



FERNANDA ZARATINI VISSOTTO

**“ESTUDO DO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO COM VAPOR
E PERDA DE QUALIDADE POR CAKING DE
ACHOCOLATADOS EM PÓ”**

CAMPINAS

2014



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

FERNANDA ZARATINI VISSOTTO

**“ESTUDO DO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO COM VAPOR E
PERDA DE QUALIDADE POR CAKING DE
ACHOCOLATADOS EM PÓ”**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora, na Área de Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Rodrigues

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA FERNANDA ZARATINI VISSOTTO
E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. FLORENCIA CECILIA MENEGALLI**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2014

Ficha catalográfica

Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Márcia Regina Garbelini Sevillano - CRB 8/3647

V828e

Vissotto, Fernanda Zaratini, 1968-
Estudo do processo de aglomeração com vapor e perda de
qualidade por caking de achocolatados em pó / Fernanda
Zaratini Vissotto. – Campinas, SP: [s.n.], 2014.

Orientador: Florencia Cecilia Menegalli.
Coorientador: Maria Isabel Rodrigues.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Aglomeração. 2. Vapor. 3. Empedramento.
4. Morfologia. I. Menegalli, Florencia Cecilia. II. Rodrigues,
Maria Isabel. III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of the steam agglomeration process and loss of
quality of cocoa beverage powder by caking

Palavras-chave em inglês:

Agglomeration

Steam

Caking

Morphology

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Doutora em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Florencia Cecilia Menegalli [Orientador]

Gustavo César Dacanal

Izabela Dutra Alvim

Paulo José do Amaral Sobral

Vania Regina Nicoletti Telis

Data de defesa: 14-02-2014

Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli
Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP
(orientador)

Prof. Dr. Gustavo César Dacanal
Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – USP
(membro)

Dra. Izabela Dutra Alvim
Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL
(membro)

Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral
Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – USP
(membro)

Profa. Dra. Vania Regina Nicoletti Telis
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP
(membro)

Dra. Lizielle Maria Ricardo Guerreiro
Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP
(membro)

Prof. Dr. Marcello Nitz da Costa
Instituto Mauá de Tecnologia – MAUÁ
(membro)

Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger
Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP
(membro)

RESUMO GERAL

Os achocolatados em pó são formulados com a mistura de cacau, açúcar, maltodextrina e aromas, podendo conter derivados lácteos. Para se obter uma adequada reconstituição em líquidos, os achocolatados são submetidos aos processos de lecitinação (adição de um agente tensoativo: lecitina de soja) e aglomeração com vapor. Um dos objetivos desse estudo foi o de avaliar os efeitos das variáveis do processo de aglomeração com vapor (pressão do vapor, temperatura do secador rotativo, vazão de sólidos da alimentação e frequência de rotação do secador) sobre as características físicas e físico-químicas de achocolatados em pó. A aglomeração com vapor levou a um aumento do diâmetro médio de partículas, sendo mais pronunciado no produto formulado com o açúcar moído. O processo foi responsável pelo escurecimento e redução da umidade dos achocolatados, além da diminuição dos tempos de molhabilidade. Adicionalmente foi caracterizada a morfologia dos grânulos de achocolatado, obtidos em diferentes condições operacionais do aglomerador (máxima, média e mínima), utilizando os descritores de tamanho e forma. Os resultados mostraram que não existe diferença entre os descritores de forma e quanto aos descritores de tamanho verificou-se diferença entre as condições de processo para grânulos maiores que 600 μm . Concluiu-se que os grânulos de achocolatado aglomerados apresentaram formato alongado. Foram também determinadas as transições de fase e as temperaturas de transição vítrea (T_g) de achocolatados em pó e dos seus principais constituintes. Durante a aglomeração com vapor a alta temperatura levou o açúcar moído a uma condição acima da sua T_g , passando a ser esse componente um veículo para a granulação. A T_g da maltodextrina é pequena em atividades de água elevadas ($T_g = -4,9\text{ }^\circ\text{C}$; $A_a = 0,843$), o que também a torna um veículo para o processo de aglomeração. No cacau em pó alcalino foi observada a fusão da manteiga de cacau (aparecimento das formas polimórficas β_v e γ). Para o achocolatado lecitinado verificou-se que a T_g aumenta com o incremento da atividade de água do meio, portanto para esse tipo de produto a água, ao ser adsorvida, não consegue interagir com o material, não sendo verificado o efeito plasticizante. Para o achocolatado aglomerado com vapor verificou-se que a T_g diminuiu com o aumento da atividade de água do meio (efeito plasticizante). A evolução do *caking* dos constituintes dos achocolatados mostrou que o cacau em pó apresentou baixa higroscopicidade (pequeno aumento do ângulo de repouso com o tempo), pequena formação de aglomerados e a ausência do *caking*. A medida da força de compressão dos agregados formados mostrou que a sacarose formou pontes mais rígidas entre as partículas que a maltodextrina.

Foi também monitorada a estabilidade de achocolatados em pó lecitinados e aglomerados com vapor, estocados a 25 e 35 °C, numa umidade relativa de 84%, buscando-se simular um clima quente e úmido (região norte do Brasil). Ao longo do tempo, verificou-se aumento do ângulo de repouso e escurecimento dos produtos. O achocolatado lecitinado mostrou-se mais susceptível ao empedramento que o aglomerado, com a formação de grumos a partir do 63º dia de armazenamento.

Palavras-chave: aglomeração, vapor, achocolatado, empedramento, morfologia

ABSTRACT

Cocoa beverage powders consist of a mixture of cocoa, sugar, maltodextrin, flavors, and may contain dairy products. To obtain products with adequate reconstitution in liquids, the cocoa beverage powders are subjected to the processes of lecithination (addition of the surfactant soy lecithin) and steam agglomeration. One objective of this study was to evaluate the effects of the main variables of the steam agglomeration process (vapor pressure, temperature of rotary dryer, solid feed rate and dryer rotation frequency) on the physical and physicochemical characteristics of cocoa beverage powders. The steam agglomeration led to an increased average particle diameter, being more pronounced in the product formulated with granulated sugar. The process was responsible for powder darkening, reduction of the product's moisture and decrease in the wettability. Additionally, the morphology of the cocoa beverage powder granules was characterized in different operating conditions of the steam agglomerator (maximum, average and minimum) using the descriptors of size and shape. There were no differences between the shape descriptors and as to the size descriptors there were differences in the process conditions studied for the granules of size above 600 μm . It was observed that the steam agglomerated cocoa beverage granules had a more elongated shape. It was also determined phase transitions and the glass transition temperature (T_g) of cocoa beverage powders and the main constituents of these products. During the steam agglomeration, the high temperature led the granulate sugar to a condition above its T_g , making this ingredient a granulation vehicle. The T_g of maltodextrin is small at higher water activities ($T_g = -4.9\text{ }^\circ\text{C}$, $a_w = 0.843$), which makes this ingredient a vehicle for the agglomeration process. For the alkaline cocoa powder the phase transition observed is the melting of the cocoa butter with the appearance of polymorphic forms γ and β_v . For the lecithinated cocoa beverage powder, it was verified that the T_g increases with the increasing of the water activity, which leads to the conclusion that for this type of product the adsorbed water cannot interact with the material, and the plasticizing effect is not noted. For the steam agglomerated cocoa beverage powder it was observed that the T_g decreases with increasing water activity (plasticizing effect). The evolution of the caking for the constituents of cocoa beverage powders showed that the cocoa powder had low hygroscopicity (small increase of the repose angle with time), little formation of granules and the absence of caking. The measurement of the compression strength of the aggregates showed that sucrose formed bridges more rigid between the particles than maltodextrin. Stability of lecithinated and steam agglomerated cocoa beverage powders

stored at 25 and 35 °C, in a relative humidity of 84%, was also monitored, in order to simulate hot and humid climates (like northern Brazil). Overtime, it was observed increase of the repose angles and products darkening. The lecithinated cocoa beverage powder was more susceptible to caking than the steam agglomerated product, with the formation of lumps from the 63th day of storage.

Keywords: agglomeration, steam, cocoa beverage powder, caking, morphology

ÍNDICE GERAL

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO GERAL | 1 |
| 1.1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.2 OBJETIVOS..... | 3 |
| 1.3 DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS | 3 |
| CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 7 |
| 2.1 ACHOCOLATADOS..... | 7 |
| 2.2 PROCESSOS DE MELHORIA DAS PROPRIEDADES DE RECONSTITUIÇÃO DOS PÓS EM LÍQUIDOS | 11 |
| 2.2.1 Lecitinação | 11 |
| 2.2.2 Aglomeração | 12 |
| 2.2.2.1 Mecanismos de coesão entre partículas e aglomeração com vapor..... | 14 |
| 2.3 PROPRIEDADES DE RECONSTITUIÇÃO DOS PÓS EM LÍQUIDOS | 22 |
| 2.4 PERDA DE QUALIDADE DOS ALIMENTOS EM PÓ POR <i>CAKING</i> | 26 |
| 2.4.1 Mecanismo do <i>caking</i> em pós alimentícios..... | 27 |
| 2.4.2 <i>Caking</i> de pós amorfos e cristalinos e a temperatura de transição vítrea..... | 29 |
| 2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 32 |
| CAPÍTULO 3. ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO E DA INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DO AÇÚCAR NA AGLOMERAÇÃO DE ACHOCOLATADOS EM PÓ COM VAPOR | 41 |
| 3.1 INTRODUÇÃO | 41 |
| 3.2 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 43 |
| 3.2.1 Materiais | 43 |
| 3.2.2 Pré-tratamentos..... | 44 |
| 3.2.3 Equipamento | 45 |
| 3.2.4 Estudo de processo | 46 |
| 3.2.4.1 Efeitos das variáveis de processo de aglomeração com vapor..... | 46 |
| 3.2.4.2 Condições mais econômicas de processo | 48 |
| 3.2.5 Caracterização dos achocolatados..... | 48 |
| 3.2.5.1 Umidade | 48 |
| 3.2.5.2 Diâmetro médio das partículas | 48 |
| 3.2.5.3 Molhabilidade | 50 |
| 3.2.5.4 Cor ($L^*a^*b^*$) | 50 |
| 3.2.5.5 Insolubilidade | 50 |
| 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 51 |

| | |
|---|------------|
| 3.3.1 Efeitos das variáveis do processo de aglomeração com vapor, para achocolatados com açúcar cristal e moído | 51 |
| 3.3.2 Influência da aglomeração com vapor nas propriedades físicas e de reconstituição dos pós | 60 |
| 3.3.3 Qualidade do achocolatado em condições mais econômicas do processo de aglomeração | 63 |
| 3.4 CONCLUSÕES | 66 |
| 3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 67 |
| CAPÍTULO 4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE ACHOCOLATADOS EM PÓ AGLOMERADOS COM VAPOR ATRAVÉS DE ANÁLISE DE IMAGEM | 71 |
| 4.1 INTRODUÇÃO | 71 |
| 4.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 72 |
| 4.3 MATERIAIS E MÉTODOS | 76 |
| 4.3.1 Materiais | 76 |
| 4.3.2 Obtenção dos achocolatados em pó | 76 |
| 4.3.3 Análise morfológica e de imagem (descritores de tamanho e forma) | 78 |
| 4.3.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura | 79 |
| 4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 79 |
| 4.4.1 Caracterização morfológica dos grânulos | 79 |
| 4.4.2 Descritores de tamanho e forma | 82 |
| 4.4.2.1 Número mínimo de partículas | 82 |
| 4.4.2.2 Obtenção dos descritores | 83 |
| 4.4.3 Distribuição dos tamanhos de partículas e influência das condições de processo | 90 |
| 4.4.4 Caracterização dos achocolatados obtidos por mistura, lecitinação e aglomeração com vapor por microscopia eletrônica de varredura | 93 |
| 4.5 CONCLUSÕES | 100 |
| 4.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 101 |
| CAPÍTULO 5. TRANSIÇÕES DE FASE E TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTEA EM ACHOCOLATADOS EM PÓ E SEUS CONSTITUINTES | 105 |
| 5.1 INTRODUÇÃO | 105 |
| 5.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 108 |
| 5.2.1 Fatores que influenciam na temperatura de transição vítrea | 108 |

| | | |
|---------|---|------------|
| 5.2.1.1 | Influência do material plasticizante na T_g | 108 |
| 5.2.1.2 | Influência da massa molecular na T_g | 110 |
| 5.2.1.3 | Influência da composição na T_g | 112 |
| 5.2.1.4 | Influência do estado de organização das moléculas dos ingredientes (se cristal ou amorfo) | 113 |
| 5.2.2 | Transições de fase | 114 |
| 5.2.3 | Calorimetria diferencial de varredura | 115 |
| 5.3 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 116 |
| 5.3.1 | Material..... | 116 |
| 5.3.2 | Processos de mistura, lecitinação e aglomeração com vapor | 116 |
| 5.3.3 | Análise de composição centesimal..... | 117 |
| 5.3.4 | Determinação das transições de fase e temperaturas de transição vítrea (T_g) dos achocolatados e seus constituintes | 118 |
| 5.4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 119 |
| 5.4.1 | Composição centesimal | 119 |
| 5.4.2 | Determinação das transições de fase e temperaturas de transição vítrea (T_g) das matérias-primas | 122 |
| 5.4.2.1 | Açúcar moído (sacarose de cana) | 122 |
| 5.4.2.2 | Maltodextrina (DE 20) | 125 |
| 5.4.2.3 | Cacau em pó alcalino | 128 |
| 5.4.3 | Determinação das transições de fase e temperaturas de transição vítrea (T_g) dos achocolatados..... | 130 |
| 5.4.3.1 | Achocolatado lecitinado..... | 130 |
| 5.4.3.2 | Achocolatado aglomerado | 133 |
| 5.5 | CONCLUSÕES..... | 136 |
| 5.6 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 137 |
| | CAPÍTULO 6. AVALIAÇÃO DA TENDENCIA AO CAKING DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DOS ACHOCOLATADOS EM PÓ | 145 |
| 6.1 | INTRODUÇÃO..... | 145 |
| 6.2 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 147 |
| 6.2.1 | Materiais..... | 147 |
| 6.2.2 | Preparação dos micro-ambientes e acondicionamento dos produtos | 147 |
| 6.2.3 | Caracterização das amostras..... | 148 |
| 6.2.3.1 | Umidade..... | 148 |
| 6.2.3.2 | Atividade de água..... | 148 |
| 6.2.3.3 | Ângulo de repouso | 149 |
| 6.2.3.4 | Força de compressão | 150 |

| | |
|--|------------|
| 6.2.3.5 Análise de microestrutura | 150 |
| 6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 150 |
| 6.3.1 Evolução do <i>caking</i> pela avaliação da escoabilidade dos pós..... | 150 |
| 6.3.2 Força de compressão sobre os pós compactados | 153 |
| 6.3.3 Morfologia e interação entre partículas..... | 154 |
| 6.4. CONCLUSÕES | 162 |
| 6.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 162 |
| CAPÍTULO 7. ESTUDO DA ESTABILIDADE E AVALIAÇÃO DA TENDÊNCIA AO CAKING DE ACHOCOLATADOS EM PÓ..... | 165 |
| 7.1 INTRODUÇÃO | 165 |
| 7.2 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 167 |
| 7.2.1 Materiais | 167 |
| 7.2.2 Obtenção dos achocolatados lecitinados e aglomerados..... | 168 |
| 7.2.3 Armazenamento dos produtos | 168 |
| 7.2.4 Avaliação dos produtos durante o armazenamento | 170 |
| 7.2.4.1 Ângulo de repouso | 170 |
| 7.2.4.2 Molhabilidade..... | 170 |
| 7.2.5 Análise de microestrutura..... | 171 |
| 7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 171 |
| 7.3.1 Atividade de água, umidade e cor durante o armazenamento..... | 171 |
| 7.3.2 Ângulo de repouso | 177 |
| 7.3.3 Molhabilidade..... | 179 |
| 7.3.4 Análise de microscopia eletrônica de varredura..... | 181 |
| 7.4 CONCLUSÕES | 185 |
| 7.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 186 |
| CAPÍTULO 8. CONCLUSÕES FINAIS | 191 |
| 8.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 193 |
| CAPÍTULO 9. ANEXOS | 195 |
| 9.1 ANEXO 1 | 195 |
| 9.2 ANEXO 2 | 211 |
| 9.3 ANEXO 3 | 217 |

