é uma pequena partícula de líquido que normalmente apresenta formato esférico (GRACO, 1995). A pressão aplicada no bico de atomização produz um cone pulverizador oco com ângulos de pulverização tipicamente entre 60 e 90°. Quanto maior a pressão de atomização, menor é o ângulo do jato formado, ocasionando a formação de gotas pequenas e um elevado comprimento de penetração (maior velocidade) (GUIGNON et al., 2002). Esse ângulo de pulverização formado influencia no tamanho da gota e a sua distribuição de tamanho (GEA NIRO, 2011). A Figura 3.4 apresenta a ilustração de um bico atomizador duplo-fluido, semelhante ao empregado nesses estudos.

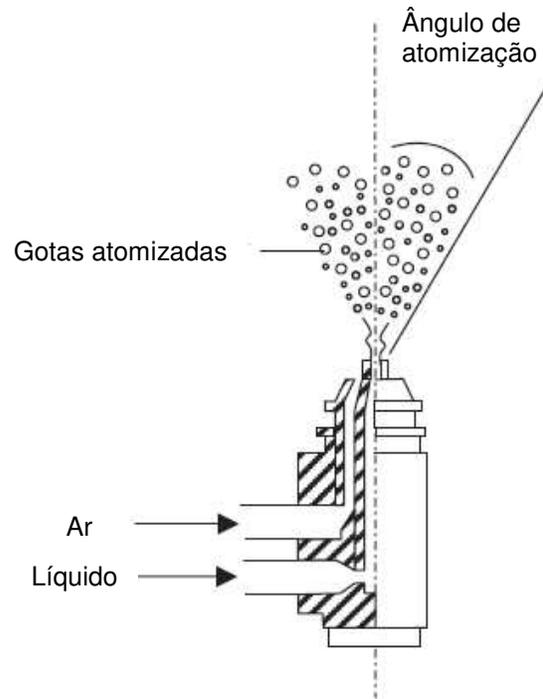


Figura 3.4 - Bico atomizador duplo-fluido (GUIGNON et al., 2002).

Além da variação da vazão do ar de atomização, da vazão de alimentação do líquido, das propriedades do líquido, a distribuição de tamanho das partículas também pode ser influenciada pela alteração do tamanho de abertura e tipo de orifício utilizado (SEMIÃO et al., 1996; KIM et al., 2007; BRONIARZ-PRESS et al., 2009; GEA NIRO, 2011). Em geral, quanto maior o diâmetro ou o tamanho do orifício atomizador, maior o tamanho médio das gotas formadas na atomização (GRACO, 1996). Ainda, o tamanho de partícula é diretamente proporcional à taxa de alimentação e inversamente proporcional à viscosidade do líquido atomizado (ILIC et al., 2009).

A viscosidade do fluido tem um efeito similar ao da tensão superficial no tamanho da gota. Altas viscosidades tendem a formar um maior tamanho médio de gota. Esse fenômeno pode ser observado na Figura 3.5.

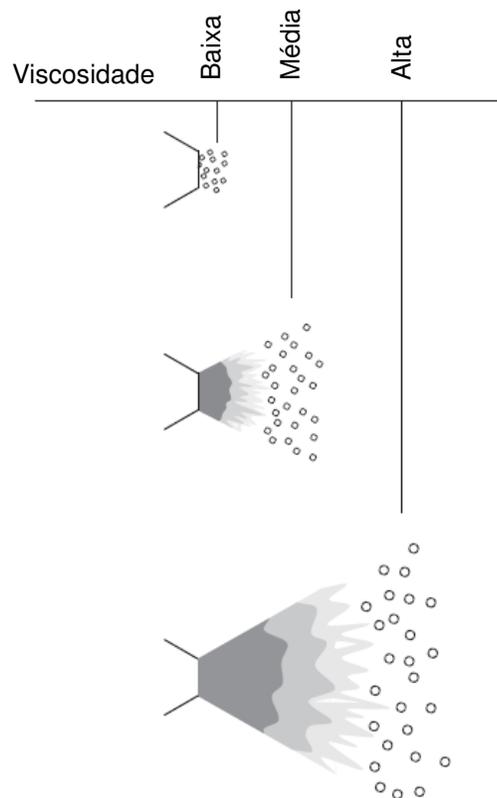


Figura 3.5 - Relação entre a viscosidade e tamanho da gota na atomização (GRACO, 1995).

3.2 Leito vibrofluidizado

Leito fluidizado é uma tecnologia que apresenta grande eficiência no recobrimento de partículas sólidas e na uniformização de materiais de parede. Vários tipos de materiais têm sido empregados nas formulações de materiais de parede nos processos de microencapsulação devido à grande versatilidade e condições controladas desta tecnologia, tais como: soluções aquosas de hidrocolóides (por exemplo, gomas e proteínas); soluções etanólicas de polímeros sintéticos, ceras e gorduras fundidas. Um grande número de ingredientes alimentícios são microencapsulados em leito fluidizado, como o ácido ascórbico, acidulantes para carnes processadas e agentes de crescimento (GOUIN, 2004).

O uso de gorduras fundidas, ceras ou emulsificantes como materiais de recobrimento em leite fluidizado é relativamente novo, porém muito promissor. Sua aplicação, do ponto de vista industrial, possui a vantagem de empregar a formulação do material de recobrimento aquecido e fundido na sua forma concentrada (não há solvente como acontece com as formulações de base aquosa), o que reduz significativamente o tempo total de processo, além de não haver o requerimento energético para a evaporação do solvente somente para a fusão do material lipídico (GOUIN, 2004).

Importantes trabalhos e patentes têm sido relatados sobre a aplicação de gorduras fundidas para microencapsulação em leitos fluidizados. Jozwiakowski, Jones e Franz (1990) descreveram a microencapsulação de partículas de sacarose com gordura parcialmente hidrogenada de óleo de algodão. Tsutsumi et al. (1998) desenvolveram uma modificação do processo de leite fluidizado para o recobrimento de partículas com gorduras e ceras, utilizando-se dióxido de carbono supercrítico como solvente para a formulação do material de parede.

Esta tecnologia é uma das poucas que permite a utilização de praticamente todos os tipos de materiais de recobrimento. Soluções aquosas de hidrocolóides como gomas e proteínas, soluções etanólicas, polímeros sintéticos, gorduras e ceras são compostos que têm sido empregados nas formulações dos processos de microencapsulação em leite fluidizado (GOUIN, 2004).

Diversos ingredientes alimentícios têm sido microencapsulados nesse tipo de tecnologia: suplementos nutricionais como o ácido ascórbico, vitamina B, sulfato ferroso, fumarato ferroso, ascorbato de sódio, cloreto de potássio, e uma grande variedade de misturas de vitaminas/minerais. Para a indústria de carne processada, vários acidulantes têm sido aplicados para o desenvolvimento de cor e sabor, na redução do pH em produtos curados para diminuir o tempo de processo e sais microencapsulados para prevenir o desenvolvimento de rancidez. Ainda, bicarbonato de sódio empregado na indústria de

panificação tem sido microencapsulado em leito fluidizado (BALASSA, BRODY, 1968; KNEZEVIC et al., 1998; WEISS, REINOLDS, 1989; DEWETTINCK, HUYGHEBAERT, 1999; GIBBS, 1999; GOUIN, 2004).

A fluidização é uma operação unitária que consiste na passagem vertical e ascendente de um fluido (gás/líquido) distribuído uniformemente por uma placa perfurada através de um leito de partículas provocando a movimentação das mesmas, a partir de certo nível de velocidade do fluido. Quando a fluidização se inicia, a força de atrito entre as partículas e o fluido equivale ao peso das partículas e a queda de pressão, a partir de então, permanece aproximadamente constante. Nestas condições, o sistema se assemelha a um fluido, por isso o nome de fluidizado (KUNII, LEVENSPIEL, 1991). Durante a fluidização, observam-se diferentes regimes, os quais dependem de fatores como: estado físico do fluido, características do sólido, densidade do fluido e da partícula, distribuição granulométrica do sólido e velocidade do fluido.

Os principais regimes de fluidização descritos por Kunii e Levenspiel (1991) e McCabe (1993), considerando-se inicialmente um leito parcialmente cheio de sólidos finos e escoamento de fluido uniforme, são: leito fixo, mínima fluidização, fluidização suave, fluidização borbulhante, *slug* axial, *slugs* planos, fluidização turbulenta e fluidização em fase diluída com transporte pneumático.

Se um fluido escoar através de um leito de finas partículas, como mostrado na Figura 3.6 em baixas velocidades, esse fluido percola através dos espaços vazios entre as partículas estacionárias, constituindo-se em leito fixo (Figura 3.6a). Na medida em que a velocidade do ar de fluidização é aumentada, as partículas se distanciam e se movem em regiões restritas, configurando-se em leito expandido. Com velocidades ainda maiores, praticamente todas as partículas encontram-se em suspensão devido ao escoamento ascendente do gás (a queda de pressão em qualquer seção do leito se iguala a força peso do fluido e das partículas), sendo o leito considerado fluidizado (Figura 3.6b) (leito em

mínima fluidização). Velocidades acima da velocidade mínima de fluidização resultam em uma suave e progressiva expansão do leito. A instabilidade é pequena e heterogênea (fluidização suave, Figura 3.6c).

A aplicação de velocidades ainda maiores que a velocidade mínima a agitação torna-se mais violenta e o movimento das partículas mais vigoroso. O leito não expande muito mais do que o seu volume na fluidização mínima (leito borbulhante, Figura 3.6d). Em leitos com sistema gás-sólido, pequeno diâmetro e empregando-se partículas finas, bolhas de gás coalescem e crescem à medida que se elevam e se espalham por toda coluna do leito, escoando suavemente ao redor da parede, aumentando o vazio de gás. Isso é chamado *slugging* (Figura 3.6e) (*axial slugs*).

Para partículas grossas, a parte acima da bolha é suspensa, como um pistão. Eclodem partículas que descem do *slug* que se desintegra. Em seguida, outro *slug* é formado e essa oscilação é repetida (*slugs* planos, Figura 3.6f). Partículas finas fluidizadas com uma velocidade de gás suficientemente alta têm a sua velocidade terminal excedida. A superfície superior do leito desaparece e ao invés de bolhas, observa-se um movimento de sólidos e vazios de gás (fluidização turbulenta, Figura 3.6g). Com um novo incremento na velocidade do gás, sólidos são carregados do leito. Nessa situação, tem-se um leito fluidizado com fase diluída e com transporte pneumático de sólidos (Figura 3.6h) (COSTA, 2009).

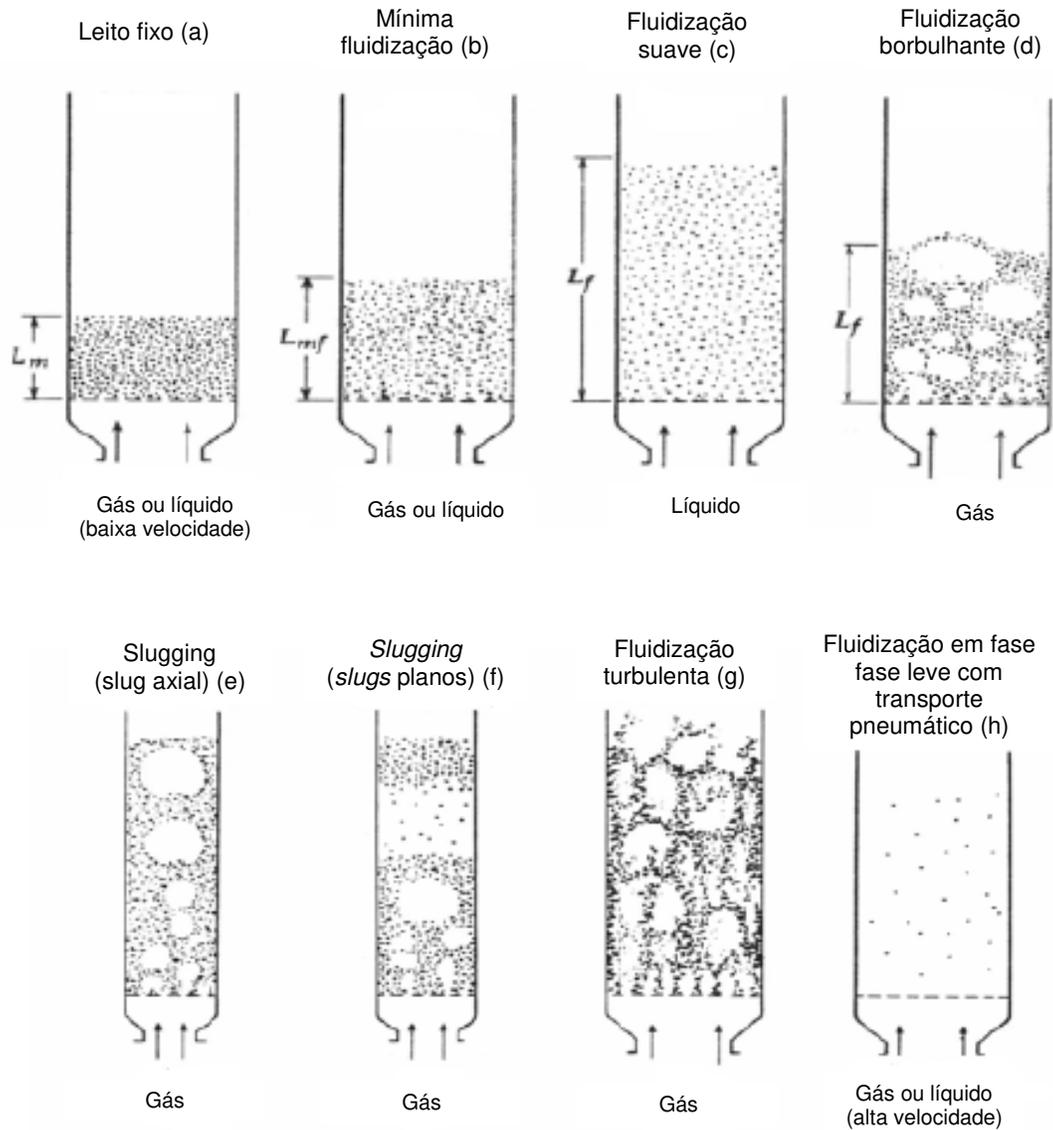


Figura 3.6 - Regimes de fluidização (KUNII, LEVENSPIEL, 1991).

A velocidade mínima de fluidização corresponde ao ponto de interseção entre a velocidade superficial do gás e a queda de pressão, quando esta se iguala ao peso do leito de partículas. Neste momento, inicia-se a fluidização. Este parâmetro é importante para os cálculos de projetos em engenharia e pode ser obtido experimentalmente ou por correlações empíricas existentes na literatura (KUNII, LEVENSPIEL, 1991). A Figura 3.7 ilustra a

variação de queda de pressão em função da vazão de gás em leito fluidizado convencional e o ponto da velocidade mínima de fluidização.

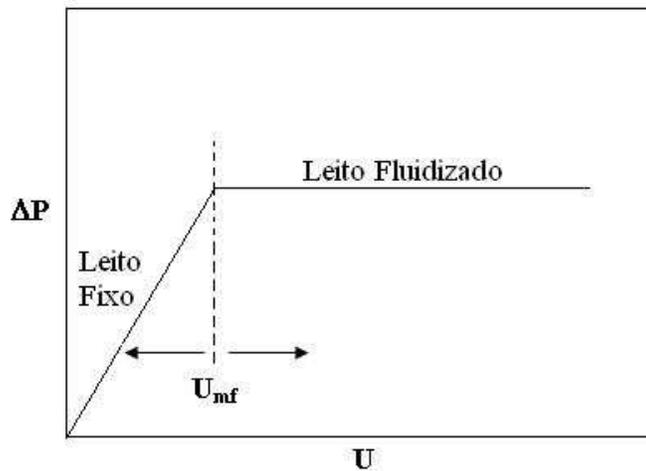


Figura 3.7 - Demonstração gráfica do método para estimar u_{mf} em leito fluidizado convencional (Adaptado de COSTA, 2009).

O comportamento de sistemas fluidizados com gás depende das propriedades das partículas e do gás, tais como: densidade, tamanho da partícula, conteúdo de finos, coesão das partículas, etc. Para sólidos secos de densidade e tamanho médio de partícula conhecidos, Geldart (1973) sugeriu a classificação de partículas sólidas em quatro grupos diferentes, caracterizados pela diferença de massa específica entre as partículas e o gás e pelo tamanho médio das partículas. Com a classificação, as propriedades de fluidização observadas para determinado pó, podem ser estendidas sem risco particular para outros pós do mesmo grupo. Os quatro grupos podem ser descritos como:

- **Grupo A:** Materiais que tenham tamanho de partículas entre médio e pequeno, ou com baixa densidade de partícula ($\leq 1,4 \text{ g/cm}^3$). Estes sólidos fluidizam facilmente, com fluidização particulada a velocidades do gás baixas e apresentando pequenas bolhas e alta velocidade do gás;

- Grupo B: Partículas que possuem tamanho entre 40 μm e 500 μm e densidade entre 1,4 g/cm^3 e 4 g/cm^3 . Fazem parte deste grupo, sólidos que apresentam boa fluidização com ocorrência de borbulhamento intenso;

- Grupo C: Pertencem a este grupo partículas coesivas e muito finas. Normalmente, a fluidização é extremamente difícil para estes sólidos, devido às forças interpartículas serem maiores que a resultante da ação do gás. Em leitos de pequeno diâmetro, as partículas deste grupo tendem a elevar-se como um bloco de sólidos, enquanto que em leitos de grande diâmetro, canais preferenciais formam-se do distribuidor à superfície do leito, não havendo fluidização dos sólidos;

- Grupo D: Partículas jorráveis ou partículas grandes e/ou densas. Leitos profundos destes sólidos são difíceis de fluidizar. Estes se comportam de maneira imprevisível, com grandes explosões de bolhas e canais preferenciais ou comportamento de jorro se a distribuição do gás for muito desigual.

Geldart (1973) classificou as partículas em quatro tipos, A, B, C e D, com base em seu comportamento fluidodinâmico e mapeou o tipo de partículas conforme o seu tamanho e densidade, gerando o gráfico apresentado na Figura 3.8 (BARTELS et al., 2008).

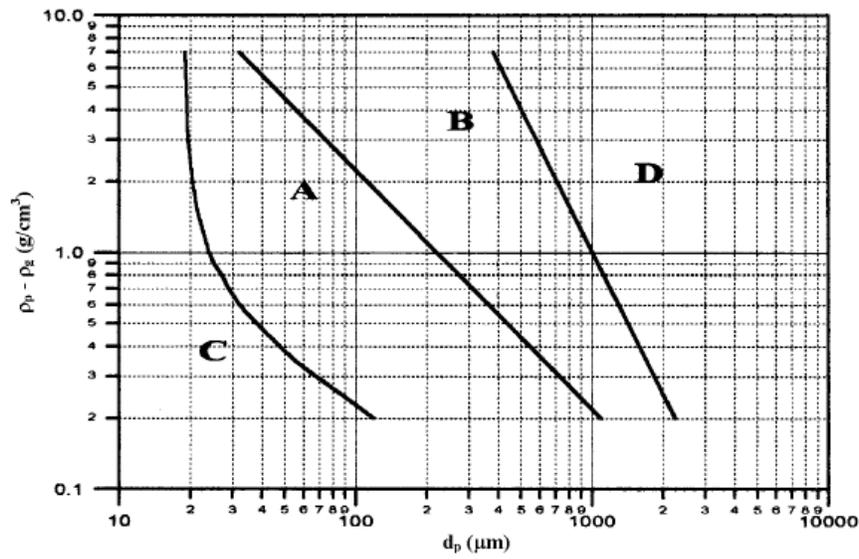


Figura 3.8 - Diagrama de Geldart (Adaptado de COSTA, 2009).

O leito vibrofluidizado (LVF) é uma modificação do leito fluidizado e consiste na adaptação de um mecanismo de vibração ao leito fluidizado convencional. Sua aplicação ocorre principalmente em processos envolvendo produtos granulares que apresentam dificuldades no regime de fluidização, com desenvolvimento de canais preferenciais, alto índice de elutriação de partículas, ampla faixa de distribuição granulométrica, entre outras. Ainda, a aplicação comercial do leito vibrofluidizado vem crescendo por proporcionar uma economia relevante no consumo de energia na fluidização. Entre as operações térmicas, a secagem e o resfriamento são as mais frequentemente utilizadas em operações das indústrias química e alimentícia.

Para caracterizar um leito vibrofluidizado, é importante quantificar a energia de vibração transferida ao sistema. Isto é geralmente realizado por meio do número adimensional de vibração (intensidade vibracional) (STRUMILLO, PAKOWSKI, 1980). Esse número é importante na definição do tipo de regime de operação. Bratu e Jinescu (1971) definiram três regimes de operação de sistemas vibracionais, baseados em observações

visuais, que dependem da grandeza do componente vertical da aceleração vibracional.

Sendo:

- Estado vibrado: quando $\frac{A\omega^2}{g} < 1$, o leito comporta-se como um leito fluidizado

convencional, e as vibrações ajudam a melhorar a estabilidade e homogeneidade do leito.

- Leito vibrofluidizado: quando $\frac{A\omega^2}{g} \approx 1$, a vazão de gás e as vibrações contribuem

para a fluidização e o comportamento do leito é influenciado pela grandeza relativa de ambos.

- Leito fluidizado vibrado: quando $\frac{A\omega^2}{g} > 1$, o comportamento do leito é

influenciado pelas forças vibracionais que tendem a suspender o leito com a vibração.

Nestas circunstâncias, o ar é usado somente como um meio para transferência de calor e massa.

O número adimensional de vibração é definido pelas Equações 3.1 e 3.2 (STRUMILLO, PAKOWSKI, 1980).

$$\omega = v \cdot \frac{2\pi}{60} \quad (3.1)$$

$$\Gamma = \frac{A \cdot \omega^2}{g} \quad (3.2)$$

Onde: ω a frequência angular de vibração ($1.s^{-1}$); v é a velocidade do excêntrico, fornecida pelo tacômetro em rotações por minuto (rpm); Γ é o adimensional de vibração (-); A é a amplitude de vibração (m); $A\omega^2$ a aceleração vibracional e g a aceleração da gravidade ($9,807 \text{ m.s}^{-2}$).

3.2.1 Aglomeração

A aglomeração, também conhecida como granulação ou peletização, é um processo cujas partículas são agrupadas em partículas maiores, formando agregados semi-permanentes (grânulos), nos quais as partículas originais ainda podem ser distinguidas (MARTINS, KIECKBUSCH, 2007; CHENG, HSIAU, 2010). Esse processo é um exemplo de *design* de partículas. Os atributos desejados dos grânulos formados são controlados pelas combinações dos *designs* de formulação (pó a ser aglomerado e material empregado como ligante) e de escolha do processo (tipo de aglomerador e definição dos parâmetros operacionais) (IVESON et al., 2001).

A aglomeração é conduzida pela atomização de um líquido sobre partículas em leito fluidizado (SEO et al., 2002; PASSERINI et al., 2010). Esse processo é aplicado nos mais diversos segmentos industriais: processamento de minérios, produtos agrícolas, detergentes e em produtos farmacêuticos, químicos e alimentícios (GOLDSZAL, BOUSQUET, 2001). Tem sido objeto de estudo há mais de 50 anos. Alguns dos primeiros trabalhos pioneiros foram realizados por Newitt e Conway-Jones (1958) e Capes e Danckwerts (1965). Atualmente, estima-se que, na indústria química, 60 % dos produtos são produzidos a partir de partículas e mais de 20 % utilizam ingredientes em pó.

Em muitos casos, a aglomeração é aplicada subsequentemente em produtos que foram submetidos ao *spray dryer*, a fim de se melhorar a sua dissolução ou dispersão em líquidos, especialmente para os pós alimentícios (DACANAL, MENEGALLI, 2009). Isso ocorre porque o líquido penetra mais facilmente nos poros do aglomerado (molhabilidade) e com isso as partículas afundam na superfície do líquido (imersibilidade), se dispersam com menor agitação (dispersão) e se dissolvem no líquido, desde que solúveis (solubilidade) (BUFFO et al., 2002).

As principais propriedades dos aglomerados (tamanho, porosidade, solubilidade, molhabilidade, formato e densidade) dependem do tipo de processo de aglomeração e das condições operacionais usadas durante a aglomeração (DACANAL, MENEGALLI, 2009; DACANAL, MENEGALLI, 2010).

Entre as características dos pós aglomerados mais desejadas encontram-se: (i) redução da pulverulência (o que, por sua vez, minimiza as perdas, a inalação e riscos de explosão); (ii) melhoria da fluidez, o que facilita o controle de medição; (iii) aumento da densidade; (iv) controle das taxas de dissolução e (v) co-mistura de partículas que por outros métodos segregariam durante o manuseio (IVESON, LITSTER, 1998; IVESON et al., 2001; KARIN et al., 2008).

A aglomeração com materiais ligantes fundidos (*melt agglomeration*) é um processo alternativo aos processos de aglomeração convencionais (que empregam polímeros). Nesse caso, materiais fundidos com baixas temperaturas de fusão (50 - 80 °C) (PASSERINI et al., 2010) são empregados como ligantes, normalmente mantidos 40 - 60 °C acima da temperatura de fusão (JOZWIAKOWSKI et al., 1990), sem a necessidade de solventes (PAULI-BRUNS et al., 2010). Desde a última década, a *melt agglomeration* tem recebido maior atenção justamente pelo fato de não necessitar de solventes aquosos ou orgânicos (ZHAI et al., 2010). Nessa técnica, a secagem é substituída pelo resfriamento. Entretanto, o custo energético pode ser compensado pelo menor tempo de processo (PAULI-BRUNS et al., 2010).

Melt agglomeration é um método que tem-se mostrado bastante promissor, especialmente em produtos farmacêuticos. Os principais equipamentos empregados nessa técnica são: o leito fluidizado, extrusor e o *high shear mixer* (PAULI-BRUNS et al., 2010). Ceras, ácidos graxos, glicerídios e gorduras são os materiais lipídicos mais empregados

como ligante, especialmente quando se deseja uma liberação prolongada (IVESON, LITSTER, 1998; BORINI et al., 2009, PASSERINI et al., 2010).

Segundo Cheong (2006), a aglomeração com ligante fundido é normalmente utilizada no processamento de materiais sensíveis à água, tais como excipientes efervescentes e drogas higroscópicas.

A aglomeração é um processo complexo que envolve uma série de transformações, incluindo misturas de pós, dispersão do ligante, espalhamento do ligante na superfície das partículas, crescimento das partículas, consolidação, atrito entre as partículas e secagem (MORT, 2009). As transformações e as variáveis que influem no processo de aglomeração são visualizadas na Figura 3.9, adaptada de Mort (2009).

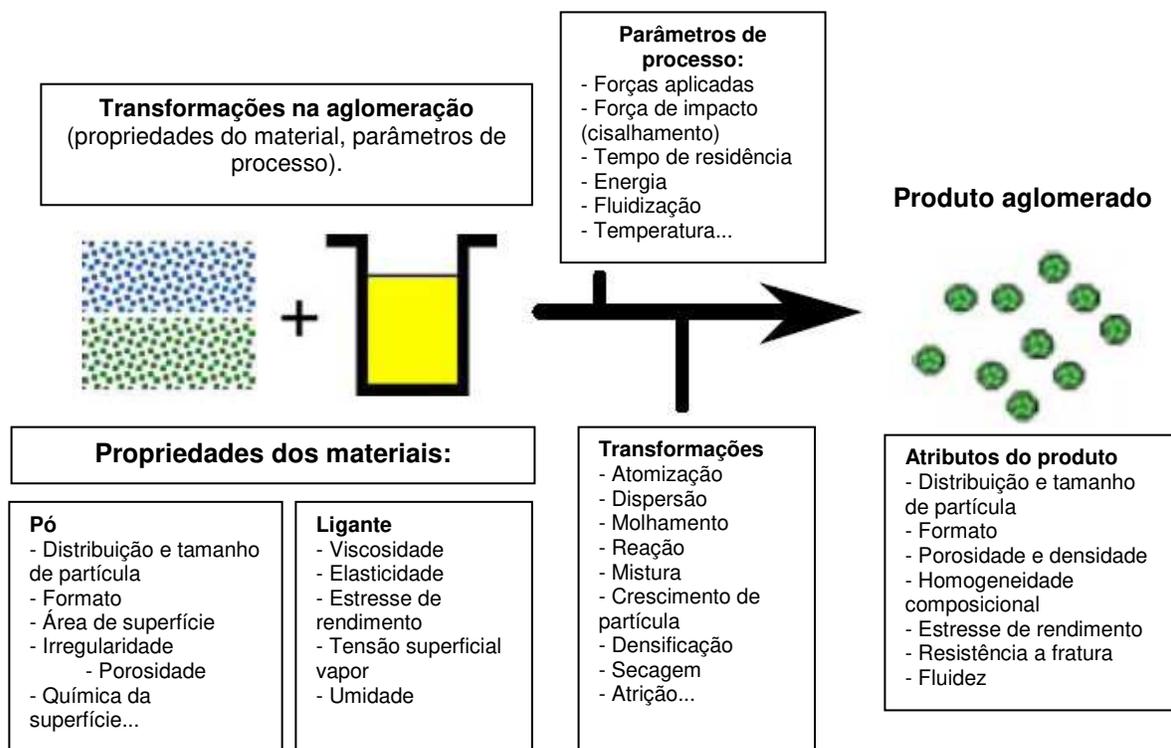


Figura 3.9 - Relação entre as propriedades do material, os parâmetros do processo, transformações e características do produto em processo de aglomeração (Adaptada de Mort, 2009).

O mecanismo de aglomeração com ligante fundido é semelhante ao de aglomeração úmida, exceto que a formação e o crescimento dos aglomerados obtidos no primeiro processo não são tão complexos como o que ocorre com a perda de líquidos pela evaporação no processo convencional (aglomeração úmida aquosa e não aquosa). A *melt agglomeration* é um modelo ideal para a elucidação de um processo de aglomeração de partículas (WONG et al., 2010).

A taxa de crescimento dos aglomerados é dependente do equilíbrio entre as forças mecânicas externas aplicadas e a força do aglomerado. O aglomerado vai apresentar crescimento se ele tiver força suficiente para resistir ao impacto aplicado externamente ou vice-versa (WONG et al., 2010).

Shaefer e Mathiensen (1996) consideraram que existem dois tipos básicos de mecanismos no estágio de nucleação nos processos de *melt agglomeration*: (i) o mecanismo de distribuição, quando as gotas do ligante são menores do que as partículas e (ii) o mecanismo de imersão, quando as gotas do ligante são maiores que as partículas. Esses mecanismos encontram-se ilustrados na Figura 3.10, adaptada de Wong et al. (2010).

Pauli-Bruns et al. (2010) realizaram estudo de aglomeração de teofilina empregando cera microcristalina como ligante em leito fluidizado. Os autores sugeriram que o tamanho de aglomerados é proporcional ao tamanho das partículas de ligante, que atuam como núcleos para a formação do aglomerado no estado fundido no leito fluidizado. Além disso, o tamanho do aglomerado é influenciado pelo volume das partículas sólidas em relação às partículas do ligante (quanto maior a quantidade de partículas sólidas maior o tamanho do aglomerado, e vice-versa).

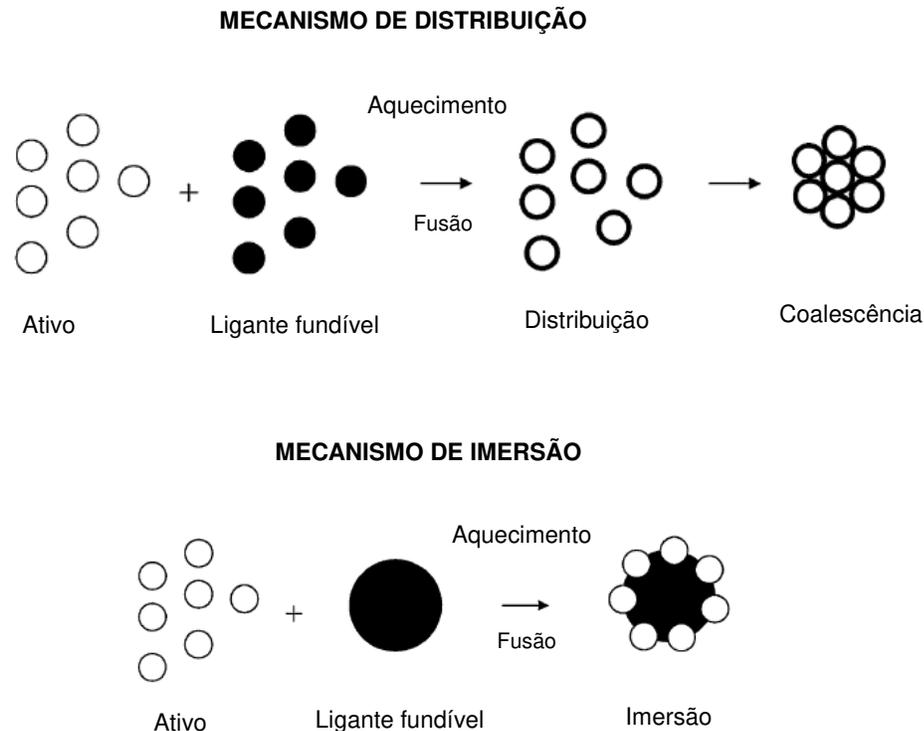


Figura 3.10 - Modelos de mecanismos de nucleação para *melt agglomeration*: distribuição e imersão (Adaptada de Wong et al., 2010).

Nos processos de aglomeração, o efeito da atomização do líquido ou material fundido dependerá das forças que atuam no equipamento de aglomeração. Em leitos fluidizados, as forças mecânicas são baixas, porque as partículas encontram-se suspensas no ar. Desta forma, as gotas atomizadas manterão o seu tamanho inicial e se ligarão com as partículas de pó pela formação de um núcleo, cujo tamanho vai depender do tamanho da gota. Conseqüentemente, o tamanho das gotas atomizadas do ligante é uma variável essencial em processos de aglomeração em leito fluidizado (SCHAEFER, MATHIESEN, 1996).

Karin et al. (2008) avaliaram a influência do tamanho da gota do ligante no estágio de nucleação do processo de aglomeração realizado em um *mixer* intensivo. Os autores também identificaram a influência positiva do tamanho das gotas do líquido ligante no tamanho dos aglomerados formados, além de constatar que diâmetros menores de abertura

do bico atomizador promovem uma melhor mistura do ligante na amostra e geram partículas de tamanhos menores.

Com relação ao tamanho do pó e o tamanho do aglomerado, Johansen e Schaefer (2001) observaram em seus estudos que a aglomeração de pós com tamanho de partícula abaixo de 10 μm podem ter um processo de crescimento descontrolado. Isso ocorre porque a alta saturação do líquido necessita obter uma deformabilidade suficiente para neutralizar a alta força do aglomerado causada pelas forças coesivas das pequenas partículas. A aglomeração de partículas grandes também pode ser problemática. As quebras podem dominar o processo e a não aglomeração pode ocorrer devido à baixa força de interação do aglomerado. Ainda, a aglomeração desses pós pode resultar em aglomerados com tamanhos muito variados e não-uniformes, mais susceptíveis à quebra. Desta forma, a formação e o crescimento do aglomerado dependem do tamanho de partícula do pó e do ligante, da viscosidade do ligante, das interações entre as partículas do pó com ligante, do ângulo de contato entre o ligante e o sólido e energia livre interfacial (ZHAI et al., 2010; PODCZECK, WOOD, 2003).

O processo de aglomeração é constituído por 3 fases: formação do grânulo, crescimento e destruição. A aglomeração de partículas secas ocorre principalmente devido às forças adesivas (por exemplo, força de *Van der Waals*, força eletrostática e força magnética). A aglomeração de partículas molhadas depende das forças do líquido (por exemplo, forças capilares dinâmica e estática e forças de viscosidade) entre as partículas (CHENG, HSIAU, 2010).

Na aglomeração fundida (*melt agglomeration*), a formação dos aglomerados ocorre por dois mecanismos: (i) mecanismo de distribuição: mecanismo onde o ligante é distribuído na superfície das partículas do pó e a formação dos núcleos ocorre por coalescência entre as partículas molhadas e (ii) mecanismo de imersão: onde os núcleos são formados quando as partículas de pó são capturadas na superfície das gotículas do ligante e imergidas.

Quando o tamanho de gota do ligante é maior que o tamanho da partícula do pó, a formação de aglomerado dominante tende a ser o mecanismo de imersão (JOHANSEN, SCHAEFER, 2001). O núcleo formado inicialmente no processo pode crescer em tamanho por coalescência entre núcleos (SEO et al., 2002; ABBERGER, 2001). A colisão entre partículas molhadas forma pontes líquidas e a coalescência das partículas. A solidificação dessas pontes resulta na consolidação dos aglomerados (IVESON et al., 2001).

O crescimento desse aglomerado é determinado por um equilíbrio entre a coalescência e quebra (JOHANSEN, SCHAEFER, 2001; CHEONG, 2006). A fase entre os mecanismos de nucleação e coalescência também pode ser chamada de estágio de rápido crescimento (IVESON, LITSTER, 1998). Na aglomeração em leito fluidizado, as partículas formadas encontraram-se em uma faixa que varia de 50 a 2000 μm (PEGLOW et al., 2006).

Seo et al. (2002), aglomeraram lactose empregando-se polietilenoglicol (PEG 3000) e ésteres de polietileno glicol e glicerol como material ligante. Nesse estudo, os autores utilizaram diferentes temperaturas de fusão e observaram que temperaturas mais baixas resultaram em aglomerados menores, porque o crescimento foi anulado pelo aumento da viscosidade ou solidificação do ligante. Ainda, foi observado que a formação dos aglomerados ocorreu pela nucleação inicial de partículas de lactose imersas nas gotas do ligante derretido.

Os aglomerados formados pelo mecanismo de imersão ou por distribuição em leito fluidizado são descritos como partículas relativamente esféricas e lisas, indo de encontro com algumas propriedades requeridas para os produtos obtidos nesse processo (PAULI-BRUNS et al., 2010). Outras características importantes para os aglomerados produzidos por ligantes fundidos é a boa estabilidade durante a armazenagem (CHEONG, 2006), capacidade de liberação controlada, emprego de ativos sensíveis à água e produtos com boa fluidez (WEI-DA, et al., 2008).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Material de recheio

O material ativo empregado na microencapsulação e na aglomeração foi o bicarbonato de sódio (NaHCO_3) extra fino comercial da marca Plury Química, grau alimentício.

4.1.2 Materiais lipídicos

O material de parede (microencapsulação) e ligante (aglomeração) empregado consistiu em uma mistura, com ponto de fusão 55°C , de óleo de palma refinado da Agropalma e gordura de palma totalmente hidrogenada, doada por uma Empresa Multinacional (Figura 4.1).