Dedico esta conquista aos meus pais Aparecida Zaratini Vissotto e Mário Vissotto, ao meu irmão Mário José Vissotto, ao meu marido César Augusto C. de Faria e ao meu filho Victor Augusto V. C. de Faria.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por iluminar o meu caminho todos os dias.

Às professoras Florencia Cecilia Menegalli e Maria Isabel Rodrigues pela orientação dedicada e segura durante o desenvolvimento da tese e, especialmente pelo incentivo e compreensão em todos os momentos, além das sugestões e idéias que muito contribuíram para a realização desse trabalho.

A professora Delia Rita T. Blácido pela orientação na avaliação dos resultados das análises de transição vítrea e de fase dos produtos.

As pesquisadoras Gina Maria B.Q. Cardozo, Fiorela B.H. Dantas e Elisabete Segantini Saron pelo auxílio com as análises morfológicas.

Aos professores e pesquisadores que participaram das bancas de qualificação, Carlos Raimundo Grosso, Valdecir Luccas, Gustavo César Dacanal e Lizielle Maria Ricardo Guerreiro, pelas sugestões de melhoria durante o planejamento e execução da parte experimental.

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos da FEA/UNICAMP, pela oportunidade de desenvolver esta tese.

Ao CEREAL CHOCOTEC / ITAL pelo apoio nas fases de realização de créditos e no desenvolvimento da parte experimental (plantas-piloto e laboratórios). Em especial ao pesquisador e diretor do CEREAL CHOCOTEC, Valdecir Luccas, pela compreensão na fase final da tese.

Aos membros da banca Gustavo César Dacanal, Izabela Dutra Alvim, Paulo José do Amaral Sobral, Vania Regina Nicoletti Telis, Lizielle Maria Ricardo Guerreiro, Marcello Nitz da Costa e Miriam Dupas Hubinger, pelas correções e sugestões apresentadas ao trabalho.

Aos meus alunos orientados do Programa Pibic / CNPQ, Lilian Kuroki (anos 2005 / 2006), Livia Calegari Jorge (anos 2006 / 2007 / 2008), Gisele Tokie Makita (anos 2008 / 2009) e Leandro Fávoro Montalvão (anos 2008 / 2009) pela dedicação e valiosa contribuição me auxiliando no levantamento dos dados experimentais da tese, nos laboratórios da UNICAMP e do ITAL.

A minha aluna orientada de estágio no CEREAL CHOCOTEC / ITAL, Raquel Carolina Giarolla, pelo apoio e dedicada colaboração nas correções, ajustes e diagramação final da tese.

À EMBRAPA pelo suporte financeiro para a realização desse trabalho.

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

| | |
|--|----|
| Figura 2.1. Mecanismos de coesão entre as partículas dos pós..... | 15 |
| Figura 2.2. Umedecimento e nucleação | 16 |
| Figura 2.3. Coalescência e crescimento | 17 |
| Figura 2.4. Atrito e quebra..... | 17 |
| Figura 2.5. Aglomeração com vapor: (a) ilustração esquemática de uma torre de aglomeração; (b) mecanismo de formação dos aglomerados em sistemas com vapor | 20 |
| Figura 2.6. Aglomeradores industriais: a) tambor rotativo, b) leito fluidizado, c) misturador de alto cisalhamento, d) aglomerador de leito fluidizado com agitação | 21 |
| Figura 2.7. Estágios durante o <i>caking</i> , indicando as mudanças na razão entre a porosidade momentânea e a inicial $[p(t)/p_0]$, a razão entre o diâmetro das pontes interpartículas e da partícula $[D_{\text{ponte}}/D_{\text{partícula}}]$ e alterações na morfologia do leito de pó | 28 |
| Figura 2.8. Transição vítrea e a zona de pegajosidade para os componentes amorfos | 30 |
| Figura 2.9. Diferentes fases do processo de sinterização | 31 |

CAPÍTULO 3

| | |
|--|----|
| Figura 3.1. Fluxograma com as etapas de pré-tratamento para a obtenção de achocolatados em pó | 45 |
| Figura 3.2. Desenho esquemático do aglomerador piloto ICF Industrie Cibec, sendo (1) tremonha de alimentação, (2) sistema aquecido de aspiração de vapor e finos, (3) exaustor, (4) ventilador de ar para o secador rotativo, (5) secador rotativo, (6) difusor de vapor, (7) classificador dos aglomerados, (8) tela inclinada 45°, (9) manômetro de vapor | 46 |
| Figura 3.3. Diagramas de Pareto com a significância dos efeitos para as respostas diâmetro médio de partículas (D_p), umidade (U), molhabilidade (W), insolubilidade (I) e cor ($L^* a^* b^*$), para o primeiro delineamento experimental fracionado (achocolatado formulado com açúcar cristal) | 58 |
| Figura 3.4. Diagramas de Pareto com a significância dos efeitos para as respostas diâmetro médio de partículas (D_p), umidade (U), insolubilidade (I) e cor (L, A e B), para o segundo delineamento experimental fracionado (achocolatado formulado com açúcar moído) | 59 |

CAPÍTULO 4

| | |
|---|----|
| Figura 4.1. Diâmetros de Feret mínimo (Fmin) e máximo (Fmax) | 74 |
| Figura 4.2. Polígono convexo externo..... | 74 |
| Figura 4.3. Variação do diâmetro médio equivalente e do desvio padrão com o aumento do número de partículas | 76 |
| Figura 4.4. Imagens dos achocolatados aglomerados: a) sem tratamento de imagem (com sombra), b) com tratamento de imagem (sem sombra)..... | 79 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.5. Caracterização morfológica de grânulos de achocolatados, formulados com açúcar cristal, obtidos por aglomeração com vapor, na condição de processo $Cond_{med}$ | 80 |
| Figura 4.6. Caracterização morfológica de grânulos de achocolatados, formulados com açúcar moído, obtidos por aglomeração com vapor, na condição de processo $Cond_{med}$ | 81 |
| Figura 4.7. Comparação entre os grânulos de achocolatados formulados com açúcar moído nas condições de processo (a) $Cond_{max}$, (b) $Cond_{med}$ e (c) $Cond_{min}$, para $D_p \geq 1190 \mu m$ | 82 |
| Figura 4.8. Influência do número de partículas no descritor de tamanho (área) e nos desvios padrão (σ) em achocolatados aglomerados com vapor | 83 |
| Figura 4.9. Descritor de tamanho (área) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor | 84 |
| Figura 4.10. Descritor de tamanho (perímetro) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor | 84 |
| Figura 4.11. Descritores de tamanho (perímetro do polígono convexo) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor | 85 |
| Figura 4.12. Descritores de tamanho (diâmetro de <i>Feret</i> mínimo) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor | 85 |
| Figura 4.13. Descritor de tamanho (<i>Feret</i> máximo) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor | 86 |
| Figura 4.14. Descritor de forma (elongação) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor | 87 |
| Figura 4.15. Descritor de forma (rugosidade) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor | 88 |
| Figura 4.16. Descritor de forma (circularidade) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor | 89 |
| Figura 4.17. Descritor de forma (compacidade) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor | 89 |
| Figura 4.18. Distribuição do tamanho de partículas dos achocolatados aglomerados nas condições de processo $Cond_{max}$ | 90 |
| Figuras 4.19. Distribuição do tamanho de partículas dos achocolatados aglomerados nas condições de processo $Cond_{med}$ | 91 |
| Figura 4.20. Distribuição do tamanho de partículas dos achocolatados aglomerados nas condições de processo $Cond_{min}$ | 91 |
| Figura 4.21. Achocolatado formulado com açúcar moído, obtido pelo processo de mistura; aumento de 850x | 94 |
| Figura 4.22. Achocolatado formulado com açúcar moído, obtido pelo processo de mistura seguida de lecitinação - 0,3% (a) e (b); aumento de 850x | 95 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.23. Grânulos de achocolatado formulado com açúcar moído, obtidos pelo processo de mistura, lecitinação e aglomeração com vapor; $300 \leq D_p < 425 \mu\text{m}$; aumento de 65 x..... | 96 |
| Figura 4.24. Grânulos de achocolatado formulado com açúcar moído; $D_p \geq 1190 \mu\text{m}$; aumentos de 800x (a) e 1600x (b)..... | 97 |
| Figura 4.25. Grânulos de achocolatado formulado com açúcar moído; $D_p < 150 \mu\text{m}$; nos aumentos de 200x e 2700x | 98 |
| Figura 4.26. Grânulos de achocolatado formulados com açúcar moído; $850 \leq D_p < 1190 \mu\text{m}$; aumentos de 110x (a), 130x (b) e 400x (c) | 99 |

CAPÍTULO 5

| | |
|---|-----|
| Figura 5.1. Diagrama de Estado mostrando as mudanças acima da temperatura de transição vítrea (T_g)..... | 109 |
| Figura 5.2. Fluxograma com as etapas de processamento para a obtenção de achocolatados em pó aglomerados | 117 |

CAPÍTULO 6

| | |
|---|-----|
| Figura 6.1. Método por Polvilhamento sobre Base Circular: (a) Aparato utilizado para determinação dos ângulos de repouso dos constituintes do achocolatado em pó; (b) Acessório dobradiço de lâmina de aço para medida dos ângulos de repouso | 149 |
| Figura 6.2. Ângulos de repouso ($^\circ$) em função da atividade de água dos produtos ($T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 dias) para a maltodextrina, o cacau em pó alcalino e a sacarose de cana moída | 151 |
| Figura 6.3. Maltodextrina 20 DE acondicionada a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 dias em UR de: (a) 21,09%; (b) 32,05%; (c) 43,18%; (d) 54,55%; (e) 74,90%; (f) 82,70% (10kV 14mm 100x) | 155 |
| Figura 6.4. Maltodextrina 20 DE acondicionada a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (10kV 14mm 500x) | 156 |
| Figura 6.5. Sacarose de cana moída acondicionada a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 dias em UR de: (a) 21,09%; (b) 32,05%; (c) 43,18%; (d) 54,55%; (e) 74,90% (20 kV 14 mm 25x); (f) 82,70% (10 kV 13 mm 25x)..... | 158 |
| Figura 6.6. Sacarose de cana moída acondicionada a $35 \text{ }^\circ\text{C}$: UR= 21,09% durante (1a) 1 dia, (1b) 2 dias, (1c) 3 dias, (1d) 4 dias [20 kV 14mm 100x]; UR= 32,05% durante (2a) 1 dia [20 kV 14mm 150x] , (2b) 2 dias, (2c) 3 dias, (2d) 4 dias [20 kV 14mm 100x] ; UR= 43,18% durante (3a) 1 dia, (3b) 2 dias, (3c) 3 dias, (3d) 4 dias [20 kV 14mm 100x] ; UR= 54,55% durante (4a) 1 dia, (4b) 2 dias [20 kV 14mm 150x], (4c) 3 dias [20 kV 14mm 100x], (4d) 4 dias [20 kV 14mm 150x] ; UR= 74,90% durante (5a) 1 dia, (5b) 2 dias, (5c) 3 dias, (5d) 4 dias [20 kV 14mm 100x] ; UR = 82,70% durante (6a) 1 dia, (6b) 2 dias, (6c) 3 dias, (6d) 4 dias [20 kV 14 mm 100x] | 159 |
| Figura 6.7. Cacau alcalino acondicionado a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 dias em UR de: (a) 21,09%; (b) 32,05%; (c) 43,18%; (d) 54,55%; (e) 74,90%; (f) 82,70% (20 kV 14 mm 100x) | 161 |

CAPÍTULO 7

| | |
|--|-----|
| Figura 7.1. Potes de polipropileno usados para o acondicionamento dos achocolatados lecitinados e aglomerados | 169 |
|--|-----|

| | |
|--|-----|
| Figura 7.2. Fechamento por pressão dos potes de polipropileno (corpo e tampa) usados para o estudo de estabilidade dos achocolatados | 169 |
| Figura 7.3. Equipamento utilizado para avaliação da molhabilidade: (a) 2,0 g de produto sobre o alçapão e (b) pó depositado sobre a superfície da água..... | 171 |
| Figura 7.4. Atividade de água em função do tempo de estocagem dos achocolatados em pó lecitinados e aglomerados, acondicionados nas temperaturas de 25 e 35 °C..... | 172 |
| Figura 7.5. Umidade em função do tempo de estocagem dos achocolatados em pó lecitinados e aglomerados, acondicionados nas temperaturas de 25 e 35 °C..... | 172 |
| Figura 7.6. Parâmetros de cor CIELAB - L*, em função do tempo de estocagem dos achocolatados em pó lecitinados e aglomerados, acondicionados nas temperaturas de 25 e 35 °C | 174 |
| Figura 7.7. Parâmetro de cor CIELAB - a*, em função do tempo de estocagem dos achocolatados em pó lecitinados e aglomerados, acondicionados nas temperaturas de 25 e 35 °C..... | 174 |
| Figura 7.8. Parâmetros de cor CIELAB - b*, em função do tempo de estocagem dos achocolatados em pó lecitinados e aglomerados, acondicionados nas temperaturas de 25 e 35 °C | 175 |
| Figura 7.9. Ângulos de repouso (°) em função do tempo de estocagem dos achocolatados em pó lecitinados e aglomerados, acondicionados nas temperaturas de 25 e 35 °C..... | 177 |
| Figura 7.10. Molhabilidade em função do tempo de estocagem dos achocolatados em pó (a) lecitinados e (b) aglomerados, acondicionados nas temperaturas de 25 e 35 °C | 180 |
| Figura 7.11. Microestrutura do achocolatado aglomerado (aumento 2000x)..... | 182 |
| Figura 7.12. Microestrutura do achocolatado lecitinado (aumento 2000x)..... | 183 |

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1.1. Evolução do mercado de achocolatados no Brasil (1996 - 2005)1

Tabela 1.2. Produção (quantidade e valor arrecadado) de achocolatados no Brasil (2005 – 2010)..2

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1. Valores e níveis aplicados nos delineamentos fatoriais fracionados47

Tabela 3.2. Aberturas das malhas das peneiras e o diâmetro médio de abertura49

Tabela 3.3. Resultados do Delineamento Experimental Fracionado (2^{4-1} , mais 3 pontos centrais) para avaliação das variáveis pressão do vapor (P_v), temperatura do ar do secador rotativo (T_a), vazão de sólidos da alimentação (V_s), frequência de rotação do secador (R_d), no processo de aglomeração com vapor de achocolatado em pó com açúcar cristal55

Tabela 3.4. Resultados do Delineamento Experimental (2^{4-1} , mais 3 pontos centrais) para avaliação das variáveis pressão do vapor (P_v), temperatura do ar do secador rotativo (T_a), vazão de sólidos da alimentação (V_s), frequência de rotação do secador (R_d), no processo de aglomeração com vapor de achocolatado em pó com açúcar moído56

Tabela 3.5. Efeitos das variáveis de processo sobre as características dos achocolatados formulados com açúcar cristal (primeiro planejamento) e açúcar moído (segundo planejamento) .57

Tabela 3.6. Avaliação da influência da temperatura de secagem nas propriedades físicas e de reconstituição do achocolatado para a formulação com açúcar moído.....65

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1. Variáveis e faixas operacionais do processo de aglomeração com vapor.....77

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1. Temperatura de transição vítrea de açúcares amorfos anidros e carboidratos 110

Tabela 5.2. Composição centesimal do achocolatado lecitinado (b.u.) 120

Tabela 5.3. Composição centesimal do achocolatado aglomerado (b.u.)..... 120

Tabela 5.4. Composição centesimal do açúcar moído (b.u.)..... 121

Tabela 5.5. Composição centesimal da maltodextrina de milho (b.u.)..... 121

Tabela 5.6. Composição centesimal do cacau alcalino em pó (b.u.) 122

Tabela 5.7. Transição de fase para o açúcar moído (1° pico exotérmico) 123

Tabela 5.8. Transição de fase para o açúcar moído (2° pico exotérmico) 124

Tabela 5.9. Transição vítrea para a maltodextrina 125

Tabela 5.10. Transição de fase para o cacau alcalino 128

Tabela 5.11. Transição de fase para o achocolatado lecitinado..... 130

Tabela 5.12. Transição vítrea do achocolatado lecitinado 131

Tabela 5.13. Transição de fase para o achocolatado aglomerado 133

Tabela 5.14. Transição vítrea do achocolatado aglomerado.....134

CAPÍTULO 6

Tabela 6.1. Força de compressão aplicada em amostras de maltodextrina com *caking*.....153

Tabela 6.2. Força de compressão aplicada em amostras de sacarose de cana moída com *caking*
.....154

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior mercado mundial de achocolatados em pó, sendo esta liderança devido ao hábito dos brasileiros consumirem esse tipo de produto no café da manhã. A evolução do mercado de achocolatados em pó no Brasil (em toneladas) se mostrou bastante satisfatória no período de 1996 a 2005, sendo que com exceção ao ano de 1999, em que houve retração no crescimento da produção, devido à crise econômica do final da década de 90, o crescimento médio anual variou de 5% (2000) a 14% (2002) conforme mostrado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Evolução do mercado de achocolatados no Brasil (1996 - 2005)

| Ano | Evolução do mercado (em toneladas) | Variação (%) |
|-------------------|---------------------------------------|--------------|
| 1996 | 131.439 | |
| 1997 | 146.898 | 12 |
| 1998 | 155.451 | 6 |
| 1999 | 153.339 | -1 |
| 2000 | 160.860 | 5 |
| 2001 | 173.631 | 8 |
| 2002 | 198.751 | 14 |
| 2003 | 224.672 | 13 |
| 2004 | 245.466 | 9 |
| 2005 ¹ | 262.224 | 7 |

¹ Ano 2005 = estimativa

Fonte: Datamark/Brasil Pack'05. In: Doce Revista, Ano XX, Nº143, Julho 2006, p. 12.

Entre os anos de 2005 e 2010, a quantidade fabricada do produto pelas empresas brasileiras passou de 243 para 366 mil toneladas, segundo dados da pesquisa industrial do IBGE, apresentados na Tabela 1.2. Verifica-se, portanto, que a quantidade produzida teve um aumento bastante significativo no período (estimados 50%), e o valor arrecadado pelas fábricas com a produção do achocolatado em pó aumentou 114%, demonstrando o potencial mercadológico do produto.

Tabela 1.2. Produção (quantidade e valor arrecadado) de achocolatados no Brasil (2005 – 2010)

| Ano | Produção | |
|------|------------------------|------------------|
| | Quantidade (toneladas) | Valor (1000 R\$) |
| 2005 | 243.897 | 821.807 |
| 2006 | 329.804 | 763.805 |
| 2007 | 261.601 | 708.219 |
| 2008 | 280.384 | 1.127.671 |
| 2009 | 84.347 | 479.617 |
| 2010 | 366.188 | 1.761.296 |

Fonte: IBGE - Pesquisa Industrial (2005-2010).

Como o achocolatado em pó é um produto que faz parte do hábito de consumo do brasileiro, especialmente de crianças e adolescentes, e de relevante importância econômica para as empresas produtoras deste tipo de alimento, justifica-se a realização de estudos que contribuam para a melhoria de sua qualidade. No Brasil, a maioria das empresas possui em suas linhas de fabricação o processo de simples mistura, com posterior lecitinação, o que não garante a obtenção de produtos com características adequadas de reconstituição em líquidos. O processo de aglomeração, principalmente o realizado com vapor, promove a formação de grânulos porosos, contribuindo para que a reconstituição dos achocolatados seja melhorada. Verifica-se, portanto a importância de se realizar estudos utilizando matérias-primas nacionais (açúcar, cacau em pó, maltodextrina, ingredientes lácteos e derivados, entre outras) e formulações adaptadas ao mercado brasileiro, de forma a possibilitar um melhor entendimento sobre a tecnologia de aglomeração de achocolatados em pó com vapor e a elucidação dos mecanismos envolvidos nesse processo.

Um atributo de perda de qualidade bastante comum em achocolatados em pó é o *caking*. Mais conhecido como empedramento, ocorre mais frequentemente em produtos que são comercializados na região Norte do país, devido às altas temperaturas e umidades relativas. Fábricas que comercializam os achocolatados em pó nos estados do Amazonas e Pará têm relatado frequentemente a ocorrência do empedramento em seus produtos. O estudo do *caking* do

achocolatado em pó durante o armazenamento justifica-se devido ao pouco conhecimento sobre este atributo de perda de qualidade e dependendo da matéria-prima utilizada, da proporção entre estas e do processo ao qual o produto é submetido, poderá ocorrer uma maior tendência ao seu aparecimento, em um intervalo de tempo menor, comprometendo a vida-de-prateleira do produto.

1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa foi o de estudar os mecanismos envolvidos no processo de aglomeração com vapor e no *caking* de achocolatados em pó.

Os objetivos específicos desta pesquisa foram avaliar os efeitos das variáveis do processo na aglomeração com vapor de achocolatados em pó utilizando um aglomerador em escala piloto (mini instantaneizador de laboratório, ICF Industrie Cibec SPA, Itália, 2000). Caracterizar os achocolatados, antes e após a aglomeração com vapor, considerando as condições de processo estudadas. Caracterizar a morfologia dos grânulos empregando descritores de tamanho e forma. Determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) e as transições de fase dos achocolatados e das principais matérias-primas constituintes. Estudar o armazenamento e o *caking* dos achocolatados e de seus principais constituintes.

1.3. DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS

A pesquisa apresentada foi estruturada em capítulos distribuídos da seguinte forma:

Capítulo 1. *Introdução e objetivos.* Traz um panorama do mercado de achocolatados no Brasil, justificando a importância do estudo realizado.

Capítulo 2. *Revisão bibliográfica.* Trata da revisão de pesquisas e estudos que fundamentam os mecanismos envolvidos no processo de aglomeração com vapor e no *caking* de alimentos em pó.

Capítulo 3. *Estudo dos parâmetros de processo e da influência da granulometria do açúcar na aglomeração de achocolatados em pó com vapor.*

Este capítulo teve como objetivo avaliar os efeitos das variáveis de processo na aglomeração com vapor de achocolatados em pó, formulados com açúcar cristal e moído. As variáveis de processo estudadas foram: pressão do vapor, vazão de sólidos da alimentação, temperatura do ar de secagem e velocidade de rotação do secador. Os produtos formulados foram avaliados quanto às principais características para achocolatados em pó: umidade, diâmetro médio de partículas, molhabilidade, insolubilidade e cor.

Capítulo 4. *Caracterização morfológica através de análise de imagem de achocolatados em pó aglomerados com vapor.* O objetivo deste capítulo foi caracterizar a morfologia dos grânulos de achocolatado em pó, obtidos em três diferentes condições operacionais do aglomerador com vapor (mínima, média e máxima), utilizando-se os descritores de tamanho e forma, medidos por análise de imagem.

Capítulo 5. *Transições de fase e temperaturas de transição vítrea de achocolatados em pó e de seus constituintes.* O objetivo deste capítulo foi obter as temperaturas de transição vítrea (T_g) e as transições de fase dos achocolatados em pó lecitinados e aglomerados, assim como dos principais componentes constituintes deste tipo de produto (açúcar, maltodextrina de milho e cacau em pó alcalino). Essas propriedades foram medidas em uma ampla faixa de atividade de água (de 0,113 a 0,843), visando a uma avaliação mais precisa da estabilidade física dos produtos estudados.

Capítulo 6. *Avaliação da tendência ao caking dos principais constituintes dos achocolatados em pó.* O objetivo deste capítulo foi avaliar a tendência ao *caking* dos constituintes mais frequentemente utilizados nas formulações de achocolatados em pó (sacarose de cana, maltodextrina de milho e cacau alcalino), empregando-se a metodologia de ângulo de repouso (para a quantificação do escoamento ou fluxo do pó), utilizando-se a medida da força de compressão dos agregados formados e avaliando-se a microestrutura do produto, por microscopia eletrônica de varredura.

Capítulo 7. *Estudo da estabilidade e avaliação do caking de achocolatados em pó.* O objetivo deste capítulo foi avaliar a estabilidade e a tendência ao *caking*

de achocolatados em pó (lecitinados e aglomerados). Os produtos foram embalados em potes de polipropileno, normalmente utilizados pelas indústrias para a comercialização deste tipo de produto. O acondicionamento dos achocolatados foi feito em duas temperaturas, 25 e 35 °C, e na umidade relativa de 84%. Buscou-se com estas condições simular um clima quente e úmido, como o encontrado na região norte do Brasil, onde problemas de *caking* em achocolatados têm sido frequentemente relatados. Para o acompanhamento da estabilidade dos produtos foram realizadas as análises de atividade de água, umidade, ângulo de repouso, molhabilidade, cor e microscopia eletrônica de varredura.

No **Capítulo 8** são apresentadas as conclusões gerais.

No **Capítulo 9** são apresentados o **Anexo 1** (Distribuição do tamanho das partículas das matérias-primas e dos achocolatados), o **Anexo 2** (Influência do número de partículas nos descritores de tamanho e forma) e o **Anexo 3** (Microestruturas dos achocolatados durante estudo de estabilidade).

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ACHOCOLATADOS

Achocolatados em pó são definidos como produtos obtidos por meio da mistura de cacau com açúcar, aromas e outros ingredientes, sendo destinados principalmente para o consumo na forma de bebida acrescido de leite (MEDEIROS, 2006). O achocolatado é formulado com agentes de corpo (açúcar, maltodextrina), que são responsáveis também pela doçura do produto; agentes saborizantes (cacau, aromas), sendo ao cacau atribuídas propriedades nutricionais devido à presença dos lipídeos, carboidratos e proteínas; ingredientes lácteos (leite desnatado, integral, soro e outros substitutos de leite) e emulsificantes (lecitina de soja é o mais utilizado).

Não existe na Legislação Brasileira um Padrão de Identidade e Qualidade para esta categoria de produto, sendo que, devido à ausência de uma Norma que estabeleça a obrigatoriedade da presença de determinados ingredientes e em quantidades mínimas (por exemplo: cacau, leite), pode ser observada no mercado uma ampla variedade de formulações (normalmente ricas em açúcar - sacarose) e ingredientes utilizados (por exemplo: farinha de alfarroba e até mesmo aromas que são incorporados nas formulações, como substitutos de cacau em pó).