Figura 4.1 - Materiais lipídicos empregados como material de parede das micropartículas obtidas no *spray cooling* e ligante no leite vibrofluidizado.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização dos materiais de recheio e materiais lipídicos

4.2.1.1 Bicarbonato de sódio

As análises físicas e químicas realizadas para a caracterização do bicarbonato de sódio foram:

a) Dióxido de carbono total (% CO₂), segundo o método gasométrico 12-20 da AACC (1995), adaptado, utilizando-se o aparato Chittick (Figura 4.2). A quantidade de amostra utilizada de bicarbonato de sódio foi reduzida para 0,17 g devido à maior reatividade deste componente quando comparado com o fermento químico, usualmente utilizado nessa metodologia. O valor obtido de dióxido de carbono total foi calculado empregando-se a Equação 4.1. A análise foi realizada em triplicata.

$$\%CO_2 = \frac{v \cdot fc}{10} \quad (4.1)$$

Onde: v é o volume (mL) de líquido deslocado pelo dióxido de carbono produzido e fc é o fator de correção tabelado que correlaciona a temperatura (°C) com a pressão manométrica local (mmHg)

b) pH, segundo metodologia 02-52 da AACC (1995).

c) Diâmetro médio de Sauter (d_s): obtido pela análise granulométrica realizada em agitador de peneiras eletromecânico Produtest, amplitude 2, ciclos 50/60, empregando-se 350 g de amostra e um conjunto de peneiras padronizadas com aberturas de 80 (180 μm), 100 (150

μm), 140 (106 μm), 200 (75 μm), 270 (53 μm) e 400 (25 μm) mesh (ABNT). Após 15 minutos de vibração, fez-se a pesagem e calculou-se o percentual de massa retida em cada peneira. O diâmetro médio de Sauter foi calculado pela Equação 4.2, em que é o inverso do somatório da razão entre a fração mássica das partículas que ficaram retidas em cada peneira, X_i , pelo diâmetro médio das partículas (d_p) calculado com o auxílio do diâmetro da malha das peneiras da série Tyler.

$$\overline{d}_s = \frac{1}{\sum_i^n \frac{X_i}{d_{pi}}} \quad (4.2)$$

Onde: X_i é a fração mássica da partícula no intervalo de tamanho i , d_{pi} é o diâmetro médio no intervalo de tamanho i (μm).

d) Análise termogravimétrica, (TGA) empregando-se o equipamento TGA 50 (marca Shimadzu, Japão), com atmosfera inerte de nitrogênio gasoso com vazão de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min até 900°C, do Laboratório de Análise e Caracterização de Produtos e Processos (LCPP) do DTF - FEQ/UNICAMP;

e) Ângulo de repouso, empregando-se o método do tambor rotatório (JONG et al., 1999);

f) Índice de escoabilidade, utilizando-se o equipamento Powder Flowability Test Instrument - *Flodex*®;

g) Porosidade (ϵ): A porosidade foi obtida pela relação entre as massas específicas aparente e real (Equação 4.3). A massa específica ou densidade aparente (ρ_{ap}) foi obtida pelo método de porosimetria de mercúrio, no equipamento AutoPore III (marca Micrometrics, USA), com tempo de equilíbrio de 30 s, até 30.000 Psi (estágio de baixa pressão até 30 Psi). A massa específica real foi obtida pelo método de picnometria à hélio (ρ_{real}) no equipamento

Pani Accupyc 1330 (marca Micrometric, USA), pressão de 19,5 Psig e taxa de equilíbrio 0,001 Psig/min.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \quad (4.3)$$

Onde: ρ_{ap} é a densidade aparente obtida pela técnica de porosimetria de mercúrio e ρ_{real} é a densidade real obtida pela picnometria à Hélio.

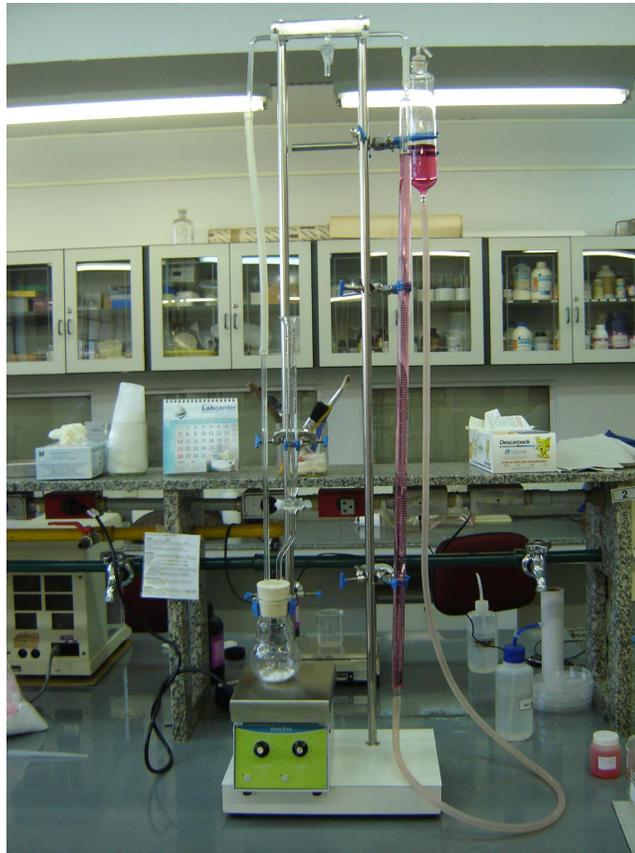


Figura 4.2 - Aparato Chittick empregado nas análises de quantificação do dióxido de carbono total.

4.2.1.2 Materiais lipídicos

A gordura de palma totalmente hidrogenada, o óleo de palma e a mistura dos materiais lipídicos empregados como material de parede, em ambos os processos (*spray cooling* e aglomeração em leito vibrofluidizado) foram caracterizados no Laboratório de Óleos e Gorduras (LOG) da FEA/UNICAMP, de acordo com as seguintes propriedades:

- a) Ponto de amolecimento (*softening point*) pelo método do tubo capilar aberto, obtido em quintuplicata pelo método Cc 3-25 (AOCS, 2004). Adicionalmente, o ponto de fusão foi confirmado pela temperatura correspondente à 4 % de conteúdo de sólidos, obtido pela curva do perfil de sólidos fornecida pelo método de Ressonância Magnética Nuclear (RMN);
- b) Perfil de sólidos em espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) Bruker pc120 Minispec e banhos secos de alta precisão (0 - 70 °C) TCON 2000 (Duratech, EUA). Método Cd 16b-93 (AOCS, 2004): método direto, leitura das amostras em série nas temperaturas de 10; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 50; 55 e 60 °C, com temperagem para gorduras não estabilizadas, análise realizada em uma replicata;
- c) Índice de iodo calculado, expresso em $\text{cg I}_2/100 \text{ g}$, Cd 1c-85 (AOCS, 2004), análise realizada em uma replicata;
- d) Cor da mistura lipídica, pelo método Cc 13e-92 (AOCS, 2004), (Lovibond Tintometer, modelo E, UK), realizada em uma replicata;
- e) Índice de peróxidos (do óleo), expresso em $\text{meq O}_2/\text{kg}$, método Cd 8b-90 (AOCS, 2004) análise realizada em uma replicata;
- f) Índice de saponificação calculado, expresso pela quantidade em miligramas de hidróxido de potássio (mg KOH/g) necessário para saponificar 1 g de gordura, empregando a equação de acordo com o método Cd 1c-85 (AOCS, 2004), realizada em uma replicata;

g) Composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa, método Ce 1-62 (AOCS, 2004); empregando-se a coluna capilar: DB-23 Agilent (50 % cyanopropil) - methylpolysiloxane, dimensões 60 m, diâmetro interno: 0,25 mm, 0,25 µm filme. Condições de operação do cromatógrafo: fluxo coluna = 1,00 mL/min.; Velocidade linear = 24 cm/s; temperatura do detector: 280 °C; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do forno: 110 °C - 5 min; 110 – 215 °C (5 °C/min), 215 °C - 24 min; gás de arraste: Hélio; volume injetado: 1,0 µL;

h) Composição triacilglicérica, método Ce 5b-89 (AOCS, 2004), analisada em Cromatógrafo Gasoso Capilar CGC Agilent 6850 Series GC, com as seguintes condições operacionais: injeção razão 1:100; temperatura da coluna 250 °C programada até 350 °C a 5 °C/min; gás de arraste Hélio com vazão de 1.0 mL/min; temperatura de injeção 360 °C; temperatura do detector: 375 °C; volume de injeção 1,0 µL; concentração da amostra 100 mg/5mL de tetrahidrofurano. Os grupos de foram identificados pelo tempo de retenção, seguindo os procedimentos de Antoniosi Filho et al. (1995);

i) Análise térmica da mistura lipídica, por meio da *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), de acordo com o método Cj 1-94 (AOCS, 2004). O equipamento utilizado foi o *Termo Analyser DSC 7* (Perkin Elmer, USA), acoplado ao *Thermal Analysis Controller Cooler TAC 7/DX*. Os dados foram processados empregando-se o *Pyris Series Thermal Analysis System* software. As condições de análise foram: massa da amostra ~10 mg; curva de cristalização 80 °C por 10 min, 80 °C a -40 °C (10 °C/ min) e -40 °C por 30 min; curva de fusão -40 °C a 80 °C (5 °C/min). Os seguintes parâmetros para avaliação foram utilizados: temperatura de início, temperatura de pico e temperatura final da cristalização e da fusão.

4.2.2 Obtenção das micropartículas por *spray cooling* (SC)

4.2.2.1 Planejamento experimental

No processo de obtenção de micropartículas por *spray cooling*, foi empregado o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) de 2ª ordem para 2 variáveis independentes - temperatura de entrada da dispersão e pressão de atomização - com 3 repetições no ponto central e 4 pontos axiais, totalizando 11 ensaios. Essas variáveis e os valores empregados como ponto central foram baseados em ensaios preliminares e em estudos realizados por Leonel (2008). Esse delineamento foi aplicado para três diâmetros de abertura do bico atomizador: 1,0; 1,2 e 1,5 mm (total de 33 experimentos). As variáveis dependentes estudadas foram: eficiência da microencapsulação (EM, em % CO₂), bicarbonato de sódio superficial (BSS, em % CO₂ e rendimento (%)).

A Tabela 4.1 apresenta os níveis reais e codificados empregados, enquanto que a Tabela 4.2 apresenta a matriz experimental completa dos ensaios realizados variando a temperatura de entrada da dispersão e a pressão de atomização para os diâmetros de abertura de 1,0; 1,2 e 1,5 mm.

Tabela 4.1 - Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento fatorial completo para a produção de micropartículas por *spray cooling*, para os diâmetros de abertura de bico atomizador 1,0 mm, 1,2 mm e 1,5 mm.

Variável	-1,41	-1	0	+1	+1,41
T entrada da dispersão (°C)	65	68	75	82	85
P atomização (kgf/cm ²)	1,00	1,15	1,50	1,85	2,00

Tabela 4.2 - Matriz experimental completa com os níveis reais e codificados para a microencapsulação do bicarbonato de sódio por *spray cooling*, para os diâmetros de abertura de bico atomizador 1,0, 1,2 e 1,5 mm.

Ensaio	T _e (°C)	P _{at} (kgf/cm ²)
1	-1 (68)	-1 (1,15)
2	+1 (82)	-1 (1,15)
3	-1 (68)	+1 (1,85)
4	+1 (82)	+1 (1,85)
5	-1,41 (65)	0 (1,50)
6	+1,41 (85)	0 (1,50)
7	0 (75)	-1,41 (1,00)
8	0 (75)	+1,41 (2,00)
9	0 (75)	0 (1,50)
10	0 (75)	0 (1,50)
11	0 (75)	0 (1,50)

4.2.2.2 Descrição do processo

O sistema experimental (Figura 4.3), empregado no processo de obtenção das micropartículas de bicarbonato de sódio, pertence ao Laboratório de Controle de Qualidade do Departamento de Alimentos e Nutrição da FEA/UNICAMP. Neste processo, a mistura de materiais lipídicos, composta por 57,5 % de gordura de palma totalmente hidrogenada (GPTH) e 42,5 % de óleo de palma (OP) foi pré-aquecida em manta aquecedora até a temperatura de 70 °C e adicionada de bicarbonato de sódio em pó (proporção de 10:90 entre o material de recheio e o material de recobrimento). Essa dispersão foi submetida à ultrasonicação por 3 min em ultrassom (marca Unique Indústria e Comércio, modelo UltraSonic Cleaner Thornton T-740, Brasil) com água aquecida, para melhorar a dispersibilidade do bicarbonato na mistura lipídica. A dispersão foi transferida para o

recipiente alimentador (4) e mantida aquecida conforme as temperaturas estudadas no planejamento experimental por meio de um banho de circulação utilizando-se silicone líquido (5). Em seguida, fez-se a abertura da válvula (3) e realizou-se a atomização, empregando-se ar comprimido com passagem por filtro coalescente grau 6, com bico atomizador duplo fluido, mantido aquecido através da circulação de água a 70°C proveniente de um banho-maria termostatizado (6) e isolado termicamente por um suporte de isolamento a composto por fibra de vidro (2). As micropartículas foram coletadas em recipiente coletor de alumínio (1), mantido dentro de uma câmara de refrigeração (marca LKB Bromma, Alemanha, modelo 7000 Ultrorac® fraction collector), ajustada para a temperatura de 2 - 4 °C. Nos ensaios realizados nesse processo, foram empregados 50 g de dispersão em cada experimento, onde 45 g eram lipídios (25,875 g de OPTH e 19,125 g de OP) e 5 g de bicarbonato de sódio.

Os diâmetros de abertura do bico atomizador empregados nesse processo foram 1,0, 1,2 e 1,5 mm. Na Figura 4.4 pode-se visualizar o bico atomizador e as partes que o compõem. Os valores das temperaturas de entrada da dispersão e os valores da pressão de atomização encontram-se descritos no planejamento experimental.

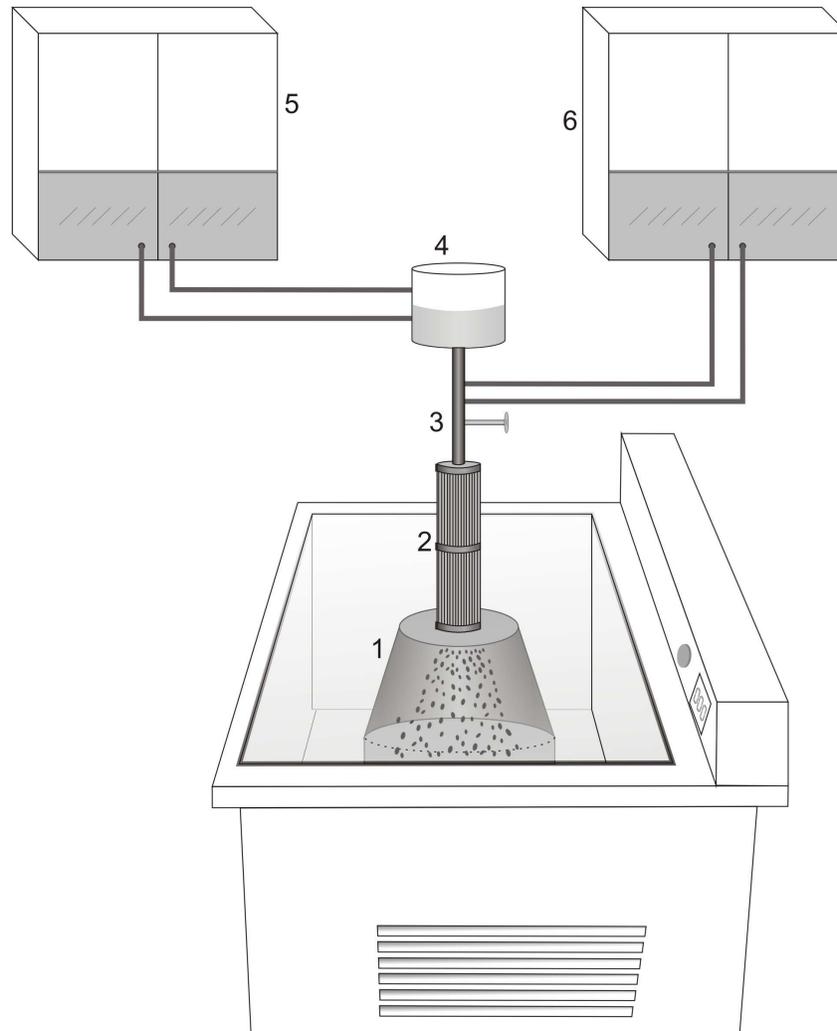


Figura 4.3 - Representação gráfica do sistema experimental empregado na obtenção das micropartículas lipídicas de bicarbonato de sódio.

(1) Recipiente coletor; (2) Haste do bico atomizador; (3) Válvula para liberação do material de recobrimento; (4) Recipiente aquecido para os lipídios; (5) Banho termostático de circulação de óleo de silicone; (6) Banho termostático de circulação de água.



Figura 4.4 - Bico atomizador com diâmetro de abertura de 1,0 mm e as partes que o compõem, empregado na atomização do material lipídico por *spray cooling* e no leito vibrofluidizado.

4.2.2.3 Caracterização das micropartículas obtidas

4.2.2.3.1 Determinação do bicarbonato de sódio superficial (BSS)

A quantificação do bicarbonato de sódio superficial das micropartículas obtidas por *spray cooling* foi determinada pela impermeabilidade das partículas em meio aquoso, por meio da quantificação de CO_2 produzido pela massa de bicarbonato de sódio presente fora da partícula, utilizando-se método gasométrico 12-21 da AACC (1995), adaptado. Fez-se a pesagem de 1,70 g de micropartículas e adicionou-se lentamente 10 mL de ácido clorídrico 0,1 M e manteve-se o sistema (vaso contentor) sob agitação por 10 minutos. O volume de líquido deslocado foi anotado e o % de CO_2 foi calculado empregando-se a Equação 4.1. As análises foram realizadas em triplicata.

4.2.2.3.2 Determinação da eficiência de microencapsulação (EM)

A eficiência de microencapsulação foi avaliada pela quantificação do recheio microencapsulado, empregando-se o aparato Chittick, conforme o método gasométrico 12-21 da AACC (1995), adaptado. Após a quantificação do BSS, uma manta aquecida foi acoplada ao sistema, onde a amostra foi aquecida, sob agitação suave, até completa fusão do material lipídico. Adicionou-se 10 mL da solução de ácido clorídrico e após 3 min de agitação, fez-se o resfriamento do sistema com água até que o mesmo atingisse a temperatura ambiente, para então, ser realizada a leitura do volume de líquido deslocado. O percentual de CO₂ foi calculado pela Equação 4.1. As análises foram realizadas em triplicata.

O percentual de CO₂ obtido pode ser correlacionado com a massa de bicarbonato de sódio presente no interior da micropartícula, através da relação 0,17 g de NaHCO₃ puro produz 3,45 % CO₂.

4.2.2.3.3 Determinação do rendimento de processo (R)

O rendimento do processo por *spray cooling* foi determinado empregando-se a equação 4.4:

$$R(\%) = \frac{m_f \cdot 100}{m_i} \quad (4.4)$$

Onde: m_f = massa final (massa de micropartículas obtidas no processo em g); m_i = massa inicial em g (massa inicial dos componentes igual a 50 g; sendo que 45 g corresponde à mistura lipídica e 5 g de bicarbonato de sódio).

4.2.2.3.4 Diâmetro médio das micropartículas

O diâmetro médio das micropartículas foi determinado por Granulometria de Difração à Laser (marca MALVERN Instruments Ltd; modelo MasterSizer S-MAM 5005, UK), instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (FEQ/UNICAMP). Foi utilizado álcool isopropílico PA (Synth) como meio dispersante. A análise dos resultados obtidos foi realizada pelo software MasterSizer versão 2.18, sendo determinado o diâmetro $D[4,3]$, isto é, o diâmetro médio do momento volumétrico.

4.2.2.4 Caracterização dos produtos obtidos nas melhores condições experimentais

4.2.2.4.1 Microscopia ótica (MO)

A microscopia ótica foi realizada no Laboratório de Microestrutura de Alimentos, pertencente ao Departamento de Alimentos e Nutrição da FEA/UNICAMP com o intuito de se visualizar o formato da micropartícula. As micropartículas foram suspensas em óleo de silicone e observadas em microscópio ótico (Jenaval Carl Zeiss, Alemanha), com captação de imagens através de uma câmera digital H1 1606, utilizando-se objetivas de 12,5 x, 25 x e lente auxiliar optovar 1,25 x. As imagens foram registradas e salvas utilizando o programa de aquisição de imagens EDN-2 *Microscopy Image Processing System*.

4.2.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas das micropartículas lipídicas foram determinadas empregando-se microscópio eletrônico de varredura (marca LEICA Electron Microscopy Ltd., modelo LEO 440i, USA), instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração

(LRAC) da FEQ/UNICAMP. As amostras foram colocadas em suporte metálico (*stubs*) apropriado para a análise no MEV e preparadas por metalização com uma liga de ouro/paládio no POLARON SC7620 *Sputter Coater*, a uma taxa de recobrimento de 0,51 Å/s, por 180 s, com corrente de 3 mA, 1 Volt e 2×10^{-2} Pa. A aquisição das imagens foi realizada em microscópio marca Zeiss-Leica, modelo LEO 440i, tensão de 5,00 kV.

4.2.2.4.3 Perfil de fusão por Microscopia Ótica (MO)

A análise microscópica da fusão das micropartículas e do aglomerado foi realizada em microscópio ótico (Leica – DMLM, Alemanha), com medidas realizadas no modo de luz incidente e em campo claro, com câmera digital acoplada a um computador, ampliação de imagem de 50 x, e com célula de aquecimento com controlador de temperatura marca Mettler Toledo (Célula: hot stage FP82HT, controlador FP90 central processor, Suíça), ajustado para uma taxa de aquecimento de 5 °C até 50 °C e de 1 °C até 60 °C.

4.2.2.4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise do comportamento térmico das micropartículas foi realizada segundo o método AOCS Cj 1-94 (AOCS, 2004), no Laboratório de Óleos e Gorduras DTA/FEA/UNICAMP, utilizando-se o equipamento *Termo Analyser DSC 7* (Perkin Elmer, USA), acoplado ao *Thermal Analysis Controller Cooler TAC 7/DX*. Os dados foram processados empregando-se o *Pyris Series Thermal Analysis System* software. As condições experimentais foram as mesmas empregadas na análise do comportamento térmico da mistura lipídica.

4.2.3 Obtenção do bicarbonato de sódio aglomerado em leito vibrofluidizado (LVF)

4.2.3.1 Sistema experimental

O sistema experimental envolvendo o leito vibrofluidizado (Figura 4.5) utilizado no processo de aglomeração do bicarbonato está instalado no Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem da Faculdade de Engenharia Química da FEQ/UNICAMP, desenvolvido por Moris (2002) e foi adaptado para esse estudo, a fim de se viabilizar a utilização de lipídios fundidos como material ligante.

O leito (9) no formato cilíndrico com 0,10 m de diâmetro interno e 0,50 m de comprimento é fixado por cantoneiras (10) à mesa com dimensões 0,5 x 0,6 x 0,8 m, que é fixada ao chão. O ar de fluidização é fornecido por um compressor radial (1) modelo CRE03, 2cv, dotado de filtro coalescente, atenuador de ruídos e tubulação de ½ de aço galvanizado, e tem sua vazão ajustada por uma válvula gaveta (3). Esse ar é parcialmente desumidificado por passagem em um leito de sílica gel (6) com 0,06 m de diâmetro externo. A linha também dispõe de um sistema de resfriamento (2) com aletas de alumínio e tubos de cobre, onde o fluido refrigerante é a água para operação do sistema à temperatura ambiente. A vazão de ar que entra no sistema é determinada a partir de valores de pressão estática (4) na linha e tomadas de pressão na placa de orifício (5), adquiridas através de transdutores de pressão absoluta (12) (Cole Parmer 07356-01, com faixa de 0 a 210 kPa, e sinal de saída de 1 a 5 V) e diferencial (13) (Cole Parmer 68014-18, com faixa de 0 a 6221 Pa e sinal de saída de 4 a 20 mA), respectivamente, com tempo de resposta de 250 ms - sendo os valores computados por uma placa de aquisição de dados PCI – 6024 de 12 bits na resolução A/D (18), monitorados *on line* na tela do computador pelo software LABVIEW 6.0. A vazão do ar foi determinada pela Equação 4.5, encontrada em Ower e Pankuhurst (1977).

$$W = k_1 \cdot \xi \cdot \alpha \cdot a_2 \cdot \sqrt{\frac{1}{1-m^2} \cdot (\Delta h) \cdot \frac{b}{k_2 + T}} \quad (4.5)$$

Onde:

W = vazão mássica (kg/min)

$$\xi = 1 - \frac{\beta \cdot \Delta h}{P_1 + b} \quad (\text{fator de compressibilidade})$$

$$\beta = 0,3041 + 0,0876 \cdot m - 0,116 \cdot m^2 + 0,4089 \cdot m^3$$

P_1 = pressão estática real na linha de ar (cmH₂O)

b = pressão barométrica local (709 mmHg)

$$\alpha = 0,5959 + 0,0312 \cdot m^{1,05} - 0,184 \cdot m^4 \quad (\text{coeficiente de descarga})$$

$$m = a_2 / a_1$$

$$a_1 = \pi \cdot D^2 / 4 \quad (\text{área do tubo, em cm}^2)$$

$$a_2 = \pi \cdot d^2 / 4 \quad (\text{área do orifício, em cm}^2)$$

Δh = queda de pressão real na placa de orifício (cmH₂O)

T = temperatura do ar na entrada do leito (25 °C)

A câmara plena (7), que melhora a distribuição do ar antes do leito de partículas, é de aço inoxidável. Um distribuidor de placa perfurada é utilizado, localizado acima da câmara plena, com área livre de 5 %, diâmetro dos furos de 1 mm com espaçamento triangular. O compartimento móvel é constituído por um material flexível, resistente e transparente (8) e encontra-se localizado acima da câmara plena de aço inoxidável (10) para facilitar a vibração no plano vertical por meio do mecanismo excêntrico. As partículas são arrastadas são recolhidas pelo ciclone (15). O sistema vibracional é composto pelo eixo vibrador (11), o qual opera em uma faixa de amplitude de 0 a 0,04 m. As peças são fixadas por um parafuso *allen*, onde a amplitude é regulada e a frequência é controlada pela velocidade de rotação do motor (0 - 2200 rpm), sendo esta acompanhada durante os experimentos com o auxílio de

um tacômetro óptico, modelo *Photo Tachometer* da EXTECH *instruments*, que trabalha nas faixas de 5 a 1000 rpm a uma distância de 2 cm. O sistema de atomização consiste de uma linha de ar comprimido (16) onde o ar passa a uma taxa de fluxo definido pela válvula (16), e sua pressão é medida por um manômetro (17). A Figura 4.6 apresenta o ponto de ajuste da amplitude.

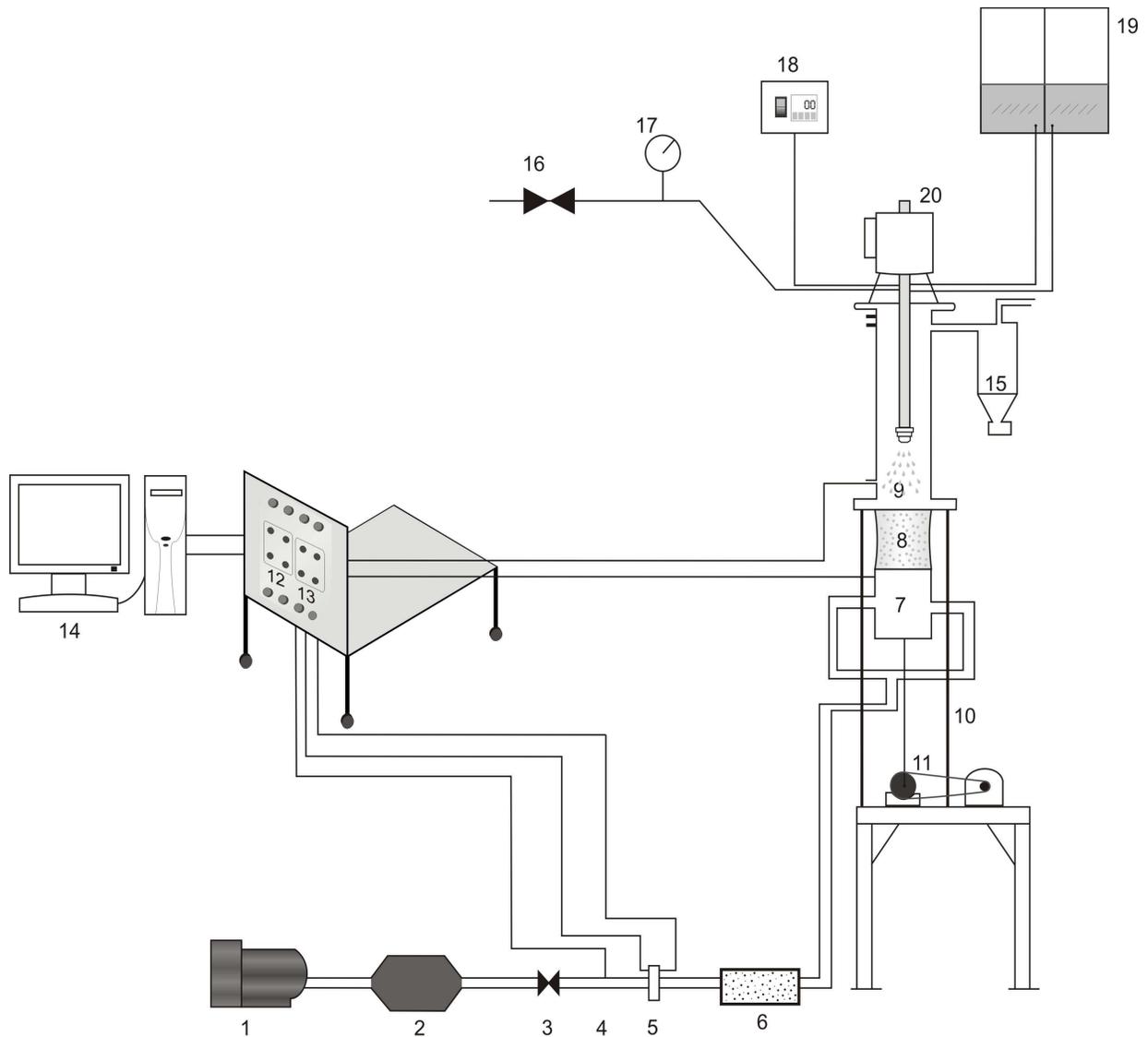


Figura 4.5 - Representação gráfica do sistema experimental do leito vibrofluidizado adaptado para o emprego de materiais lipídicos como ligante no processo de aglomeração.

(1) Compressor; (2) Resfriador; (3) Válvula de globo; (4) Medidor de pressão estática; (5) Placa de orifício; (6) Leito de sílica gel; (7) Câmara plena; (8) Câmara móvel; (9) Bico atomizador duplo fluido; (10) Cantoneiras; (11) Mecanismo de vibração (12) e (13) Transdutores; (14) Sistema de aquisição de dados; (15) Ciclone acoplado ao leito; (16) Válvula da linha de ar comprimido; (17) Manômetro; (18) Controlador de temperatura do sistema de aquecimento; (19) Mini banho-maria termostatizado; (20) Recipiente para gordura.

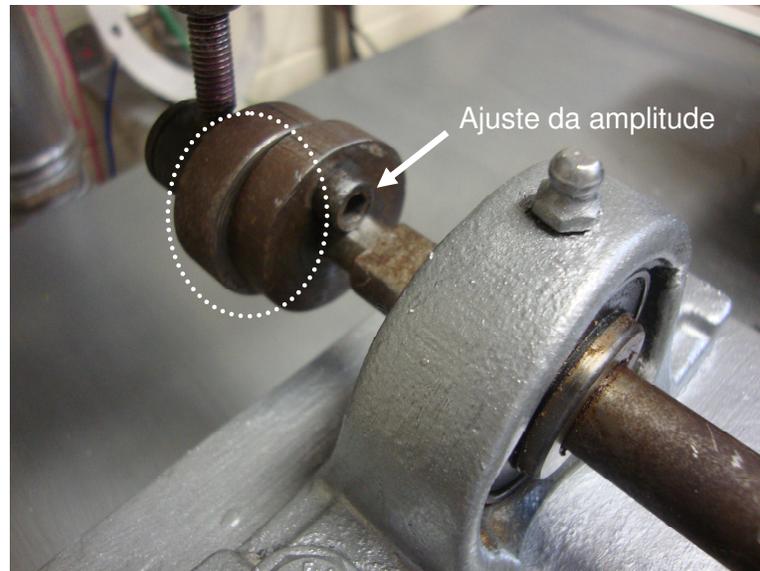


Figura 4.6 - Parte componente do sistema vibracional do leito vibrofluidizado, indicando o ponto de ajuste do parâmetro amplitude.

4.2.3.2 Adaptação do sistema experimental

As adaptações realizadas no leito vibrofluidizado (Figura 4.7) consistiram em: construção de um novo leito (1) e de ciclone coletor de partículas elutriadas em vidro, com as mesmas dimensões do leito de acrílico anteriormente descrito (2) devido à utilização de temperaturas mais elevadas durante a realização dos experimentos e na limpeza desses componentes; instalação de um recipiente para a gordura com válvula de esfera, ambos em aço inoxidável (3), aquecido por um sistema de aquecimento para extrator (4) com controlador de temperatura (5); instalação de uma haste e bico atomizador duplo fluido (6); instalação de um mini banho-maria termostaticado (7), com controle de temperatura e circulação de água, conectado ao bico atomizador (manutenção do sistema aquecido); construção de suporte metálico (8) para sustentação e mobilidade ao sistema; (9) utilização de luva móvel a base de termofilme de silicone; substituição da tela metálica em aço inoxidável que é acoplada à placa distribuidora (10), empregando-se a AISI 316 L, M-40,

tamanho de poro 33 μm , devido à passagem de pó para câmara de expansão e para a linha de ar durante ensaios preliminares. A placa distribuidora e a tela metálica empregadas nos experimentos encontram-se na Figura 4.8.

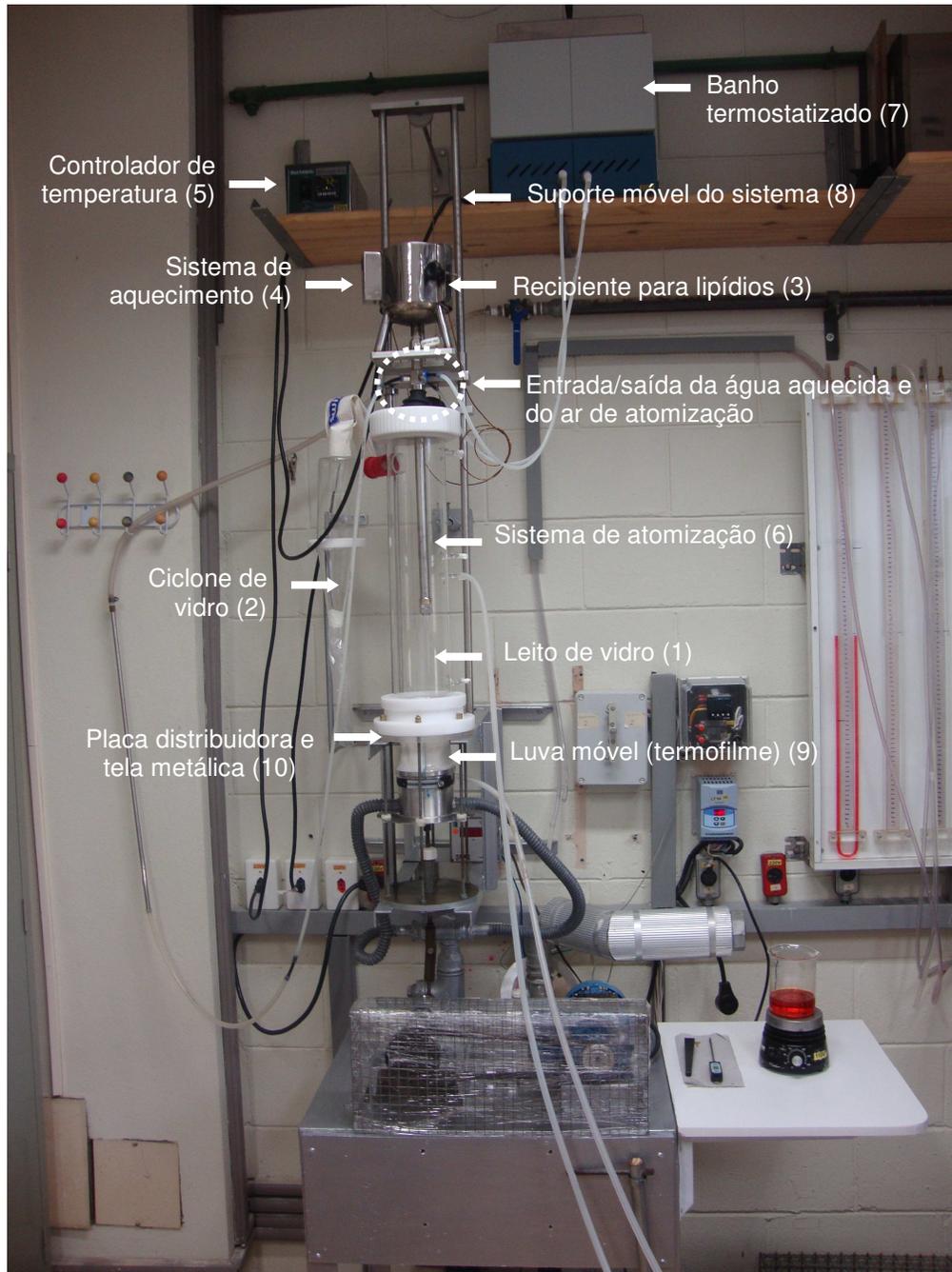


Figura 4.7 - Adaptações realizadas no sistema experimental do leito vibrofluidizado para o emprego de materiais lipídicos como ligante no processo de aglomeração.

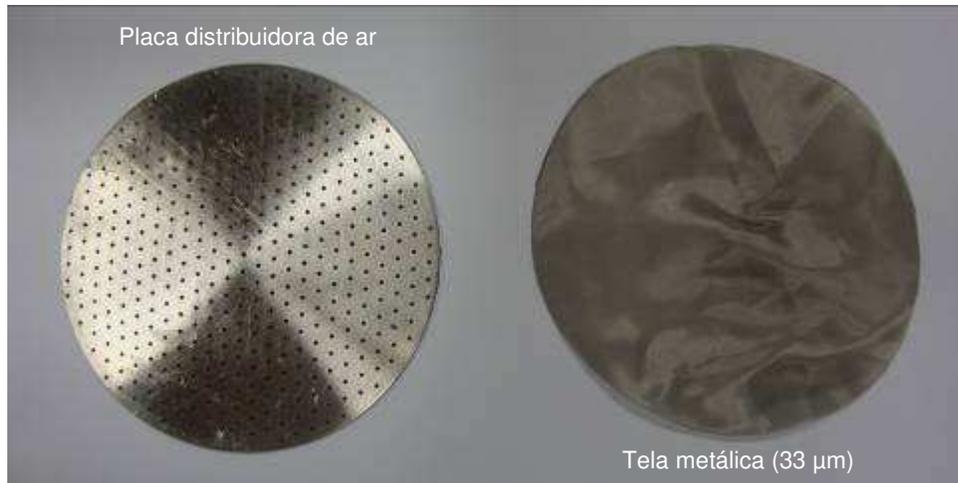


Figura 4.8 - Placa perfurada para a distribuição do ar e tela metálica empregada para evitar a passagem de partículas de bicarbonato para a linha de ar de fluidização.

4.2.3.3 Ensaios fluidodinâmicos

O processo de aglomeração do bicarbonato de sódio em leito vibrofluidizado foi iniciado a partir do estabelecimento das condições de aglomeração: (i) classificação da partícula sólida no diagrama de Geldart; (ii) estudo da fluidodinâmica para a partícula seca e; (iii) determinação da velocidade mínima de vibrofluidização.

Os testes fluidodinâmicos foram realizados com o objetivo de verificar a influência dos parâmetros vibracionais no comportamento do bicarbonato de sódio antes da aglomeração em leito vibrofluidizado. Esses ensaios foram baseados em estudo anterior (MORIS, 2002), cujo objetivo foi a definição dos limites das variáveis operacionais para posterior definição do planejamento experimental. Com os testes fluidodinâmicos determinou-se a velocidade mínima de vibrofluidização e a faixa de velocidade de operação para o desenvolvimento do planejamento experimental. Desta forma, realizaram-se ensaios fluidodinâmicos com o bicarbonato de sódio, 9 à temperatura ambiente e carga de 350 g, variando-se a amplitude e a frequência, resultando em uma ampla faixa de adimensionais de vibração (Γ).

O valor do número adimensional de vibração (Γ) pode ser obtido por meio de diferentes combinações de amplitude de vibração (A) e frequência angular de vibração (ω), que irão caracterizar a fluidodinâmica e a estabilidade do regime de fluidização para cada tipo de partícula. Os conjuntos de valores de amplitude e de frequência de vibração estão apresentados na Tabela 4.3, bem como os adimensionais de vibração, baseados em estudo realizado por Nunes e Rocha (2009).

Tabela 4.3 - Parâmetros vibracionais empregados no estudo do comportamento fluidodinâmico do bicarbonato de sódio em leito vibrofluidizado.

Intensidade vibracional (-)	Amplitude (m)	Frequência (rpm)
0,00	0,000	0
0,18	0,005	180
0,40	0,005	270
0,72	0,005	360
0,36	0,010	180
0,81	0,010	270
1,44	0,010	360
0,54	0,015	180
1,22	0,015	270
2,17	0,015	360
0,72	0,020	180
1,62	0,020	270
2,89	0,020	360

Através dos ensaios fluidodinâmicos, foi possível a determinação do perfil de fluidização das partículas no leito vibrofluidizado para cada uma das condições de vibração

e, com isso, realizar-se o cálculo da velocidade de mínima vibrofluidização (u_{mf}) a partir de medidas da vazão do gás (ar) e da queda de pressão no leito adotando o procedimento: com o leito carregado, a vazão de gás foi elevada até que se atingisse uma fluidização vigorosa; em seguida a vazão foi diminuída gradativamente acompanhando-se a queda de pressão no leito (ΔP), até a interrupção da alimentação de gás (válvula completamente fechada); observando-se visualmente o comportamento do leito durante o experimento. A partir destes dados foram traçadas curvas de queda de pressão no leito em função da velocidade superficial do gás (u). Esse método é tradicionalmente utilizado em leito fluidizado convencional (fixo e fluidizado), cuja u_{mf} é obtida pela interseção de duas retas (KUNII & LEVENSPIEL, 1991). A velocidade de mínima vibrofluidização foi obtida através da curva decrescente, como é usual. Nos casos onde a curva fluidodinâmica apresentou dois patamares, foi considerada como velocidade mínima de vibrofluidização a intersecção com o primeiro patamar.

4.2.3.4 Planejamento experimental

No estudo de aglomeração do bicarbonato de sódio com materiais lipídicos em leito vibrofluidizado foi empregado um DCCR de 2ª ordem para 3 variáveis independentes (pressão de atomização, frequência e amplitude de vibração), com 3 repetições do ponto central e 6 pontos axiais, totalizando 17 ensaios. Essas variáveis e os valores do ponto central foram escolhidas baseadas em estudos anteriores (MORIS, 2002; COSTA, 2009) e em experimentos preliminares realizados. As variáveis dependentes estudadas foram: rendimento, eficiência da aglomeração (E_{agl}), crescimento de partícula e índice de torrões (I_{tor}). A Tabela 4.4 apresenta os níveis reais e codificados empregados nos experimentos realizados nos ensaios do leito vibrofluidizado. A Tabela 4.5 apresenta a matriz experimental completa com os níveis reais e codificados.

Tabela 4.4 - Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento fatorial completo para a aglomeração do bicarbonato de sódio em leito vibrofluidizado ($d = 1,0$ mm).

Variável	-1,68	-1	0	+1	+1,68
P (Psig)	5,0	7,0	10,0	13,0	15,0
A (cm)	0,40	0,75	1,25	1,75	2,00
F (rpm)	186	220	270	320	354

P = pressão de atomização; A = amplitude e F = frequência

Tabela 4.5 - Matriz experimental completa com os níveis reais e codificados para a aglomeração do bicarbonato de sódio em leito vibrofluidizado ($d = 1,0$ mm).

Experimento	P (Psig)	A (cm)	F (rpm)
1	-1 (7,0)	-1 (0,75)	-1 (220)
2	1 (13,0)	-1 (0,75)	-1 (220)
3	-1 (7,0)	1 (1,75)	-1 (220)
4	1 (13,0)	1 (1,75)	-1 (220)
5	-1 (7,0)	-1 (0,75)	1 (320)
6	1 (13,0)	-1 (0,75)	1 (320)
7	-1 (7,0)	1 (1,75)	1 (320)
8	1 (13,0)	1 (1,75)	1 (320)
9	-1,68 (5,0)	0 (1,25)	0 (270)
10	1,68 (15,0)	0 (1,25)	0 (270)
11	0 (10,0)	-1,68 (0,40)	0 (270)
12	0 (10,0)	1,68 (2,00)	0 (270)
13	0 (10,0)	0 (1,25)	-1,68 (186)
14	0 (10,0)	0 (1,25)	1,68 (354)
15	0 (10,0)	0 (1,25)	0 (270)
16	0 (10,0)	0 (1,25)	0 (270)
17	0 (10,0)	0 (1,25)	0 (270)

P = pressão de atomização; A = amplitude e F = frequência

4.2.3.5 Descrição do processo

No processo de aglomeração em leito vibrofluidizado também foi empregada a mistura lipídica de GPTH (57,5 %) e OP (42,5 %), na quantidade de 100 g, adicionada de 15 gotas de corante lipofílico urucum (composto por óleo de páprica na proporção de 1:7 para óleo de soja). Esse corante foi empregado a fim de se melhorar a visualização das partículas aglomeradas. Na Figura 4.9 tem-se duas frações aglomeradas com e sem corante. A quantidade de gordura foi definida em ensaios preliminares, onde se definiu também a carga do leito em 350 g de bicarbonato de sódio, pela boa qualidade da fluidização durante todo o processo e mínima quantidade de pó elutriado, sem entrar em contato com o material ligante e sem haver comprometimento da fluidodinâmica pelo arraste de partículas elutriadas. Normalmente são utilizadas proporções que variam de 10 - 30 % (m/m) de ligante em relação a quantidade de pó a ser aglomerado (WONG et al., 2010). O emprego dessa massa caracteriza um processo em leito raso ($H/D_c < 1$), onde H é a altura da massa de partículas (5,4 cm) e D_c é o diâmetro do leito (10 cm) (GOGOLEK, GRACE, 1995; TSIMRING et al., 1999).

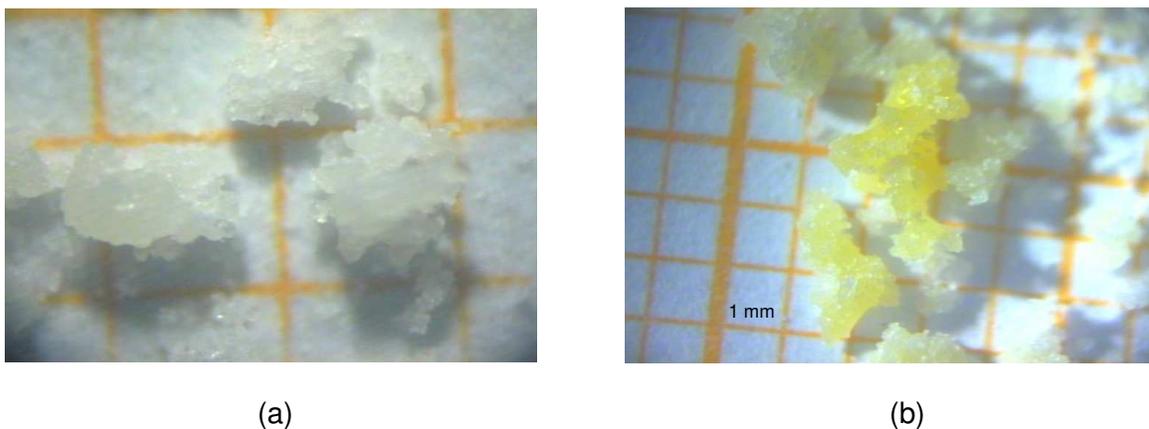


Figura 4.9 - Aglomerados de bicarbonato de sódio sem corante (a) e com corante (b) (lado do quadrado 1,0 mm).

Nos 17 ensaios do planejamento experimental foi empregada uma velocidade 2,5 vezes a velocidade mínima de fluidização (u_{mf}) do BS nas condições de vibração do teste. A u_{mf} foi obtida pelo método da interseção das retas, na curva decrescente queda de pressão no leito-vazão de ar (para cada condição de vibração).

Inicialmente fez-se o ajuste dos parâmetros operacionais de amplitude e frequência. A mistura lipídica foi previamente fundida em manta aquecedora, transferida para o recipiente da gordura e mantida à 72 °C, enquanto que água aquecida à 75 °C, proveniente do banho-maria termostatizado, foi circulada pelo bico atomizador duplo fluido. A altura do bico atomizador (h) foi fixada a uma distância de 22 cm entre o bico atomizador e o pó. A atomização foi iniciada simultaneamente à abertura da válvula do recipiente de gordura. Não houve intermitência da alimentação da mistura lipídica no processo, sendo este finalizado quando a massa de gordura foi completamente atomizada. A massa elutriada foi pesada e seu percentual foi calculado pela Equação 4.6.

O diâmetro de abertura da capa de fluido empregada nos experimentos foi a de 1,0 mm, devido ao menor tamanho de gota formada (entre outras opções 1,2 e 1,5 mm) e conseqüentemente mais rápida a solidificação da gordura ao entrar em contato com o pó (a linha de ar de fluidização não foi modificada nesse trabalho. O ar de fluidização e resfriamento foi empregado à temperatura ambiente).

$$M_e (\%) = \frac{M_e}{M_{tm}} \cdot 100 \quad (4.6)$$

Onde: M_e massa elutriada (g); M_{tm} massa total de material (bicarbonato de sódio e mistura lipídica).

4.2.3.6 Caracterização do bicarbonato de sódio aglomerado

4.2.3.6.1 Distribuição de tamanhos e diâmetro médio de Sauter ($\overline{d_s}$)

A distribuição de tamanhos do material aglomerado foi determinada em série de peneiras obtida pela análise granulométrica realizada em agitador de peneiras eletromecânico Produtest, amplitude 2, ciclos 50/60, empregando-se a massa obtida em cada experimento e um conjunto de peneiras padronizadas com aberturas de 200 mesh (75 μm), 50 (300 μm), 40 (420 μm), 30 (600 μm), 25 (710 μm), 20 (840 μm), 14 (1400 μm). Após 15 minutos de vibração, fez-se a pesagem e calculou-se o percentual de massa retida em cada peneira. O diâmetro médio de Sauter é calculado pela Equação 4.2.

4.2.3.6.2 Eficiência de aglomeração (E_{agl})

A massa total de aglomerados obtida foi separada em 7 frações: 75, 300, 420, 600, 710, 840 e 1400 μm para cada um dos 17 ensaios realizados. Entretanto, optou-se por analisar as frações 300 μm , 600 μm e 840 μm por serem frações com tamanho intermediário e por corresponderem ao maior percentual de aglomerado produzidos (a média de massa das 3 frações correspondeu à 52,9 %).

A eficiência de aglomeração foi calculada para as três frações escolhidas (300 μm , 600 μm e 840 μm) empregando-se o aparato Chittick (1,70 g de amostra), com resultado expresso em % de CO_2 liberado.

As análises foram realizadas em triplicata, empregando-se a mesma metodologia utilizada na determinação da eficiência de microencapsulação (EM) e bicarbonato de sódio superficial (BSS) no processo de *spray cooling*. A resposta V_2 se refere ao percentual de CO_2

produzido pelo BS presente dentro do aglomerado (protegido) e a resposta V_1 se refere ao percentual de CO_2 produzido pelo BS fora, presente na superfície da partícula (não aglomerado). A fim de se facilitar a discussão e análise dos resultados optou-se por trabalhar com a razão entre V_2 e V_1 (V_2/V_1). Desta forma, maiores as razões indicam uma melhor eficiência da proteção do BS. No caso de valores próximos de 1,0 as quantidades foram equivalentes dentro do aglomerado e na sua superfície.

4.2.3.6.3 Crescimento ($C^{3,3}$)

O crescimento das partículas de bicarbonato de sódio em leito vibrofluidizado foi calculado pelas Equações 4.7 e 4.8.

$$C(\%) = \frac{d_d^s - d_a^s}{d_a^s} \cdot 100 \quad (4.7)$$

Onde: d_a^s é o diâmetro médio de Sauter inicial (antes da aglomeração – 82,64 μm) e d_d^s é o diâmetro médio final (depois da aglomeração).

$$C^{3,3}(\%) = \frac{d_d^{3,3} - d_a^{3,3}}{d_a^{3,3}} \cdot 100 \quad (4.8)$$

Onde: $d_a^{3,3}$ é o diâmetro médio, calculado pela Equação 4.2 (Sauter) (antes da aglomeração) e $d_d^{3,3}$ é o diâmetro médio final (depois da aglomeração).

4.2.3.6.4 Índice de torrões (I_{tor})

O índice de torrões foi calculado em cada ensaio experimental sendo que nesse estudo foram considerados “torrões” os aglomerados que ficaram retidos na peneira de abertura de 1,40 mm (1400 μ m). Esse índice foi obtido através da Equação 4.9.

$$I_{tor} (\%) = \frac{M_{torrões}}{M_t} \cdot 100 \quad (4.9)$$

Onde: $M_{torrões}$ é a massa de aglomerados retida e M_t é a massa total de partículas carregadas dentro do leito no início do experimento.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos nos processos de microencapsulação por *spray cooling* e aglomeração em leito vibrofluidizado foram avaliados pela Análise de Variância (ANOVA), utilizando-se o *software* Statistica[®] 7.1 (Statsoft, Tulsa, USA, 2005), ao nível de 5 % de significância (nível de confiança de 95 %) e critério de análise de erros pelo erro puro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do bicarbonato de sódio

O percentual médio de CO₂ encontrado para o bicarbonato de sódio empregado nos experimentos foi de 3,45 % em 0,17 g de material; pH de 8,10; diâmetro médio de Sauter de 82,64 µm; ângulo de repouso 14°; índice de escoabilidade 20 mm; porosidade (ε) 0,54, densidade de 2,2 g/cm³. A Tabela 5.1 apresenta as principais propriedades do material ativo empregado nos experimentos.

Tabela 5.1 - Propriedades físicas e químicas do bicarbonato de sódio comercial empregado como material ativo nas micropartículas e no aglomerado.

Propriedades	Valores
Diâmetro médio de Sauter (d _s)	82,64 µm ± 0,01
Porosidade (ε)	0,54
Ângulo de repouso	14°
Índice de escoabilidade	20 mm
pH	8,10 ± 0,0
Densidade	2,2 g/cm ³

O material foi classificado no Grupo A da classificação de Geldart. Estudos de Wouters e Geldart (1996) também classificaram o bicarbonato de sódio nesse mesmo grupo, apresentando tamanho médio de partícula entre 31 à 113 µm. A distribuição granulométrica do bicarbonato de sódio encontra-se na Figura 5.1, sendo R1, R2 e R3 as replicatas realizadas.

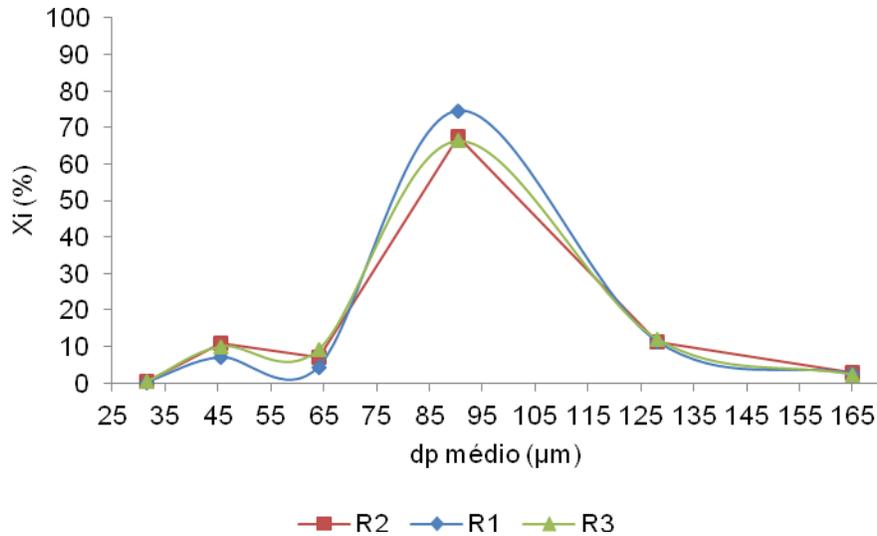


Figura 5.1 - Distribuição granulométrica do bicarbonato de sódio comercial pelo método de peneiramento vibracional, em três replicatas, onde R1, R2 e R3 se referem às repetições.

Através da análise termogravimétrica (Figura 5.2) verificou-se que a decomposição do bicarbonato de sódio (reação endotérmica, pois ocorre liberação de gás) ocorre em temperatura relativamente baixa (cerca de 90 °C), sendo que acima de 120 °C esse processo é mais rápido e tem sua completa decomposição em cerca de 190 °C (com perda de 37 % de massa).

Observou-se uma pequena elevação no percentual de massa no início da análise. Isso ocorre pelo fato do bicarbonato de sódio absorver uma pequena quantidade de umidade antes de se decompor. Essa observação também foi feita por Kuu et al. (1998), que concluiu em seu trabalho que a cinética de sorção de umidade do bicarbonato de sódio é ditada pela taxa de absorção de umidade e pela taxa de decomposição. O peso do pó pode aumentar ou diminuir e é altamente dependente da umidade relativa e da temperatura do ambiente de armazenamento (a umidade de equilíbrio é uma função da

U.R. e temperatura). Os autores encontram valores de umidade crítica à 25 °C e 40 °C entre 76 e 88 % e entre 48 e 75 %, respectivamente.

Resultados semelhantes foram encontrados em estudo realizado por Maia e Osorio (2003), cujo objetivo do trabalho foi o estudo da decomposição térmica do bicarbonato de sódio (perdas de massa média de 36,1 %). A reação de decomposição do bicarbonato de sódio pode ser visualizada na equação 5.1.

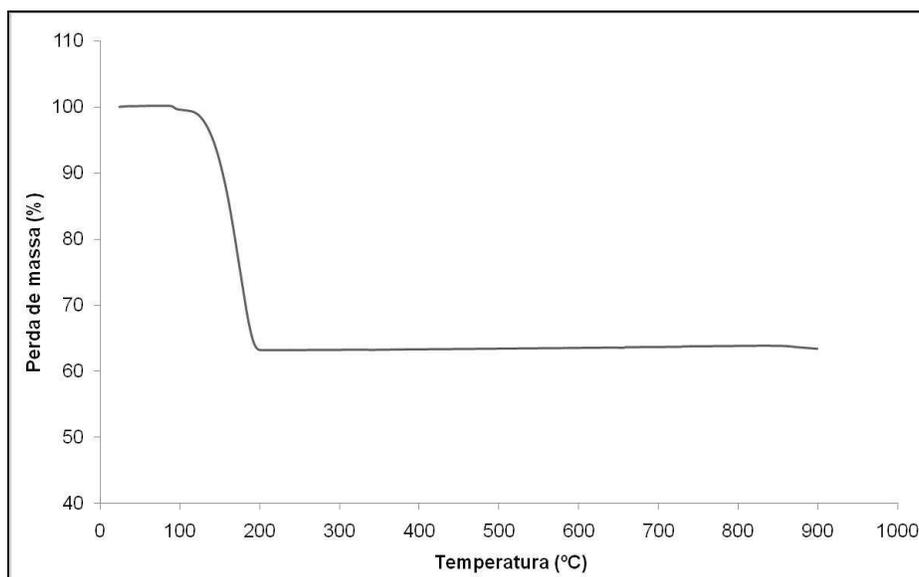
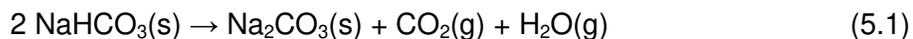


Figura 5.2 - Curva da decomposição térmica (TGA) do bicarbonato de sódio comercial expressa pela perda de massa.

A Figura 5.3 apresenta a microscopia ótica (MO) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) do bicarbonato de sódio utilizado, onde se observa o pequeno tamanho das partículas, bem como sua característica cristalina.

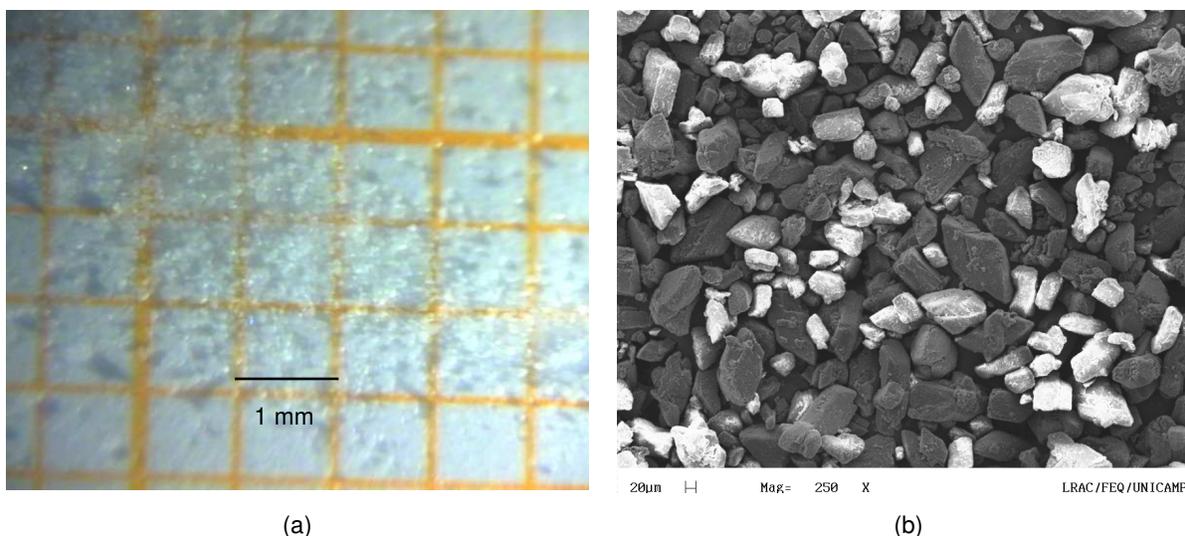


Figura 5.3 - Microscopia ótica do bicarbonato de sódio puro (a) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), escala de 20 μm (b), lado do quadrado 1,0 mm.

5.2 Caracterização dos materiais lipídicos

Inicialmente foram realizadas várias análises físico-químicas e experimentos a fim de se escolher a melhor combinação entre os diferentes tipos de materiais lipídicos empregados como material de parede para ambos os sistemas de obtenção das micropartículas e como material de recobrimento no LVF.

A proposta inicial do trabalho era a de se trabalhar com misturas lipídicas constituídas pelos ácidos graxos, grau de pureza comercial: oléico, esteárico, palmítico e láurico, com percentuais de mistura definidos conforme Unichema International (1987) e ponto de fusão (PF) = 60 °C (oléico e esteárico 30:70; oléico e palmítico 10:90; láurico e esteárico 30:70).

Com a combinação 10 % de oléico e 90 % de palmítico foram realizados dois ensaios preliminares no *spray cooling*: (a) utilizando a proporção de 80 % de material de parede e 20 % de recheio no estado sólido (80:20) e (b) empregando-se o um sistema

emulsionado constituído por uma solução aquosa de bicarbonato de sódio à 10 % (máxima concentração de saturação da solução à 25 °C) e 2,0 % de lecitina (p/p de gordura), também 80:20 (parede:recheio). Em ambos os processos observou-se a reação de saponificação.

Outros ensaios com as demais misturas de ácidos graxos foram realizados com o intuito de se confirmar a reação de saponificação para as demais combinações. A partir disso, constatou-se a necessidade de substituição dos ácidos graxos puros por gorduras e óleos refinados como materiais de parede e de recobrimento.

A partir desses resultados, optou-se por trabalhar com gorduras totalmente hidrogenadas devido a sua maior estabilidade oxidativa e ausência de gordura *trans* (RIBEIRO et al., 2009; SAHRI, DIAN, 2011) adicionadas de óleos refinados (acidez máxima de 0,5 %), com o intuito de se atingir o ponto de fusão desejado. Ensaio foram realizados empregando-se uma mistura de óleo de algodão totalmente hidrogenado combinado com óleo de girassol comercial e outra mistura composta por gordura de palma totalmente hidrogenada (GPTH) combinada com óleo de palma refinado (OP), e constatou-se que essas matérias-primas apresentaram ótimo despenho no processo (ausência de saponificação).

Entretanto, optou-se por trabalhar com os derivados da palma (*Elaeis guineensis*, Jacquin.) (observa-se uma melhor compatibilidade físico-química entre os constituintes da mistura lipídica que provem da mesma fonte vegetal), por se tratarem de produtos que são amplamente empregados na indústria de alimentos (especialmente na área de panificação), é o óleo mais consumido no mundo (ONG et al., 2011), correspondendo à 30 % dos óleos vegetais produzidos no mundo (CORLEY, 2009), pela disponibilidade de matéria-prima no mercado Nacional (o Brasil ocupa a 11^a posição no *ranking* dos produtores mundiais e o desenvolvimento dessa cultura encontra-se em franco crescimento no país), além da funcionalidade e boa estabilidade oxidativa desses lipídios.

Contudo, a gordura de palma totalmente hidrogenada possui ponto de fusão mais baixo (cerca de 57 - 58 °C) quando comparada com outras gorduras submetidas ao mesmo processo, o que acarretou na mudança do ponto de fusão da mistura lipídica (ML) de 60 °C para 55 °C.

A proporção entre os dois materiais lipídicos utilizada nos processos (57,5 % GPTH e 42,5 % OP) foi obtida através de vários testes realizados a fim de se obter o novo ponto de fusão desejado: 55 °C. Os pontos de fusão encontrados para a GPTH, OP e ML foram 57,2 °C \pm 0,08; 32,6 °C \pm 0,91 e 55,1 °C \pm 0,13, respectivamente. As temperaturas de amolecimento das misturas com diferentes proporções de ambos os materiais lipídicos podem ser visualizados na Figura 5.4.

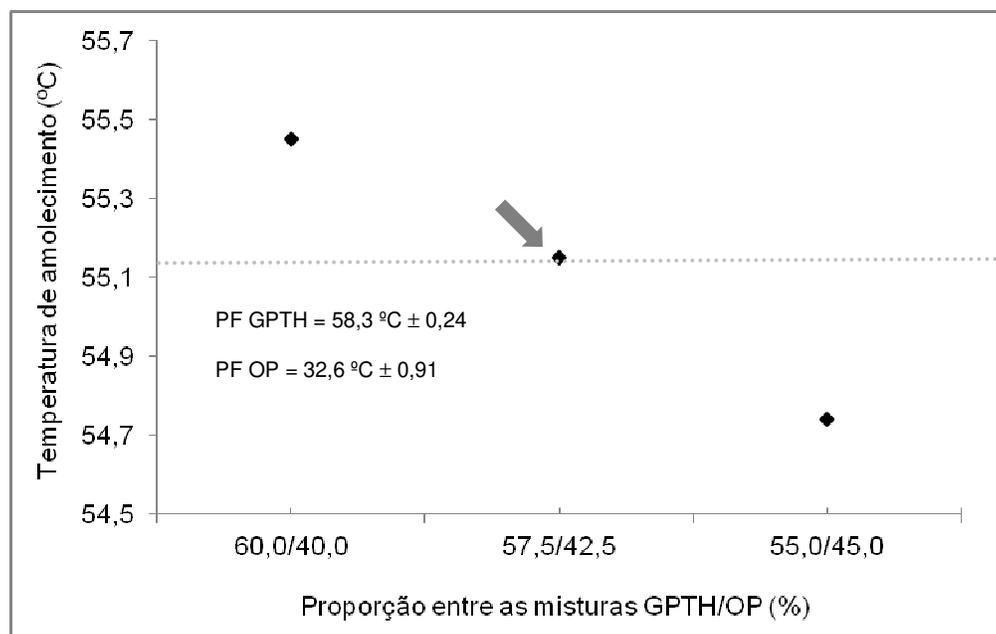


Figura 5.4 - Temperaturas de amolecimento da gordura de palma totalmente hidrogenada (GPTH), do óleo de palma (OP) e dos diferentes percentuais de suas misturas.

A Tabela 5.2 apresenta o percentual de sólidos em diferentes temperaturas obtidos na análise de ressonância nuclear magnética (RMN) da gordura de palma totalmente hidrogenada, óleo de palma refinado e mistura lipídica, cujo ponto de fusão foi calculado para a temperatura correspondente ao teor de sólidos igual a 4 %, segundo metodologia de Karabulut et al. (2004). Tabela 5.3 apresenta a composição em ácidos graxos (%), índice de Iodo, índice de saponificação e índice de peróxidos dos materiais lipídicos e da mistura.

A composição triacilglicérica da gordura de palma totalmente hidrogenada, do óleo de palma e da mistura lipídica encontra-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.2 - Percentual de sólidos da gordura de palma totalmente hidrogenada, óleo de palma refinado e mistura lipídica, obtidos pelo método de Ressonância Nuclear Magnética (RMN).

(%) Sólidos	GPTH	OP	ML
10 °C	97,93	53,77	79,60
20 °C	97,51	25,11	77,50
25 °C	97,41	16,07	74,30
30 °C	97,05	8,74	69,60
35 °C	96,51	4,18	63,70
40 °C	95,55	0,51	56,90
45 °C	92,32	-	48,20
50 °C	85,62	-	33,40
55 °C	60,98	-	4,20
60 °C	0,11	-	0,40

Tabela 5.3 - Composição em ácidos graxos (%), índice de Iodo, índice de saponificação, índice de peróxidos e umidade dos materiais lipídicos e da mistura.

Ácidos graxos (% m/m)	GPTH	OP	ML
C6:0 capróico	0,03	0,03	0,04
C8:0 caprílico	0,23	0,03	0,15
C10:0 cáprico	0,23	0,03	0,14
C12:0 láurico	3,21	0,31	1,98
C14:0 mirístico	2,00	0,87	1,52
C15:0 pentadecanóico	0,05	0,05	0,05
C16:0 palmítico	39,74	41,05	40,33
C16:1 palmitoléico	0,03	0,14	0,07
C17:0 margárico	0,12	0,11	0,12
C17:1 cis-10-heptadecenóico	-	0,03	-
C18:0 esteárico	53,49	4,78	32,54
C18:1 oléico	0,10	42,73	18,47
C18:2 trans t-linoléico	-	0,24	-
C18:2 linoléico	0,05	8,69	3,78
C18:3 linolênico	-	0,18	0,08
C20:0 araquídico	0,53	0,40	0,47
C20:1 eicosenóico	-	0,16	0,08
C22:0 behênico	0,10	0,08	0,09
C24:0 lignocérico	0,09	0,09	0,09
Σ Saturados	99,82	47,83	77,52
Σ Insaturados	0,18	52,17	22,48
I.V (cg I ₂ /100 g)	0,20	52,50	22,80
I.S (meq O ₂ / kg)	199,40	198,60	198,80
I.P (mg KOH/g)	0,50	1,70	0,70
Umidade (%)	0,02	0,03	0,07

I.V = índice de Iodo; I.S = índice de saponificação; I.P = índice de peróxidos

Tabela 5.4 - Composição triacilglicerólica das amostras de gordura de palma totalmente hidrogenada (GPTH), óleo de palma refinado (OP) e mistura lipídica (ML).

Amostra	Composição triacilglicerólica	(% m/m)
GPTH	PPP – C48	8,71
	PPS – C50	38,38
	PSS – C52	39,02
	SSS – C54	12,10
	LaPP – C44	0,61
	LaPS – C46	1,18
OP	PPP - C48	5,79
	PPS – C50	1,23
	POP – C50	29,55
	PLP – C50	7,26
	POS – C52	3,58
	POO – C52	29,32
	SOO – C54	2,99
	OOO – C54	5,98
	OLO – C54	1,56
	OLL – C54	0,18
	POA – C54	0,60
	PLO – C52	8,51
	PLL – C52	1,51
	Outros – C46	0,46
	Outros – C48	0,48
ML	PPP – C48	7,56

PPS – C50	23,70
POP - C50	12,39
PLP – C50	3,01
PSS – C52	13,02
POS – C52	12,15
POO – C52	11,50
SSS – C54	7,39
SOO – C54	1,52
OOO – C54	2,50
OLO – C54	0,79
PLO – C52	3,21
Outros – C46	0,81
Outros – C48	0,45

P = ácido palmítico; S = ácido esteárico; La = ácido láurico; O = ácido oléico; L = ácido linoléico.

Através da caracterização dos ácidos graxos por cromatografia gasosa, observou-se uma predominância de ácidos graxos esteárico (53,5 %) e palmítico (39,4 %) na gordura totalmente hidrogenada. No óleo de palma verificou-se maiores quantidades dos ácidos graxos oléico (42,7 %) e palmítico (41,1 %) enquanto que na mistura lipídica as maiores quantidades encontradas foram 40,3 %, 32,5 % e 18,5 % para os ácidos graxos palmítico e esteárico (saturados) e oléico (insaturado), respectivamente. A predominância de ácidos graxos saturados é desejada, devido a sua maior estabilidade oxidativa e térmica, especialmente pelo fato de se desejar um produto final com um tempo de vida útil muito superior àqueles que não foram submetidos à microencapsulação ou recobrimento. O valor encontrado para o índice de iodo (I.V) da gordura totalmente hidrogenada foi de 0,20.

Os valores de ácidos graxos saturados e insaturados, índices de iodo, peróxido e umidade encontrados no óleo de palma são semelhantes aos da literatura (HARIHARAN et al., 1996; TAN, CHE MAN, 2002; BAHURMIZ, WING-KEONG NG, 2007; GIBON et al., 2007; SABERI et al., 2011).

Por meio da análise de composição triacilglicerólica (Tabela 5.3) observou-se que na GPTH houve predominância dos saturados PSS (C52) com 39,0 % seguido do PPS (C50) 38,4 %. Para o óleo de palma, encontrou-se em maior quantidade os POP (C50) com 29,6 % e POO (C52) 29,3 % enquanto que na mistura lipídica os predominantes foram os PPS (C50) 23,7 %, PSS (C52) 13,0 % e POS (C52) com 12,2 %. Os valores encontrados para a composição triacilglicerólica do óleo de palma nesse trabalho, são semelhantes aos de Che Man et al. (1999), Tan e Che Man (2002) e Grimaldi (1999).

A análise de cor da mistura lipídica apresentou os valores de 30,0 para o amarelo e 2,90 para o vermelho. Essa coloração amarelada do óleo de palma se deve principalmente à presença de carotenóides, especialmente as formas alfa e beta-carotenos (juntos correspondem à 80 % do total de carotenóides presentes no óleo de palma) (CHIU et al., 2009).

5.3 Obtenção das micropartículas lipídicas por *spray cooling*

Ensaio preliminares foram realizados para avaliar as melhores condições experimentais bem como para se definir as proporções entre o material de recheio e o de parede. Foram testadas pressões que variaram de 1,0 a 2,0 kgf/cm² e temperaturas de entrada da dispersão entre 60 a 90 °C. Esses valores foram baseados em estudos anteriores realizados por Leonel (2008), que empregou em seu trabalho pressão de atomização de 1,0 kgf/cm², temperatura de entrada da emulsão fixada em 70 °C e diâmetro de bico atomizador de 0,7 mm.

Nesses ensaios preliminares a variável mais crítica foi a temperatura, onde observou-se que para o valor de 60 °C a gordura solidificava na haste do bico atomizador duplo fluido enquanto que para a temperatura de 90 °C a troca térmica dentro do recipiente coletor era ineficiente (rendimento de processo muito baixo). A partir desses ensaios foram determinados os níveis empregados no planejamento experimental (65 a 85 °C).

Estudos foram realizados para as combinações entre GPTH/OP para as proporções entre parede e recheio de 60:40; 70:30; 80:20 e 85:15 e também para as mesmas proporções porém na forma de emulsão. Micropartículas foram formadas nos testes e observadas em microscópio ótico. Entretanto, verificou-se que nos testes com emulsão houve formação de espuma durante a etapa de emulsão no homogeneizador ultra Turrax (empregando-se tanto baixas como médias rotações), indicando que ocorreu o processo de decomposição do bicarbonato de sódio devido à elevação da temperatura e presença de água.

Os sistemas emulsionados foram testados por *spray cooling* visando solucionar o inconveniente causado pelo entupimento do bico atomizador, pois os ensaios não apresentavam repetibilidade para os diâmetros testados: 1,2; 1,0 e especialmente para o 0,7 mm para as proporções entre material de parede e recheio que variaram de 60:40 até 85:15.

A alternativa encontrada para solucionar a baixa dispersão do bicarbonato de sódio na mistura lipídica fundida foi o emprego da técnica de sonicação. Foi utilizado um banho de ultrassom, com água aquecida a fim de não ocorrer a solidificação da gordura durante 3 minutos (PETERS, 1996; FRANCO et al., 2004; PATIST, BATES, 2008; YAMAGUCHI et al., 2009).

A melhor proporção encontrada entre o material de parede e recheio, avaliada pela repetibilidade dos experimentos, foi a proporção 90:10. A partir desses ensaios o diâmetro

de abertura de 0,7 mm foi excluído (não apresentava repetibilidade, mesmo para a proporção 90:10) e foram escolhidos os diâmetros de 1,0; 1,2 e 1,5 mm.

5.3.1 Respostas do planejamento experimental

Os resultados obtidos para as variáveis dependentes analisadas nos planejamentos para os três diâmetros de abertura do bico atomizador (1,0; 1,2 e 1,5 mm) estudados encontram-se nas Tabelas 5.5, 5.6 e 5.7.

Tabela 5.5 - Matriz de experimentos e respostas: eficiência de microencapsulação (EM), bicarbonato de sódio superficial (BSS) e rendimento do processo (R) de acordo com o planejamento experimental para $d = 1,0$ mm.

Ensaio	Variáveis independentes		Variáveis dependentes			
	T_e (°C)	P_{at} (kgf/cm ²)	EM (% CO ₂)	EM (%) [§]	BSS (% CO ₂)	R (%)
1	68 (-1)	1,15 (-1)	3,11 ± 0,10*	90,1*	0,19 ± 0,00**	74,2**
2	82 (+1)	1,15 (-1)	2,73 ± 0,00	79,1	0,24 ± 0,00	74,9
3	68 (-1)	1,85 (+1)	2,15 ± 0,06**	62,3**	0,35 ± 0,01	97,6
4	82 (+1)	1,85 (+1)	2,86 ± 0,05	82,9	0,31 ± 0,02	81,3
5	65 (-1,41)	1,50 (0)	2,82 ± 0,02	81,7	0,38 ± 0,00	81,1
6	85 (+1,41)	1,50 (0)	2,25 ± 0,07	65,2	0,34 ± 0,05	98,4*
7	75 (0)	1,00 (-1,41)	2,71 ± 0,00	78,6	0,39 ± 0,00*	87,8
8	75 (0)	2,00 (+1,41)	3,00 ± 0,03	87,0	0,24 ± 0,00	79,5
9	75 (0)	1,50 (0)	2,96 ± 0,02	85,8	0,20 ± 0,00	78,2
10	75 (0)	1,50 (0)	3,01 ± 0,00	87,2	0,22 ± 0,01	79,3
11	75 (0)	1,50 (0)	2,99 ± 0,05	86,7	0,20 ± 0,00	77,6

*Maiores valores observados, **Menores valores observados, §Eficiência de microencapsulação expressa em percentual de bicarbonato de sódio microencapsulado, considerando que 0,17 g de bicarbonato de sódio puro produz 3,45 % CO₂ e equivale à 100 % de eficiência

Tabela 5.6 - Matriz de experimentos e respostas: eficiência de microencapsulação (EM), bicarbonato de sódio superficial (BSS) e rendimento do processo (R) de acordo com o planejamento experimental para $d = 1,2$ mm.