Normalmente, o açúcar empregado na fabricação dos achocolatados é do tipo cristal, podendo ser usado na forma de cristais ou após moagem em moinhos para açúcar (pinos ou martelos). O açúcar cristal adequado para as formulações dos achocolatados é do tipo 1, 2 e 3, sendo a escolha função de parâmetros como cor, grau de polarização, número de pontos pretos e teor de umidade. Quanto à cor, o açúcar utilizado nos achocolatados poderá ser um pouco mais escuro, visto que será ainda misturado com cacau em pó, e o achocolatado final certamente terá cor em tons de marrom, que é característica deste tipo de produto. O açúcar cristal tipo 3, que é o tipo mais utilizado nas formulações, apresenta as seguintes especificações: cor ICUNSA (máx. 200), polarização (mín. 99,7 °Z/min), pontos pretos (máx. 15/100 g) e umidade (máx. 0,04%) (OLIVEIRA; ESQUIAVETO; SILVA JUNIOR, 2007; LUCCAS, 2010).

As maltodextrinas são misturas de sacarídeos com pouca doçura, formados somente por unidades de D-glicose unidas. São produzidas por hidrólise parcial (ácida ou enzimática) do amido (principais fontes: milho, mandioca e batata), contendo Dextrose Equivalente (DE) inferior a 20. Comercialmente, estão disponíveis nas formas 5, 10, 15 e 20 DE, sendo que para achocolatados os tipos 10 e 20 DE são os mais recomendados. Cabe ressaltar que a doçura da maltodextrina aumenta de 5 para 20 DE, devido a esta última apresentar um maior grau de hidrólise, e portanto possuir maior teor de dextrose livre. Quanto ao atributo corpo da bebida (viscosidade da solução quando o pó é reconstituído em líquido), este diminui com o uso da maltodextrina de 20 para a de 5 DE, devido à presença de cadeias mais longas de sacarídeos na maltodextrina menos fracionada. No entanto, a solubilidade e a higroscopicidade do pó aumentam com a utilização da maltodextrina de 5 para a de 20 DE, devido à presença de maior concentração de sacarídeos de cadeia curta no insumo com maior DE (TAKEITI, 2007; LUCCAS, 2010).

O cacau possui composição química com mais de 550 compostos, dentre os quais se destacam as metilxantinas. Classificadas como alcalóides purínicos, são consideradas substâncias estimulantes, e as encontradas no cacau são: teobromina (maior concentração), seguida pela cafeína e por último a teofina (MEDEIROS; LANNES, 2009). As razões de interesse no grupo das metilxantinas são o sabor amargo (característico do chocolate), além de servirem como parâmetro de qualidade, pois atestam a presença de cacau no produto avaliado (teobromina como alcalóide principal). Ainda possuem efeitos farmacológicos sobre os sistemas nervoso, cardiovascular, gastrointestinal, respiratório e renal (MATISSEK, 1997; MEDEIROS; LANNES, 2009).

Belscak-Cvitanovic et al. (2010) mostraram evidências que confirmaram o benefício à saúde dos antioxidantes do cacau e outros compostos bioativos oriundos do cacau na dieta, especialmente os polifenóis. Os principais compostos polifenólicos do cacau e dos produtos derivados do cacau são os flavonóides, classificados em 3 grupos: flavan-3-óis, também conhecidos como catequinas (37%), antocianinas (4%) e proantocianidinas (58%), todos com alto potencial

antioxidante e com efeitos benéficos à saúde. Esses mesmos autores demonstraram que o conteúdo de polifenóis depende da quantidade de sólidos de cacau presentes no produto à base de cacau. Devido o pó de cacau possuir 82 – 90% de sólidos não gordurosos de cacau, o consumo de produtos à base de cacau contribui para a ingestão diária de antioxidantes na dieta, especialmente dos compostos polifenólicos.

As principais funções do cacau nos achocolatados são atribuir o sabor de chocolate, conferir cor característica e enriquecer nutricionalmente o produto. Após a colheita das amêndoas de cacau, estas são fermentadas e secas (etapa realizada no campo). Posteriormente se faz a torração visando obter o desenvolvimento dos precursores de sabor e aroma de chocolate. Em seguida, ocorrem as etapas de descascamento e moagem, visando a obtenção do líquido de cacau, que após prensagem (industrialmente realizada por meio das prensas hidráulicas), se separa em manteiga de cacau e torta. A torta é posteriormente moída, obtendo-se como produto final o cacau em pó natural, cujas características principais são: pH 5,0 – 5,9; umidade máxima 5%; teor lipídeos 10 - 12%; cinzas máxima 8%; casca máxima 1,75% e granulometria – no mínimo 97,5% passante em peneira de 200 *mesh* (INDECA, 2013). Visando melhorar a dispersão dos cacaos em pó faz-se o processo de alcalinização, preferencialmente na torta e nos *nibs*, em vez do líquido, devido à menor quantidade de gordura exposta, o que dificulta a ação do álcali. Os *nibs* são pequenos pedaços de amêndoas que são obtidos após o descascamento e retirada do gérmen. Com o processo de alcalinização ocorre o aumento do pH do pó, o que promove uma diminuição bastante significativa do tempo de dispersão das partículas. A alcalinização também é responsável por modificações profundas na cor dos cacaos em pó, sendo que dependendo das condições de processo, do álcali utilizado e da variedade da matéria-prima, obtêm-se produtos de coloração que variam do marrom (tons claro e escuro) ao vermelho, podendo se obter até o cacau em pó preto (muito usado na indústria de biscoitos) (BISPO, 1999). As características principais do cacau em pó alcalino são: pH 6,5 – 8,7; umidade máxima 5%; teor

lipídeos 10 - 12%; cinzas máxima 9 - 14%; casca máxima 1,75% e granulometria – no mínimo 97,5% passante em peneira de 200 *mesh* (INDECA, 2013).

O cacau em pó normalmente apresenta baixa dispersibilidade em líquidos devido ao alto teor de gordura (10 – 25%), à elevada quantidade de polissacarídeos hidrofóbicos e a sua estrutura capilar característica, que aprisiona bolhas de ar (OMOBUWAJO; BUSARI; OSEMWEGIE, 2000). Por essas razões, o cacau é sem dúvida o componente mais crítico e o responsável por atribuir baixa solubilidade às bebidas em pó das quais participa da composição (achocolatados, *capuccinos*, *shakes*, entre outros produtos).

Dentre os ingredientes lácteos utilizados nas formulações dos achocolatados em pó, o mais indicado tem sido o leite desnatado, devido à ausência da porção lipídica, o que favorece a sua reconstituição nos meios líquidos (água). O soro de leite também tem sido bastante utilizado nas formulações, por ser uma forma de se adicionar sólidos de leite ao produto em pó com custo reduzido. Mas, apesar do baixo custo, o soro de leite apresenta a desvantagem de ser um ingrediente rico em lactose (75% da composição), sendo este açúcar menos solúvel que a sacarose em meios líquidos; há ainda a necessidade de se utilizar nos produtos formulados o soro parcialmente desmineralizado, com a finalidade de não incorporar sabor salino à bebida. O leite integral tem sido evitado nas formulações de achocolatados principalmente devido ao teor de gordura láctea presente (por volta de 26%), que poderia comprometer a molhabilidade do produto em pó e ocasionar uma redução na sua estabilidade oxidativa.

Segundo Medeiros (2006), existem no mercado diversas formulações de achocolatados (os regulares, os dietéticos, os *light* e os saborizados), sendo a maioria desses produtos destinada a crianças e adolescentes. Contudo, a aceitação não se restringe somente a este público. Logo os achocolatados podem ser usados como veículo para a complementação alimentar de pessoas com carências nutricionais. Vários estudos têm sido conduzidos no sentido de atribuir um maior valor nutricional aos achocolatados, como o realizado por Azevedo et al. (2011), em que as bebidas em pó foram elaboradas à base de

carboidratos, porém ricas em proteínas, minerais, vitaminas, fibras, lipídios (provenientes de óleo de canola e triglicerídios de cadeia média) e eram destinadas às dietas enterais, para indivíduos com necessidades especiais. Grizotto (2007) também tem desenvolvido formulações de achocolatados enriquecidos com proteína de origem vegetal (proveniente da farinha de Okara), sendo os resultados da pesquisa de grande relevância, uma vez que agrega valor nutricional aos achocolatados (o Okara é rico em proteínas), e utiliza um subproduto das unidades processadoras de extrato protéico de soja, rico nutricionalmente, porém que hoje é subutilizado.

2.2.PROCESSOS DE MELHORIA DAS PROPRIEDADES DE RECONSTITUIÇÃO DOS PÓS EM LÍQUIDOS

O processo de simples mistura dos componentes dos achocolatados, que muitas vezes é empregado pelas indústrias processadoras, não é garantia de que o produto apresentará qualidade final desejável. Têm sido utilizados, portanto, os processos de lecitinação e aglomeração, que são responsáveis por modificações nas propriedades físicas das misturas de pós, e que contribuem para que a reconstituição dos produtos em meio líquido seja otimizada.

2.2.1 Lecitinação

A lecitina é um composto orgânico rico em fósforo, formado por fosfolipídios ou fosfatídeos naturais. As principais fontes são a soja e o algodão, sendo que no Brasil a lecitina é extraída principalmente da soja. A função básica da lecitina é o revestimento físico das partículas, principalmente daquelas que contêm gordura em sua composição (exemplo: cacau em pó, leite integral), de tal forma que, quando em meio aquoso, haja uma redução da tensão superficial entre a fase sólida (partículas gordurosas) e a líquida (líquido de reconstituição). O radical ácido graxo da lecitina é solúvel em óleo e o radical fosfato-colina é solúvel em água, atribuindo à molécula de lecitina as características de lipofilicidade e hidrofiliabilidade. Por outro lado, os fosfolipídios, pela sua tendência em formar

películas ou filmes em torno das partículas sólidas ou semi-sólidas, quando entram em contato com os líquidos, evitam a formação de grumos, mantendo a dispersão estável (SALAZAR, 1979; TURATTI, 1980; VISSOTTO et al., 2006, VISSOTTO, 2012).

As lecitinas podem ser aplicadas de diferentes formas, visando à obtenção do efeito de recobrimento das partículas. Dentre os processos utilizados destacam-se a utilização de *sprays* em sistemas com misturadores (tipo *ribbon blenders* ou intensivos com pás), e a aplicação em aglomeradores com leito fluidizado. As lecitinas aplicadas normalmente se apresentam em solução com óleo e, quando a tecnologia do leito fluidizado é utilizada, esta solução pode ser incorporada à solução ligante (DASHIELL, 1989). Dentro da atual tecnologia de lecitinação de alimentos, os melhores resultados de aplicação têm sido obtidos quando a lecitina é aspergida na forma de micro-gotículas sobre o pó dentro de misturadores. Desta forma, os sistemas utilizados são constituídos por misturadores, tanque pulmão de lecitina pressurizado e sistema de *spray* com bico atomizador. A pressão do tanque pulmão deve ser o suficiente para impulsionar a lecitina até o bico atomizador, na vazão desejada. Outra opção, mais comum em sistemas industriais, é a utilização de um tanque de lecitina com bomba, em vez do tanque pressurizado. Após a aspersão, em ambos os sistemas, o produto em pó deve ser mantido sob agitação, por 10 a 15 minutos, visando proporcionar uma mistura mais efetiva.

2.2.2 Aglomeração

Os alimentos em pó são aglomerados com o objetivo de reduzir os finos (partículas com tamanho inferior a 50 μm), no produto final e durante a manipulação nas linhas de fabricação. Normalmente, durante a reconstituição em líquido de um produto em pó composto apenas de partículas finas ocorre a formação de uma camada hidrófoba que impede a penetração da água, enquanto que o grânulo, devido à presença de canais, permite a entrada de líquido de reconstituição na matriz porosa por capilaridade, auxiliando na molhabilidade. O processo de aglomeração, ou granulação como também é conhecido, torna os

produtos em pó mais atrativos (na aparência e nas propriedades sensoriais); diminui a densidade aparente (*bulk*) e permite a obtenção de partículas com adequadas propriedades mecânicas para posterior processo (compressão, por exemplo) (KNIGHT, 2001). A aglomeração também melhora as propriedades de fluidez dos pós, o que facilita o transporte em dutos, e previne o empedramento durante a estocagem (SZULC; OSTROWSKA-LIGESA; LENART, 2012).

O processo de aglomeração quando realizado em alimentos visa principalmente à melhoria das características que definem o perfil de instantaneização dos pós: molhabilidade, dispersibilidade, imersibilidade e solubilidade. Hoge Kamp, Schubert e Wolf (1996) e Szulc, Ostrowska-Ligesa e Lenart (2012) enfatizam que o tipo de processo de aglomeração utilizado, as condições ou variáveis do processamento envolvidas, os constituintes dos alimentos e a proporção entre estes (formulação) é que definem as características do produto final obtido (tamanho do grânulo, resistência mecânica, porosidade, propriedades de fluidez, além do perfil de instantaneização).

Dentre os tipos de processo que podem ser utilizados para a aglomeração dos achocolatados em pó destacam-se a aglomeração com vapor (HOGEKAMP; SCHUBERT; WOLF, 1996; HOGEKAMP, 1999a,b; HLA; HOGEKAMP, 1999), a aglomeração em leite fluidizado (KOWALSKA; LENART, 2005) e a aglomeração térmica (OMOBUWAJO; BUSARI; OSEMWEGIE, 2000). Misturadores com alto cisalhamento têm também sido utilizados para a granulação úmida do cacau em pó (VU et al., 2003).

Dentre os alimentos em que a aglomeração tem sido utilizada para a melhoria das suas propriedades têm-se: produtos à base de amido (sopas, molhos e alimentos para bebês); bebidas (café, chá) e produtos à base de açúcar e derivados lácteos (achocolatados, leite em pó, leite em pó modificado). As enzimas e leveduras que são aplicadas nos produtos de panificação também podem ser aglomeradas, o que traz maior segurança para o pessoal que manipula este tipo de produto nas linhas de produção, uma vez que é reduzida a inalação do pó fino, prejudicial à saúde (OMOBUWAJO; BUSARI; OSEMWEGIE, 2000; KNIGHT, 2001). Outros exemplos de alimentos que são aglomerados e que estão

disponíveis no mercado são: maltodextrina (como ingrediente), misturas de maltodextrina e edulcorantes (produtos dietéticos), misturas de açúcar cristal com cacau (produtos para *vending machines*), misturas de açúcar com maltodextrina (centros de confeitos obtidos por compressão), produtos à base de proteína, frutas previamente secas em *spray dryer* (acerola, goiaba), entre outros.