Ensaio	Variáveis independentes		Variáveis dependentes			
	T_e (°C)	P_{at} (kgf/cm ²)	EM (% CO ₂)	EM (%) [§]	BSS (% CO ₂)	R (%)
1	68 (-1)	1,15 (-1)	3,01 ± 0,11	87,2	0,36 ± 0,02	78,0
2	82 (+1)	1,15 (-1)	3,08 ± 0,06	89,3	0,22 ± 0,02**	51,1**
3	68 (-1)	1,85 (+1)	3,00 ± 0,11	87,0	0,31 ± 0,02	85,5
4	82 (+1)	1,85 (+1)	2,83 ± 0,07	82,0	0,41 ± 0,02	71,3
5	65 (-1,41)	1,50 (0)	2,87 ± 0,07	83,2	0,36 ± 0,02	82,9
6	85 (+1,41)	1,50 (0)	3,12 ± 0,01*	90,4*	0,36 ± 0,02	85,6*
7	75 (0)	1,00 (-1,41)	2,75 ± 0,03	79,7	0,43 ± 0,00*	83,3
8	75 (0)	2,00 (+1,41)	2,62 ± 0,07**	75,9**	0,31 ± 0,02	72,0
9	75 (0)	1,50 (0)	2,82 ± 0,17	81,7	0,27 ± 0,02	82,3
10	75 (0)	1,50 (0)	2,84 ± 0,10	82,3	0,24 ± 0,00	72,9
11	75 (0)	1,50 (0)	2,84 ± 0,10	82,3	0,19 ± 0,00	71,5

*Maiores valores observados, **Menores valores observados, §Eficiência de microencapsulação expressa em percentual de bicarbonato de sódio microencapsulado, considerando que 0,17 g de bicarbonato de sódio puro produz 3,45 % CO₂ e equivale à 100 % de eficiência

Tabela 5.7 - Matriz de experimentos e respostas: eficiência de microencapsulação (EM), bicarbonato de sódio superficial (BSS) e rendimento do processo (R) de acordo com o planejamento experimental para $d = 1,5$ mm.

Ensaio	Variáveis independentes		Variáveis dependentes			
	T_e (°C)	P_{at} (kgf/cm ²)	EM (% CO ₂)	EM (%) [§]	BSS (% CO ₂)	R (%)
1	68 (-1)	1,15 (-1)	3,02 ± 0,03	87,5	0,22 ± 0,02	68,0
2	82 (+1)	1,15 (-1)	2,52 ± 0,10 **	73,0*	0,15 ± 0,00**	46,9
3	68 (-1)	1,85 (+1)	3,13 ± 0,07	90,7	0,19 ± 0,05	69,3
4	82 (+1)	1,85 (+1)	3,18 ± 0,05	92,2	0,17 ± 0,07	80,0
5	65 (-1,41)	1,50 (0)	3,30 ± 0,03	95,7	0,20 ± 0,00	76,2
6	85 (+1,41)	1,50 (0)	2,95 ± 0,11	85,5	0,24 ± 0,05*	81,5
7	75 (0)	1,00 (-1,41)	3,37 ± 0,07*	97,7**	0,19 ± 0,00	42,4**
8	75 (0)	2,00 (+1,41)	3,24 ± 0,04	93,9	0,19 ± 0,00	79,3
9	75 (0)	1,50 (0)	2,83 ± 0,05	82,0	0,27 ± 0,02	83,9*
10	75 (0)	1,50 (0)	2,77 ± 0,03	80,3	0,22 ± 0,02	77,3
11	75 (0)	1,50 (0)	2,92 ± 0,05	84,6	0,22 ± 0,02	76,6

*Maiores valores observados, **Menores valores observados, [§]Eficiência de microencapsulação expressa em percentual de bicarbonato de sódio microencapsulado, considerando que 0,17 g de bicarbonato de sódio puro produz 3,45 % CO₂ e equivale à 100 % de eficiência

A análise estatística foi utilizada para identificar a influência das variáveis nas respostas estudadas (nível de confiança de 95 %); pois na tentativa de se propor um modelo empírico, foi verificado pelo Teste F valores de $F_{calculado}$ menores que o valor de $F_{tabelado}$ (regressão) e $F_{calculado}$ maiores que o valor de $F_{tabelado}$ (falta de ajuste), além de baixos valores para o coeficiente de determinação (R^2). A Análise de Variância encontra-

se no Apêndice A. Deste modo, foram apresentados os efeitos estimados e diagramas de Pareto para analisar as influências das variáveis independentes nas respostas.

Os diâmetros médios volumétricos $D_{[4,3]}$ das micropartículas obtidas, encontram-se descritos na Tabela 5.8. Os maiores diâmetros encontrados foram 344,7 μm , 287,2 μm e 253,5 μm , para as aberturas de 1,0; 1,5 e 1,2 mm, respectivamente. Observou-se que os maiores diâmetros corresponderam aos ensaios com a pressão do ar de atomização no nível -1 (1,15 kgf/cm^2), enquanto que os menores diâmetros observados (78,3 μm ; 157,1 μm e 173,3 μm , respectivamente para os diâmetros do bico de 1,2; 1,0 e 1,5) foram obtidos nos ensaios onde a pressão estava fixada no nível +1 (1,85 kgf/cm^2), para os diâmetros de abertura de 1,0 e 1,2 mm, exceto para o de 1,5 mm cuja pressão estava ajustada para -1 (1,15 kgf/cm^2). Zhou et al. (1997) também encontram correlação entre o diâmetro médio da partícula e a pressão de atomização. Estes autores relataram que o tamanho das gotas diminuiu com o aumento na pressão do gás de atomização, passando de 82,3 μm para 51,3 μm em função do aumento da pressão de 20 Psi para 30 Psi. Ainda, constataram que a velocidade da gota aumentou com o aumento da pressão do ar de atomização onde a velocidade de uma partícula com 20 μm passou de 61 m/s para 80 m/s, quando a pressão foi aumentada de 20 Psi para 30 Psi.

Ainda, pode-se observar que, à medida que se aumenta o diâmetro de abertura do bico atomizador de 1,0 para 1,2 mm ocorre uma diminuição do tamanho da micropartícula. Entretanto, quando se aumenta o diâmetro de abertura de 1,2 para 1,5 mm o tamanho da micropartícula tende ser maior. As micropartículas obtidas com o diâmetro de abertura de 1,0 mm apresentaram o maior tamanho, seguidas daquelas obtidas com o diâmetro de abertura de 1,5 mm e por último as obtidas com diâmetro de abertura de 1,2 mm (menor diâmetro volumétrico).

Tabela 5.8 - Diâmetros médios volumétricos - $D_{[4,3]}$ (μm) das micropartículas obtidas nos experimentos realizados por *spray cooling*, para os três diâmetros de abertura do bico atomizador.

Ensaio	d = 1,0 mm	d = 1,2 mm	d = 1,5 mm
1	344,7 \pm 4,11*	253,5 \pm 3,30*	173,3 \pm 2,34**
2	326,0 \pm 3,31	177,0 \pm 1,60	287,2 \pm 1,76*
3	157,1 \pm 2,66**	78,3 \pm 3,70**	243,8 \pm 1,34
4	195,2 \pm 2,37	146,1 \pm 2,25	225,5 \pm 2,98
5	212,3 \pm 3,69	155,5 \pm 3,86	227,3 \pm 2,36
6	215,2 \pm 2,86	155,5 \pm 3,00	216,4 \pm 2,51
7	344,3 \pm 2,73	284,4 \pm 3,75	245,3 \pm 2,01
8	256,6 \pm 2,75	174,4 \pm 3,35	253,9 \pm 2,89
9	263,8 \pm 2,80	175,4 \pm 2,67	251,4 \pm 1,08
10	274,6 \pm 1,56	184,5 \pm 3,19	244,9 \pm 2,33
11	293,4 \pm 2,57	173,5 \pm 3,38	246,3 \pm 2,21

*Maiores diâmetros médios; **Menores diâmetros médios

O maior diâmetro médio encontrado (344,71 μm) foi o do ensaio 1 (d = 1,0 mm) enquanto que o menor (78,34 μm) foi observado no ensaio 3 (d = 1,2 mm). Em estudos realizados por Maschke et al. (2007), o diâmetro médio das micropartículas produzidas por *spray cooling* variaram de 182,2 à 315 μm .

5.3.1.1 Eficiência de microencapsulação (EM)

Na Figura 5.5, observa-se a variação das eficiências de microencapsulação obtida nas condições dos ensaios do delineamento experimental para os 3 diâmetros de atomização, mostrando que eficiências da mesma ordem de grandeza puderam ser obtidas nos 3 casos analisados.

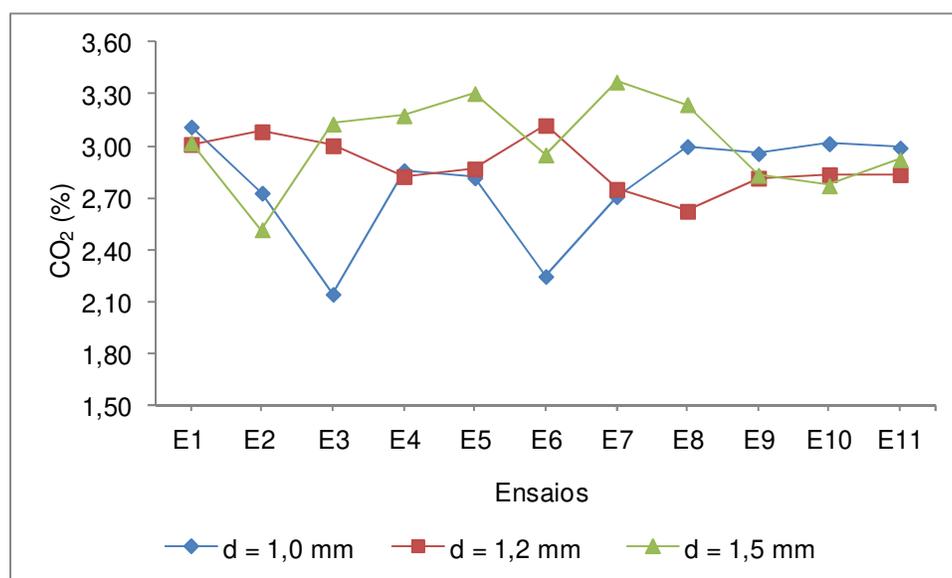


Figura 5.5 - Eficiência de microencapsulação (EM) dos ensaios realizados por *spray cooling*, para os três diâmetros do bico de atomização.

Para o diâmetro 1,0 mm de abertura do bico atomizador, observou-se que a maior eficiência de microencapsulação foi obtida no ensaio 1 (3,11 %), enquanto que a menor no ensaio 3 (2,15 %). Para os diâmetros de 1,2 e 1,5 mm, os maiores valores encontrados corresponderam aos ensaios 6 e 7, com 3,12 % e 3,37 %, respectivamente, enquanto que os menores valores corresponderam aos ensaios 8 (2,62 %) e 2 (2,52 %).

Para efeito de comparação, foi determinado experimentalmente o percentual de CO₂ produzido por uma massa de 0,17 g de bicarbonato de sódio puro. O valor da massa

sugerida pelo método (1,70 g) foi reduzido em 10 vezes a fim de se poder quantificar o percentual de CO₂ do produto na sua forma pura, devido à limitação do equipamento e também para facilitar a comparação com os resultados experimentais, uma vez que 10 % da massa de micropartículas é bicarbonato de sódio (0,17 g).

O valor médio de percentual de CO₂ encontrado para o bicarbonato de sódio puro foi de 3,45 %. Desta forma, supondo uma eficiência de microencapsulação de 100 %, esperar-se-ia encontrar esse mesmo valor para essa variável, ou então que os valores das respostas EM e BSS somadas, seriam iguais a esse valor. Entretanto, isso não foi observado nesses experimentos devido, principalmente, às perdas de materiais ocorridas no processo (materiais aderidos nas paredes do equipamento, etc.).

Logo, as maiores eficiências entre os processos para os diâmetros de 1,0 mm (E1); 1,2 mm (E6) e 1,5 mm (E7) foram 90,1, 90,4 e 97,6 %, respectivamente, enquanto que as menores foram 62,3 % (E3), 75,9 % (E8) e 73,0 % (E2).

O percentual médio obtido para o fermento químico comercial (0,17 g de amostra) foi de 1,07 %. Novamente, fazendo-se a correlação com o % CO₂ de 3,45 %, identificou-se a quantidade de 0,053 g de bicarbonato de sódio na massa de 0,17 g, o que corresponde à cerca de 31 % deste na formulação do fermento químico.

O coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística para a resposta eficiência de microencapsulação (EM), encontram-se nas Tabelas 5.9, 5.10 e 5.11, respectivamente, para os diâmetros de atomização de 1,0; 1,2 e 1,5 mm.

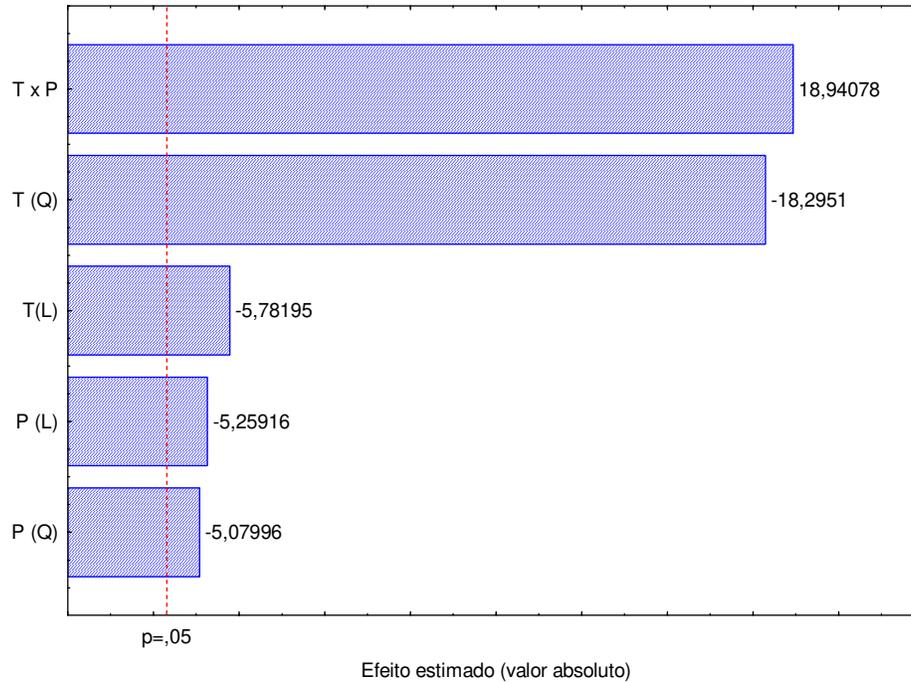
As Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 apresentam os diagramas de Pareto, para os diâmetros de abertura de 1,0 mm, 1,2 mm e 1,5 mm, respectivamente. Estes diagramas representam os efeitos principais das variáveis independentes (temperatura de entrada da dispersão e pressão do ar de atomização) de maneira isolada e de suas interações, para a variável dependente EM.

Os efeitos estatisticamente significativos localizam-se à direita do limiar de significância ($p \leq 0,05$). Os valores dos efeitos estimados indicam quanto cada fator influencia na resposta estudada. Quanto maior é o seu valor, maior é a sua influência, e um efeito positivo indica que ao passar de um nível $-\alpha$ para um nível $+\alpha$, a resposta tem seu valor aumentado ao passo que um efeito negativo (-) implica que o aumento nas variáveis (nível $-\alpha$ para $+\alpha$) conduz a um decréscimo na resposta.

Tabela 5.9 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta eficiência de microencapsulação (EM) ($d = 1,0$ mm).

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim -95	Lim +95
Média	2,99	0,02	179,11	0,0000*	2,92	3,06
T (L)	-0,06	0,01	-5,78	0,0286*	-0,10	-0,02
T (Q)	-0,22	0,01	-18,30	0,0030*	-0,28	-0,17
P (L)	-0,05	0,01	-5,26	0,0343*	-0,10	-0,01
P (Q)	-0,06	0,01	-5,08	0,0366*	-0,11	-0,01
T x P	0,27	0,01	18,94	0,0028*	0,21	0,34

*Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.



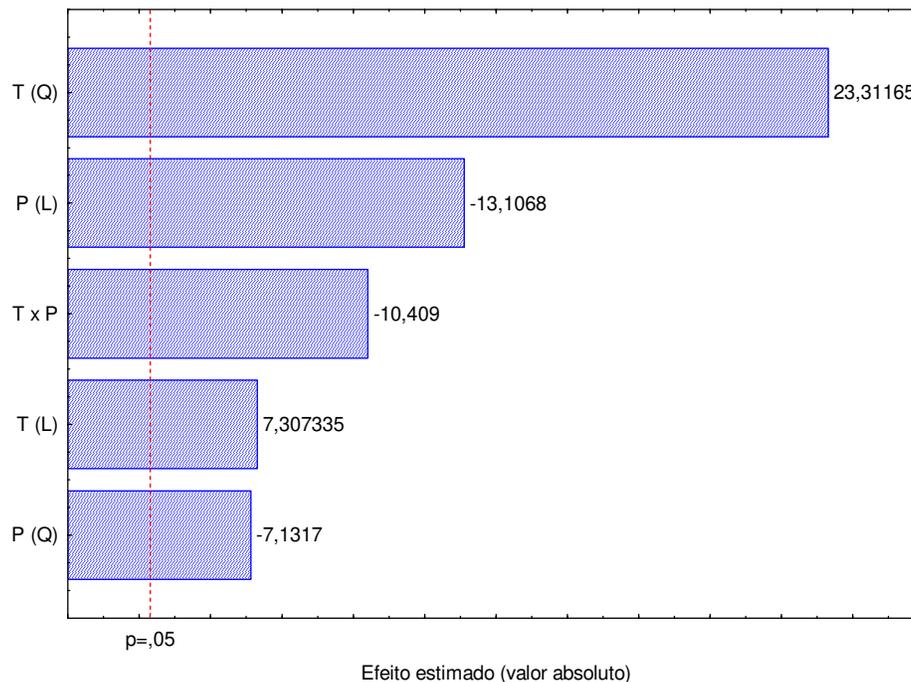
Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.

Figura 5.6 - Diagrama de Pareto para a resposta eficiência de microencapsulação (EM), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,0 mm.

Tabela 5.10 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta eficiência de microencapsulação (EM) (d = 1,2 mm).

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim -95	Lim +95
Média	2,83	0,01	408,52	0,0000*	2,80	2,86
T (L)	0,03	0,00	7,31	0,0182*	0,01	0,05
T (Q)	0,12	0,01	23,31	0,0018*	0,10	0,14
P (L)	-0,06	0,00	-13,11	0,0058*	-0,07	-0,04
P (Q)	-0,04	0,01	-7,13	0,0191*	-0,06	-0,01
T x P	-0,06	0,01	-10,41	0,0091*	-0,09	-0,04

*Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.



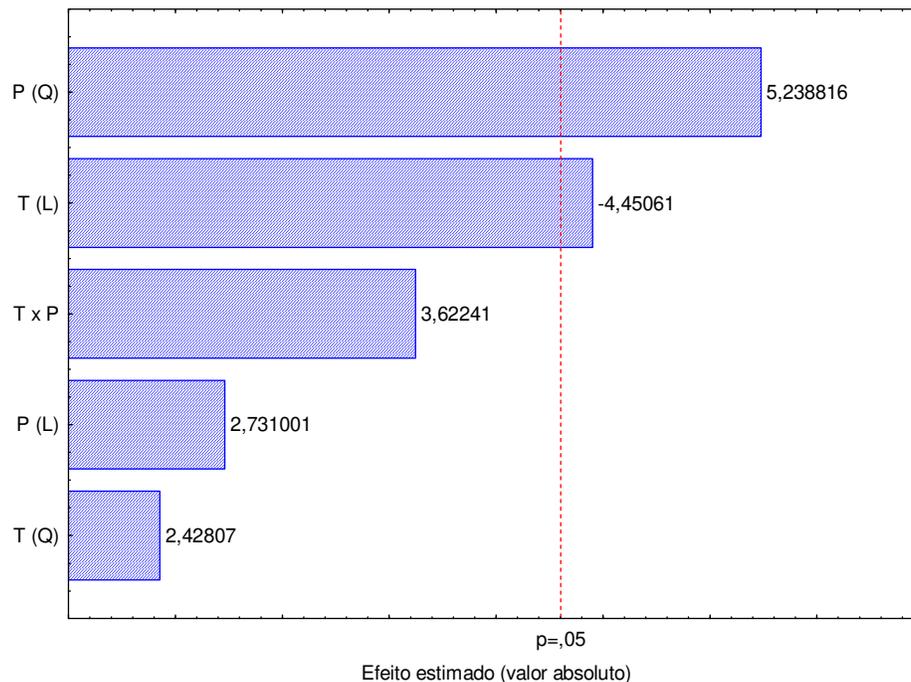
Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.

Figura 5.7 - Diagrama de Pareto para a resposta eficiência de microencapsulação (EM), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,2 mm.

Tabela 5.11 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta eficiência de microencapsulação (EM) ($d = 1,5$ mm).

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim -95	Lim +95
Média	2,84	0,04	65,04	0,0002*	2,65	3,03
T (L)	-0,12	0,03	-4,45	0,0470*	-0,23	0,00
T (Q)	0,08	0,03	2,43	0,1359	-0,06	0,22
P (L)	0,07	0,03	2,73	0,1120	-0,04	0,19
P (Q)	0,17	0,03	5,24	0,0346*	0,03	0,31
T x P	0,14	0,04	3,62	0,0685	-0,03	0,30

*Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.



Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.

Figura 5.8 - Diagrama de Pareto para a resposta eficiência de microencapsulação (EM), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,5 mm.

Por meio dos diagramas de Pareto, observou-se que o comportamento das variáveis independentes foi distinto dependendo do diâmetro do bico atomizador. Para o diâmetro de 1,0 mm, a variável que apresentou maior influência na eficiência de microencapsulação foi a interação entre a pressão e a temperatura, indicando que o efeito conjunto é o mais importante na EM. Apesar de todas as variáveis e a interação entre elas apresentarem efeitos estatisticamente significativos, houve uma variação de aproximadamente 28 % na eficiência, considerando o maior 3,11 % de CO₂ (90,1 % de eficiência) e o menor valor (2,15 % de CO₂, 62,3 % de eficiência) encontrados. Para o diâmetro de 1,2 mm, observou-se que o efeito quadrático da temperatura foi o mais pronunciado, apresentando valor positivo, o que significa que um aumento na variável resulta em uma maior eficiência. Essa variável combinada com a pressão do ar de atomização também se apresentou estatisticamente significativa. Para o diâmetro de abertura de 1,5 mm, o efeito quadrático da pressão do ar de atomização e o efeito linear da temperatura mostraram efeitos significativos nessa resposta.

5.3.1.2 Bicarbonato de sódio superficial (BSS)

Pela Figura 5.9, observou-se que as melhores condições experimentais para essa variável dependente, ou seja, os menores valores BBS, foram as do ensaio 1 (d = 1,0 mm) e ensaio 2 (d = 1,2 mm e 1,5 mm) com 0,19 (E1), 0,22 (E2) e 0,15 % (E2), respectivamente. Nos três experimentos, a pressão estava fixada no valor -1 (1,15 kgf/cm²). As piores respostas (maiores percentuais de CO₂) foram 0,39 % (E7); 0,43 % (E7) e 0,24 % (E6), para os diâmetros de 1,0; 1,2 e 1,5 mm, respectivamente. Ainda, de modo geral, o diâmetro 1,5 mm apresentou os menores valores para essa resposta, indicando menores perdas no de processo.

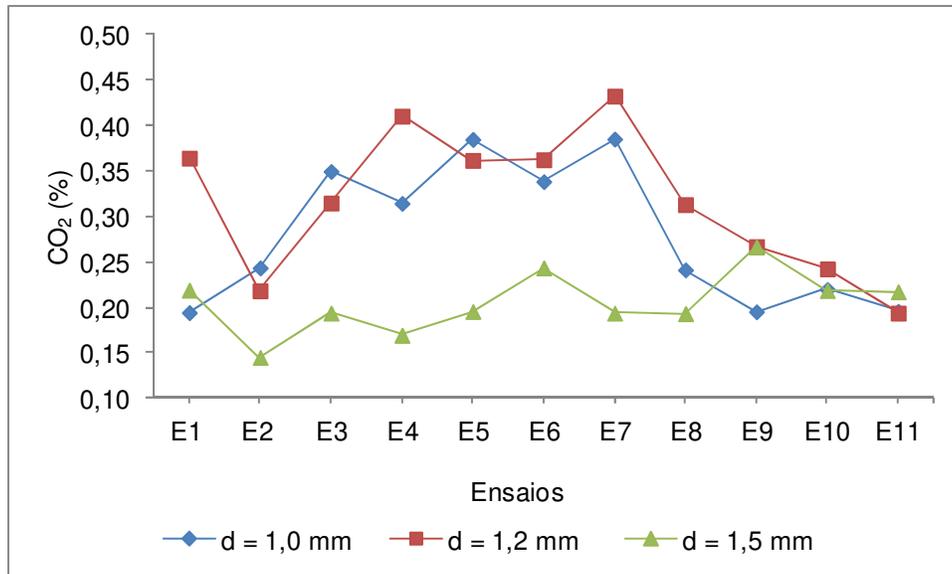


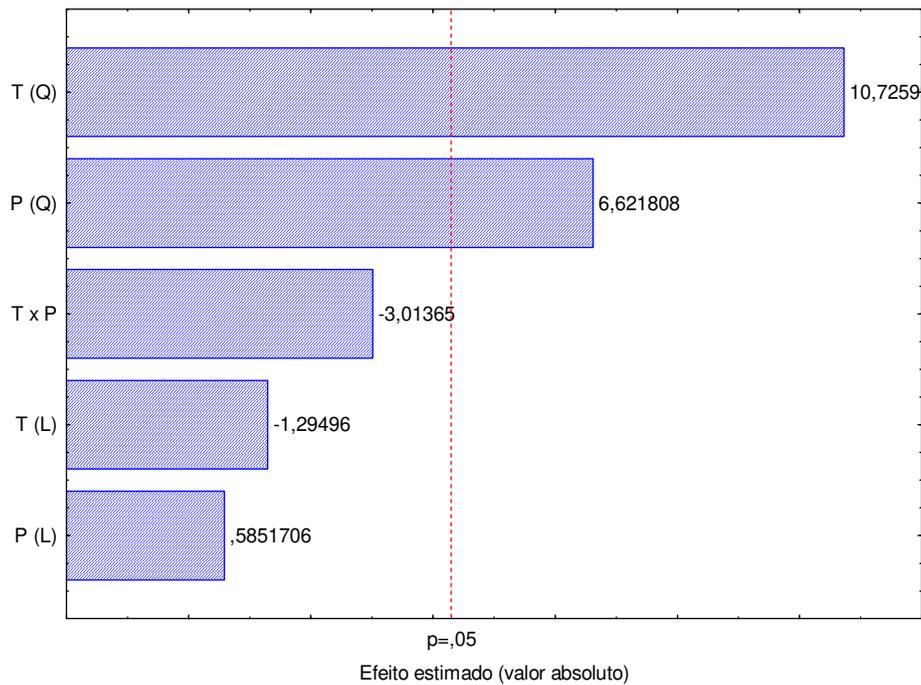
Figura 5.9 - Bicarbonato de sódio superficial (BSS) dos ensaios realizados por *spray cooling*, para os três diâmetros do bico de atomização.

As Tabelas 5.12, 5.13 e 5.14 apresentam coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística para a resposta bicarbonato de sódio superficial (BSS), enquanto que as Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 mostram os efeitos das variáveis independentes pelo diagrama de Pareto, para os diâmetros de abertura de 1,0; 1,2 e 1,5 mm, respectivamente.

Tabela 5.12 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta bicarbonato de sódio superficial (BSS) ($d = 1,0$ mm).

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim -95	Lim +95
Média	0,20	0,01	25,24	0,0016*	0,17	0,24
T (L)	-0,01	0,00	-1,29	0,3247	-0,03	0,01
T (Q)	0,06	0,01	10,73	0,0086*	0,04	0,09
P (L)	0,00	0,00	0,59	0,6177	-0,02	0,02
P (Q)	0,04	0,01	6,62	0,0221*	0,01	0,06
T x P	-0,02	0,01	-3,01	0,0947	-0,05	0,01

*Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.



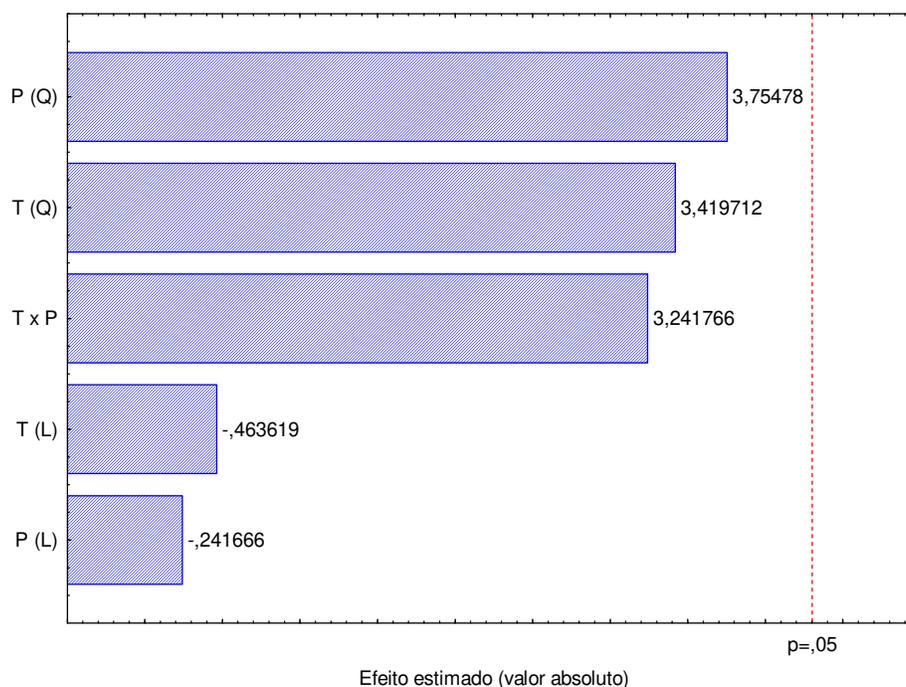
Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.

Figura 5.10 - Diagrama de Pareto para a resposta bicarbonato de sódio superficial (BSS), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,0 mm.

Tabela 5.13 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta bicarbonato de sódio superficial BSS (d = 1,2 mm).

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim -95	Lim +95
Média	0,23	0,02	10,92	0,0083*	0,14	0,33
T (L)	-0,01	0,01	-0,46	0,6885	-0,06	0,05
T (Q)	0,05	0,02	3,42	0,0759	-0,01	0,12
P (L)	0,00	0,01	-0,24	0,8316	-0,06	0,05
P (Q)	0,06	0,02	3,75	0,0642	-0,01	0,13
T x P	0,06	0,02	3,24	0,0834	-0,02	0,14

*Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.



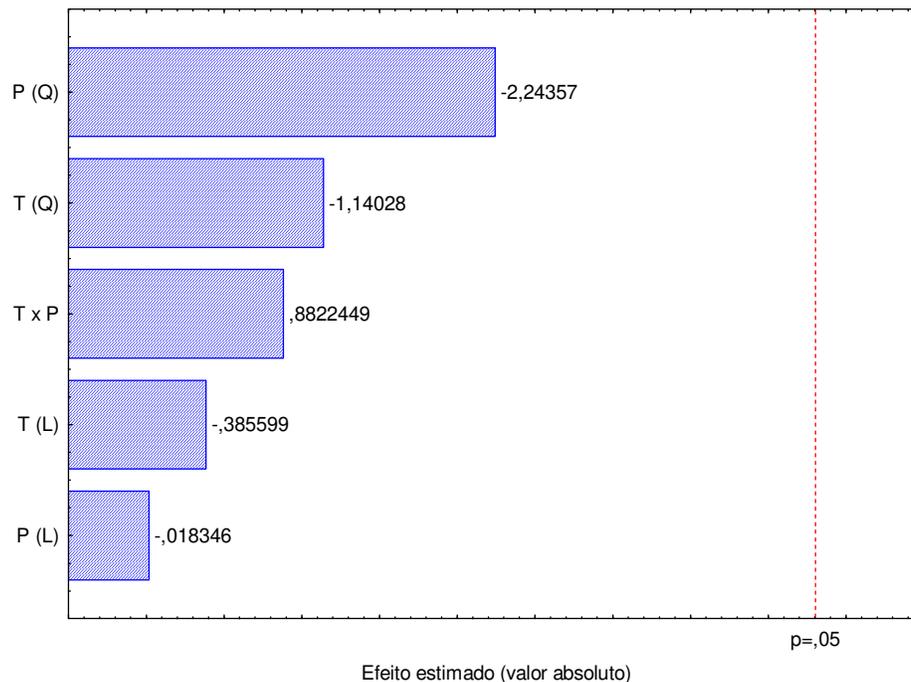
Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.

Figura 5.11 - Diagrama de Pareto para a resposta bicarbonato de sódio superficial (BSS), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,2 mm.

Tabela 5.14 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta bicarbonato de sódio superficial BSS (d = 1,5 mm).

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim -95	Lim +95
Média	0,23	0,02	14,45	0,0048*	0,16	0,30
T (L)	0,00	0,01	-0,39	0,7369	-0,05	0,04
T (Q)	-0,01	0,01	-1,14	0,3723	-0,06	0,04
P (L)	0,00	0,01	-0,02	0,9870	-0,04	0,04
P (Q)	-0,03	0,01	-2,24	0,1540	-0,08	0,02
T x P	0,01	0,01	0,88	0,4707	-0,05	0,07

*Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.



Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.

Figura 5.12 - Diagrama de Pareto para a resposta bicarbonato de sódio superficial (BSS), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,5 mm.

Apenas para o diâmetro de 1,0 mm, observou-se efeito significativo da pressão na resposta BSS. Para os diâmetros de 1,2 e 1,5 mm, nenhuma das variáveis estudadas apresentou efeito nessa resposta.

A faixa de BSS nos 3 casos analisados variou entre 0,15 % de CO₂ superficial (diâmetro de 1,5 mm) e 0,43 % (diâmetro de 1,2 mm). Considerando que a busca, nesse caso, é por uma menor porcentagem de CO₂ superficial, verificou-se que se pode obter baixos valores com a utilização dos 3 diâmetros de atomizador. No caso do menor diâmetro, quanto menor a pressão aplicada, melhor a resposta BSS.

5.3.1.3 Rendimento (R)

A Figura 5.13 apresenta o gráfico que representa a resposta rendimento (R) para os ensaios do delineamento experimental nos três diâmetros de bico atomizador estudados.

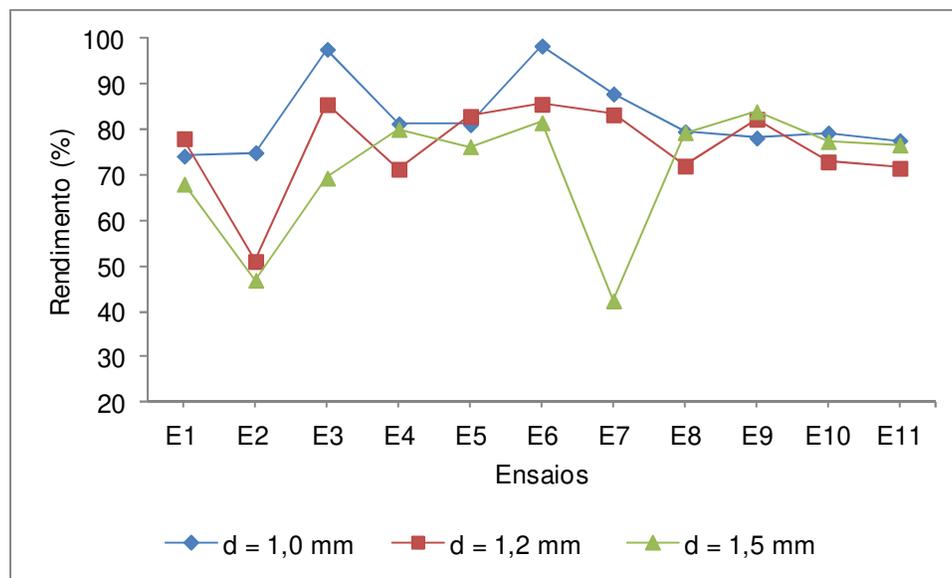


Figura 5.13 - Rendimento (R) dos ensaios realizados por *spray cooling*, para os três diâmetros do bico de atomização.

O rendimento de processo para o diâmetro de 1,0 mm variou de 74,2 a 98,4 %. Para essa abertura de bico, observa-se que os maiores valores foram encontrados nos ensaios realizados com pressões maiores. Nos ensaios com o diâmetro de 1,2 mm, o maior e o menor valor encontrados foram 85,6 e 51,1 %, enquanto que para o diâmetro de 1,5 mm, esses valores foram 83,9 e 42,4 %, respectivamente.

O pior rendimento (42,4 %) ocorreu no ensaio 7 (diâmetro de 1,5 mm), temperatura de entrada fixada no ponto central (75 °C) e pressão do ar de atomização (1,0 kgf/cm²). Já, o melhor rendimento (98,4 %) ocorreu no ensaio 6 (diâmetro igual a 1,0 mm), com condições experimentais fixadas em 85 °C (+ α) e 1,50 kgf/cm² (PC). Maschke et al. (2007) encontraram rendimentos que variaram de 79 % a 95 % no processo de obtenção de micropartículas lipídicas contendo insulina por *spray cooling*.

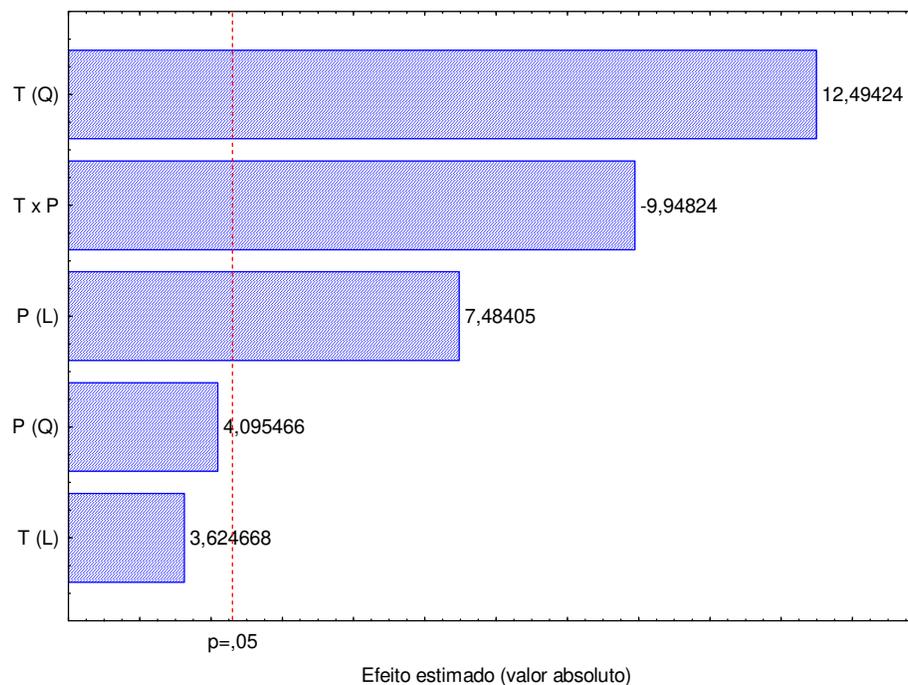
Para essa resposta, é importante ressaltar algumas observações realizadas durante a execução dos experimentos. Nos ensaios cuja temperatura da gordura estava fixada em valores mais elevados, principalmente naqueles onde as pressões eram mais baixas, observou-se a formação de placas de micropartículas no fundo do recipiente coletor, o que acarretou na diminuição do rendimento. Isso pode ser explicado pela ineficiência de troca térmica, uma vez que as micropartículas com temperaturas mais elevadas e menor velocidade atingiram o fundo do coletor antes mesmo de estarem completamente solidificadas (como se tivesse sido realizado o gotejamento da gordura no interior do coletor). A influência da temperatura de entrada pode ser constatada no diagrama de Pareto dos ensaios realizados com o diâmetro de abertura = 1,0 mm.

As Tabelas 5.15, 5.16 e 5.17 apresentam coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística para a resposta rendimento (R) enquanto que as Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 mostram os efeitos das variáveis independentes pelo diagrama de Pareto, respectivamente, para os diâmetros de abertura de 1,0 mm, 1,2 mm e 1,5 mm.

Tabela 5.15 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta rendimento (R) ($d = 1,0$ mm).

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim -95	Lim +95
Média	78,35	0,49	158,32	0,0000*	76,23	80,48
T (L)	1,10	0,30	3,62	0,0684	-0,21	2,41
T (Q)	4,53	0,36	12,49	0,0063*	2,97	6,08
P (L)	2,27	0,30	7,48	0,0174*	0,97	3,58
P (Q)	1,48	0,36	4,10	0,0548	-0,08	3,04
T x P	-4,26	0,43	-9,95	0,0100*	-6,11	-2,42

*Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.



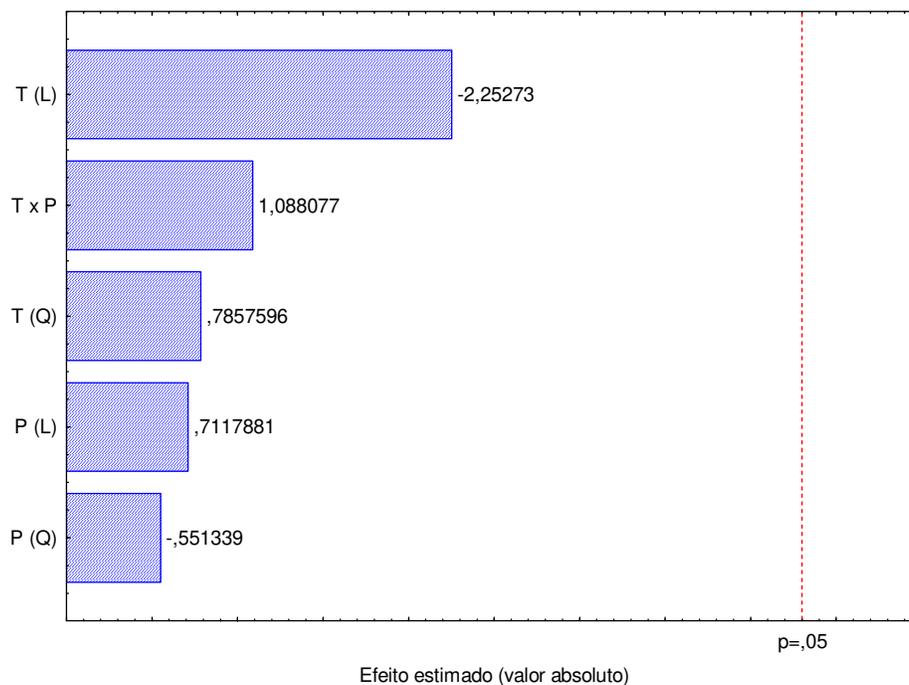
Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.

Figura 5.14 - Diagrama de Pareto para a resposta rendimento (R), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,0 mm.

Tabela 5.16 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta rendimento (R) ($d = 1,2$ mm).

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim -95	Lim +95
Média	75,61	3,39	22,30	0,0020*	61,02	90,20
T (L)	-4,68	2,08	-2,25	0,1531	-13,63	4,26
T (Q)	1,95	2,48	0,79	0,5143	-8,73	12,63
P (L)	1,48	2,08	0,71	0,5504	-7,47	10,43
P (Q)	-1,37	2,48	-0,55	0,6368	-12,04	9,31
T x P	3,20	2,94	1,09	0,3902	-9,44	15,83

*Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.



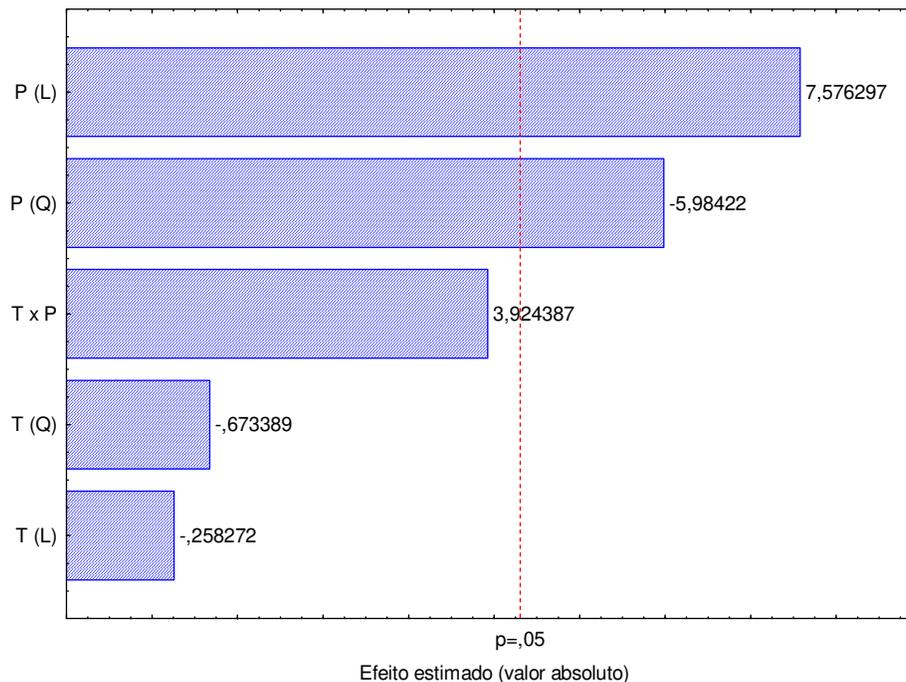
Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.

Figura 5.15 - Diagrama de Pareto para a resposta rendimento (R), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,2 mm.

Tabela 5.17 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta rendimento R (d = 1,5 mm).

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim -95	Lim +95
Média	79,30	2,33	33,96	0,0009*	69,25	89,35
T (L)	-0,37	1,43	-0,26	0,8203	-6,53	5,79
T (Q)	-1,15	1,71	-0,67	0,5701	-8,50	6,20
P (L)	10,85	1,43	7,58	0,0170*	4,69	17,01
P (Q)	-10,22	1,71	-5,98	0,0268*	-17,58	-2,87
T x P	7,94	2,02	3,92	0,0592	-0,76	16,64

*Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.



Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; T é a temperatura de entrada da dispersão; P é a pressão de atomização e T x P a interação entre as variáveis independentes.

Figura 5.16 - Diagrama de Pareto para a resposta rendimento (R), diâmetro de abertura de bico atomizador 1,5 mm.

Por meio dos diagramas de Pareto, observou-se comportamentos diferentes das influências das variáveis para diferentes aberturas do bico atomizador. Empregando-se a abertura de bico atomizador de 1,0 mm, a temperatura foi a variável isolada que apresentou maior influência (positiva), seguida da interação entre as variáveis (efeito negativo) enquanto que a pressão apresentou menor efeito nessa resposta (positivo). Também para o rendimento do processo, o efeito conjunto das variáveis independentes mostrou-se significativo. Para o diâmetro de 1,2 mm não houve influência das variáveis nem de das suas interações enquanto que para o diâmetro de 1,5 mm a pressão, termo linear com efeito positivo e termo quadrático com efeito negativo, foi a variável que influenciou nessa resposta.

A análise dos resultados para as 3 respostas, EM, BSS e R, para o diâmetro de bico igual a 1,0 mm, mostrou que menores níveis de pressão e temperatura resultaram em melhores EE e menores BSS (desejável); entretanto, o maior rendimento foi obtido em maiores níveis de pressão e menores níveis de temperatura. Assim, existe o compromisso entre a eficiência da microencapsulação e o rendimento do processo, sendo necessário um procedimento de otimização para que se atinja o melhor rendimento possível com a maior eficiência de encapsulação. No caso analisado, o rendimento para a maior EM foi de 74,2 % (satisfatória).

Para o diâmetro de 1,0 mm, as melhores respostas combinadas foram as do ensaio 1 ($D_{[4,3]} = 344,7 \mu\text{m}$). Para o diâmetro de 1,2 mm as do ensaio 6 ($D_{[4,3]} = 155,5 \mu\text{m}$), enquanto que para o diâmetro de 1,5 mm as melhores respostas foram encontradas no ensaio 4 ($D_{[4,3]} = 225,5 \mu\text{m}$).

5.3.2 Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram obtidas microscopias óticas dos 33 ensaios realizados, porém foram apresentadas somente aquelas referentes às melhores respostas do planejamento para cada diâmetro estudado. Entretanto, foi observado que em todas as corridas experimentais as micropartículas apresentaram as mesmas características morfológicas.

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada somente para os produtos resultantes das melhores condições experimentais de cada um dos diâmetros de capa de fluido do bico atomizador, E1, E6 e E4, para os diâmetros 1,0, 1,2 e 1,5 mm.

Na Figura 5.17, tem-se a microscopia ótica do bicarbonato de sódio puro (a) e de uma micropartícula (b), onde é possível visualizar a presença de cristais de bicarbonato de sódio no interior da mesma, demonstrando a viabilidade do processo de microencapsulação.

As micropartículas produzidas nesse estudo apresentaram formato arredondado e estrutura interna com um ou vários cristais de bicarbonato no interior, enquanto que pela MEV, pode-se observar para a melhor condição experimental de cada diâmetro um aspecto de superfície com rugosidades. Na Figura 5.18, encontra-se a micrografia do E1, $d = 1,0$ mm.

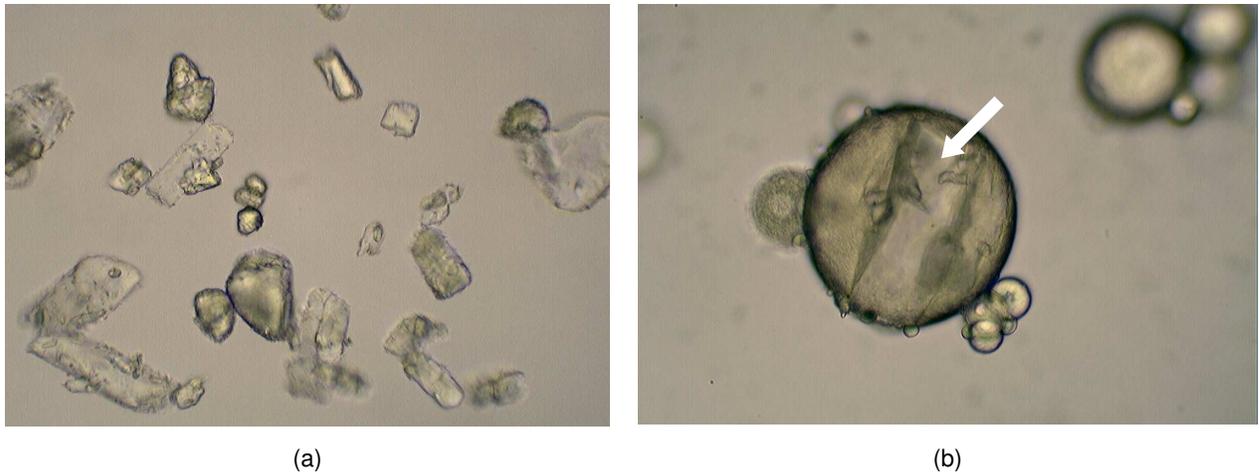


Figura 5.17 - Microscopias óticas (aumento 25 x) onde em (a) tem-se o bicarbonato de sódio puro e em (b) uma micropartícula, ensaio 6, diâmetro de bico atomizador de 1,0 mm, onde a seta aponta para o cristal aprisionado.

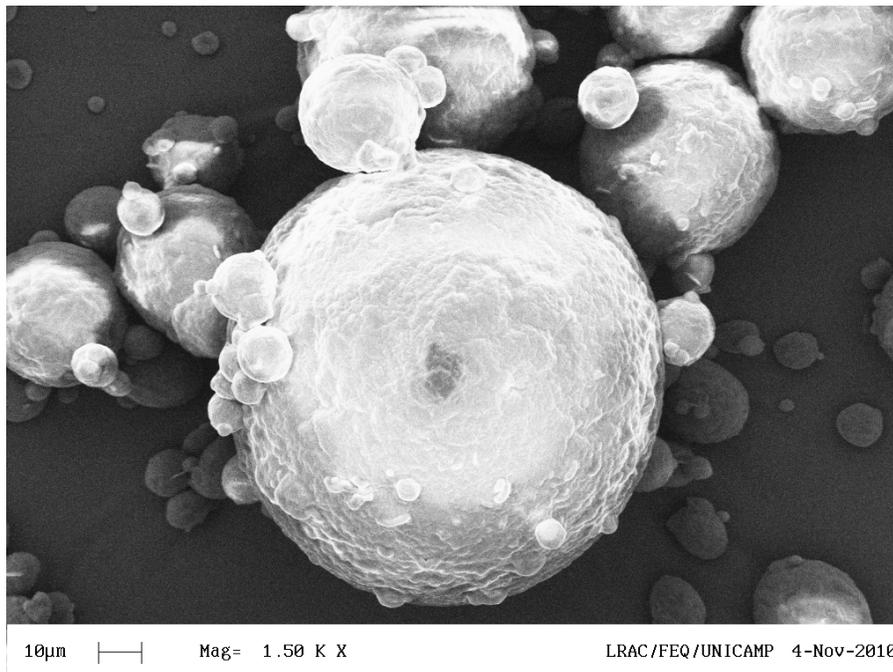


Figura 5.18 - Microscopia eletrônica de varredura das micropartículas de bicarbonato de sódio obtidas por processo por *spray cooling* (E1, d = 1,0 mm).

Pela Figura 5.19, pode ser visualizar a variabilidade de tamanho das micropartículas obtidas (a e b). Essa variabilidade é característica do processo de obtenção em *spray cooling*, que além dessa desvantagem apresenta quantidades significativas de recheio na superfície da micropartícula (GOUIN, 2004; ILIC et al., 2009).

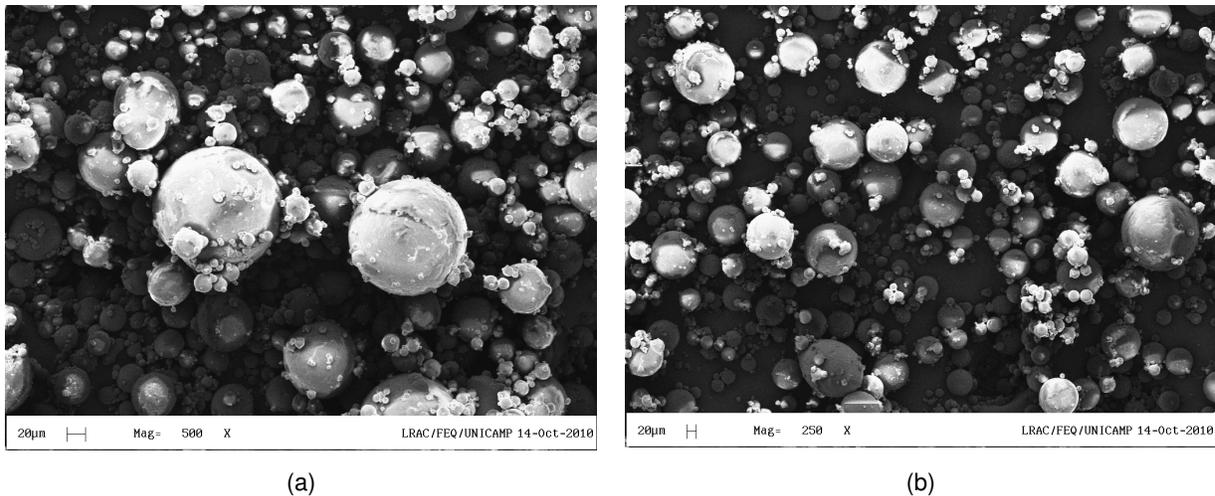


Figura 5.19 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das micropartículas, onde em (a) tem-se uma amostra do Ensaio 6, diâmetro 1,2 mm e (b) Ensaio 4, diâmetro 1,5 mm (ambas escala 20 µm).

A presença de ácido esteárico na composição de misturas empregadas como material de recobrimento (conforme descrito na composição em ácidos graxos é o segundo ácido graxo mais abundante na mistura lipídica) confere às micropartículas imperfeições e rugosidades na sua superfície (RODRIGUEZ et al., 1999; SAVOLANAINEN et al., 2002; PILARSKI et al., 2009). Na Figura 5.20, é possível visualizar uma micropartícula partida.

A combinação de gordura totalmente hidrogenada de palma com o óleo pode potencializar o “efeito labirinto” (MELLEMA et al., 2006), devido ao preenchimento dos espaços entre as placas de cristais com o óleo líquido a temperatura ambiente. Esse

fenômeno pode retardar a difusão dos compostos hidrofílicos presentes no interior da micropartícula.

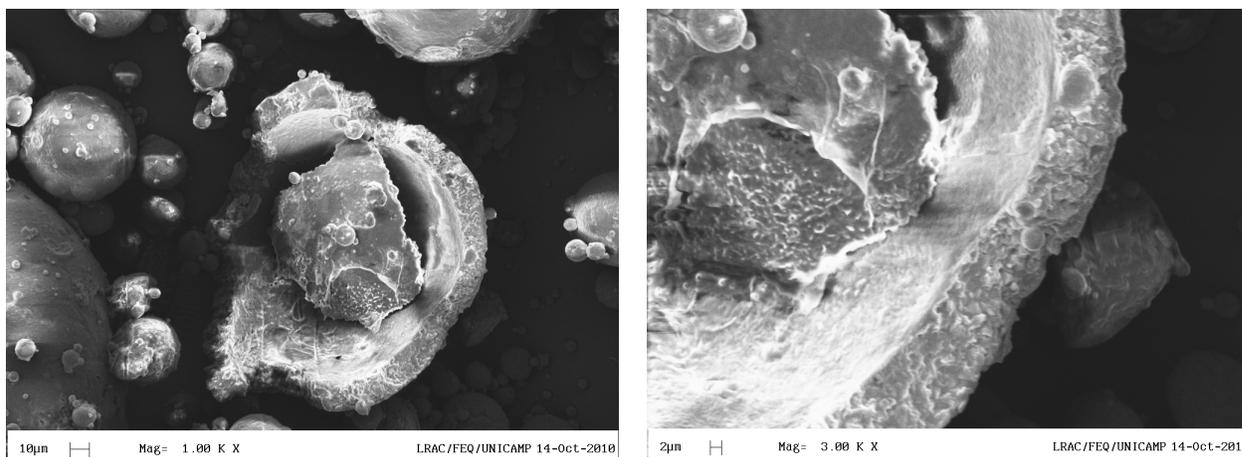


Figura 5.20 - Microscopia eletrônica de varredura das micropartículas lipídicas obtidas no Ensaio 4, diâmetro 1,5 mm, onde as micrografias mostram uma partícula partida, indicando a estrutura de partícula do tipo simples.

A microscopia ótica com placa de aquecimento (Figura 5.21) foi realizada com o intuito de se demonstrar o perfil de fusão da micropartícula lipídica, na faixa de 25 °C a 60 °C. Pela Figura 5.21, observou-se que com a elevação da temperatura, partindo de temperatura ambiente (a) a 53 °C (b) ocorreu uma mínima modificação na estrutura lipídica. Quando se aumentou a temperatura de 53 para 55 °C (c) foi possível verificar o início da fusão. Aos 55 °C (PF desejado) a maior parte do material já se encontrava fundida, ao passo que em 60 °C (d) observou-se a fusão completa do material lipídico.

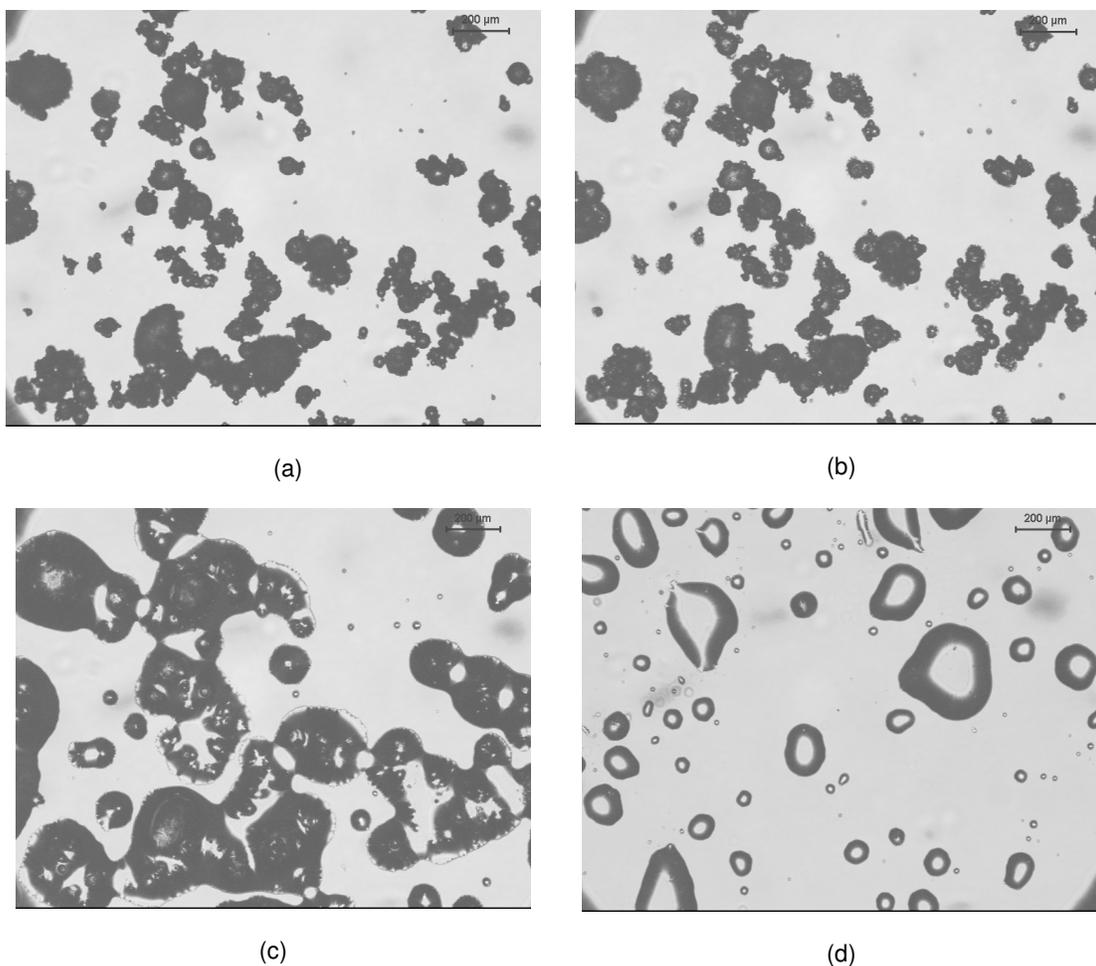


Figura 5.21 - Microscopia ótica das micropartículas, ensaio 4, diâmetro = 1,5 mm com placa de aquecimento onde (a) temperatura ambiente (25 °C), (b) à 53 °C, (c) à 55 °C e (d) à 60 °C.

5.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Ainda, foi realizada a análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para a melhor condição de cada diâmetro de abertura e também para a mistura lipídica (Tabela 5.18), com o intuito de se verificar as temperaturas de fusão e cristalização após o processo de obtenção das micropartículas. Os termogramas obtidos encontram-se no Apêndice B.

Tabela 5.18 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) das três melhores respostas dos planejamentos experimentais por *spray cooling* e da mistura lipídica.

Etapas	T_{Inicial} (°C)	T_{Final} (°C)	T_{Pico} (°C)	Entalpia (J/g)	Altura pico (mW)
E1 (d = 1,0 mm)					
Fusão (20 a 80°C)	52,5	60,2	58,8	105,7	1,6
E6 (d = 1,2 mm)					
Fusão (20 a 80°C)	53,0	60,7	59,2	107,3	1,6
E4 (d = 1,5 mm)					
Fusão (20 a 80°C)	53,9	60,9	59,0	99,1	1,5
Mistura					
Cristalização	43,0	23,7	40,7	-80,2	-2,8
Fusão	52,1	61,0	58,9	113,4	1,3

A técnica analítica de DSC fornece medições diretas da energia envolvida na fusão e na cristalização das gorduras. A cristalização de líquidos resulta na contração do volume e é um processo exotérmico (positivo), enquanto que a fusão de uma gordura resulta na expansão do volume e é um processo endotérmico (negativo) (TAN, CHE MAN, 2002).

Em todos os termogramas, observou-se somente um evento térmico (um pico), onde nas curvas de aquecimento os picos formados (indicando a fusão) estiveram entre as faixas de 55 - 60 °C. Na curva de cristalização da mistura, é possível se observar o início da formação do pico na temperatura próxima à 30 °C (ocasionado pela presença do óleo na mistura).

Esses resultados corroboram as demais análises realizadas (RMN, Tabela 5.2 e ponto de amolecimento pelo método do capilar aberto, Figura 5.4) com o intuito de se confirmar o ponto de fusão da mistura lipídica e das micropartículas. Isso demonstra que a proporção da mistura lipídica constituída por 57,5 % de GPTH e 42,5 de OP, atendeu o

requisito de PF de 55 °C. Caso houvesse discrepância entre esses resultados, possivelmente erros experimentais teriam ocorrido, particularmente no estudo da escolha da melhor proporção realizada pelo método do capilar aberto. Ressalta-se ainda, que quando se trabalha com o óleo de palma refinado, a etapa de aquecimento para a sua homogeneização antes da pesagem e mistura com a GPTH é de estrita importância, pois caso esse procedimento não seja realizado, ocorrerão grandes variações no ponto de fusão dentro de uma mesma replicata.

5.4 Obtenção do bicarbonato de sódio aglomerado em leito vibrofluidizado

Os primeiros ensaios realizados para avaliar a viabilidade do processo de recobrimento do bicarbonato de sódio foram realizados no leito convencional. Entretanto, nesse equipamento, o pó fino não fluidizou e ocorreu a formação de canais preferenciais. A partir dessa constatação, optou-se por trabalhar no leito vibrofluidizado. A vibração domina as forças de atração interpartículas, quebrando os canais preferenciais, reduzindo a formação de bolhas e aumentando a qualidade da fluidização (DANIELSEN, HOVMAND 1980; GUPTA, MUJUMDAR, 1980; DALEFFE, FREIRE, 2004).

Ainda, observou-se nos ensaios preliminares de atomização que se empregando materiais lipídicos como ligante, o bicarbonato de sódio não era recoberto e sim aglomerado (característica também desejável, uma vez que esse processo também acarreta na proteção do material).

5.4.1 Estudo da fluidodinâmica

O estudo de fluidodinâmica foi realizado com o intuito de se avaliar o efeito dos parâmetros vibracionais amplitude e frequência de vibração na velocidade mínima de fluidização (início de movimento das partículas em relação às outras) e massa elutriada no processo fluidodinâmico. Para a avaliação da qualidade de fluidização, foi analisada a curva fluidodinâmica, a velocidade mínima de vibrofluidização, calculada a partir da curva dos dados de queda de pressão no leito em função da vazão do gás de fluidização (método de interseção das retas), observações visuais e a massa elutriada.

Foram obtidos gráficos de queda de pressão em função da velocidade de ar para os diferentes parâmetros vibracionais amplitude e frequência de vibração. Para avaliar a reprodutibilidade dos ensaios fluidodinâmicos, foi realizada uma réplica para amplitude de 0,01 m e frequência de 270 rpm. Pode ser observado pelo gráfico da Figura 5.22 que as duas curvas apresentaram o mesmo comportamento e ficaram bem próximas uma da outra, bem como a velocidade mínima de vibrofluidização e a quantidade de massa elutriada (Tabela 5.19), demonstrando uma boa reprodutibilidade dos dados. Nessa tabela, encontram-se também as demais respostas para os parâmetros vibracionais estudados.

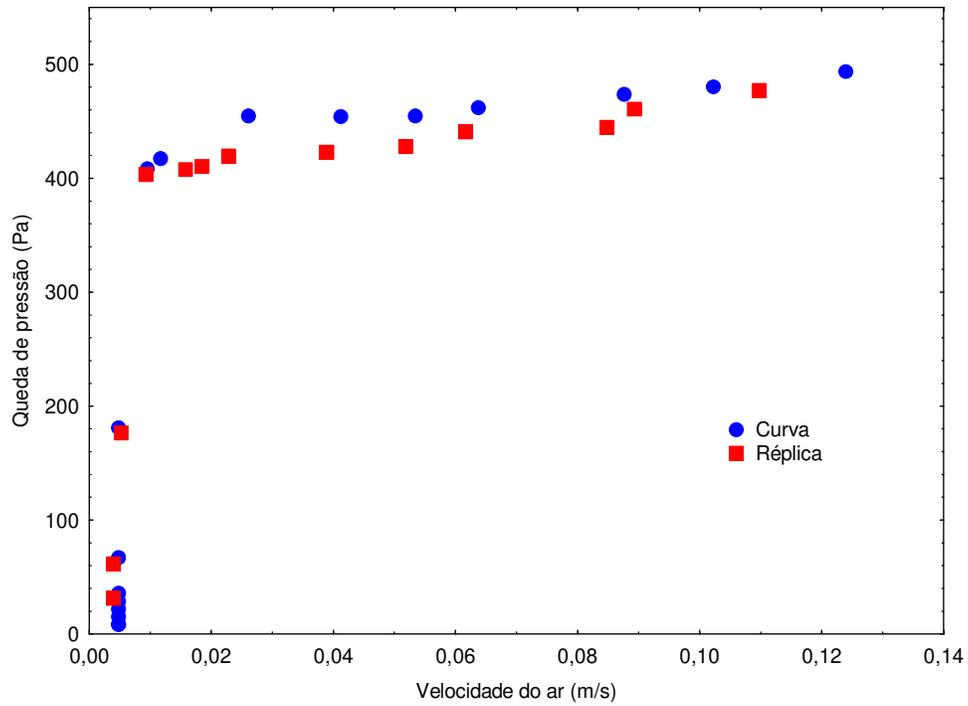


Figura 5.22 - Curva original e réplica da curva fluidodinâmica para amplitude de 0,01 m e frequência de 270 rpm.

A Figura 5.23 demonstra o método de interseção de retas empregado para a obtenção da velocidade mínima de vibrofluidização.

Tabela 5.19 - Velocidades de mínima vibrofluidização, quantidade de material elutriado (g) e percentual de elutriado para os parâmetros vibracionais estudados.

Parâmetros a (m) e f (rpm)	u_{mf} (m/s)	M_e (g)	M_e (g/100g)
$\Gamma = 0$ (a=0 e f=0)	0,0210	27,7	7,91
$\Gamma = 0,18$ (a=0,005 e f=180)	0,0260	19,6	5,60
$\Gamma = 0,40$ (a=0,005 e f=270)	0,0100	12,0**	3,43
$\Gamma = 0,72$ (a=0,005 e f=360)	0,0100	11,6**	3,31
$\Gamma = 0,36$ (a=0,01 e f=180)	0,0170	20,1	5,74
$\Gamma = 0,81$ (a=0,01 e f=270)	0,0085	15,1	4,31
$\Gamma = 0,81$ (a=0,01 e f=270) _{REP}	0,0085	16,3	4,66
$\Gamma = 1,44$ (a=0,01 e f=360)	0,0080	13,7	3,91
$\Gamma = 0,54$ (a=0,015 e f=180)	0,0070	32,5*	9,29
$\Gamma = 1,22$ (a=0,015 e f=270)	0,0050	22,5	6,43
$\Gamma = 2,17$ (a=0,015 e f=360)	0,0070	18,9	5,40
$\Gamma = 0,72$ (a=0,02 e f=180)	0,0050	23,8	6,80
$\Gamma = 1,62$ (a=0,02 e f=270)	0,0060	25,6	7,31
$\Gamma = 2,89$ (a=0,02 e f=360)	0,0070	44,0*	12,57

*Maiores valores observados, **Menores valores observados

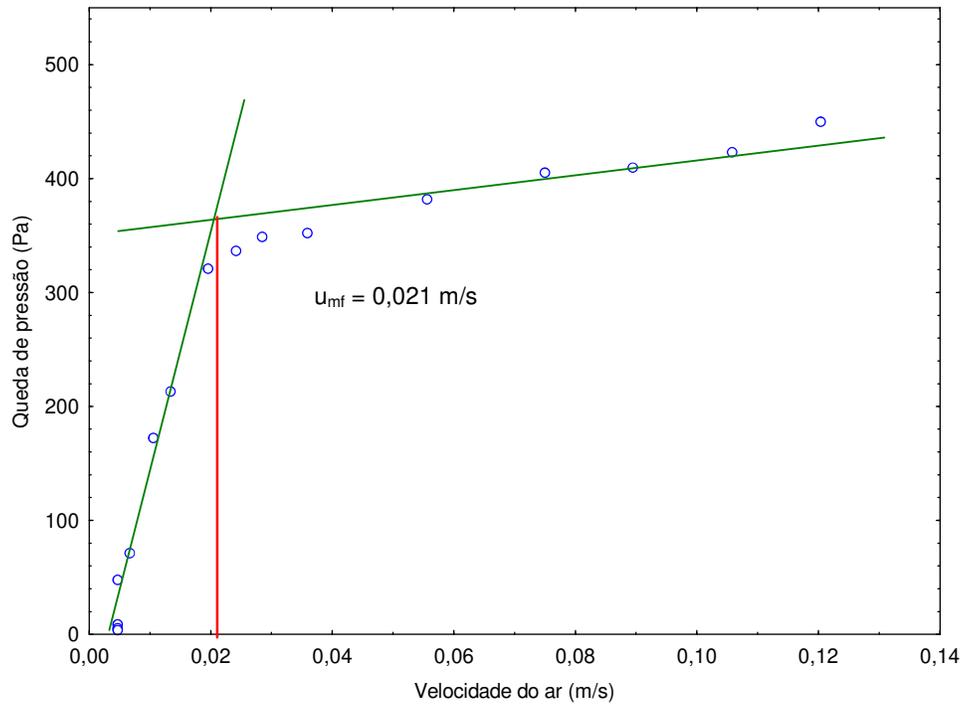


Figura 5.23 - Método de interseção de retas para o cálculo da velocidade mínima de fluidização (curva fluidodinâmica para o sistema com amplitude e frequência iguais a zero).

Verifica-se na Figura 5.23 que o comportamento da curva fluidodinâmica difere daquele convencional, no qual a passagem do leito fixo para o fluidizado é mais abrupta e, após o início da fluidização, a queda de pressão se mantém constante. A diferença de comportamento se deve à fluidização de baixa qualidade, com canais preferenciais, e também à distribuição de tamanho das partículas do bicarbonato de sódio.

As Figuras 5.24 a 5.27 mostram as curvas fluidodinâmicas com variação de frequência para uma mesma amplitude, juntamente com a curva do leito sem vibração (leito convencional - LFC).

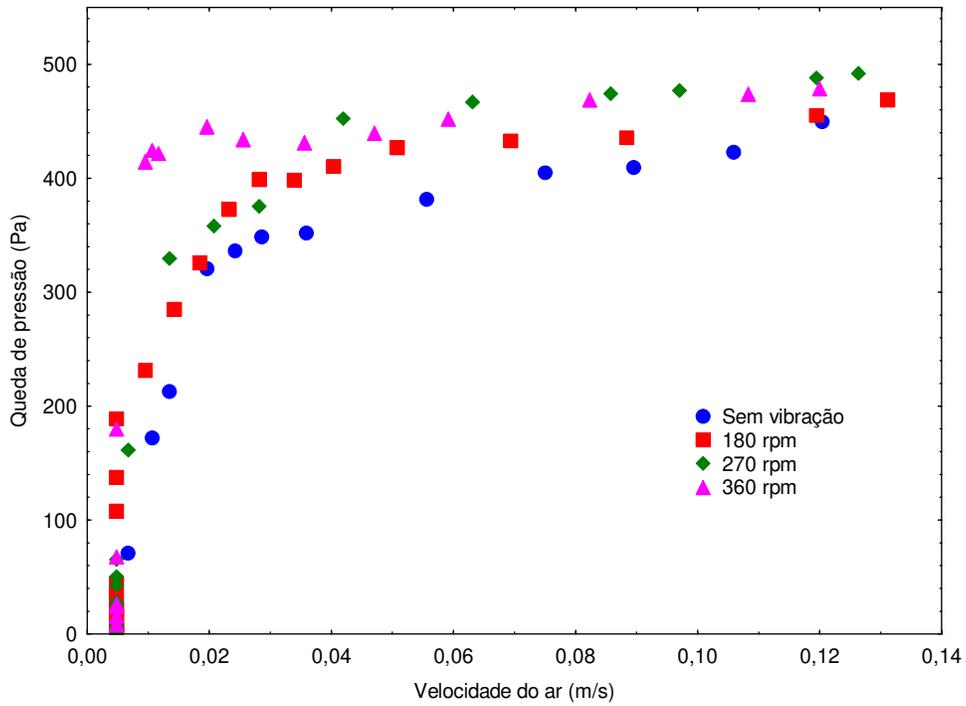


Figura 5.24 - Curvas fluidodinâmicas com variação de frequência para amplitude de 0,005 m.

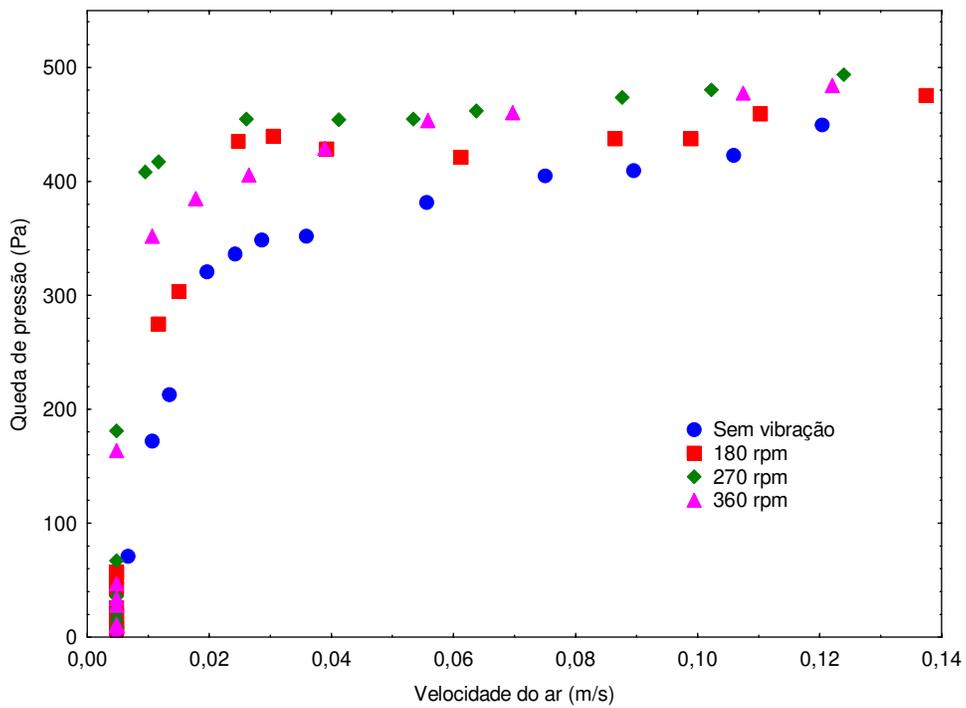


Figura 5.25 - Curva fluidodinâmica com variação de frequência para amplitude de 0,01 m.