A principal razão para se aglomerar os achocolatados, produto foco desta pesquisa, é a busca da melhoria das suas características de instantaneização, visto que a presença de 5 a 20% de cacau nas formulações dificulta a entrada do líquido de reconstituição no pó, comprometendo um adequado e rápido preparo da bebida. O processo de aglomeração com vapor por possibilitar a produção de grânulos com estrutura porosa, que absorvem líquidos mais rapidamente e que se dispersam e dissolvem de forma instantânea, favorece as propriedades de hidratação dos achocolatados. O processo de aglomeração com vapor é ainda indicado para este tipo de produto por levar a uma homogeneização dos diferentes pós-constituintes (açúcar, maltodextrina, cacau em pó, entre outros), evitando a segregação durante o transporte em dutos nas linhas de fabricação, além da separação dos componentes dentro da embalagem, durante o transporte e a manipulação. A aglomeração com vapor também melhora a apresentação visual dos achocolatados, sendo observado neste tipo de produto um escurecimento ou a intensificação da cor marrom.

2.2.2.1 Mecanismos de coesão entre partículas e aglomeração com vapor

Quando os pós alimentícios são aglomerados (via processo ou via espontânea, através do empedramento), vários são os mecanismos de coesão entre as partículas que podem ocorrer. Segundo Hogekamp, Schubert e Wolf (1996) a aglomeração seca envolve forças de coesão denominadas de van der Waals e eletrostáticas; quanto ao processo úmido, o mecanismo que prevalece são as pontes líquidas ou a cristalização de material dissolvido no líquido ligante. Pietsch (2003) estudou os principais mecanismos de coesão entre as partículas dos pós, podendo ser explicados, segundo o autor por: fusão parcial ou

cristalização de substâncias solúveis (quando as partículas são solúveis no líquido ligante - Figura 2.1a); reação química, solidificação do líquido ligante, líquidos ligantes de alta viscosidade ou camadas de adsorção - Figura 2.1b; pontes líquidas ou cristalização de material dissolvido no líquido ligante - Figura 2.1c; forças moleculares, forças eletrostáticas, forças magnéticas ou forças de van der Waals - Figura 2.1d; encaixe superficial - Figura 2.1e; e forças capilares - Figura 2.1f.

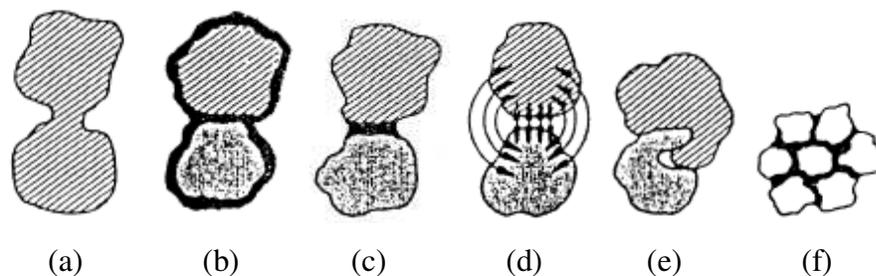


Figura 2.1. Mecanismos de coesão entre as partículas dos pós (PIETSCH, 2003).

Pós a serem submetidos à aglomeração visando à obtenção de produtos instantâneos consistem em partículas primárias cujo tamanho geralmente é inferior a 100 μm . Nestes pós, as forças de van der Waals são intensas o bastante para causar a formação de aglomerados secos. A aglomeração seca pode também ser causada por forças eletrostáticas, que consistem na separação de cargas ocasionada, por exemplo, devido à moagem ou ao transporte. Os aglomerados secos normalmente se formam de maneira espontânea, entretanto, não apresentam propriedades definidas e são instáveis, ou seja, se desfazem com facilidade. A aglomeração seca é a principal causa da redução no escoamento e problemas de dispersão dos pós, sendo indesejável nos alimentos (HOGEKAMP; SCHUBERT; WOLF, 1996).

Os processos de aglomeração mais comuns são divididos em três grupos (HOGEKAMP; SCHUBERT; WOLF, 1996):

- (a) Aglomeração por pressão (compactação);

- (b) Aglomeração por crescimento;
- (c) Aglomeração por secagem.

As categorias (a) e (b) podem ser subdivididas em métodos de aglomeração “úmida” e “seca”, dependendo do uso de um líquido ligante. Cada método apresenta mecanismos particulares de coesão entre as partículas e resulta em aglomerados com propriedades específicas, podendo ser os produtos obtidos instantâneos ou não. Segundo Iveson et al. (2001) no processo úmido, a aglomeração é executada pela aspersão de um líquido ligante sobre as partículas enquanto estas são misturadas em equipamentos como tambor rotativo, leito fluidizado, misturador de alto cisalhamento ou sistemas similares. O líquido ligante mantém as partículas unidas por uma combinação de forças capilares e viscosas até que pontes mais permanentes sejam formadas por subsequente secagem. Segundo os mesmos autores, a aglomeração úmida pode ser considerada como uma combinação de três mecanismos:

1. Umedecimento e nucleação: distribuição de um líquido ligante sobre o leito de partículas secas, sendo que na medida em que o pó passa pela zona de aspersão, as gotículas de líquido penetram no leito de partículas por capilaridade e formam os núcleos (Figura 2.2);

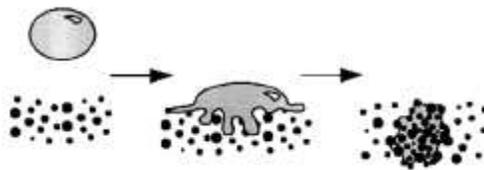


Figura 2.2. Umedecimento e nucleação

2. Coalescência e crescimento: as colisões entre os grânulos, grânulos e pó da alimentação, ou o grânulo e a parede do equipamento conduzem à compactação e ao crescimento (Figura 2.3);

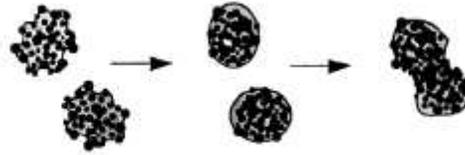


Figura 2.3. Coalescência e crescimento

3. Atrito e quebra: os grânulos secos quebram devido ao impacto com as paredes do granulador ou durante o manuseio do produto (Figura 2.4).



Figura 2.4. Atrito e quebra

A aglomeração com vapor é um processo de aglomeração úmida. Segundo Hogekamp, Schubert e Wolf (1996), neste tipo de processo o produto a ser aglomerado alimenta o granulador como um pó seco, consistindo de partículas simples e agregados de partículas primárias ligadas por forças de van der Waals ou forças eletrostáticas. No interior, da zona de aglomeração, jatos de vapor são direcionados por bicos paralelos ou perpendiculares ao fluxo de pó, servindo para umedecer os sólidos e mover as partículas umas sobre as outras. O contato do líquido ligante com a superfície da partícula fria causa condensação no produto. Gotas formadas pela condensação também podem colidir com as partículas primárias ou aglomerados. Desse modo, dois mecanismos diferentes contribuem para o processo de umidificação do material: a condensação do vapor sobre as superfícies frias e a colisão das partículas com gotas de vapor condensado. Caso o pó contenha componentes solúveis em água, o umedecimento permite que se desenvolvam camadas de líquido viscosas, pela dissolução de uma parte dos componentes solúveis em água. As partículas passam a apresentar superfícies colantes e se aglomeram devido à colisão entre elas. Após a zona de aglomeração, segue a seção de secagem dos grânulos. A formação dos

aglomerados neste tipo de processo é dependente do tamanho das partículas do material da alimentação, das condições de insuflamento da corrente de vapor e das forças de coesão presentes durante a colisão das partículas, secagem e resfriamento.

O material a ser aglomerado com vapor deve ser preferencialmente solúvel em água. Substâncias insolúveis ou hidrofóbicas podem ser misturadas com uma quantidade suficiente de material solúvel em água (exemplo: sacarose ou monossacarídeos). Adicionalmente, a molhabilidade de substâncias hidrofóbicas pode ser melhorada com a adição de agentes tensoativos, como por exemplo, no caso do cacau em pó, a lecitina (DHANALAKSHMI; GHOSAL; BHATTACHARYA, 2011).

Segundo Schuchmann, Hoge Kamp e Schubert (1993), o uso de torres de aglomeração visa diminuir o tempo de processamento e a quantidade de ligante adicionado ao produto, preservando com isso as características organolépticas e nutricionais dos pós alimentícios (Figura 2.5). Nestes equipamentos explora-se o contato turbulento entre vapor de água e o pó, em queda livre. Basicamente, os mecanismos de crescimento das partículas nas torres de aglomeração são os mesmos mostrados por Iveson et al. (2001) para o processo úmido, sendo que neste tipo de equipamento a temperatura passa também a ter influência na plasticização da região superficial dos grânulos. O controle do processo é mais difícil e o produto obtido apresenta menor densidade aparente e maior fragilidade, mas tem melhor reconstituição em líquido devido à presença de canais.

O processo de aglomeração com vapor é iniciado pela formação de pontes líquidas entre as partículas, sendo a origem da formação das pontes líquidas em alimentos a presença de superfície pegajosa e liquefeita. Segundo Aguilera, Valle e Karel (1995), as pontes líquidas podem ocorrer de várias formas: por derretimento no caso de partículas que contenham gordura, por plasticização como resultado da exposição a alta temperatura, por dissolução devido ao umedecimento direto ou condensação da umidade na superfície. As pontes líquidas se solidificam pela secagem ou pelo resfriamento, formando pontes sólidas. Com a formação das pontes sólidas ocorre um aumento considerável da

área de superfície do produto, obtendo-se a superfície porosa desejada. Segundo Schuchmann, Hoge Kamp e Schubert (1993), os grânulos obtidos por este processo são de granulometria homogênea e de alta porosidade, características que conferem boas propriedades de instantaneização aos pós.

Outra vantagem significativa da aplicação da aglomeração com vapor em produtos com cacau e café na composição, como achocolatados e *cappucinos*, é a possibilidade da conservação dos aromas voláteis. No processo de aglomeração com leite fluidizado, por exemplo, boa parte dos componentes aromáticos pode ser perdida devido ao contato excessivo do alimento com o ar quente e em alguns casos, devido ao uso de altas temperaturas. No processo com vapor, embora os pós estejam expostos à alta temperatura (contato com vapor e na etapa de secagem), o tempo de exposição ao vapor ou ao ar quente é pequeno, sendo, portanto um processo vantajoso no aspecto de minimizar a perda de aromas.

Alguns equipamentos que também podem ser empregados na aglomeração úmida, como por exemplo, tambor rotativo, leite fluidizado, misturador de alto cisalhamento e aglomerador de leite fluidizado com agitação, são relatados por Tardos, Irfan Khan e Mort (1997) e são mostrados na Figura 2.6.

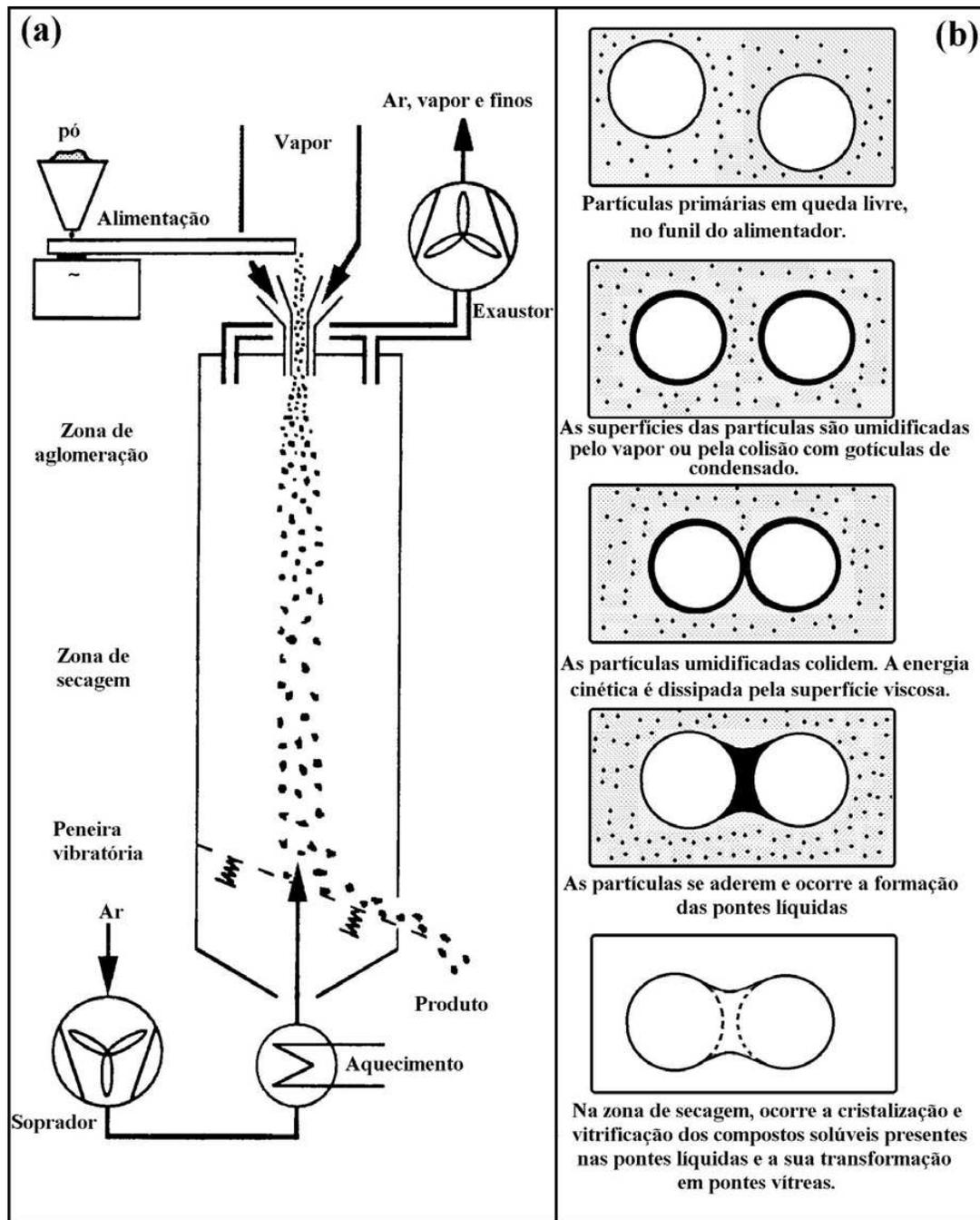


Figura 2.5. Aglomeração com vapor: (a) Ilustração esquemática de uma torre de aglomeração; (b) mecanismo de formação dos aglomerados em sistemas com vapor (SCHUCHMANN; HOGEKAMP; SCHUBERT, 1993).