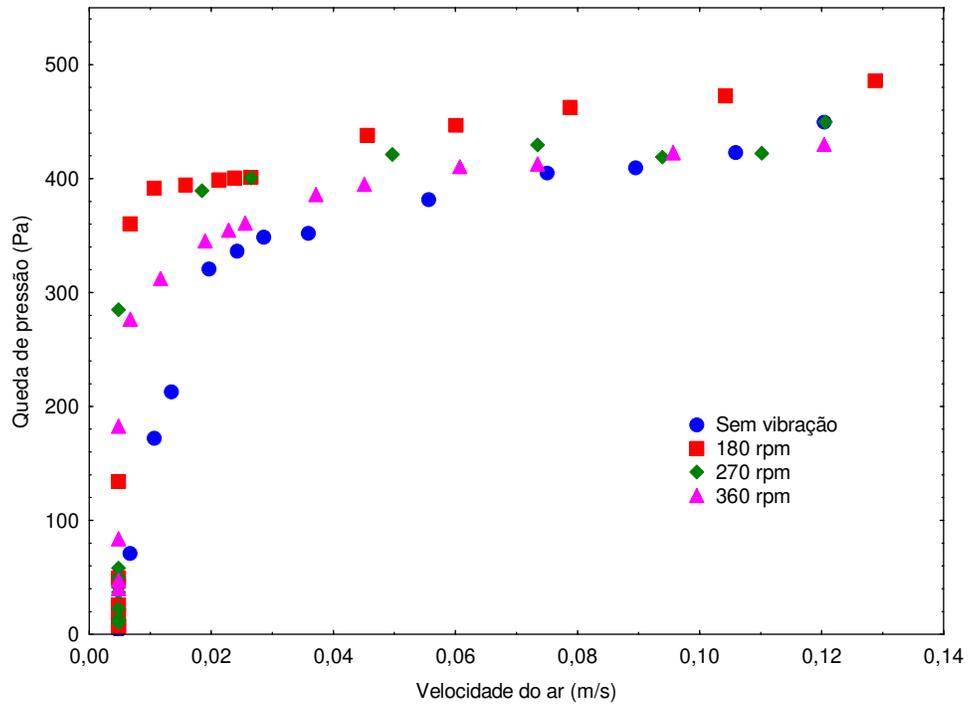


Figura 5.26 - Curva fluidodinâmica com variação de frequência para amplitude de 0,015 m.

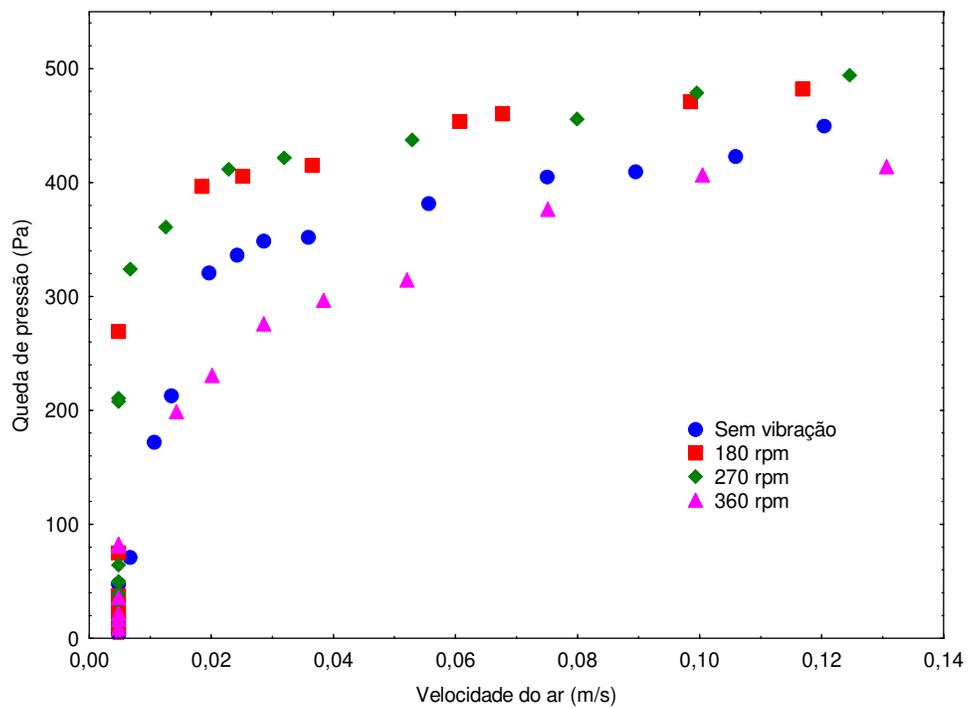


Figura 5.27 - Curva fluidodinâmica com variação de frequência para amplitude de 0,02 m.

Por meio das curvas, é possível observar que para a menor condição de vibração (amplitude 0,005 m e frequência 180 rpm), a curva foi semelhante a do leito fluidizado convencional (amplitude e frequência de vibração iguais à zero), apenas apresentando um patamar mais amplo de estabilidade de queda de pressão para o leito fluidizado. Nesse caso, o efeito da vibração foi pequeno, principalmente pela baixa amplitude.

Ao analisar as curvas em relação à mesma amplitude e frequência crescente, pode-se observar que a queda de pressão do leito, para os casos de frequência de 180 e 270 rpm manteve-se no mesmo patamar e que, somente para o caso de amplitude e frequência máximas, observou-se um decréscimo em relação à curva do leito fluidizado convencional (amplitude = 0,02 m e frequência = 360 rpm). Isso se deve ao fato de que quando a maior frequência é utilizada junto com uma amplitude alta, as partículas do leito sofrem maior expansão, causando diminuição da queda de pressão. Para amplitudes menores, a vibração provocou a compactação das partículas, diminuindo a permeabilidade do leito com conseqüente aumento da queda de pressão em relação ao leito sem vibração.

Porém, apesar do aumento da queda de pressão para o leito com vibração, o início da fluidização ocorreu para uma velocidade do ar menor, as curvas apresentaram patamar de estabilidade para uma ampla faixa de velocidade do ar e também visualmente foi possível perceber que a vibração melhorou muito a fluidização do bicarbonato de sódio, diminuindo a presença de bolhas e de canais preferenciais.

Analisando o número adimensional de vibração, observou-se que mesmo nos casos onde esse número era próximo (por exemplo, 0,36 e 0,40) houve diferença no valor da velocidade de mínima vibrofluidização, demonstrando que as partículas se comportam de modo diferente dependendo da variação da amplitude e frequência e não só com a variação do adimensional. Com isso, verificou-se que apenas o adimensional de vibração não é suficiente para analisar o comportamento fluidodinâmico do bicarbonato de sódio no

leito vibrofluidizado (há a necessidade de se verificar a influência da amplitude e da frequência de vibração no processo), conforme já relatado em outros trabalhos da literatura (MORIS, ROCHA, 2003; DALEFFE, 2005).

Para todos os casos, observou-se uma menor velocidade de vibrofluidização em relação à velocidade de mínima fluidização no leito fluidizado convencional, a não ser para amplitude de 0,005 m e frequência de 180 rpm, cujo valor observado encontra-se um pouco acima. Isso pode ter sido ocasionado por desvios experimentais e a própria subjetividade do método no caso da intersecção das 2 retas não serem tão evidentes (infe-re-se aqui que os valores deveriam ser praticamente os mesmos, pois o comportamento fluidodinâmico se assemelhou muito ao do leito fluidizado convencional).

Com relação aos resultados de velocidade de mínima vibrofluidização, observa-se que para a amplitude de 0,005 m, a velocidade de vibrofluidização foi a mesma para frequências de 270 e 360 rpm, demonstrando que a frequência não teve influência sobre a mesma. O mesmo ocorreu para as frequências de 180 e 360 rpm (amplitude de 0,015 m).

Para a amplitude de 0,02 m, a velocidade de mínima vibrofluidização aumentou com o aumento da frequência de vibração, como previsto na literatura.

Em relação à massa de elutriado, houve uma redução comparada ao leito fluidizado convencional. Para a amplitude de 0,02 m, a massa elutriada aumentou com o aumento da frequência de vibração e o inverso ocorreu para amplitude de 0,01 m (exceto para a repetição). Com isso, não se observa um padrão único de comportamento, porém é possível se observar redução da massa elutriada em relação ao leito fixo convencional (LFC), evidenciando a vantagem do LVF em relação ao LFC mantendo as partículas finas fluidizadas e minimizando a elutriação.

De modo geral, verificou-se que a frequência diminui a massa de finos arrastada no processo para o ciclone, onde para os maiores valores aplicados observou-se uma maior massa elutriada.

Os resultados obtidos nesse estudo corroboram os encontrados pelas autoras Nunes e Rocha (2009), onde o estudo da fluidodinâmica do bicarbonato de sódio foi realizado com carga de partículas igual a 450 g.

5.4.2 Respostas do planejamento experimental

A escolha das variáveis independentes foi baseada em estudos anteriores realizados no leito vibrofluidizado (MORIS, 2002; COSTA, 2009; NUNES, ROCHA, 2009) cujos níveis foram determinados em experimentos preliminares. A temperatura de fusão da mistura lipídica empregada (72 °C) também foi definida nesses experimentos, onde se buscou um equilíbrio entre uma temperatura na qual a gordura não solidificasse no bico atomizador e que também que não fosse muito elevada (uma vez que o resfriamento pelo ar de fluidização foi realizado à temperatura ambiente).

A análise estatística do processo de aglomeração do bicarbonato de sódio, empregando materiais fundidos como agente ligante em leito vibrofluidizado, foi realizada submetendo-se ao critério de análise de erros pelo erro puro e nível de confiança de 95 %. A estatística foi utilizada para identificar a influência das variáveis nas respostas estudadas; pois semelhantemente ao que ocorreu no processo do *spray cooling*, verificou-se pelo Teste F falta de ajuste e baixos valores para o coeficiente de determinação (R^2). A análise de Variância encontra-se no Apêndice A. Deste modo, foram apresentados os efeitos estimados e o diagrama de Pareto para analisar as influências das variáveis independentes nas respostas (a análise de variância encontra-se no Apêndice A). Essa falta de ajuste demonstra que ambos os processos são bastante complexos e que

algumas respostas podem não ter apresentado boa reprodutibilidade do PC pelo fato de que outras variáveis aqui não consideradas podem ter interferido de maneira significativa nessa resposta. Para um melhor entendimento dos resultados, a análise estatística é apresentada separadamente para cada resposta. Na Tabela 5.20, encontram-se os resultados do diâmetro médio de Sauter e da massa de material elutriada em cada ensaio.

Tabela 5.20 - Diâmetro médio de Sauter (\overline{d}_d^s) depois do processo de aglomeração no leito vibrofluidizado, massa elutriada (M_e) e percentual de massa elutriada nos ensaios de aglomeração.

Experimento	\overline{d}_d^s	M_e (g)
E1	608,59	25,8
E2	347,66**	10,7**
E3	338,64**	25,1
E4	485,76	20,3
E5	526,24	92,0*
E6	831,99*	115,4*
E7	567,38	73,4
E8	771,56*	17,1
E9	391,85	15,5
E10	649,28	21,7
E11	599,73	22,5
E12	565,74	14,7**
E13	576,27	73,3
E14	715,58	70,1
E15	543,48	16,2
E16	534,37	14,7
E17	575,87	19,9

*Maiores valores observados, **Menores valores observados

As menores massas recolhidas pelo ciclone nos experimentos realizados em leito vibrofluidizado foram 10,7 g em E2 e 14,7 g em E12 e E16 (justamente os ensaios que resultaram em maior rendimento do processo), enquanto que as maiores quantidades foram 115,4 g em E6 e 92,0 g em E5 (correspondentes aos ensaios com baixos rendimentos de processo). Ainda, a correlação entre o rendimento e a massa elutriada pode ser observada pelo fato de que à medida que o grânulo de aglomerado se forma, uma menor quantidade de finos ficam livres para serem arrastados para o ciclone.

Outro fator que deve ser considerado na elutriação é a quebra dos grânulos ocasionada pelas colisões com outros grânulos e com as paredes internas do leito e, conseqüentemente, o surgimento de finos. A taxa de atrito depende da magnitude da força aplicada e da força dos grânulos (LITSTER, ENNIS, 2004). No processo de aglomeração, um grande número de transformações pode ocorrer simultaneamente: molhamento/secagem, crescimento/quebra, mistura/segregação, etc. (MORT, 2005; TERRAZAS-VELARDE et al., 2011). Normalmente, os fenômenos de agregação e quebra do grânulo são simultaneamente considerados quando processos específicos são conduzidos: granulação, floculação ou cristalização. Entretanto, esses processos são dominados pela aglomeração e, conseqüentemente, a quebra ocorre apenas marginalmente (FADDA et al., 2009).

Com relação ao diâmetro médio de Sauter do bicarbonato de sódio aglomerado, o maior tamanho médio observado ocorreu no ensaio E6 com 831,99 μm , seguido do ensaio E8 com 771,56 μm . Os menores valores foram encontrados nos ensaios E3 e E2, com 338,64 e 347,66 μm , respectivamente. Lembrando que o diâmetro médio de Sauter do bicarbonato de sódio antes da aglomeração era de 82,64 μm .

Os resultados das variáveis dependentes: rendimento (R), eficiência da aglomeração (E_{agl}), crescimento de partícula ($C^{3,3}$) e índice de torrões (I_{tor}) são mostrados

na Tabela 5.21. A Tabela 5.22 apresenta os resultados dos valores de V_1 e V_2 , expressos em % de CO_2 liberado para as frações granulométricas de 300 μm , 600 μm e 840 μm .

O crescimento da partícula foi expressivo em todos os ensaios, demonstrando a ocorrência da aglomeração e não do recobrimento individual das partículas (corroborado posteriormente com a observação em MEV).

O índice de torrões foi menor que 10 % na maioria dos casos, sendo no máximo 21,8 %, também considerado satisfatório para um processo tão complexo.

Para a resposta V_2/V_1 , os maiores valores foram obtidos para os maiores grânulos, confirmando que quanto maior o aglomerado, mais proteção foi conferida ao bicarbonato. Valores maiores que 1,0 foram obtidos em diversos ensaios para a fração granulométrica de 0,84 mm. Entretanto, o limite de 1,4 mm foi considerado como tamanho máximo de grânulo desejado, pois grânulos com tamanhos maiores corresponderam aos torrões (COSTA, 2009).

Pelos resultados em triplicata obtidos no ponto central, confirma-se a reprodutibilidade das respostas rendimento (R), eficiência da aglomeração (E_{agl}) e crescimento das partículas ($C^{3,3}$). Já, o índice de torrões não foi reprodutível. Outras variáveis aqui não consideradas podem ter interferido de maneira significativa nessa resposta.

A estimativa dos efeitos lineares, quadráticos e das interações para as respostas analisadas no planejamento experimental encontram-se nas Tabelas 5.22 a 5.26.

Tabela 5.21 - Matriz de experimentos e respostas: rendimento (R), eficiência da aglomeração (E_{agl}) crescimento ($C^{3,3}$) e índice de torrões (I_{tor}).

Ensaio	VARIÁVEIS INDEPENDENTES			VARIÁVEIS DEPENDENTES					
	P	A	F	R (%)	E_{agl} (% CO_2)			$C^{3,3}$ (%)	I_{tor} (%)
					V_2/V_1				
					300 μm	600 μm	840 μm		
1	-1	-1	-1	83,2	0,32	0,41	0,96	636,44	11,11
2	1	-1	-1	93,9	0,35	1,04	2,15	320,69	5,23
3	-1	1	-1	88,4	0,42	0,78	4,00	309,78	21,83
4	1	1	-1	85,3	0,15	1,16	2,60	487,80	9,43
5	-1	-1	1	75,6	0,36	0,75	3,17	536,79	6,71
6	1	-1	1	72,1	0,33	0,45	1,04	906,76	2,57
7	-1	1	1	80,1	0,38	1,70	2,70	586,57	12,51
8	1	1	1	81,6	0,38	0,20	0,92	833,64	2,80
9	-1,68	0	0	92,2	0,15	0,98	1,46	374,17	14,46
10	1,68	0	0	89,6	0,48	0,45	0,71	685,67	5,51
11	0	-1,68	0	89,4	0,10	0,50	0,77	625,71	2,69
12	0	1,68	0	95,5	0,23	0,49	1,50	584,58	9,74
13	0	0	-1,68	81,0	0,12	0,77	1,70	597,33	12,14
14	0	0	1,68	83,1	0,43	0,70	1,76	765,90	8,00
15	0	0	0	93,7	0,19	0,27	1,04	557,65	10,60
16	0	0	0	94,1	0,16	0,24	0,93	546,62	2,23
17	0	0	0	92,7	0,16	0,26	0,97	596,84	3,89

P = pressão de atomização; A = amplitude; F = frequência; V_2 = % CO_2 produzido pelo BS protegido pelo aglomerado e V_1 % de CO_2 produzido pelo BS não aglomerado.

Tabela 5.22 - Percentual de CO₂ referente ao bicarbonato de sódio na superfície do aglomerado (V₁) e dentro do aglomerado (V₂), indicando a eficiência do processo de aglomeração.

Ensaio	V ₁			V ₂		
	300 μm	600 μm	840 μm	300 μm	600 μm	840 μm
1	2,58 ± 0,07	1,97 ± 0,03	1,17 ± 0,00	0,83 ± 0,02	0,80 ± 0,03	1,12 ± 0,07
2	2,21 ± 0,14	1,25 ± 0,00	0,80 ± 0,03	0,77 ± 0,00	1,30 ± 0,07	1,71 ± 0,03
3	2,10 ± 0,07	1,53 ± 0,38	0,51 ± 0,04	0,88 ± 0,28	1,19 ± 0,24	2,03 ± 0,14
4	2,62 ± 0,00	1,24 ± 0,04	0,73 ± 0,21	0,39 ± 0,07	1,44 ± 0,04	1,89 ± 0,07
5	2,14 ± 0,01	1,59 ± 0,03	0,58 ± 0,00	0,78 ± 0,00	1,20 ± 0,03	1,85 ± 0,14
6	2,00 ± 0,10	1,68 ± 0,24	1,12 ± 0,14	0,66 ± 0,10	0,76 ± 0,02	1,17 ± 0,14
7	2,20 ± 0,06	0,97 ± 0,14	0,66 ± 0,10	0,83 ± 0,21	1,66 ± 0,00	1,78 ± 0,02
8	2,19 ± 0,20	2,04 ± 0,01	1,22 ± 0,20	0,83 ± 0,07	0,41 ± 0,04	1,12 ± 0,20
9	2,36 ± 0,09	1,32 ± 0,14	0,95 ± 0,03	0,37 ± 0,10	1,30 ± 0,24	1,39 ± 0,24
10	1,92 ± 0,07	2,28 ± 0,34	1,66 ± 0,04	0,91 ± 0,00	1,02 ± 0,01	1,18 ± 0,03
11	2,61 ± 0,06	1,90 ± 0,05	1,45 ± 0,01	0,27 ± 0,03	0,95 ± 0,18	1,11 ± 0,08
12	2,33 ± 0,28	1,99 ± 0,21	1,12 ± 0,21	0,53 ± 0,14	0,97 ± 0,14	1,67 ± 0,10
13	2,82 ± 0,02	1,70 ± 0,21	0,97 ± 0,13	0,34 ± 0,07	1,31 ± 0,06	1,65 ± 0,14
14	2,04 ± 0,02	1,70 ± 0,07	1,02 ± 0,07	0,88 ± 0,07	1,19 ± 0,01	1,80 ± 0,07
15	2,79 ± 0,15	2,32 ± 0,16	1,68 ± 0,06	0,53 ± 0,20	0,62 ± 0,10	1,75 ± 0,03
16	2,73 ± 0,03	2,39 ± 0,08	1,80 ± 0,07	0,44 ± 0,01	0,58 ± 0,02	1,67 ± 0,07
17	2,72 ± 0,03	2,25 ± 0,08	1,71 ± 0,04	0,44 ± 0,01	0,58 ± 0,01	1,65 ± 0,15

5.4.2.1 Rendimento (R)

O rendimento do processo de aglomeração foi obtido considerando no cálculo todas as frações: 75, 300, 420, 600, 710, 840 e 1400 μm . Os valores de rendimento de processo ficaram na faixa de 72,1 % a 95,5 %. Tomando como base a literatura farmacêutica, valores acima de 60 % de rendimento em recobrimento e aglomeração são considerados satisfatórios. A Tabela 5.23 mostra o resultado da análise estatística para o rendimento da aglomeração em função da frequência e amplitude de vibração e pressão de atomização. Em estudos realizados por Dacanal e Menegalli (2009), foram encontrados rendimentos que variaram de 27 à 70 % no processo de aglomeração de acerola em pó, enquanto que no estudo de aglomeração de proteína isolada de soja na condição otimizada gerou rendimento em torno de 90 % (DACANAL, MENEGALLI, 2010). Pauli-Bruns et al. (2010) encontraram rendimentos entre 70 - 91 % nos processos de aglomeração de teofilina empregando-se uma mistura de talco e cera microcristalina como ligantes em leito fluidizado. Passerini et al. (2010) encontram rendimentos de 86 % (ibuprofeno) e 96 % (ketoprofeno), no processo de aglomeração dessas drogas-modelo em leito fluidizado, empregando polietilenoglicol (PEG) 6000 como material ligante, incluindo frações de tamanho de 100 a 1400 μm .

As perdas ocorridas no processo em estudo são devidas principalmente à formação de incrustações de produto na parede do leito e pela perda de finos por elutriação.

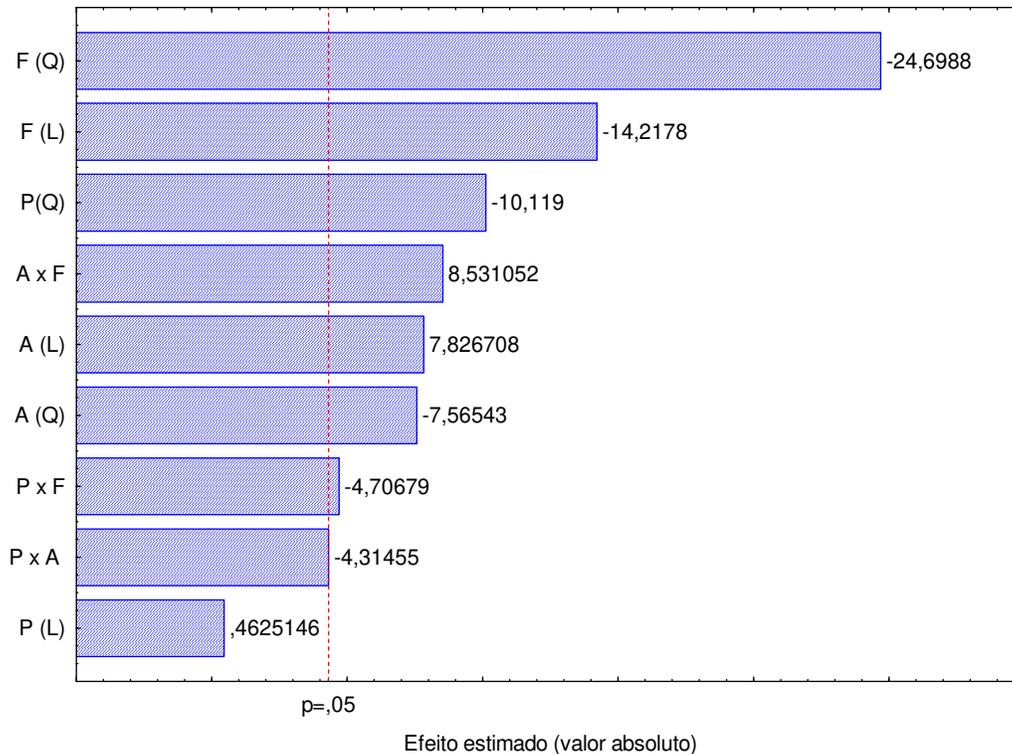
A visualização dos efeitos significativos fica mais evidente no diagrama de Pareto da Figura 5.28, com os efeitos padronizados das variáveis isoladas e das interações para o crescimento das partículas. A variável apresenta efeito significativo quando a barra ultrapassa a linha vertical tracejada ($p = 0,05$).

Tabela 5.23 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta rendimento (R).

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim -95	Lim +95
Média	93,88	0,42	225,95	0,0000*	92,09	95,66
P (L)	0,09	0,20	0,46	0,6892	-0,75	0,93
P (Q)	-2,18	0,22	-10,12	0,0096*	-3,10	-1,25
A (L)	1,53	0,20	7,83	0,0159*	0,69	2,37
A (Q)	-1,63	0,22	-7,57	0,0170*	-2,55	-0,70
F (L)	-2,78	0,20	-14,22	0,0049*	-3,62	-1,94
F (Q)	-5,31	0,22	-24,70	0,0016*	-6,24	-4,39
P x A	-1,10	0,25	-4,31	0,0497*	-2,20	0,00
P x F	-1,20	0,25	-4,71	0,0423*	-2,30	-0,10
A x F	2,18	0,25	8,53	0,0135*	1,08	3,27

*Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; P = pressão de atomização; A = amplitude; F = frequência; P x A = interação entre a pressão de atomização e amplitude; P x F = interação entre a pressão de atomização e a frequência e A x F = interação entre a amplitude e a frequência.

Os parâmetros vibracionais frequência e amplitude, isoladamente e de forma conjunta (A x F) apresentaram influência significativa no rendimento do processo, demonstrando que variações na dinâmica do leito devido a diferentes valores de amplitude e frequência interferem no desempenho da aglomeração. O termo quadrático da pressão de atomização, bem como a interação entre a pressão e a frequência também se mostraram estatisticamente significativos.



Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; P = pressão de atomização; A = amplitude; F = frequência; P x A = interação entre a pressão de atomização e amplitude; P x F = interação entre a pressão de atomização e a frequência e A x F = interação entre a amplitude e a frequência.

Figura 5.28 - Diagrama de Pareto para a resposta rendimento (R) de aglomeração.

5.4.2.2 Crescimento ($C^{3,3}$)

Os resultados de crescimento, representado pela diferença relativa entre o diâmetro médio de Sauter final e inicial do material, foram submetidos à análise estatística que gerou a Tabela 5.24. O menor crescimento de partícula foi observado no ensaio 3 (309,78 %) enquanto que o maior crescimento no ensaio 6 (906,76 %). Observou-se significância estatística de todas as variáveis independentes. A frequência e pressão de atomização apresentaram influência isolada e conjunta e a amplitude se mostrou influente quando interagindo com a pressão de atomização. A Tabela 5.23 apresenta a análise

estatística e a Figura 5.29 apresenta o diagrama de Pareto para a variável crescimento (%).

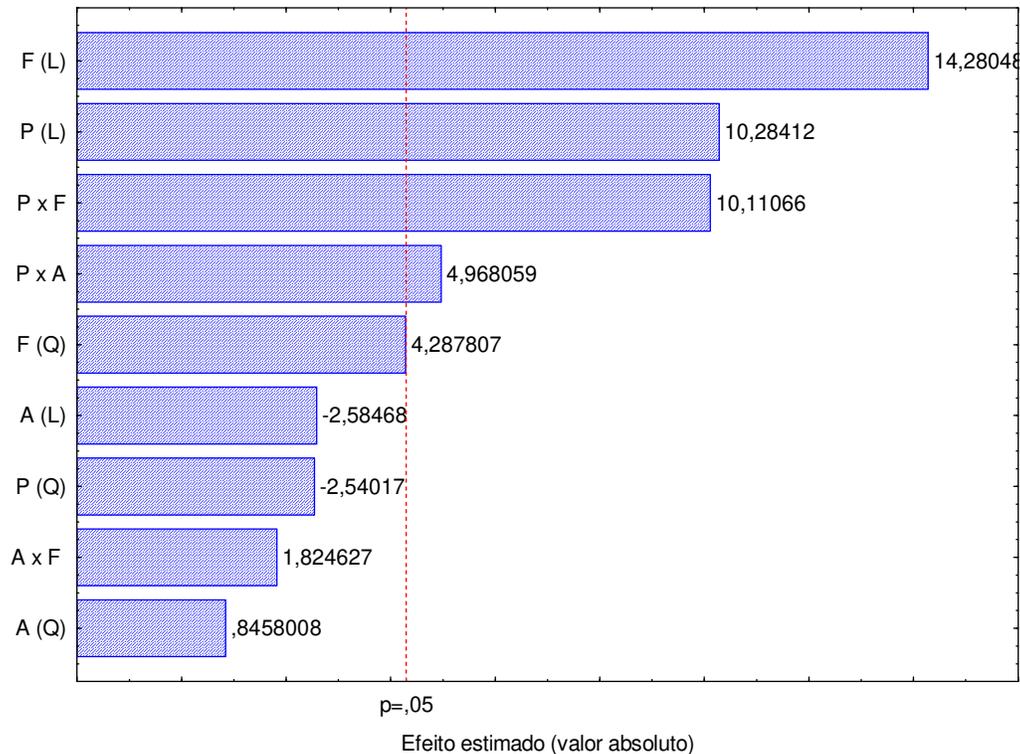
Tabela 5.24 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta crescimento ($C^{3,3}$).

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim -95	Lim +95
Média	569,08	15,21	37,42	0,0007*	503,66	634,51
P (L)	73,48	7,15	10,28	0,0093*	42,74	104,22
P (Q)	-20,00	7,87	-2,54	0,1263	-53,86	13,87
A (L)	-18,47	7,15	-2,58	0,1227	-49,21	12,28
A (Q)	6,66	7,87	0,85	0,4867	-27,21	40,53
F (L)	102,04	7,15	14,28	0,0049*	71,29	132,78
F (Q)	33,75	7,87	4,29	0,0503	-0,12	67,62
P x A	46,36	9,33	4,97	0,0382*	6,21	86,51
P x F	94,35	9,33	10,11	0,0096*	54,20	134,50
A x F	17,03	9,33	1,82	0,2096	-23,12	57,18

*Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; P = pressão de atomização; A = amplitude; F = frequência; P x A = interação entre a pressão de atomização e amplitude; P x F = interação entre a pressão de atomização e a frequência e A x F = interação entre a amplitude e a frequência.

O parâmetro vibracional frequência apresentou a maior influência no crescimento de partículas (termos linear e quadrático), seguida da pressão de atomização. A amplitude exerceu influência de maneira combinada com a pressão.

Em relação à frequência, a influência foi positiva. Assim, com o aumento da frequência de vibração, a compactação das partículas em conjunto com a atomização do ligante favoreceu a formação de grânulos maiores.



Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos; P = pressão de atomização; A = amplitude; F = frequência; P x A = interação entre a pressão de atomização e amplitude; P x F = interação entre a pressão de atomização e a frequência e A x F = interação entre a amplitude e a frequência.

Figura 5.29 - Diagrama de Pareto para resposta crescimento $C^{3,3}$ (%).

As vazões de atomização dos experimentos realizados para as diferentes pressões aplicadas no planejamento experimental podem ser visualizadas na Figura 5.30. Guignon et al. (2002) sugeriram que a vazão do fluido de alimentação é aumentada com o aumento da pressão do ar de atomização em bicos do tipo duplo-fluido. Entretanto, isso não foi observado nesse estudo, possivelmente pelas baixas variações empregadas. A maior vazão observada foi 32,4 g/min (5,0 e 10 Psig) enquanto que a menor foi 31,8 g/min (15 Psig).

O tamanho dos aglomerados formados é dependente do tamanho de partícula/gota do material ligante, onde pequenas partículas tendem a formar pequenos

aglomerados e grandes partículas tendem a formar grandes aglomerados. Pressões de atomização menores geram gotas de material ligante maiores, as quais podem atingir um maior número de partículas e conseqüentemente formarem grânulos maiores. O tamanho de abertura do bico atomizador também influencia no tamanho da gota formada do ligante fundido. Ainda, a quantidade de gotas que atingem a superfície das partículas no leito fluidizado depende da densidade das gotas, dos seus tamanhos e das proporções entre as mesmas (GUIGNON et al, 2002).

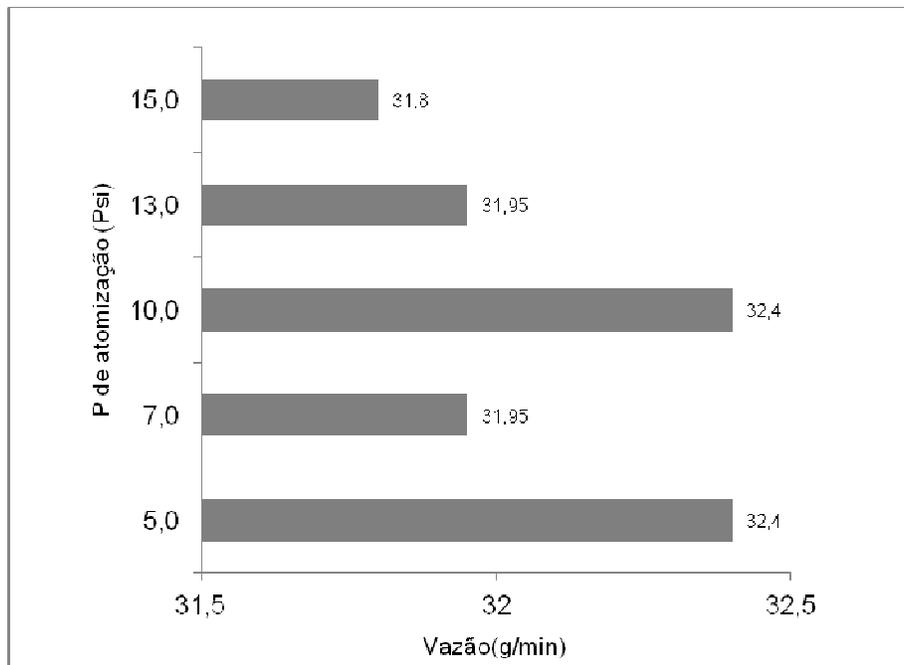


Figura 5.30 - Vazão de material lipídico fundido para cada uma das pressões de atomização empregadas no planejamento estatístico do leito vibrofluidizado.

Neste trabalho, a influência da pressão foi positiva, mas como também ocorreu influência combinada da pressão com a frequência e com a amplitude de vibração, a análise do fenômeno fica mais complexa.

Nas Figuras 5.31, 5.32, 5.33 e 5.34 encontram-se as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) do bicarbonato de sódio puro e das frações granulométricas estudadas. É possível observar a formação do aglomerado, onde os cristais do bicarbonato de sódio encontram-se ligados e recobertos pelo material lipídico solidificado. O formato irregular dos aglomerados é evidenciado pela influência do formato pontiagudo dos cristais de bicarbonato de sódio.

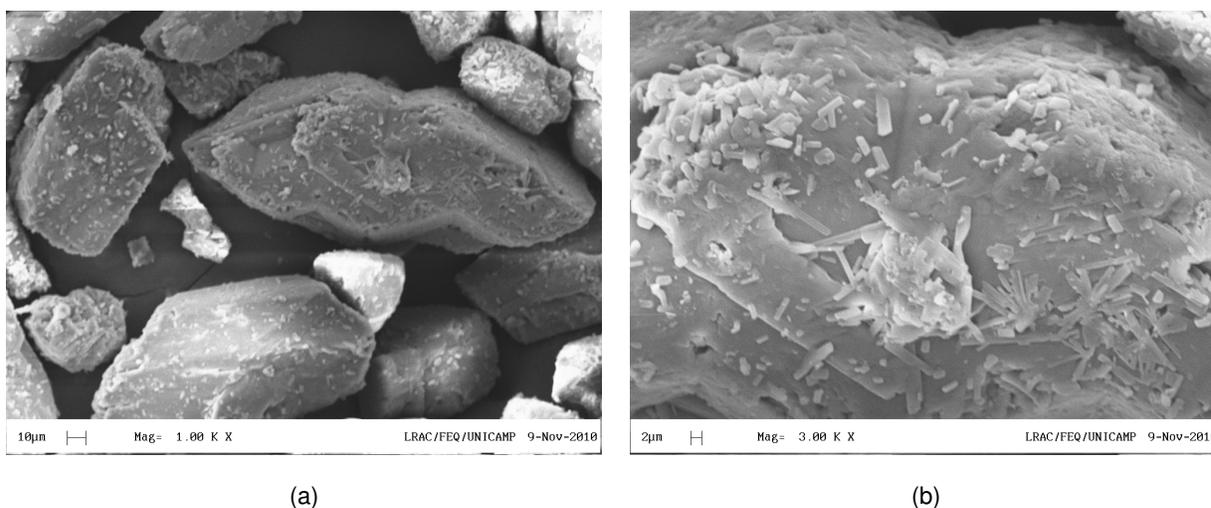
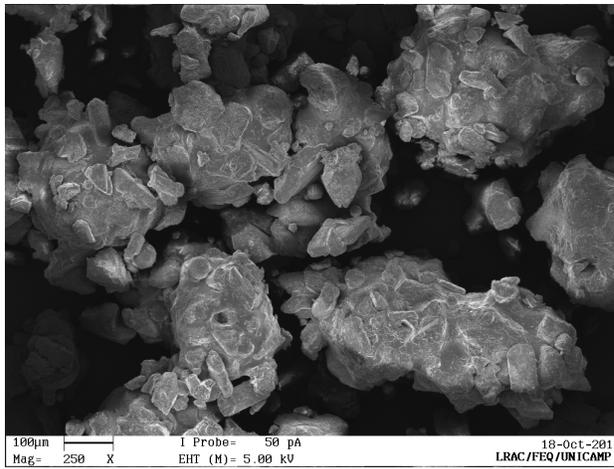
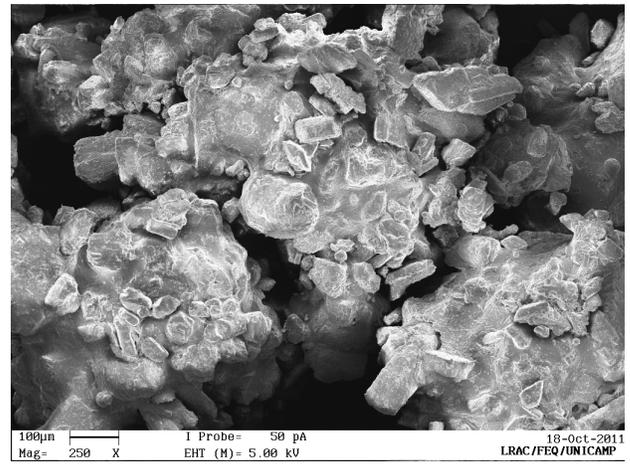


Figura 5.31 - Microscopia eletrônica de varredura do bicarbonato de sódio puro (a) aumento de 1000 x e (b) 3000 x.