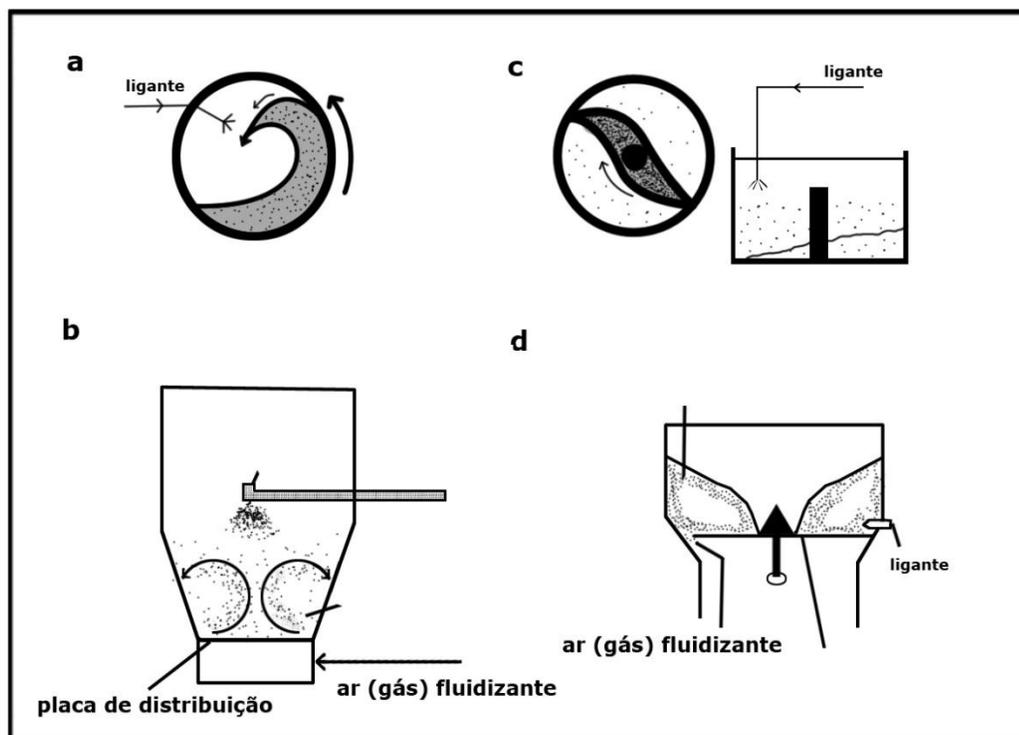


Figura 2.6. Aglomeradores industriais: a) tambor rotativo, b) leito fluidizado, c) misturador de alto cisalhamento, d) aglomerador de leito fluidizado com agitação (TARDOS; IRFAN KHAN; MORT, 1997).

Segundo Hoge Kamp, Schubert e Wolf (1996) e Hoge Kamp (1999a), não é possível melhorar simultaneamente todas as propriedades / características do alimento em pó (densidade, fluidez, propriedades de instantaneização, cor, sabor, entre outras), com a aglomeração, sendo que, quando o tipo de processo empregado possibilita a obtenção de grânulos com forças de coesão fortes entre partículas, os produtos obtidos são densos, lisos, estáveis e fáceis de manusear. No entanto, as propriedades de instantaneização são pobres devido à baixa porosidade e às ligações muito estáveis entre as partículas primárias. Isso explica porque aglomerados obtidos do processo com tambores rotativos não são apropriados para reconstituição em líquidos. Hoge Kamp (1999a) ainda ressalta que o processo de aglomeração em leito fluidizado conduzido com a aspensão de água sobre o pó pode implicar em excesso no teor de umidade do produto sendo aglomerado, podendo ocorrer com bastante frequência a formação de torrões.

Dacanal (2005) estudou a granulação de suco de acerola em pó em leite fluidizado, verificando que o aumento excessivo da umidade do leite (líquido ligante) ocasionava a saturação das partículas, com a formação de torrões e consequente colapso da fluidização. Os fenômenos de formação de torrões e incrustação ocorreram nas condições em que a zona de aspersão foi maximizada: velocidade do ar de fluidização e posição do bico aspersor, em relação à base do leite, nos níveis de processo mais baixos (0,25 m/s e 50 cm, respectivamente). As condições que favoreceram o aumento do rendimento, minimizando os índices de formação de torrões e incrustação, desaceleraram o processo de formação de grânulos. O tipo de solução ligante utilizada nos sistemas de aglomeração com leite fluidizado tem influência na melhoria da molhabilidade dos grânulos obtidos. Szulc, Ostrowska-Ligesca e Lenart (2012) verificaram que a aglomeração úmida utilizando-se 15% de solução aquosa de lactose, melhorou as propriedades de molhabilidade de alimentos infantis a base de leite se comparados com a solução aquosa com 20% de maltodextrina.

Schubert (1993) ressalta que o processo mais favorável para a obtenção de pós com adequadas propriedades de instantaneização é a aglomeração com vapor, uma vez que a exposição do pó ao vapor, agente responsável pelo umedecimento e pela alta temperatura a que o produto é submetido, possibilita a formação de grânulos com estrutura porosa e com canais que facilmente são penetrados pelo líquido de reconstituição.

2.3. PROPRIEDADES DE RECONSTITUIÇÃO DOS PÓS EM LÍQUIDOS

As etapas que ocorrem após a deposição de um pó alimentício na superfície do líquido de reconstituição são:

- (a) Penetração do líquido dentro da estrutura do poro por capilaridade (propriedade: *molhabilidade*);
- (b) Imersão das partículas e / ou porções do material na fase líquida (propriedade: *imersibilidade*);
- (c) Dispersão do pó no líquido ou sedimentação (propriedade: *dispersibilidade*);

(d) Se o material em pó é solúvel no líquido ocorre a dissolução das partículas, sendo a propriedade associada à *solubilidade*.

As propriedades relacionadas com as quatro etapas anteriormente mencionadas são denominadas propriedades de instantaneidade do produto (SCHUBERT, 1993). As fases de (a) a (d) ocorrem na sequência indicada, com ocasional sobreposição entre elas. As propriedades apresentadas são controladas por leis físicas distintas, devendo ser avaliadas separadamente, sendo que a melhora da instantaneidade do pó é obtida acelerando a etapa que controla o processo de reconstituição. Mais frequentemente a molhabilidade é a propriedade que controla a reconstituição de pós em líquidos, sendo que uma forma de se melhorar a molhabilidade do pó é submetê-lo ao processo de aglomeração.

Segundo Salazar (1979), a molhabilidade é o processo no qual a fase gasosa (ar ocluído) na superfície da fase sólida (partículas) é substituída pela fase líquida (água). Pós de baixa solubilidade tendem a formar grumos durante a adição ou mistura com água. A molhabilidade é influenciada pela hidrofobicidade superficial e também pelo tamanho e forma das partículas (MAIA; GOLGHER, 1983). A composição do produto também tem influência sobre a etapa de molhabilidade. Alimentos com gordura na composição (exemplo: cacau) podem apresentar uma molhabilidade reduzida. O uso de um agente tensoativo, como a lecitina, pode melhorar a molhabilidade desse tipo de produto (DHANALASHMI; GHOSAL; BHATTACHARYA, 2011). O espaço intersticial apresentado por partículas grandes e de forma irregular favorece a molhabilidade. Ao contrário, partículas pequenas e simétricas acarretam na redução dos interstícios, prejudicando a penetração da água (FREUDIG; HOGKAMP; SCHUBERT, 1999). Preferencialmente o produto em pó deve ter uma quantidade pequena de finos, visto que esses tendem a preencher os interstícios das partículas maiores, prejudicando a molhabilidade. Hla e HogeKamp (1999) afirmam que a etapa de molhabilidade é a mais crítica na reconstituição dos pós em líquidos, sendo que em suas pesquisas para avaliar a qualidade de achocolatados em pó (do mercado e obtidos em aglomerador com vapor em laboratório) essa propriedade foi usada

para caracterizar o comportamento de “instantaneidade” dos produtos. Os autores desenvolveram metodologia para medida desta propriedade de reconstituição de pós em líquidos.

A imersibilidade é definida como a queda das partículas de pó abaixo da superfície da fase aquosa ou líquida (THOMAS et al., 2004). Portanto, a imersibilidade ocorre quando o peso das partículas supera a tensão superficial da água e conseqüentemente submergem, depois de terem sido molhadas. A imersibilidade depende principalmente do tamanho da partícula e da densidade, desde que partículas maiores e mais densas normalmente afundam mais rápido que as partículas menores e mais leves. Uma maior densidade de partícula combinada com uma pequena quantidade de ar ocluído dentro da partícula do pó resulta em uma taxa rápida de afundamento (CARIC; MILANOVICH, 2002; DHANALASHMI; GHOSAL; BHATTACHARYA, 2011). Segundo Schubert (1993) a imersão (ou afundamento) do pó no líquido, normalmente, não é a etapa que controla o processo de reconstituição do produto. Segundo os autores, experimentos mostram que o tamanho (diâmetro $\geq 10 \mu\text{m}$) e a densidade ($\rho \geq 1,5 \text{ g/cm}^3$) normalmente encontrados em partículas alimentícias são suficientemente grandes para permitir o afundamento do produto no líquido. O pó fino, resultado de abrasão ou o pó formado na secagem por aspersão, são os tipos de partículas que podem flutuar na superfície líquida e afetar adversamente as propriedades de “instantaneidade” dos produtos. Esses tipos de partículas devem passar pelo processo de aglomeração. Pós que apresentam turgidez em contato com a água ou líquido, como por exemplo, o amido, pode apresentar dificuldade de imersão (FREUDIG; HOGKAMP; SCHUBERT, 1999).

A dispersibilidade é a propriedade do pó de se distribuir na superfície e através do líquido de reconstituição em partículas individuais, isto é, a força de desagregação dos grumos de pó ao serem acrescentados à água (MASTERS; STOLTZE, 1973; SALAZAR, 1979). Existem várias técnicas para se medir a dispersibilidade, incluindo a medida da cinética de dispersão usando um sensor de fibra ótica que coleta a luz refletida pelas partículas em suspensão (Vu et al., 2003; GALET et al., 2004). O pré-requisito para a dispersão é o acesso do meio

dispersante às partículas, o que, por sua vez, está relacionado às características de molhabilidade e imersibilidade do pó. Desta forma, os fatores que atuam sobre esses parâmetros interferem também sobre a dispersibilidade, mas de forma indireta. Partículas grandes e irregulares obtidas por aglomeração favorecem a dispersibilidade, devido a sua melhor molhabilidade (MAIA; GOLGHER, 1983). As partículas “instantaneizadas” devem apresentar uma dispersão rápida, preferencialmente espontânea ou, pelo uso de pouca energia mecânica adicional. Adicionalmente, as forças de adesão devem ser mecanicamente fortes para que, no ar, as partículas não estejam sujeitas a abrasão, mas que desapareçam em meio aquoso (SCHUBERT, 1993). Nesse contexto, as forças de van der Waals são as mais importantes, pois são 10 vezes mais fracas em meio aquoso que em meio gasoso (ar). Muitas vezes ainda é necessária a aplicação de um agente que ajude na dispersão dos pós, como é o caso da lecitina de soja, que possui porções da molécula hidrofóbica e hidrofílica (VISSOTTO et al., 2006). É desejável ainda que as partículas fiquem dispersas no meio líquido, ou seja, deve-se preferencialmente evitar a sedimentação. A sedimentação pode ser evitada usando partículas de pó muito finas na composição do alimento, por exemplo, ou ainda aumentando-se a viscosidade do meio, pelo uso de estabilizantes como amidos, pectinas ou alginatos. A dispersão dos sólidos em água ainda pode ser melhorada pelo uso de substâncias na forma cristalina (PEÑA, 2003).

Sob o aspecto químico, a solubilidade é a quantidade de material dissolvido em uma solução quando se atinge o equilíbrio termodinâmico. A solubilidade está relacionada com a taxa na qual os componentes das partículas do pó se dissolvem em água. A solubilidade depende principalmente da composição química do pó e do seu estado físico. É também a fase final da dissolução do pó e é possivelmente um parâmetro determinante para a qualidade global de reconstituição de produto em líquido. O termo solubilidade é usado para representar o fenômeno completo da reconstituição do leite em pó composto por componentes solúveis (como a lactose), proteína de soro desnaturada e sais, assim como componentes dispersíveis, como a caseína (THOMAS et al., 2004). A aglomeração melhora a molhabilidade, a dispersibilidade e previne a formação de

grumos, apenas não favorece a solubilidade (MAIA; GOLGHER, 1983; SCHUCHMANN; HOGEKAMP; SCHUBERT, 1993; YAN; BARBOSA-CANOVAS, 1997).

As etapas de reconstituição dos pós em meio líquido também são influenciadas pela forma como são conduzidas, ou seja, a forma como o pó é depositado na superfície do líquido e como o líquido é agitado na preparação da bebida (VU et al., 2003). As propriedades do meio de dispersão (tensão superficial, densidade e viscosidade) também têm influência direta nas propriedades de reconstituição.

Para as bebidas em pó que apresentam cacau na composição, verifica-se que maiores conteúdos de cacau podem alterar algumas propriedades físicas, como aumento da sedimentação das partículas do pó e diminuição da molhabilidade e dispersibilidade, devido à presença da manteiga de cacau (BELSCAK-CVITANOVIC et al., 2010).