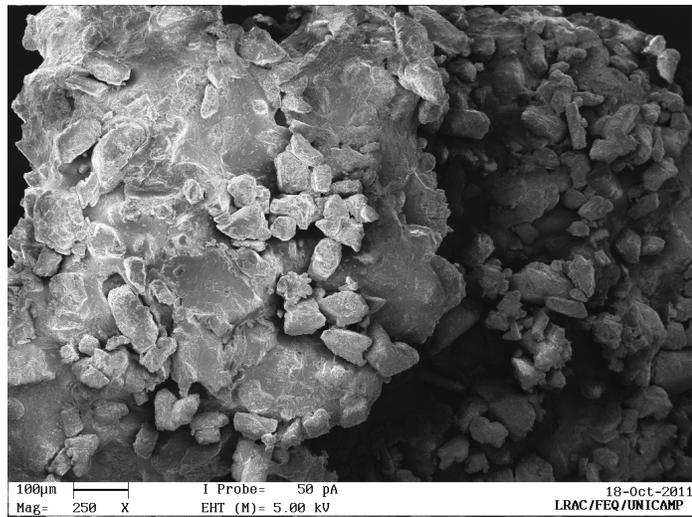
Ainda, pode-se dizer que, segundo os modelos de mecanismos propostos por Wong et al. (2010), Pauli-Bruns et al. (2010), Schaefer e Mathiesen (1996), Iveson et al. (2001) e Mort (2009), a nucleação dos aglomerados ocorrida nesses experimentos se deu pelo mecanismo de imersão.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.32 - Microscopia eletrônica de varredura dos aglomerados produzidos no LVF, Ensaio 3, aumento de 250 x (a) fração granulométrica 300 μm (b) fração granulométrica 600 μm e (c) fração granulométrica de 840 μm .

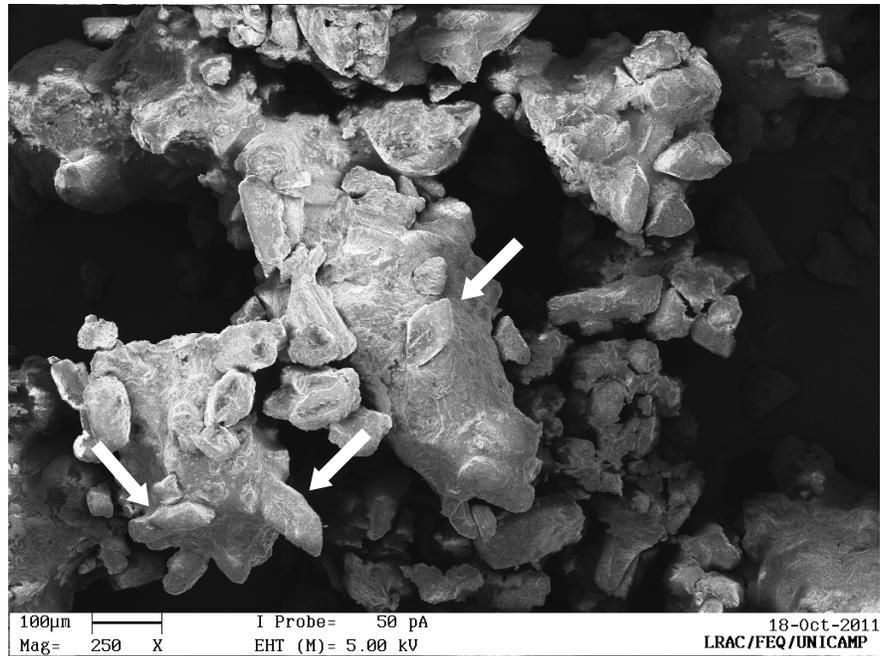


Figura 5.33 - Microscopia eletrônica de varredura dos aglomerados produzidos no LVF, Ensaio 7, fração granulométrica 600 µm, onde as setas exemplificam os cristais de bicarbonato constituindo o aglomerado.

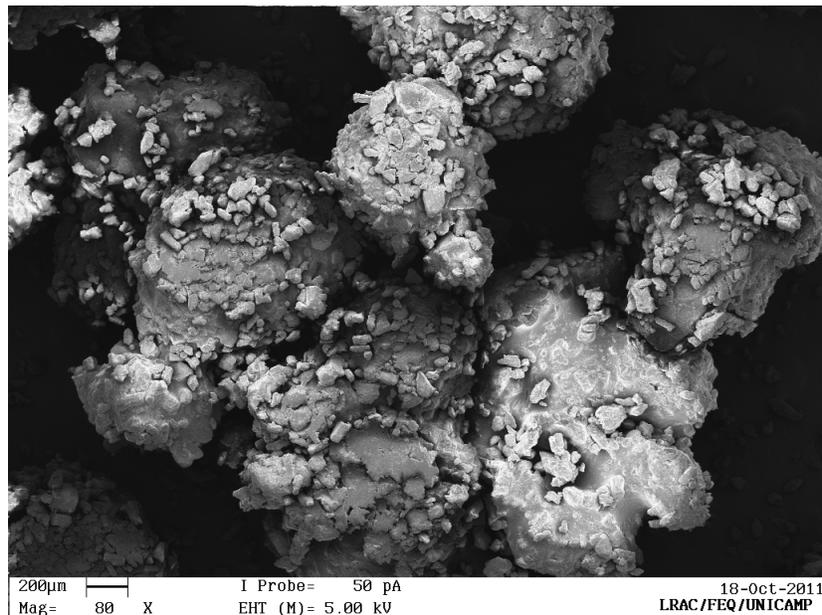


Figura 5.34 - Microscopia eletrônica de varredura dos aglomerados produzidos no leito vibrofluidizado, Ensaio 3, fração granulométrica 840 µm (aumento de 80 x).

O perfil de fusão dos aglomerados produzidos observado por Microscopia Ótica com placa de aquecimento (Figura 5.35, Ensaio E, fração 300 μm) foi realizada com o intuito de se demonstrar a fusão do produto produzido por aglomeração, na faixa de 25 $^{\circ}\text{C}$ à 60 $^{\circ}\text{C}$. Embora não tão evidente como o perfil de fusão das micropartículas, é possível se observar a mudança de estrutura do aglomerado. Em (a) tem-se os aglomerados à temperatura ambiente, em (b) à 55 $^{\circ}\text{C}$, onde a fusão é iniciada e em (c) a completa fusão da mistura lipídica à 60 $^{\circ}\text{C}$.

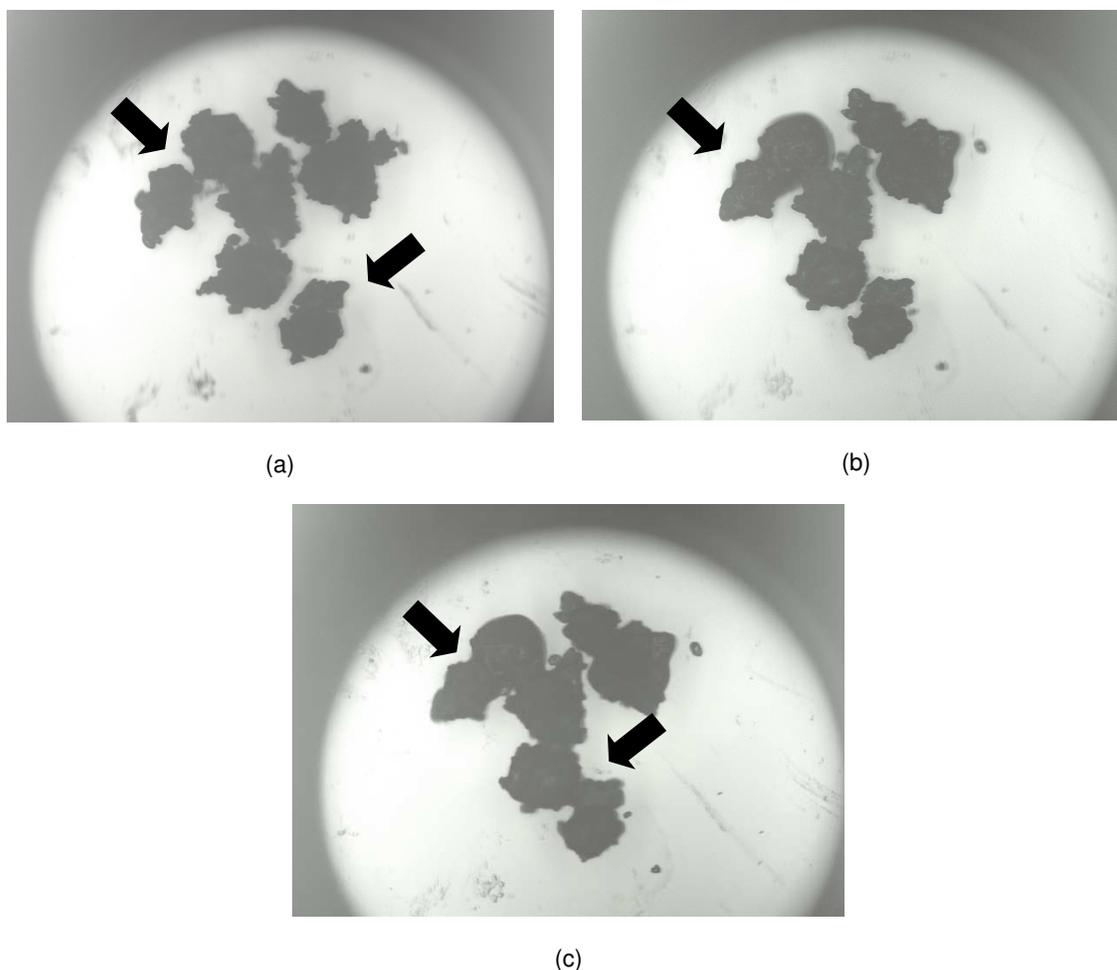


Figura 5.35 - Microscopia ótica da fração de aglomerado de tamanho = 300 μm (E3) com placa de aquecimento onde (a) temperatura ambiente (25 $^{\circ}\text{C}$) e (b) à 55 $^{\circ}\text{C}$ e (d) à 60 $^{\circ}\text{C}$.

A análise do crescimento é importante para caracterizar o processo da aglomeração; entretanto, a análise estatística dessa resposta não traz informações sobre a proteção do bicarbonato, já que a liberação do CO₂ aprisionado nos grânulos é diferente para as diferentes frações granulométricas do produto aglomerado.

Dessa forma, torna-se mais importante avaliar a eficiência da aglomeração para cada fração e, posteriormente, relacionar esse resultado com os ensaios que geraram maior quantidade da fração com maior eficiência.

5.4.2.3 Eficiência de aglomeração (E_{agl})

5.4.2.3.1 Fração 300 μm

Pela análise estatística dos resultados, pode-se observar que a eficiência de aglomeração da fração granulométrica com tamanho 300 μm apresentou os menores valores para a razão V_2/V_1 (Tabela 5.22). Os ensaios 13 e os pontos centrais apresentaram os menores valores, o que representa uma maior quantidade de bicarbonato de sódio superficial nos grânulos, com valores de 0,12 e valor médio de 0,17, respectivamente. Os ensaios 10 (0,48), 14 (0,43) e 3 (0,42) foram os que apresentaram as maiores eficiências de aglomeração. A Tabela 5.25 apresenta a análise estatística e a Figura 5.36 apresenta o diagrama de Pareto para a eficiência de aglomeração para essa fração estudada.

Tabela 5.25 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta eficiência de aglomeração (E_{agl}), tamanho de partícula 300 μm .

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim -95	Lim +95
Média	0,16	0,01	16,51	0,0037*	0,12	0,21
P (L)	0,02	0,00	4,45	0,0471*	0,00	0,04
P (Q)	0,07	0,01	13,38	0,0055*	0,05	0,09
A (L)	0,01	0,00	2,94	0,0986	-0,01	0,03
A (Q)	0,02	0,01	3,09	0,0908	-0,01	0,04
F (L)	0,05	0,00	11,42	0,0076*	0,03	0,07
F (Q)	0,05	0,01	10,63	0,0087*	0,03	0,08
P x A	-0,03	0,01	-5,51	0,0314*	-0,06	-0,01
P x F	0,03	0,01	4,29	0,0503	0,00	0,05
A x F	0,02	0,01	3,47	0,0740	-0,01	0,05

*Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos

Pela Figura 5.36, observa-se que a pressão e a frequência (linear e quadrática) apresentaram a maior influência (positiva) nesse tamanho de partícula, seguida da interação entre a pressão e a amplitude (efeito negativo). A amplitude e as demais interações não apresentaram efeitos significativos.

Estas variáveis (P e F) foram as mesmas que mais influenciaram no crescimento de partícula, apresentando o mesmo sinal de influência, exceto para a interação entre a P x A.

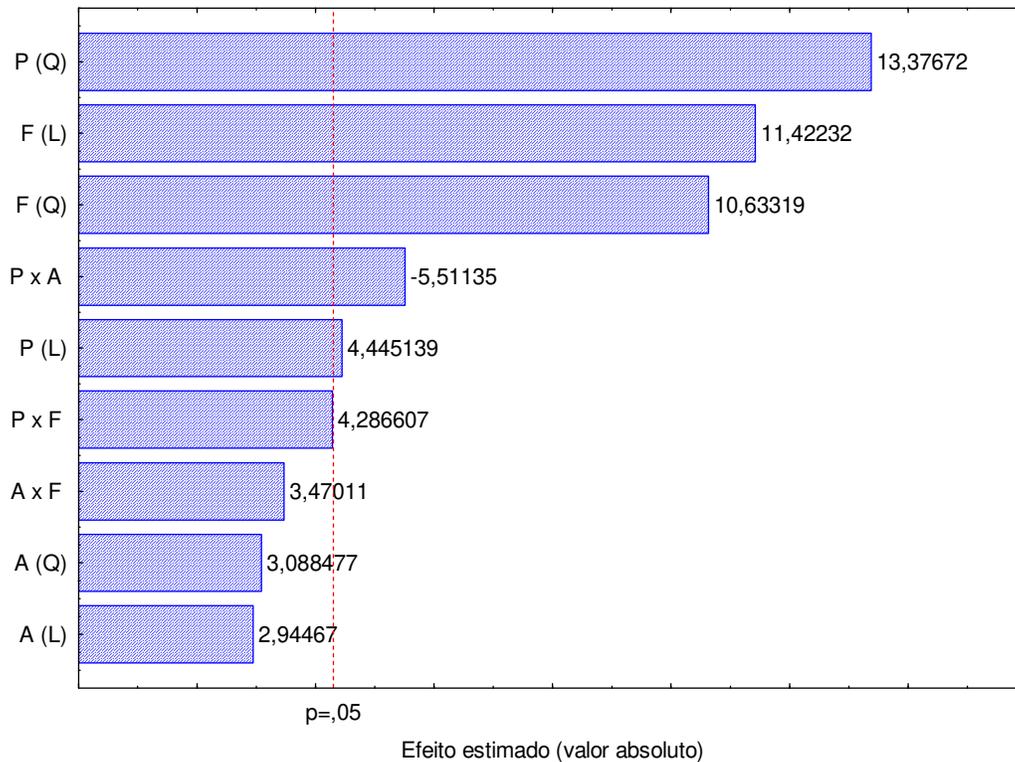


Figura 5.36 - Diagrama de Pareto para a resposta eficiência de aglomeração (E_{agl}), tamanho de partícula 300 μm .

5.4.2.3.2 Fração 600 μm

Os melhores resultados encontrados nessa resposta para esta fração foram aqueles obtidos nos Ensaios 7 (1,70) e 4 (1,16). O Ensaio 8 e os ensaios correspondentes ao ponto central foram os que apresentaram uma maior quantidade de bicarbonato de sódio superficial, apresentando os menores valores para a razão analisada, variando de 0,20 à 0,27 %.

O coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística encontram-se na Tabela 5.26. A Figura 5.37 apresenta o diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis independentes na resposta eficiência de aglomeração para essa fração.

Tabela 5.26 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta eficiência de aglomeração (E_{agl}), tamanho de partícula 600 μm .

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim -95	Lim +95
Média	0,25	0,01	28,12	0,0013*	0,21	0,29
P (L)	-0,12	0,00	-29,78	0,0011*	-0,14	-0,11
P (Q)	0,19	0,00	42,42	0,0006*	0,17	0,21
A (L)	0,09	0,00	20,79	0,0023*	0,07	0,10
A (Q)	0,12	0,00	25,31	0,0016*	0,10	0,13
F (L)	-0,03	0,00	-7,22	0,0186*	-0,05	-0,01
F (Q)	0,20	0,00	43,97	0,0005*	0,18	0,22
P x A	-0,18	0,01	-33,56	0,0009*	-0,20	-0,16
P x F	-0,35	0,01	-65,04	0,0002*	-0,37	-0,33
A x F	0,03	0,01	4,86	0,0398*	0,00	0,05

*Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos

Todas as variáveis e suas interações tiveram efeito estatisticamente significativo na eficiência de aglomeração da fração granulométrica 600 μm . O efeito mais pronunciado foi o da interação entre a pressão e a frequência (negativo). As variáveis isoladas frequência e pressão de atomização (termos quadráticos) também apresentaram forte influência. A interação entre os parâmetros vibracionais foi o efeito menos pronunciado.

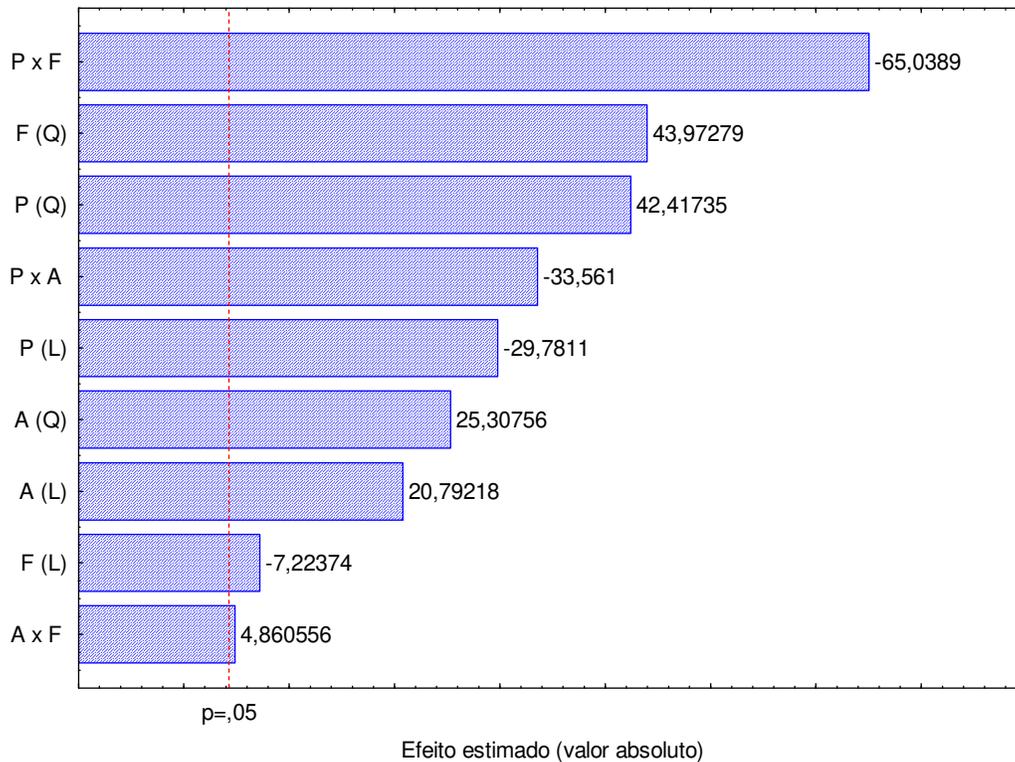


Figura 5.37 - Diagrama de Pareto para a resposta eficiência de aglomeração (E_{agl}) tamanho de partícula 600 μm .

5.4.2.3.3 Fração 840 μm

A fração granulométrica de 840 μm foi a que apresentou maior proteção do bicarbonato de sódio para a liberação de CO_2 contido no grânulo. Os Ensaio 3 e 5 tiveram os maiores valores para a relação entre V_2 e V_1 : 4,00 e 3,17, respectivamente. Os piores resultados (menores valores para a relação analisada) foram encontrados nos Ensaio 10 e 11. A Tabela 5.27 apresenta os resultados, mostrando efeitos significativos de todas as variáveis independentes analisadas e suas interações.

Tabela 5.27 - Coeficiente de regressão, erro padrão, coeficiente t e grau de significância estatística, para a resposta eficiência de aglomeração (E_{agl}), tamanho de partícula 840 μm .

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(2)	p-valor	Lim -95	Lim +95
Média	0,92	0,03	28,77	0,0012*	0,79	1,06
P (L)	-0,39	0,02	-26,16	0,0015*	-0,46	-0,33
P (Q)	0,23	0,02	13,72	0,0053*	0,16	0,30
A (L)	0,30	0,02	20,06	0,0025*	0,24	0,37
A (Q)	0,25	0,02	14,79	0,0045*	0,17	0,32
F (L)	-0,13	0,02	-8,65	0,0131*	-0,20	-0,07
F (Q)	0,46	0,02	27,49	0,0013*	0,38	0,53
P x A	-0,28	0,02	-14,22	0,0049*	-0,36	-0,20
P x F	-0,46	0,02	-23,50	0,0018*	-0,55	-0,38
A x F	-0,51	0,02	-25,91	0,0015*	-0,59	-0,43

*Significativo a $p < 0,05$, L = termos lineares; Q = termos quadráticos

Esses efeitos são também observados no diagrama de Pareto da Figura 5.38. Semelhantemente aos efeitos das variáveis observados na fração 600 μm , a pressão de atomização e os parâmetros vibracionais afetaram significativamente a eficiência de aglomeração quanto à proteção do bicarbonato para a fração de 840 μm . Os efeitos isolados frequência e pressão foram os mais significativos, seguidos das interações entre a amplitude e frequência e pressão e frequência. Analisando a frequência isolada, verificou-se um efeito positivo para essa variável (o aumento nos níveis ocasiona uma melhoria nessa resposta). Para a pressão (efeito negativo), verificou-se que o aumento no nível dessa variável ($-\alpha$ para $+\alpha$) ocasiona uma diminuição na eficiência. A amplitude

apresentou efeito positivo, significando que, um aumento nessa variável ($-\alpha$ para $+\alpha$), resulta em uma maior eficiência de aglomeração para essa fração.

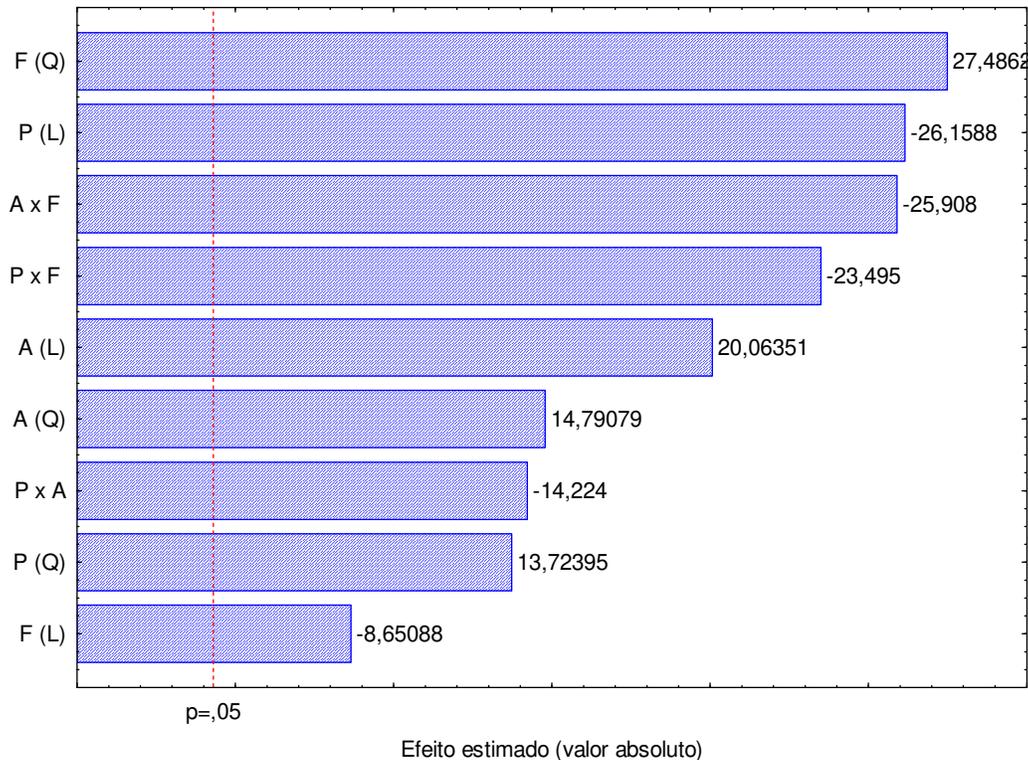


Figura 5.38 - Diagrama de Pareto para a resposta eficiência de aglomeração (E_{agl}), tamanho de partícula 840 μm .

A falta de ajuste do tratamento estatístico impossibilitou a obtenção de um modelo e, conseqüentemente, a análise das influências das interações entre as variáveis independentes ficou prejudicada.

Contudo, comparando-se a eficiência de aglomeração dessa fração com o crescimento, observou-se que a frequência, a pressão e a interação entre essas duas foram as variáveis que mais impactaram nessas respostas. No crescimento, a pressão e a sua interação com a frequência tiveram efeito positivo, enquanto que na eficiência dessa fração apresentaram sinal negativo.

Entre as variáveis estudadas, constatou-se que a pressão de atomização e a frequência foram os parâmetros que mais influenciaram em todas as respostas analisadas. Para a fração de 840 μm , a amplitude também teve influência significativa.

5.4.2.4 Índice de torrões (I_{tor})

Essa variável dependente não apresentou boa reprodutibilidade em seus resultados (análise do PC). Dessa forma, não foi realizada a análise estatística, já que outras variáveis independentes devem ter contribuído para a ocorrência dos torrões.

Pelas observações visuais, notou-se que muitos dos torrões formados eram provenientes do acúmulo de materiais lipídicos misturado ao bicarbonato de sódio ao redor da haste e do bico atomizador, aderidos nas paredes do leito e não pela interação entre as partículas e material ligante.

Existe uma distinção entre os termos agregação e aglomeração quando ambos os fenômenos são correlacionados com a ruptura da sua estrutura. A agregação é um fenômeno ocasionado pelo agrupamento das partículas, fraco e reversível, devido às forças de *Van der Waals* e presentes sob esta forma por curto período. Com o passar do tempo, ocorre a aglomeração, que dá origem a um produto muito mais compacto, cuja adesão entre as partículas é irreversível devido às forças químicas (soldagem à frio). Em alguns processos, como por exemplo, secagem e recobrimento, esses fenômenos (agregação e aglomeração) são geralmente considerados improdutivos. Como alternativa a esses inconvenientes, são utilizados processos de moagem, que vem sendo estudados e aplicados como soluções tecnológicas, especialmente na área farmacêutica (por exemplo, moagem em moinhos de bolas rotativo ou oscilante), sendo que os mesmos procedimentos são válidos na diminuição do índice de torrões (FADDA et al., 2009).

Na Figura 5.39, são apresentadas as micrografias dos aglomerados resultantes do Ensaio 3.

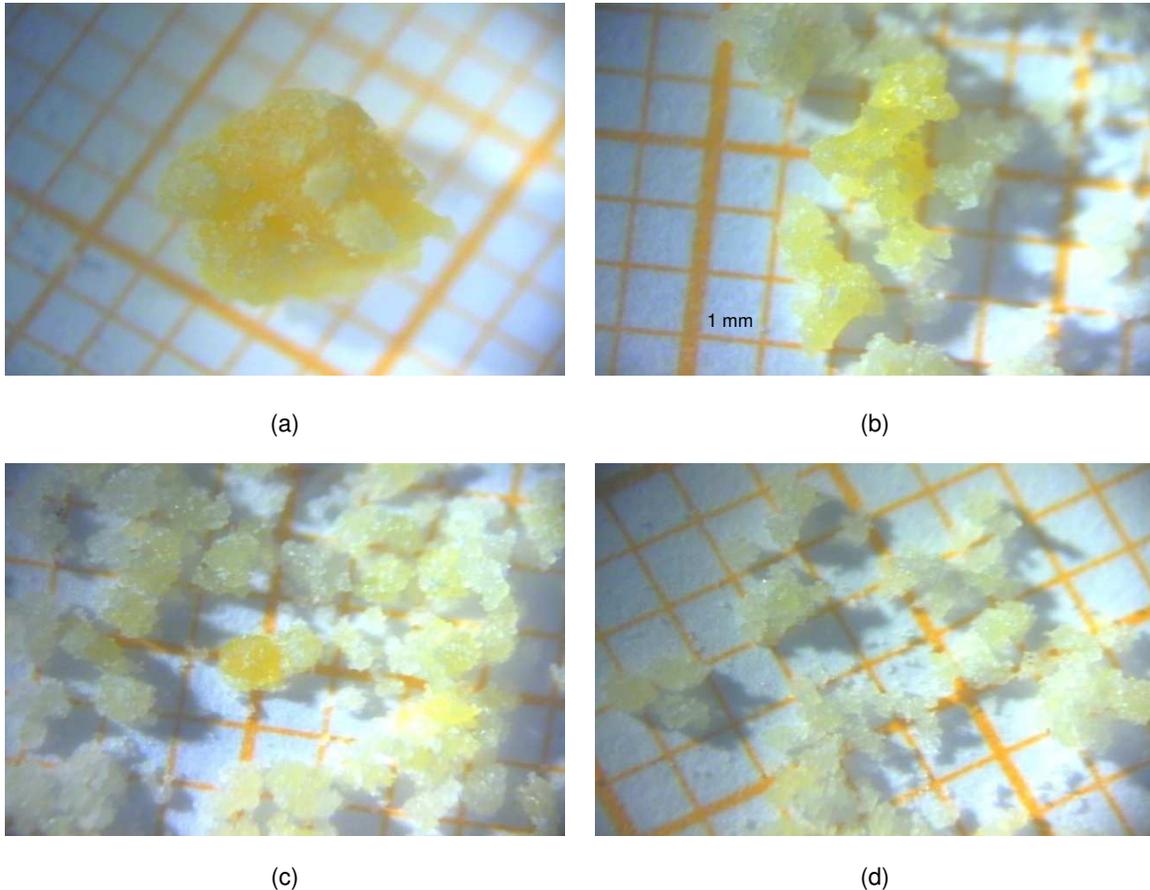


Figura 5.39 - Microscopia ótica das partículas aglomeradas em leito vibrofluidizado do ensaio 3, onde (a) tem-se uma partícula retida na peneira de 1400 μm , caracterizando um aglomerado ou torrão, (b) aglomerado com 840 μm , (c) aglomerado com 710 μm e (d) aglomerado com 600 μm (lado do quadrado 1,0 mm).

A análise estatística demonstrou que o desempenho do processo é função de todas as variáveis independentes analisadas. Com os resultados sobre a eficiência da aglomeração, demonstra-se o potencial da técnica utilizada na obtenção do produto final com as características de proteção desejadas e com alto rendimento de processo.

Analisando todas as variáveis dependentes, pode-se dizer que a fração 840 μm foi a que apresentou o melhor desempenho nas respostas, principalmente para a eficiência de aglomeração (maior proteção) e rendimento. Dentre os ensaios realizados, o Ensaio 3 se sobressaiu dos demais (maior eficiência de aglomeração, menor quantidade de BS superficial e ótimo rendimento de processo - 88,4 %).

Para as respostas E_{agl} e R, todas as variáveis apresentaram efeito significativo, exceto para a fração de 300 μm , onde a amplitude não foi estatisticamente significativa.

Correlacionando-se a eficiência com as variáveis independentes estudadas, foi possível observar que a utilização de baixos níveis de pressão (-1) e de frequência (-1) e um maior nível de amplitude (+1) favoreceram a eficiência de aglomeração. Isso pode ter ocorrido, pelo fato de que baixas pressões de atomização geram gotas com tamanho maior, capazes de aprisionar uma maior quantidade de partículas de pó, especialmente do bicarbonato de sódio, que é um pó bastante fino. Além disso, esse processo também foi favorecido pelos parâmetros vibracionais aplicados, uma vez que o emprego de altas amplitudes e baixas frequências beneficia a expansão do leito e conseqüentemente a suspensão das partículas (condição mais favorável para as mesmas colidirem com a gota de ligante fundido).

Apesar da constatação de que partículas com tamanhos maiores apresentaram os melhores valores de eficiência, observou-se que dentro de uma mesma fração, houve variação entre os valores desta resposta nos ensaios realizados. Além disso, o ensaio que apresentou a maior eficiência para as frações 300 μm e 840 μm (E3), teve o menor crescimento (309,78 %), e da mesma forma, o ensaio que mostrou o maior crescimento (906,76 %) (E6) apresentou baixos valores para a eficiência de aglomeração, especialmente para a fração 840 μm .

Por meio dessa comparação entre eficiência e crescimento, observou-se que a proteção não está diretamente relacionada ao tamanho do aglomerado, uma vez que

grânulos com o mesmo tamanho apresentaram diferentes valores de eficiência. A partir dessa constatação, sugere-se que a eficiência de proteção não depende somente do tamanho da partícula, mas mais importante que isso, é o mecanismo de formação desse aglomerado, demonstrando a grande complexidade do processo.

Correlacionando-se a influência dos parâmetros vibracionais nas respostas com o estudo de fluidodinâmica, também se observou que essa condição (alta amplitude e baixa frequência), ocasionou uma diminuição na velocidade mínima de fluidização. Comparando-se a massa elutriada desse ensaio com a massa elutriada do estudo fluidodinâmico (parâmetros vibracionais próximos, com massa variando de 6,43 a 7,31 g), observou-se uma maior quantidade de massa elutriada para a corrida experimental (25,1 g), o que pode ter ocorrido pela aplicação da pressão de atomização, mesmo que baixa associada à alta amplitude e baixa pressão, que favorecem a expansão do leito, especialmente na fase inicial do processo onde se tem uma grande quantidade de partículas finas que podem ser arrastadas para o ciclone. À medida que estas vão formando os aglomerados ficam mais consistentes e o valor da massa elutriada diminui.

Apesar das melhores respostas para a eficiência de aglomeração e bom rendimento, esse ensaio apresentou o maior índice de torrões, porém com recursos de moagem esse inconveniente pode ser superado. Outro fator a ser considerado é a presença da agitação mecânica imposta pela vibração do leito que facilita a quebra dos torrões (GUPTA & MUJUMDAR, 1980).

Comparando-se o percentual de CO₂ liberado por massas iguais de bicarbonato de sódio puro com o percentual de CO₂ produzido por bicarbonato de sódio presente dentro do aglomerado para o ensaio E3, fração 840 µm, foi observada uma eficiência de cerca de 60 %, constatando-se que além de proteger o ativo, a quantidade dele aprisionada dentro do aglomerado é relativamente alta.

6 CONCLUSÕES

- i) O processo de obtenção de micropartículas lipídicas de bicarbonato de sódio pelo processo físico *spray cooling* foi efetivo para os três diâmetros de abertura de bico atomizador estudados;
- ii) O diâmetro médio volumétrico das micropartículas obtidas para os três diâmetros estudados variou de 78,3 μm a 344,7 μm ;
- iii) Para o diâmetro de 1,0 mm, as melhores respostas combinadas (maior eficiência de microencapsulação, menor bicarbonato de sódio superficial e bom rendimento) foram as do ensaio 1 (T_e igual a 68 °C e P_{at} igual a 1,15 kgf/cm^2). Para o diâmetro de 1,2 mm, as do ensaio 6 (T_e igual a 85 °C e P_{at} igual a 1,50 kgf/cm^2), enquanto que para o diâmetro de 1,5 mm, as melhores respostas foram encontradas no ensaio 4 (T_e igual a 82 °C e P_{at} igual a 1,85 kgf/cm^2). Dentre os diâmetros avaliados, a maior proteção do bicarbonato de sódio ocorreu no E4 diâmetro de abertura de 1,5 mm (eficiência de microencapsulação igual a 3,18 % e bicarbonato de sódio superficial igual a 0,17 %);
- iv) Para o diâmetro de abertura de 1,0 mm, observou-se que menores níveis de pressão e temperatura resultaram em uma melhor eficiência de microencapsulação e menor quantidade de bicarbonato de sódio superficial, entretanto, para a resposta rendimento, os melhores resultados foram obtidos com pressões mais elevadas. Para os diâmetros de abertura maiores (1,2 e 1,5 mm), maiores níveis de pressão e temperatura conduziram a melhores resultados para as três respostas analisadas;
- v) As micropartículas obtidas pelo processo físico *spray cooling* apresentaram formato esférico e superfície com irregularidades;

- vi) No estudo de fluidodinâmica no leito vibrofluidizado, observou-se a influência positiva dos parâmetros vibracionais na fluidização do bicarbonato de sódio, com diminuição de canais preferenciais. Somente o adimensional de vibração não foi suficiente para analisar o comportamento desse material no leito vibrofluidizado. As condições experimentais estudadas apresentaram velocidade mínima de vibrofluidização menores que a do leito fluidizado convencional;
- vii) O processo de aglomeração realizado no leito vibrofluidizado também se mostrou eficiente. Os resultados demonstraram que ocorreu a proteção do bicarbonato de sódio contra a liberação de CO₂. Não houve o recobrimento de partículas individuais. O material aglomerado apresentou ampla distribuição de tamanho e a eficiência de aglomeração foi diferente entre as frações;
- viii) Aglomerados maiores apresentaram maior eficiência de aglomeração e menor quantidade de bicarbonato de sódio superficial (300 µm < 600 µm < 840 µm). Entretanto, a proteção não está diretamente relacionada somente ao tamanho do aglomerado, mas também é dependente da forma como os grânulos são formados;
- ix) O ensaio que apresentou melhor desempenho foi o E3 (fração 840 µm, V₂ = 2,03 % e V₁ = 0,51 %), apresentando maior eficiência de aglomeração, menor quantidade de bicarbonato superficial e ótimo rendimento de processo em relação as outras frações estudadas (300 e 600 µm). Os parâmetros de processo empregados nesse ensaio foram 7,0 Psig para a pressão de atomização; 220 rpm para a frequência e 1,75 cm para a amplitude;
- x) A nucleação dos aglomerados ocorreu pelo mecanismo de imersão;

- xi) A análise estatística dos resultados mostrou que os parâmetros vibracionais (frequência e amplitude) e a pressão de atomização tiveram influência significativa no rendimento da aglomeração em leite vibrofluidizado, assim como na proteção dos produtos obtidos;

- xii) Os produtos obtidos (bicarbonato de sódio microencapsulado e bicarbonato de sódio aglomerado) mostraram-se com grande potencial para a aplicação proposta (fermento químico com ação retardada), devido ao aumento da proteção destes materiais contra a liberação de CO₂ promovido pelas técnicas aplicadas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, são citados os seguintes tópicos:

- ✓ Avaliação da influência do diâmetro de abertura do bico atomizador no processo de aglomeração em leito vibrofluidizado,
- ✓ Estudo de estabilidade das micropartículas lipídicas e do pó aglomerado submetido às condições de zonas climáticas mais críticas: zona II (25°C/60 % U.R.) e zona IV (30°C/70 % U.R.);
- ✓ Estudo do comportamento e cinética de liberação do bicarbonato de sódio dos produtos obtidos em ambos os processos em meio aquoso;
- ✓ Aplicação das partículas microencapsuladas e do bicarbonato de sódio aglomerado em produtos de panificação;

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC. **American Association of Cereal Chemists**. Approved methods. 9^a Ed., St. Paul. 1995.

ABBERGER, T. Influence of binder properties, method of addition powder type and operating conditions on fluid-bed melt granulation and resulting tablet properties. **Pharmazie**, v. 56, n. 12, p. 949–952, 2001.

ALBERTINI, B.; PASSERINI, N.; PATTARINO, F.; RODRIGUEZ, L. New spray congealing atomizer for the microencapsulation of highly concentrated solid and liquid substances. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 69, n. 1, p. 348–357, 2008.

ALVIM, I. D. **Produção e caracterização de micropartículas obtidas por *spray drying* e coacervação complexa e seu uso para alimentação de larvas de peixes**. 2005. 243p. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

ANTONIOSI FILHO, N.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, v. 40, n. 9-10, p. 557-562, 1995.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society**. Champaign: American Oil Chemists' Society. AOCS, 2004.

ARSHADY, R. Microcapsules for food. **Journal of Microencapsulation**, v. 10, n. 4, p. 413-435, 1993.

BAHURMIZ, O. M.; WING-KEONG NG, A. B. Effects of dietary palm oil source on growth, tissue fatty acid composition and nutrient digestibility of red hybrid tilapia, *Oreochromis* sp., raised from stocking to marketable size. **Aquaculture**, v. 262, p. 382–392, 2007.

BALASSA, L. L.; BRODY, J. Microencapsulation. **Food Engineering**, v. 40, n. 11, p. 89-91, 1968.

BARTELS, M.; LIN, W.; NIJENHUIS, J.; KAPTEIJN, F.; RUUD VAN OMMENA, J. Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 633-666, 2008.

BORINI, G. B.; ANDRADE, T. C.; FREITAS, L. A. P. Hot melt granulation of coarse pharmaceutical powders in a spouted bed. **Powder Technology**, v. 189, n. 3, p. 520–527, 2009.

BRANDT, B. V. D. **Carboneless Paper Pioneer Lowell Schleicher Dies**. (2003). Disponível em: <http://www.appletonideas.com/pdf/Lowell_Schleicher_Dies.pdf>. Acesso em Fev. 2008.

BRATU, E.; JINESCU, G.I. Effect of vertical vibrations on the pressure drop in a fluidized layer. **British Chemical Engineering**, London, v. 16, n. 8, p. 691-695, 1971.

BRONIARZ-PRESS, L.; OCHOWIAK, M.; ROZANSKI, J.; WOZIWODZKI, S. The atomization of water–oil emulsions. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 33, n. 6, p. 955–962, 2009.

BUFFO, R. A.; PROBST, K.; ZEHENTBAUER, G.; LUO, Z.; REINECCIUS, G. A. Effects of agglomeration on the properties of spray-dried encapsulated flavours. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 17, n. 4, p. 292–299, 2002.

BYUNG-DO, K., NA, K., CHOI, H. K. Preparation and characterization of solid lipid nanoparticles (SLN) made of cacao butter and curdlan. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 24, n. 2-3, p. 199-205, 2005.

CAMPBELL, G. M. A history of aerated foods. **Cereal Foods World**, v. 54, n. 1, p. 8-14, 2009.

CAPES, C. E.; DANCKWERTS, P. V. Granule formation by the agglomeration of damp powders: Part 1. The mechanism of granule growth, **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 43, p. T116-T214, 1965.

CHAMBI, H. N. M.; ALVIM, I. D.; BARRERA-ARELLANO, D.; GROSSO, C. R. F. Solid lipid microparticles containing water-soluble compounds of different molecular mass: Production, characterization and release profiles. **Food Research International**, v. 41, n. 3, p. 229–236, 2008.

CHE MAN, Y. B.; HARYATI, T.; GHAZALI, H. M.; ASBI, B. A. Composition and Thermal Profile of Crude Palm Oil and Its Products. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 2, p. 237-242, 1999.

CHENG, H. J.; HSIAU, S. S. The study of granular agglomeration mechanism. **Powder Technology**, v. 199, n. 3, p. 272–283, 2010.

CHEONG, W. S. **Melt agglomeration with hydrophobic meltable binders in high shear mixer**. Thesis. Department of Pharmacy National University of Singapore. Singapore, 225 p. 2006.

CHIU, M. C.; COUTINHO, C. M.; GONÇALVES, L. A. G. Carotenoids concentration of palm oil using membrane technology. **Desalination**, v. 245, n. 1-3, p. 783-786, 2009.

CHU, L. Y.; YAMAGUCHI, T.; NAKAO, S. A Molecular-Recognition Microcapsule for Environmental Stimuli-Responsive Controlled. **Advanced materials**, v. 14, n. 5, p. 386-389, 2002.

CORLEY, R. H. V. How much palm oil do we need? **Environmental Science & Policy**, v. 12, n. 2, p. 134-139, 2009.

COSTA, S. S. **Granulação de celulose microcristalina em leito vibrofluidizado**. Dissertação de Mestrado. 2009. 99p. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

DACANAL, G. C.; MENEGALLI, F. C. Experimental study and optimization of the agglomeration of acerola powder in a conical fluid bed. **Powder Technology**, v. 188, n. 3, p. 187–194, 2009.

DACANAL, G. C.; MENEGALLI, F. C. Selection of operational parameters for the production of instant soy protein isolate by pulsed fluid bed agglomeration. **Powder Technology**, v. 203, n. 3, p. 565–573, 2010.

DALEFFE, R. V. **Contribuições para a análise do comportamento fluidodinâmico de um leito vibrofluidizado**. 2005. 203p. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2005.

DALEFFE, R. V.; FREIRE, J. T. Analysis of the fluid-dynamic behavior of fluidized and vibrofluidized bed containing glycerol. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 1, p. 35-46, 2004.

DANIELSEN, S.; HOVMAND, S. **Drying'80**, 1, Developments in Drying; Mujumdar, A. S. (ed.). Hemisphere Publishing, v. 1, p.194-199, 1980.

DEWETTINCK, K., HUYGHEBAERT, A. Fluidized bed coating in food technology. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, n. 4-5, p. 163-168, 1999.

DORKO, C. L.; PENFIELD, M. P. Melt point of encapsulated sodium bicarbonates: effect on refrigerated batter and muffins baked in conventional and microwave ovens. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 3, p. 574-578, 1993.

DZIEZAK, J. D. Microencapsulation and encapsulated ingredients, **Food Technology**, v. 42, n. 4, p. 136-151, 1988.

FADDA, S.; CINCOTTI, A.; CONCAS, A.; PISU, M.; CAO, G. Modelling breakage and reagglomeration during fine dry grinding in ball milling devices. **Powder Technology**, v. 194, n. 3, p. 207–216, 2009.

FOOD CHEMICALS CODEX, Fourth Edition, **United States Pharmacopeia (USP)**, United States Pharmacopeia Conv. 1996.

FRANCO, F.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L. Influence of the particle-size reduction by ultrasound treatment on the dehydroxylation process of kaolinites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 78, n. 3, p. 1043-1055, 2004.

FREITAS, C., MULLER, R. H. Spray-drying of solid lipid nanoparticles (SLNTM). **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 46, n. 2, p. 145–151, 1998.

GEA NIRO. **Atomization**. Disponível em:

<http://www.niro.com/niro/cmsdoc.nsf/webdoc/webb8clg4a>. Acesso em Out. 2011.

GELDART, D. **Types of gas fluidization**, Powder Technology, v. 7, n. 5, p. 285-292, 1973.

GHARSALLAOUI, A.; ROUDAUT, G.; CHAMBIN, O.; VOILLEY, A.; SAUREL, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v. 40, n. 9, p. 1107–1121, 2007.

GIBBS, B.F.; KERMASHA, S.; ALLI, I.; MULLIGAN, C.N. Encapsulation in the food industry: a review. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 50, n. 3, p. 213-224, 1999.

GIBON, V.; GREYT, W. D.; KELLENS, M. Palm oil refining. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, n. 4, p. 315–335, 2007.

GOGOLEK, P. E. G.; GRACE, J. R. Fundamental hydrodynamics related to pressurized fluidized bed combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, n. 21, n. 5, p. 419-451, 1995.

GOLDSZAL, A.; BOUSQUET, J. Wet agglomeration of powders: from physics toward process optimization. **Powder Technology**, v. 117, n. 3, p. 221–231, 2001.

GOUIN, S. Fluidized bed microencapsulation: Thermodynamics of aqueous and ethanolic coating processes. **Journal of Microencapsulation**, v. 22, n. 8, p. 829-839, 2005.

GOUIN, S. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science & Technology**, v. 15, n. 7-8, p. 330–347, 2004.

GRACO. **Concept and Theory Training**. Disponível em:

[http://wwwd.graco.com/Distributors/DLibrary.nsf/Files/CT_Atomization_321027/\\$file/CT_Atomization_321027.pdf](http://wwwd.graco.com/Distributors/DLibrary.nsf/Files/CT_Atomization_321027/$file/CT_Atomization_321027.pdf). Acesso em Dez. 2011.

GRIMALDI, R. **Alternativas tecnológicas para a produção de gorduras especiais**. 1999. 162p. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

GRISWOLD, R. M. **Estudo experimental dos alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 469 p. 1972.

GUIGNON, B.; DUQUENOY, A.; DUMOULIN, E. D. Fluid bed encapsulation of particles: principles and practice. **Drying Technology**, v. 20, n. 2, p. 419–447, 2002.

GUO, Q. Y., CHAN, L. W., HENG, P. W. S. Investigation of release of aspirin from spray-congealed micro-pallets. **Journal Of Microencapsulation**, v. 22, n. 3, p. 245-251, 2005.

GUPTA, R.; MUJUMDAR, A. S. Aerodynamic and thermal characteristics of vibrated fluid beds - A Review. **Drying'80**, Hemisphere Publishing, v. 1, p. 141-150, 1980.

HARIHARAN, K.; PURUSHOTHAMA, S.; RAINA, P. L. Studies on red palm oil: effect of partial supplementation of saturated fats upon lipids and lipoproteins. **Nutrition Research**, v. 16, n. 8, p. 1381-1392, 1996.

HERRERA, M. L.; FALABELLA, C.; MELGAREJO, M.; AÑÓN, M. C. Isothermal crystallization of hydrogenated sunflower oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 10, p. 1273-1280, 1998.

HORACEK, B.; KIGER, K. T.; KIM, J. Single nozzle spray cooling heat transfer mechanisms. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 48, n. 8, p. 1425–1438, 2005.

ILIC, I.; DREU, R.; BURJAK, M.; HOMAR, M.; Kerc, J.; Srcic, S. Microparticle size control and glimepiride microencapsulation using spray congealing technology. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 381, n. 2, p. 176-183, 2009.

IVESON, S. M.; LITSTER, J. D. Liquid-bound granule impact deformation and coefficient of restitution. **Powder Technology**, n. 99, v. 3, p. 234-242, 1998.

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.

JACKSON, L.S.; LEE, K. Microencapsulation and the food industry. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 24, n. 4, p. 289-297, 1991.

JENNING, V., THUNEMANN, A. F., GOHLA, S. H. Characterization of a novel solid lipid nanoparticle carrier system based on binary mixtures of liquid and solid particles. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 199, n. 2, p. 167-177, 2000.

JIZOMOTO, H.; KANAOKA, E.; SUGITA, K.; HIRANO, H. Gelatin-Acacia microcapsules for trapping micro oil droplets containing lipophilic drugs and ready disintegration in the gastrointestinal tract. **Pharmaceutical Research**, v. 10, n. 8, p. 1115-1122, 1993.

JOHANSEN, A.; SCHAEFER, T. Effects of interactions between powder particle size and binder viscosity on agglomerate growth mechanisms in a high shear mixer. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 12, n. 3, p. 297–309, 2001.

JONG, J.A.H., HOFFMANN, A.C., FINKERS, H.J. Properly determine powder flowability to maximize plant output. **Chemical Engineering Progress**, Powder flowability, v. 95, n. 4, p. 25-34, 1999.

JOZWIASKOWSKI, M. J., JONES, D. & FRANZ, R. M. Characterization of a hot melt fluid bed coating process from fine granules. **Pharmaceutical Research**, v. 7, n. 11, p. 3-10, 1990.

JYOTHI, N.V.N.; SAKARKAR, S. N.; SRAWAN, G. Y.; KUMAR, G. Y. S.; PRASANNA, M. Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. **Journal of microencapsulation**, v. 27, n. 3, 187-197, 2010.

KARABULUT, I.; TURAN, S.; ERGIN, G.; Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. **European Food Research and Technology**, v. 218, n. 3, p. 224-229, 2004.

KARIN, A.; HERMANN, F.; SOCHON, R.; HOUNSLOW, M.; SALMAN, A. Influence of liquid binder dispersion on agglomeration in an intensive mixer. **Powder Technology**, v. 179, n. 3, p.190-194, 2008.

KARMAT. Disponível em: <<http://www.karmat.com>>. Acesso em Ago. 2007.

KIM, B. D.; NA, K.; CHOI, H. K. Preparation and characterization of solid lipid nanoparticles (SLN) made of cacao butter and curdlan. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 24, n. 2-3, p. 199-205, 2005.

KIM, C. H.; PARK, J. M.; RYU, H. J. Use of a centrifugal atomization process in the development of research reactor fuel. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 39, n. 5 p. 617-626, 2007.

KJAERGAARD, O. G. **Multiple-core encapsulation in microencapsulation of food ingredients. Prilling**, (2000). Disponível em: <http://www.niroinc.com/food_chemical/prilling_encapsulation.asp>. Acesso em Fev. 2008.

KNEZEVIC, Z., GOSAKI, D., HRASTE, M., JALSENJAK, I. Fluid-bed microencapsulation of ascorbic acid. **Journal of Microencapsulation**, v. 15, n. 2, p. 237-252, 1998.

KUNII, D., LEVENNSPIEL, O. **Fluidization engineering**, New York, John Wiley, 489 p. 1991.

KUU, W. Y.; CHILAMKURTI, R.; CHI CHEN, A. Effect of relative humidity and temperature on moisture sorption and stability of sodium bicarbonate powder. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 166, n. 2, p. 167–175, 1998.

KWAK, H. S., IHM, M. R., AHN, J. Microencapsulation of β -galactosidase with fatty acid esters. **Journal of Dairy Science**, v. 84, n. 7, p. 1576-1582, 2001.

LARSSON, K.; **Lipids: Molecular organization, physical functions and technical applications**. The Oil Press; Dundee, 1994.

LeFLECHER, R. and ROBSON, P. **Ready-to-bake shelf-stable cake dough and process for its manufacture**, United States Patent, Patent number 6.039.994, 21 Mar. 2000.

LEITE, J. T. C. **Obtenção de extrato de inulina de chicória (*Cichorium intybus*) por abaixamento de temperatura e secagem por *spray dryer***. 2001. 120p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

LEONEL, A. J. **Produção e caracterização de partículas lipídicas constituídas por ácidos graxos, gordura vegetal hidrogenada e lecitina na encapsulação de um composto hidrofílico de baixa massa molar**. 2008. 97p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

LITSTER J. D.; ENNIS B. J. **The Science and Engineering of Granulation Processes**. Kluwer Powder Technology Series, B. Scarlett (ed.), 2004.

MADENE, A.; JACQUOT, M.; SCHER, J.; DESOBRY, S. Flavour encapsulation and controlled release – a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, n. 1, p. 1-21, 2006.

MAIA, A. S.; OSORIO, V. K. L. Decomposição térmica do bicarbonato de sódio – do processo solvay ao diagrama tipo Ellingham. *Química Nova*, v. 26, n. 4, p. 595-601, 2003.

MANLEY, D. **Technology of biscuits, crackers and cookies**, 3rd Ed., CRC Press, USA, 2000, 499 p.

MARANGONI, A. G. Crystallization, structure and functionality of fats. **Food Research International**, v. 35, n. 10, p. 907-908, 2002.

MARANGONI, A. G. **Fat crystal networks**. New York: Marcel Dekker, 2005. 854 p.

MARTINS, P. C.; KIECKBUSCH, T. G. Influence of a lipid phase on steam jet agglomeration of maltodextrin powders. **Powder Technology**, v. 185, n. 3, p. 258–266, 2008.

MASCHKE, A.; BECKER, C.; EYRICH, D.; KIERMAIER, J.; BLUNK, T.; GOPFERICH, A. Development of a spray congealing process for the preparation of insulin-loaded lipid microparticles and characterization thereof. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 65, n. 2, p. 175–187, 2007.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 5th, McGraw-Hill International Editions, New York, 1993. 1130 p.

MELLEMA, M. ; VAN BENTHUM, W. A. J. ; BOER, B. ; VON HARRAS, J. ; VISSER, A. Wax encapsulation of water-soluble compounds for application in foods. **Journal of Microencapsulation**, v. 23, n. 7, p. 729-740, 2006.

MORETTO, E.; FETT, R. **Processamento e análise de biscoitos**. São Paulo: Livraria Varela, 1999, 97 p.

MORGAN, R., BLAGDON, P. A. **Methods of encapsulating liquids in fatty matrices and products thereof**. US Pat 5.204.029, 1989.

MORIS, V. A. S. **Fluidodinâmica e secagem de ácido adípico em leito vibrofluidizado**. 2002. 192p. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

MORIS, V. A. S.; ROCHA, S. C. S. Development of a vibrofluidized bed and fluid-dynamic study with dry and wet adipic acid. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 4 p. 23-434, 2003.

MORT, P. R. Scale-up and control of binder agglomeration processes - Flow and stress fields. **Powder Technology**, v.189, n. 2, p. 313–317, 2009.

MORT, P. R. Scale-up of binder agglomeration processes. **Powder Technology**, v. 150, n. 2, p. 86-103, 2005.

MULLER, R. H.; RADTKE, M.; WISSING, S. A. Nanostructured lipid matrices for improved microencapsulation of drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 242, n. 1-2, p. 121-128, 2002.

NEWITT, D. M.; CONWAY-JONES, J. M. A contribution to the theory and practice of granulation, Trans. Inst. **Chem. Eng.** v. 36, p. 422–441, 1958.

NICHOLS, D. S.; SANDERSON, K. **The nomenclature, structure and properties of food lipids**. In: Chemical and Functional Properties of Food Lipids, CRC Press LLC, USA, 2002.

NUNES, J. F.; ROCHA, S. C. S. Fluidodinâmica do bicarbonato de sódio em leite vibrofluidizado. **Livro de Resumos do 34º Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, ENEMP 2009**, de 18 à 21 de Outubro de 2009. Campinas – SP, Brasil. p.120.

ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, C. H. H.; NORHASYIMA, R. S. Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3501-3515, 2011.

OWER, E.; PANKHURST, R. C. **The Measurement of Air Flow**, 5th Ed. New York: Pergamon Press, 1977, 362 p.

PACIFICO, C. J. **Chemical leavening ingredient**, United States Patent Application Publication, nº US 2004/0096561 A1, May, 20, 2004.

PALZER, P. Agglomeration of pharmaceutical, detergent, chemical and food powders - Similarities and differences of materials and processes. **Powder Technology**, v. 206, n. 1-2, p. 2-17, 2011.

PASSERINI, N.; CALOGERÀ, G.; ALBERTINI, B.; RODRIGUEZ, L. Melt granulation of pharmaceutical powders: A comparison of high-shear mixer and fluidized bed processes. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 391, n. 1-2, p. 177-186, 2010.

PATIST, A.; BATES, D. Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 9, n. 2, p. 147-154, 2008.

PAULI-BRUNS, A.; KNOP, K.; LIPPOLD, B. C. Preparation of sustained release matrix pellets by melt agglomeration in the fluidized bed: Influence of formulation variables and modeling of agglomerate growth. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 74, n. 3, p. 503-512, 2010.

PEGLOW, M.; KUMAR, J.; WARNECKE, G.; HEINRICH, S.; MÖRL, L. A new technique to determine rate constants for growth and agglomeration with size and time dependent nuclei formation. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 1, p. 282–292, 2006.

PETERS, D. Ultrasound in materials chemistry. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 10, p. 1605-1618, 1996.

PILARSKI, E.; TELES, J. A.; FERNÁNDEZ, S. C. A.; HONÓRIO, Y. F.; GROSSO, C. R. F.; QUEIROZ, F. P. C. Microencapsulação de fermento químico em *spray cooling*. **Livro de Resumos do 34º Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, ENEMP 2009**, de 18 à 21 de Outubro de 2009. Campinas – SP, Brasil. p.327.

PODCZECK, F.; WOOD, A. V. The relationship between granule growth mechanism, amount of liquid binder added and properties of the wet powder mass determined using a split bed shear tester. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 257, n. 1-2, p. 57–67, 2003.

POMERANZ, Y. **Modern Cereal Science and technology**, VCH Publishers, New York, 1987, 486 p.

RÉ, M. I. **Microencapsulação em busca de produtos inteligentes** (2003). Disponível em <<http://www2.uol.com.br/cienciahoje/chmais/pass/ch162/microcap.pdf>>. Acesso em 16 de Mar. 2007.

RÉ, M. I., Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, v. 16, n. 6, p. 1195-1236, 1998.

REINECCIUS, G. A. Carbohydrates for flavor encapsulation. **Food Technology**, v. 45, p. 144-147, 1991.

RIBEIRO, A. P. B.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L. A.; GONÇALVES, L. A. G. Zero trans fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Physico-chemical properties and food applications. **Food Research International**, v. 42, n. 3, p. 401-410, 2009.

RIBEIRO, A. P. B.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L. A.; SANTOS, A. O.; CARDOSO, P. L.; GONÇALVES, L. A. G. Thermal Behavior, Microstructure, Polymorphism, and Crystallization Properties of Zero Trans Fats from Soybean Oil and Fully Hydrogenated Soybean Oil. **Food Biophysics**, v. 4, p. 106-118, 2009.

RODRIGUEZ, L.; PASSERINI, N.; CAVALLARI, C.; CINI, M.; SANCIN, P.; FINI, A. Description and preliminary evaluation of a new ultrasonic atomizer for spray congealing processes. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 183, n. 2, p. 133-143, 1999.

ROUSSEAU, D.; HILL, A. R.; MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. Microstructure and polymorphism. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 8, p. 973-981, 1996.

SABERI, A. H.; KEE, B. B.; OI-MING, L.; MISKANDAR, M. S. Physico-chemical properties of various palm-based diacylglycerol oils in comparison with their corresponding palm-based oils. **Food Chemistry**, v. 127, n. 3, p. 1031–1038, 2011.

SAHRI, M. M.; DIAN, N. L. H. M. Formulation of *trans*-free and low saturated margarine. **Journal of Palm Oil Research**, v. 23, p. 958-967, 2011.

SAVOLAINEN, M.; KHOO, C. ; HAKAN, G. ; DAHLQVIST, C. ; JUPPO, A. M. Evaluation of controlled-release polar lipid microparticles. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 244, n. 1-2, p. 151-161, 2002.

SCHAEFER, T.; MATHIESEN, C. Melt pelletization in a high shear mixer. IX. Effects of binder particle size. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 139, n. 1-2, p. 139-148, 1996.

SCHROOYEN, P. M., MEER, Van der, KRUIF, C. G. Microencapsulation: its application in nutrition, **Proceedings of the Nutrition Society**, v. 60, p. 475-479, 2001.

SEMIÃO, V.; ANDRADE, P.; CARVALHO, M. G. Spray characterization: numerical prediction of Sauter mean diameter and droplet size distribution. **Fuel**, v. 75, n. 15, p. 1707-17141, 1996.

SEO, A.; HOLM, P.; SCHAEFER, T. Effects of droplet size and type of binder on the agglomerate growth mechanisms by melt agglomeration in a fluidised bed. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 16, n. 3, p. 95-105, 2002.

SHAHIDI, F.; HAN, X.Q. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 33, n. 6, p. 501-547, 1993.

SILVA, M. R.; SILVA, M. A. A. P.; CHANG, Y. K. Utilização da farinha de jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* mart.) na elaboração de biscoitos tipo cookie e avaliação de aceitação por testes sensoriais afetivos univariados e multivariados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.18, n.1, Campinas – SP, jan./abr. 1998.

STRUMILLO, C.; PAKOWSKI, Z. Drying of Granular Products in Vibrofluidized Beds. **Drying'80**, v. 1, p. 211-226, 1980.

TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B. Differential scanning calorimetric analysis of palm oil, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation. **Food Chemistry**, v. 76, n. 1, p. 89-102, 2002.

TERRAZAS-VELARDE, K.; PEGLOW, M.; TSOTSAS, E. Kinetics of fluidized bed spray agglomeration for compact and porous particles. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 9, p. 1866-1878, 2011.

TEUNOU, E; PONCELET, D. Batch and continuous fluid bed coating – review and state of the art. **Journal of Food Engineering**, v. 53, n. 4, p. 235-340, 2002.

THIES, C. Complex Coacervation. In: THIES, C. (Ed.). **How to Make Microcapsules – Lecture and Laboratory Manual**. St. Louis: Thies Technology, p. 1-43, 1995.

TIMMS, R. E. **Developments in oils and fats**, Blackie: London. 1995. 204-223 p.

TSIMRING, L. S.; RAMASWAMY, R.; SHERMAN, P. Dynamics of a shallow fluidized bed. **The American Physical Society**, v. 60, n. 6, p. 7126-7130, 1999.

TSUTSUMI, A., HASEGAWA, H., MINEO, T. e YOSHIDA, K. Coating granulation by rapid expansion of supercritical fluid solutions. **World Congress on Particle Technology**, v. 3 p. 1-9, 1998.

UNICHEMA INTERNATIONAL. **Fatty Acid Data Book**, 2nd Ed. Federal Republic of Germany. 1987. 62 p.

UNIVAR. **Fresh ideas for every ingredient function**. Disponível em <<http://www.univarusa.com>>. Acesso em Mai. 2008.

WEI-DA, T.; HSIAU, S. S.; H. INGRAM, A.; SEVILLE, J. The effect of powder size on induction behavior and binder distribution during high shear melt agglomeration of calcium carbonate. **Powder Technology**, v. 184, n. 3, p. 298-312, 2008.

WEISS, H. D., REINOLDS, R. G. **Method of acidulating a comminuted meat product**. US. Pat 4.803.092. 1989.

WILLAERT, R. G.; BARON, G. V. Gel entrapment and micro-encapsulation: Methods, Applications and Engineering Principles. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 12, n. 1-2, p. 155-161, 1996.

WONG, T. W.; CHEONG, W. S.; HENG, P. W. S. Melt Granulation and Pelletization. **Handbook of Pharmaceutical Granulation Technology**, 3th Edition. Chapter 13, 385-406, 2010.

WOUTERS, I. M. F.; GELDART, D. Characterising semi-cohesive powders using angle of repose. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 13, n. 4, p. 254-259, 1996.

YAMAGUCHI, T.; NOMURA, M.; MATSUOKA, T.; KODA, S. Effects of frequency and power of ultrasound on the size reduction of liposome. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 160, n. 1, p. 58-62, 2009.

ZHAI, H.; LI, S.; JONES, D. S.; WALKER, G. M.; ANDREWS, G. P. The effect of the binder size and viscosity on agglomerate growth in fluidised hot melt granulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, n. 2-3, p. 275–284, 2010.

ZHOU, Y.; LEE, S.; KOZAREK, R. L.; LAVERNIA, E. J. Influence of operating variables on average droplet size during linear atomization. **Atomization and Sprays**, v. 7, n. 4, p. 339-358, 1997.

9 APÊNDICE A

Spray cooling

Tabela A.1 - Análise de variância para as respostas eficiência de microencapsulação (EM), bicarbonato de sódio superficial (BSS) e rendimento para as micropartículas obtidas em *spray cooling* (d = 1,0 mm).

Eficiência de microencapsulação (EM)					
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	F _{tab}
Regressão	0,629547	5	0,1259	1,76	5,05
Resíduo	0,356955	5	0,0714		
Total	0,986502	10		R ² = 0,638	

Bicarbonato de sódio superficial (BSS)					
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	F _{tab}
Regressão	0,025178	2	0,0126	2,95	4,46
Resíduo	0,034195	8	0,0043		
Total	0,059373	10		R ² = 0,424	

Rendimento (R)					
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	F _{tab}
Regressão	216,4479	3	72,1493	1,04	4,35
Resíduo	484,4732	7	69,2104		
Total	700,9211	10		R ² = 0,301	

Tabela A.2 - Análise de variância para a resposta eficiência de microencapsulação (EM) para as micropartículas obtidas em *spray cooling* ($d = 1,2$ mm).

Eficiência de microencapsulação (EM)					
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	F_{tab}
Regressão	0,1566	5	0,0313	2,39	5,05
Resíduo	0,0659	5	0,0131		
Total	0,2225	10			$R^2 = 0,704$

Para as respostas BSS e R não houveram variáveis independentes significativas.

Tabela A.3 - Análise de variância para as respostas eficiência de microencapsulação (EM) e rendimento para as micropartículas obtidas em *spray cooling* ($d = 1,5$ mm).

Eficiência de microencapsulação (EM)					
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	F_{tab}
Regressão	0,2422	2	0,1211	2,37	4,46
Resíduo	0,4086	8	0,0511		
Total	0,6508	10			$R^2 = 0,372$

Rendimento (R)					
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	F_{tab}
Regressão	1537,4380	2	768,7190	15,34	4,46
Resíduo	400,8040	8	50,1005		
Total	1938,2420	10			$R^2 = 0,793$

Optou-se por analisar somente os efeitos devido ao valor de R^2

Para as respostas BSS não houveram variáveis independentes significativas.

Leito vibrofluidizado (LVF)

Tabela A.4 - Análise de variância para as respostas rendimento, eficiência de aglomeração (E_{agl}) para as frações 300 μm , 600 μm e 840 μm , crescimento e índice de torrões (I_{tor}) para as partículas aglomeradas em leito vibrofluidizado.

Rendimento					
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	F_{tab}
Regressão	517,9259	8	64,7407	1,95	3,44
Resíduo	265,2153	8	33,1519		
Total	783,1412	16			$R^2 = 0,661$

Eficiência de aglomeração – 300 μm					
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	F_{tab}
Regressão	0,1217	5	0,0243	2,11	3,20
Resíduo	0,1269	11	0,0115		
Total	0,24855	16			$R^2 = 0,490$

Eficiência de aglomeração – 600 μm					
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	F_{tab}
Regressão	2,2571	9	0,2508	6,69	3,68
Resíduo	0,2625	7	0,0375		
Total	2,5196	16			$R^2 = 0,896$

Optou-se por analisar somente os efeitos devido ao valor de R^2 e por não ser a fração mais importante.

Eficiência de aglomeração – 840 µm					
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	F _{tab}
Regressão	10,5753	9	1,1750	2,07	3,68
Resíduo	3,97143	7	0,5673		
Total	14,5467	16			R ² = 0,727

Optou-se por analisar somente os efeitos devido ao valor de R².

Crescimento					
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	F _{tab}
Regressão	304134,8	4	76033,7000	8,09	3,26
Resíduo	112718,5	12	9393,2083		
Total	416853,3	16			R ² = 0,730

Para a resposta índice de torrões, não houve variáveis independentes significativas.

10 APÊNDICE B

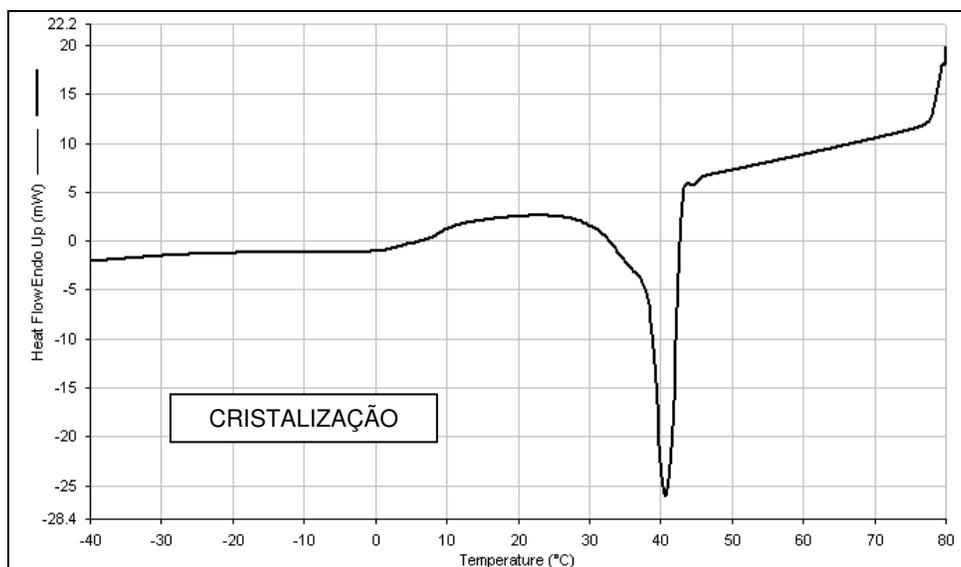


Figura B.1 - Curva de cristalização da mistura lipídica, GPTH (57,5 %) e OP (42,5 %).

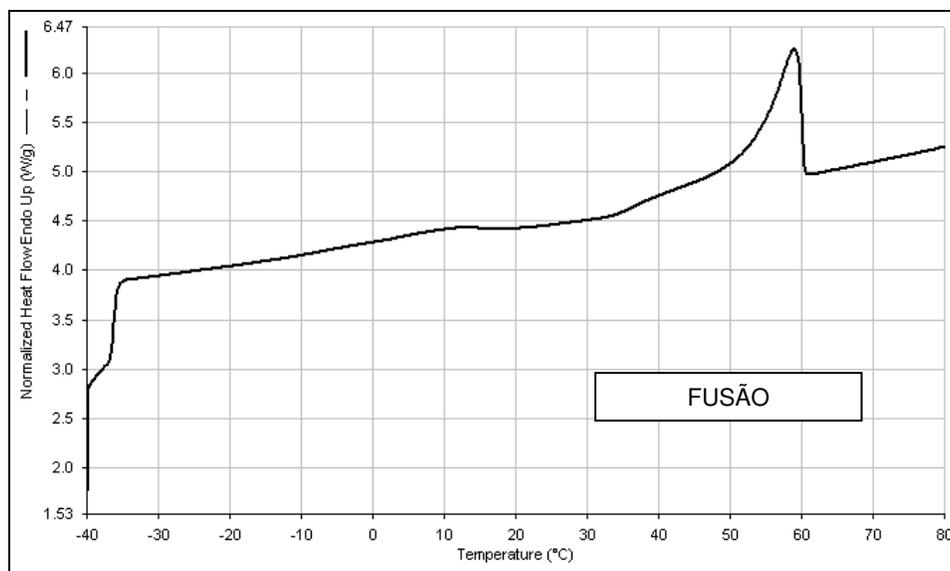


Figura B.2 - Curva de fusão da mistura lipídica, GPTH (57,5 %) e OP (42,5 %).

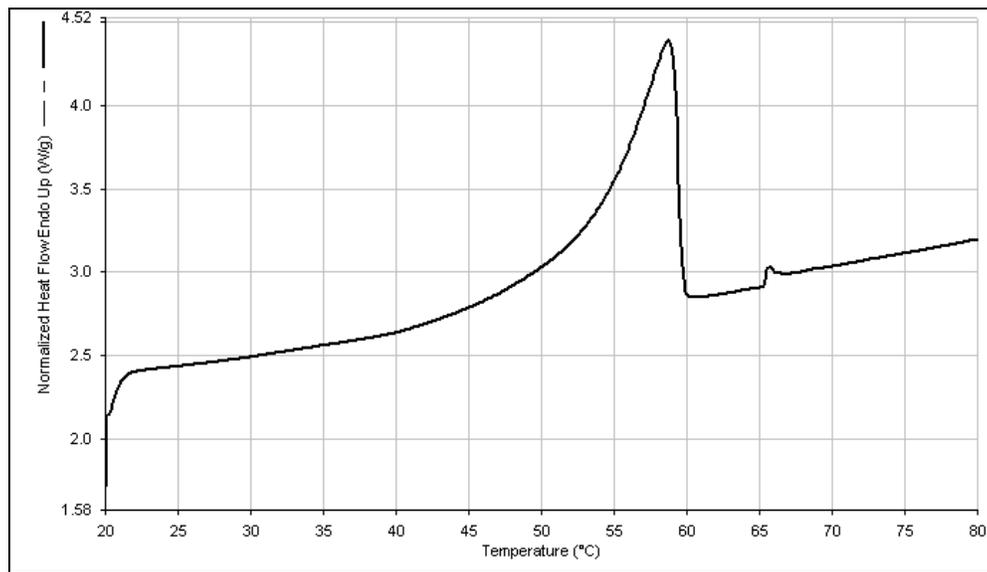


Figura B.3 - Curva de fusão das micropartículas do ensaio E1, diâmetro 1,0 mm.

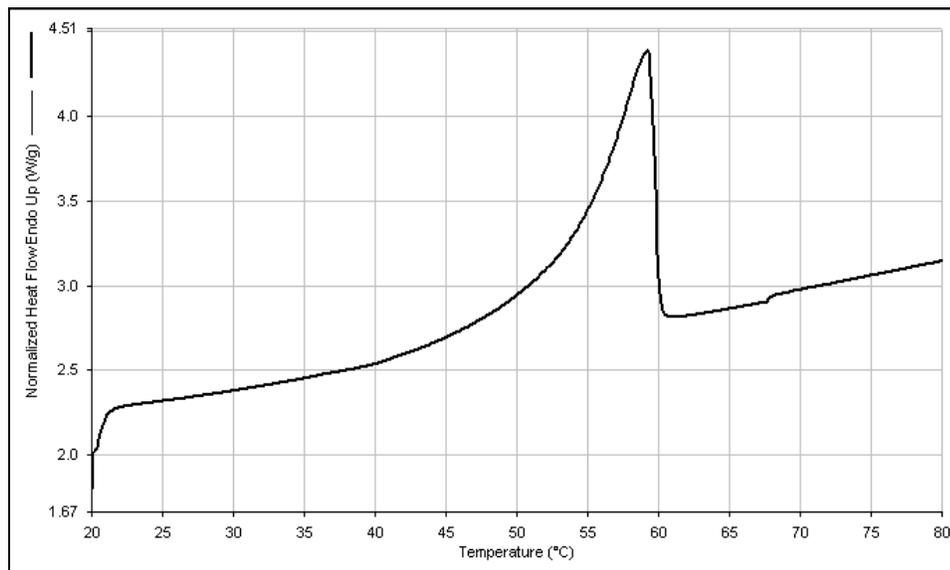


Figura B.4 - Curva de fusão das micropartículas do ensaio E6, diâmetro 1,2 mm.

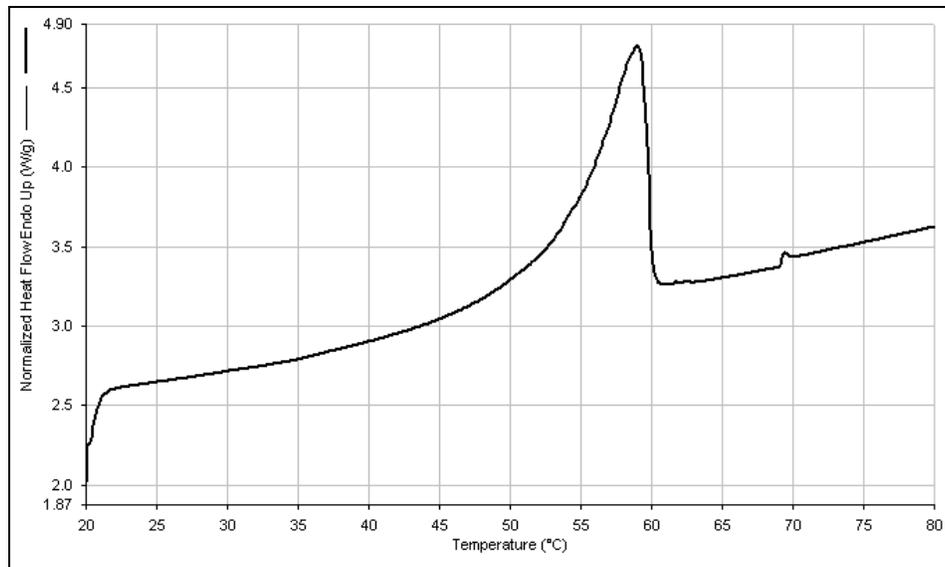


Figura B.5 - Curva de fusão das micropartículas do ensaio E4, diâmetro 1,5 mm.