A molhabilidade e a dispersibilidade das bebidas em pó com cacau pode ser melhorada com a mistura do cacau com a lecitina, mistura do cacau com o açúcar (sacarose) e realizando-se o processo de aglomeração, ou a combinação desses métodos. O fator mais importante a influenciar a solubilidade das bebidas em pó com cacau é o conteúdo de açúcar, visto que este é o componente solúvel presente em maior quantidade nas misturas (BELSCAK-CVITANOVIC et al., 2010).

2.4. PERDA DE QUALIDADE DOS ALIMENTOS EM PÓ POR *CAKING*

Dois dos principais critérios de controle de qualidade na produção industrial de bebidas em pó são o conteúdo de umidade e a atividade de água, desde que esses influenciam nas propriedades de manuseio e estabilidade na estocagem. Nos estudos de *caking* (empedramento) de bebidas em pó, as interações entre as partículas são influenciadas pela umidade e atividade de água e têm sido acompanhadas através da observação das alterações na microestrutura do produto (MONTES et al., 2011).

A maioria dos alimentos em pó são compostos por substâncias amorfas solúveis e água e sua plasticização e transição vítrea geralmente resultam em produtos pegajosos e com *caking* (empedrados). Quando o conteúdo de umidade e a atividade de água (A_a) aumentam, a água age como um plasticizante e diminui a temperatura de transição vítrea (T_g) do produto. A relação entre T_g e A_a consiste num método simples para prever as temperaturas seguras de estocagem nas diferentes umidades relativas. O *caking* (empedramento) pode também ocorrer em formulações onde materiais amorfos não estão presentes, ou seja, devido à fusão da gordura dos pós de cacau (MONTES et al., 2011).

2.4.1 Mecanismo do *caking* em pós alimentícios

O *caking* de pós alimentícios é caracterizado pela formação de agregados de partículas dispersas, sendo um processo dependente do tempo. O mecanismo mais comum de *caking* consiste na formação de pontes interpartículas. Segundo Aguilera, Valle e Karel (1995), o *caking* é uma perda da qualidade dos pós, que num estágio inicial apresenta-se com baixa umidade e *free-flowing*. Numa etapa posterior caracteriza-se como “torrões” (que variam em número, tamanho e grau de dureza); e posteriormente apresenta-se como aglomerado. Por último, apresenta-se como material pegajoso, resultando na perda de sua funcionalidade (Figura 2.7). Segundo os mesmos autores, o *caking* ocorre como um resultado da recristalização, tanto após a fusão da gordura como após a solubilização das superfícies dos cristais de açúcares; umedecimento das superfícies seguidas pelo equilíbrio da umidade ou resfriamento; ou atração eletrostática entre as partículas.

Os alimentos em pó são normalmente sistemas complexos por serem uma mistura de ingredientes contendo diferentes componentes. Durante o manuseio, estocagem, processamento e distribuição ao consumidor final, os pós alimentícios podem ser submetidos a diferentes condições de temperatura e umidade relativa, que alteram seu comportamento. Isso é principalmente relevante quando os produtos são utilizados em regiões de clima quente e úmido, onde a mistura pode vir a se solidificar ou até mesmo se liquefazer (FITZPATRICK et al., 2010).

Segundo Aguilera, Valle e Karel (1995), o *caking* tem sido descrito pelo seguinte mecanismo (Figura 2.7):

- 1) Formação de ponte - o estágio inicial do empedramento ocorre como um resultado da deformação superficial e da mudança de estado vítreo para gomoso nos pontos de contato entre as partículas, sem decréscimo mensurável na porosidade das partículas;
- 2) Aglomeración - envolve uma consolidação irreversível das pontes, mas a alta porosidade do sistema é mantida, resultando em agrupamentos de partículas com integridade estrutural;
- 3) Compactação - um estágio mais avançado do *caking*. Está associada com a perda da integridade do sistema, resultando no engrossamento das pontes entre as partículas levando à redução da fluidez, redução dos espaços entre as partículas e deformação estrutural;
- 4) Liquefação - no estágio final do *caking*, as pontes desaparecem como resultado da liquefação da amostra e da extensiva fluidez do sistema.

| Estágio | $p(t)/p_0$ | $D_{\text{ponte}}/D_{\text{partícula}}$ | Morfologia |
|-------------------|-----------------|---|------------|
| Livre Escoamento | 1 | 0 | |
| Formação de Ponte | $\rightarrow 1$ | $\rightarrow 0$ | |
| Aglomeración | < 1 | > 0 | |
| Compactação | $\rightarrow 0$ | $\rightarrow 1$ | |
| Liquefação | 0 | 1 | |

Figura 2.7. Estágios durante o *caking*, indicando as mudanças na razão entre a porosidade momentânea e a inicial [$p(t)/p_0$], a razão entre o diâmetro das pontes interpartículas e da partícula [$D_{\text{ponte}}/D_{\text{partícula}}$] e alterações na morfologia do leito de pó (AGUILERA; VALLE; KAREL, 1995).

2.4.2 *Caking* de pós amorfos e cristalinos e a temperatura de transição vítrea

No caso de pós amorfos, as pontes interpartículas começam a aparecer e a crescer quando o produto está exposto a uma temperatura acima da de transição vítrea (T_g) do material. Adicionalmente uma diminuição da viscosidade do sistema é observada nas temperaturas acima da T_g , sendo que produto passa do estado vítreo para o borrachoso, resultando num “amolecimento” do material, o que permite que este tenha uma menor viscosidade e forme as pontes interpartículas. Para os pós amorfos solúveis em água, o amolecimento do produto pode ser obtido tanto pelo aumento da temperatura quanto pelo aumento do conteúdo de umidade, que resulta numa diminuição da T_g . A água atua como um plasticizante, aumentando a mobilidade molecular do material (DESCAMPS; FITZPATRICK; PALZER, 2008; DOPFER et al., 2013).

Os pós que contêm uma maior quantidade de substâncias amorfas solúveis em água são os mais sensíveis ao *caking*. Ocasionalmente observa-se também o *caking* de pós cristalinos solúveis em água. A razão para o empedramento dos pós cristalinos é a dissolução parcial e a recristalização da substância cristalina. Em alguns casos a fusão parcial ou a recristalização de triglicerídeos pode ser o motivo para o empedramento de pós com gordura na composição. Para entender os mecanismos do *caking* é necessário analisar a estrutura intermolecular das partículas de pó, visto que os mecanismos para partículas cristalinas e amorfas são diferentes. Em baixas umidades relativas, materiais cristalinos tendem a ter uma baixa afinidade com a adsorção de umidade. No entanto, acima de uma umidade relativa crítica, irão rapidamente adsorver a água do ambiente. Isso resultará na formação de pontes líquidas e na dissolução parcial dos componentes solúveis das superfícies dos cristais. A força das pontes líquidas contendo substâncias de baixo peso molecular dissolvidas depende das forças de capilaridade. Um significativo aumento das forças coesivas pode ocorrer apenas se o material passar por uma secagem, o que possibilita uma solidificação dos sólidos que permanecem nas pontes. Algumas vezes pode ocorrer a cristalização

dos sólidos dissolvidos no líquido com a formação de pontes cristalinas entre as partículas (FITZPATRICK et al., 2010).

Muitos dos pós alimentícios possuem componentes amorfos, tais como açúcares amorfos; por exemplo, o leite desnatado seco em *spray dryer* contém por volta de 50 % de lactose amorfa, que é responsável por seu comportamento de empedramento (FITZPATRICK et al., 2007). Acima da temperatura de transição vítrea (para uma dada quantidade de umidade) o pó torna-se pegajoso (AGUILERA; VALLE; KAREL, 1995; KUDRA, 2003; ADHIKARI et al., 2005), sendo esta temperatura denominada como temperatura de *sticky point*. Esta temperatura normalmente é 10 a 20 °C acima da temperatura de transição vítrea para carboidratos de baixo peso molecular (ROOS; KAREL, 1991), embora dependa do material e das condições de teste usadas na sua determinação (PATERSON et al., 2005; FOSTER; BRONLUND; PATERSON, 2006; MURTI et al., 2006). A pegajosidade do pó ocorre devido à mobilidade molecular dos componentes amorfos com a formação de um fluxo altamente viscoso entre as superfícies das partículas, que permite que as superfícies se deformem e interajam, fazendo com que o pó fique mais coesivo. Acima da zona de pegajosidade (*sticky zone*), com o aumento do conteúdo de umidade ou temperatura (Figura 2.8), a pegajosidade aumentará até um máximo e depois diminuirá devido à contínua redução da viscosidade.

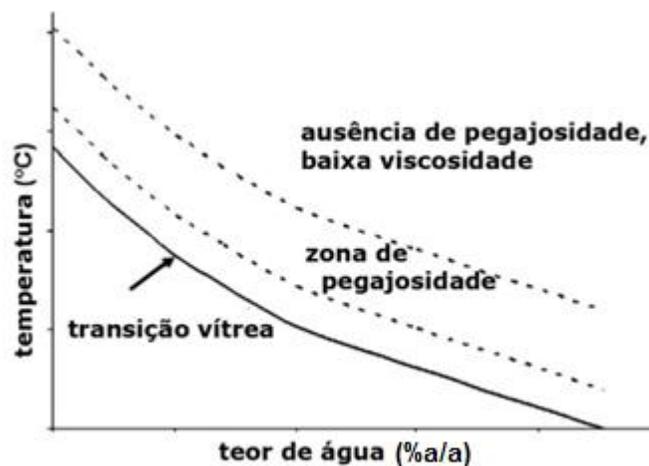


Figura 2.8. Transição vítrea e a zona de pegajosidade para os componentes amorfos (FITZPATRICK et al., 2010).

O *caking* de partículas de pós compostos por substâncias amorfas é fortemente dependente da umidade relativa do ambiente e da temperatura. Quando os materiais amorfos são expostos a um ambiente úmido, os mecanismos de formação de ponte entre as partículas simples são diferentes que para os materiais cristalinos, devido ao fato de as partículas amorfas apresentarem a sinterização (PALZER, 2004, 2005; DESCAMPS; PALZER, 2007). A sinterização é um processo no qual as moléculas se movem através de um espaço entre partículas vizinhas e ocorre acima da condição de transição vítrea, pois as moléculas têm condições de fluir (Figura 2.9). O processo é conduzido pela tensão superficial e/ou forças externas. Enquanto ocorre uma redução do espaçamento entre as partículas, a energia de superfície livre do sistema é reduzida. A taxa de desenvolvimento das pontes por sinterização depende da mobilidade molecular, que está relacionada com a viscosidade do material, que por sua vez tem relação com a diferença de temperatura positiva entre a temperatura do material (T) e a temperatura de transição vítrea (T_g).

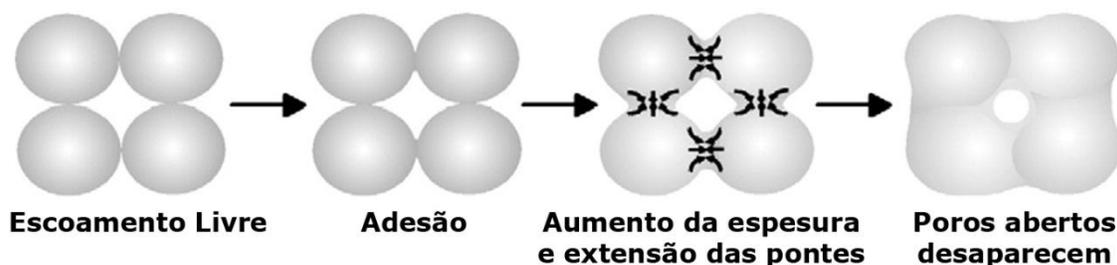


Figura 2.9. Diferentes fases do processo de sinterização (HARTMANN; PALZER, 2011).

Pós que contêm componentes no estado amorfo, como por exemplo, a lactose, podem vir a se cristalizar, ocorrendo a produção de uma fase cristalina sólida descontínua dentro das partículas. A cristalização irá ocorrer se a temperatura do pó for maior que sua temperatura de transição vítrea (T_g), em que as moléculas têm mobilidade suficiente para iniciar este processo de mudança de fase (JOUPPILA; ROOS, 1994; ROOS, 1995; JOUPPILA; KANSIKAS; ROOS, 1997; ROOS, 2002, 2003). O peso molecular do composto irá influenciar na

cinética de cristalização, já que é mais fácil para partículas menores se movimentarem e se orientarem para formar os cristais. Esta mudança de fase também será influenciada pela composição das partículas do pó e pela proporção entre os diferentes componentes. A temperatura de estocagem empregada no acondicionamento da maioria dos pós alimentícios geralmente é bem menor que a T_g . No entanto, a maioria dos componentes amorfos, como é o caso da lactose, é muito higroscópica e facilmente adsorve umidade do ar ambiente, e o aumento no conteúdo de umidade ocasionará uma plasticização significativa que reduzirá a T_g . Portanto, a cristalização da lactose ocorrerá com o tempo se a T_g for reduzida para valores abaixo da sua temperatura de estocagem, mas a taxa de cristalização irá depender da diferença entre a temperatura do ambiente (T) e a T_g do produto em pó ($T-T_g$) (LAI; SCHIMIDT, 1990; FITZPATRICK; CALLAGHAN; FLYNN, 2008).

2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AGUILERA, J.M.; VALLE, J.M.; KAREL, M. Caking phenomena in amorphous food powders. **Trends in Food Science and Technology**, v. 6, n. 5, p. 149-155, 1995.

AZEVEDO, L; MILEIB, C.; VISSOTTO, F.Z.; SILVA, L.B.C. Alimento para fins especiais: ingredientes, elaboração e aglomeração. **Brazilian Journal of Nutrition**, v. 24, n. 2, p. 315-322, 2011.

BELSCAK-CVITANOVIC, A.; BENKOVIC, M.; KOMES, D.; BAUMAN, I.; HORZIC, D.; DUJMIC, F.; MATIJASEC, M. Physical properties and bioactive constituents of powdered mixtures and drinks prepared with cocoa and various sweeteners. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 58, n. 12, p. 7187-7195, 2010.

BISPO, E.S. **Processo de alcalinização de “nibs” de cacau (*Theobroma cacao* L.) e avaliação da qualidade do pó.** 1999. 198p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

CARIC, M.; MILANOVIC, S. Milk powders: physical and functional properties of milk powders. In: **Encyclopedia of Dairy Sciences**. Elsevier: Oxford, 2002. p. 1874-1880.

DASHIELL, G. L. Lecithin in food processing applications. In: SZUHAJ. **Lecithins, sources, manufacture and uses**. Illinois: American Oil Chemists Society, 1989, p. 213-224.

DACANAL, G.C. **Estudo da granulação de suco de acerola desidratado em leite fluidizado.** 2005. 112p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

DESCAMPS, N.; PALZER, S. Modeling the sintering of water soluble amorphous particles. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON PARTICLE TECHNOLOGY, 2007, Nuremburg (Germany), **Proceedings PARTEC 2007**, p. 13-15.

DESCAMPS, N.; FITZPATRICK, J.; PALZER, S. Prediction of powder bulk flowability using water migration, glass transition and sintering kinetics. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM RELIABLE FLOW OF PARTICULATE SOLIDS IV, 2008, Tromso (Arctic Norway), **Proceedings RELPOWFLO 2008**, p. 315-320.

DHANALAKSHMI, K.; GHOSAL, S.; BHATTACHARYA, S. Agglomeration of food powder and applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 51, n. 5, p. 432-441, 2011.

DOPFER, D.; PALZER, S.; HEINRICH, S.; FRIES, L.; ANTONYUK, S.; HAIDER, C.; SALMAN, A.D. Adhesion mechanisms between water soluble particles. **Powder Technology**,v. 238, p. 35-49, 2013.

FITZPATRICK, J.J.; DESCAMPS, N.; O'MEARA, K.; JONES, C.; WALSH, D. SPITERE, M. Comparing the caking behaviours of skim milk powder, amorphous maltodextrin and crystalline common salt. **Powder Technology**, v. 204, p. 131-137, 2010.

FITZPATRICK, J.J.; HODNETT, M.; TWOMEY, M.; CERQUEIRA, P.S.M.; O'FLYNN, J.; ROOS, Y.H. Glass transition and the flowability and caking of powders containing amorphous lactose. **Powder Technology**, v. 178, p. 119–128, 2007.

FITZPATRICK,J.J.; O'CALLAGHAN, E.; O'FLYNN,J. Application of a novel cake strength tester for investigating caking of skim milk powder. **Food and Bioproducts Processing**,v. 86, p. 198–203, 2008.

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

FREUDIG, B.; HOGEKAMP, S.; SCHUBERT, H. Dispersion of powders in liquids in a stirrer vessel. **Chemical Engineering Processing**, v. 38, p. 525-532, 1999.

GALET, L.; VU, T.O.; OULAHNA, D.; FAGES, J. The wetting behavior and dispersion rate of cocoa powder in water. **Food Bioproducts Processing**, v. 82, p. 298-303, 2004.

GRIZOTTO, R.K. Estudo da secagem do resíduo do extrato proteico de soja em flash dryer e avaliação da qualidade do resíduo desidratado. **Projeto Auxílio à**

Pesquisa Regular FAPESP. Período: maio 2007- junho 2008. Disponível em: <<http://www.bv.fapesp.br / pt / auxilios / 23160 / estudo-da-secagem-do-residuo-do-extrato-proteico-de-soja-em-flash-dryer-e-avaliacao-da-qualidade-do-/>>. Acesso em: 02 outubro 2013.

HARTMANN, M.; PALZER, S. Caking of amorphous powders - material aspects, modelling and applications. **Powder Technology**, v. 206, n. 1-2, p. 112-121, 2011.

HLA, P.K.; HOGEKAMP, S. Wetting behaviour of instantized cocoa beverage powders. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 335–342, 1999.

HOGEKAMP, S. Steam jet agglomeration – Part 1: Production of redispersible agglomerates by steam jet agglomeration. **Chemical Engineering and Technology**, v. 22, n. 5, p. 421-424, 1999a.

HOGEKAMP, S. Steam jet agglomeration – Part 2: Modeling agglomerate growth in a modified steam jet agglomerator. **Chemical Engineering and Technology**, v.22, n 6, p. 485-490, 1999b.

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

INDECA - **Produtos derivados do cacau.** Disponível em: <<http://www.indeca.com.br/produtos.php>>. Acesso em: 28 junho 2013.

IVESON, S.M.; LITSTER, J.D.; HAPEGGOD, 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.

JOUPPILA, K.; ROOS, Y.H. Glass transitions and crystallization in milk powders. **Journal Dairy Science**, v. 77, p. 2907–2915, 1994.

JOUPPILA, K.; KANSIKAS, J.; ROOS, Y.H. Glass transition, water plasticization and lactose crystallization in skim milk powders, **Journal Dairy Science**, v. 80, p. 3152–3160, 1997.

KNIGHT, P.C. Structuring agglomerated products for improved performance. **Powder Technology**, v. 119, n. 1, p. 14-25, 2001.

KUDRA, T. Sticky region in drying: definition and identification. **Drying Technology**, v. 2, p. 1457–1469, 2003.

KOWALSKA, J.; LENARD, A. The influence of ingredients distribution on properties of agglomerated cocoa products. **Journal of Food Engineering**, v. 68, n. 2, p. 155-161, 2005.

LAI, L.M.; SCHMIDT, S. Lactose crystallization in skim milk powder observed by hydrodynamic equilibrium, scanning electron microscopy and nuclear magnetic resonance, **Journal Food Science**, v. 55, p. 994–999, 1990.

LUCAS, V. Ingredientes para achocolatados. In: Vissotto, F.Z.; Jardim, D.; Lucas, V. **Manual técnico: achocolatados em pó – processos de mistura, lecitinação, aglomeração e propriedades de avaliação**. Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolate, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 74 p, 2010.

MAIA, A. B. R.; GOLGHER, M. Parâmetros para avaliação da qualidade de reconstituição do leite em pó desidratado em secador de aspersão (“Spray-Drier”). **Boletim SBCTA**, v. 17, n. 3, p. 235-254, 1983.

MASTERS, K.; STOLTZE, A. Agglomeration advances. **Food Engineering**, v. 45, n. 1, p. 64-67, 1973.

MATISSEK, R. Evaluation of xanthine derivatives in chocolate: nutritional and chemical aspects. **Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung**, v.205, n. 3, p. 175–184, 1997.

MEDEIROS, M. L. **Estudo da aplicação de substitutos de cacau. 2006**, Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 2006.

MEDEIROS, M.L.; LANNES, S.C.S. Avaliação química de substitutos de cacau e estudo sensorial de achocolatados formulados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 29, n. 2, p. 247–253, 2009.

MONTES, E.C.; SANTAMARÍA, N.A.; GUMY, J.C.; MARCHAL, P. Moisture-induced caking of beverage powders. **Journal Science Food Agriculture**, v. 91, p. 2582-2586, 2011.

MURTI, R.; PATERSON, A.H.J.; PEARCE, D.L.; BRONLUND, J.E. Sticky point determination in dairy powders using the particle gun approach. In: FIFTH WORLD CONGRESS ON PARTICLE TECHNOLOGY, 2006, Orlando (Florida), 2006.

OLIVEIRA, P.T.; ESQUIAVETO, M.M.M.; SILVA JUNIOR, J.F. Impactos dos itens da especificação do açúcar na indústria. **Ciência Tecnologia Alimentos**, v. 27, p. 99-102, 2007.

OMOBUWAJO, T.O.; BUSARI, O.T.; OSEMWEGIE, A.A. Thermal agglomeration of chocolate drink powder. **Journal of Food Engineering**, v. 46, n. 2, p. 73-81, 2000.

PALZER, S. Impact of glass transition of amorphous components on the agglomeration of food powders. In: 9TH INTERNATIONAL CONGRESS ON ENGINEERING AND FOOD, 2004, Montpellier (France), **Anais ICEF 2004**, p. 225–230.

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

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

PEÑA, L.M.R. Estudo da instantaneização de misturas contendo cacau em pó por aglomeração com jato de vapor. 2003. 259p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) -Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

PIETSCH, W. An interdisciplinary approach to size enlargement by agglomeration. **Powder Technology**, v.130, p.8-13, 2003.

ROOS, Y.H. **Phase Transitions in Foods**. San Diego (California, EUA): Academic Press, 1995.

ROOS, Y.H. Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders, **Dairy Science and Technology (Le Lait)**, v. 82, p. 475–484, 2002.

ROOS, Y.H.. Thermal analysis, state transitions and food quality. **Journal Thermal Analysis Calorimetry**, v. 71, p.197–203, 2003.

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

SALAZAR, J. Aspectos gerais sobre a produção de leite em pó instantâneo. **Revista do Instituto de Laticínios “Cândido Tostes”**, v. 34, n. 204, p. 15-25, 1979.

SCHUBERT, H. Instantatization of powdered food products. **International Chemical Engineering**, v. 33, n. 1, p. 27-45, 1993.

SCHUCHMANN, H.; HOGEKAMP, S.; SCHUBERT, H. Jet agglomeration processes for instant foods. **Trends in Food Science and Technology**, v.4, p. 179-183, 1993.

SZULC, K.; OSTROWSKA-LIGESA, E.; LENART, A. Functional properties of infant milk powder. **Acta Agrophysica**, v. 19, n. 4, p. 857-863, 2012.

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

TAKEITI, C.Y. **Estudada influência da transição vítrea sobre a instantaneização de maltodextrinas por processo de aglomeração úmida**. 2007. 171p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

THOMAS, M.E.C.; SCHER, J.; DESOBRY-BANON, S.; DESOBY, S. Milk powders ageing: Effect on physical and functional properties. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 44, p. 297-322, 2004.

TURATTI, J. M. Lecitina: obtenção e uso. **Boletim ITAL**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 235-251, 1980.

VISSOTTO, F.Z. Processos de Melhoria de Solubilidade de Achocolatados em Pó: Lecitinação e Aglomeração. **Manual técnico: achocolatados em pó, processos de mistura, lecitinação, aglomeração e propriedades de avaliação**. CEREAL CHOCOTEC / ITAL, 2012, 74 p.

VISSOTTO, F.Z.; MONTENEGRO, F.M.; SANTOS, J.M.; OLIVEIRA, S.J.R. Avaliação da influência dos processos de lecitinação e de aglomeração nas propriedades físicas de achocolatados em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 3, p. 666-671, 2006.

VU, T.O.; GALET, L.; FAGES, J.; OULAHNA, D. Improving the dispersion kinetics of a cocoa powder by size enlargement. **Powder Technology**, v. 130, n. 1-3, p. 400-406, 2003.

YAN, H.; BARBOSA-CANOVAS, G.V.. Compression characteristics of agglomerated food powders. Effect of agglomerated size and water activity. **Food Science and Technology International**, v. 3, n. 5, p. 351-359, 1997.

CAPÍTULO 3. ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO E DA INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DO AÇÚCAR NA AGLOMERAÇÃO DE ACHOCOLATADOS EM PÓ COM VAPOR

3.1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a maioria dos achocolatados comercializados é formulada com açúcar, cristal ou moído, maltodextrina e cacau em pó, podendo conter ainda leite em pó desnatado e soro de leite. A quantidade de cacau utilizada nas formulações, de forma geral, varia de 5 a 20%, sendo suficiente para tornar os achocolatados insolúveis e de difícil reconstituição em líquido, água ou leite. O cacau em pó geralmente utilizado nos achocolatados é o do tipo alcalino (pH entre 6,2 e 7,5) e embora este apresente uma dispersibilidade melhorada em relação ao cacau natural (pH entre 5,0 e 5,9), a presença, em média, de 10 a 12% de manteiga de cacau na sua composição compromete a reconstituição das bebidas em pó formuladas com este ingrediente.

O processo de lecitinação tem sido utilizado pelas indústrias com o objetivo de obter achocolatados em pó de fácil reconstituição em meio líquido (leite), visto que a adição de um agente tensoativo (lecitina de soja) melhora a molhabilidade de substâncias hidrofóbicas (cacau em pó) (DHANALAKSHMI; GHOSAL; BHATTACHARYA, 2011). Um processo complementar que pode ser utilizado para melhorar ainda mais as propriedades de reconstituição dos pós é a aglomeração, sendo esse processo empregado também para “instantaneizar” produtos lácteos (leite e pó para sorvete), bebidas (café, chá) e produtos à base de amido (sopas, molhos e alimentos para bebês). Ingredientes com grande aplicação nas indústrias de alimentos também têm sido aglomerados, como enzimas e leveduras utilizadas em produtos de panificação, maltodextrina, proteínas de leite, goma acácia, entre outros. Busca-se com a aglomeração a melhoria nas propriedades de dispersão e dissolução dos pós, além da redução dos finos no produto final e durante a manipulação nas linhas de fabricação. O processo ainda possibilita a obtenção de produtos em pó mais atrativos (na aparência e nas propriedades sensoriais) além de diminuir a densidade aparente e reduzir a tendência do alimento ao *caking*

durante a estocagem (MAUREL, 1994; IVESON et al., 2001; KNIGHT, 2001; PALZER, 2005; SZULC; OSTROWSKA-LIGESA; LENART, 2012).

Várias técnicas podem ser utilizadas para a aglomeração de achocolatados em pó, dentre as quais se destacam a aglomeração com vapor (HOGEKAMP; SCHUBERT; WOLF, 1996; HOGEKAMP, 1999a,b; HLA; HOGEKAMP, 1999), a aglomeração em leito fluidizado (KOWALSKA; LENART, 2005) e a sinterização (OMOBUWAJO; BUSARI; OSEMWEGIE, 2000). Misturadores com alto cisalhamento (300 rpm) também podem ser utilizados para a granulação úmida do cacau em pó (VU et al., 2003).

A aglomeração com vapor é classificada como um processo de crescimento úmido de grânulos, sendo que o produto inicialmente se apresenta como um pó seco, formado por partículas simples e agregados de partículas primárias, ligadas por forças de van der Waals ou forças eletrostáticas. Na zona de aglomeração do granulador, jatos de vapor são direcionados por bicos que podem ser paralelos ou perpendiculares ao fluxo de pó. Os jatos de vapor têm como objetivo umedecer os sólidos e criar turbulência de maneira a promover o choque entre as partículas. O contato do agente ligante (vapor saturado) com a superfície da partícula fria causa condensação, e caso o pó contenha componentes solúveis, o umedecimento proporciona o desenvolvimento de camadas de líquido, viscosas e pegajosas, que dissipam a energia cinética durante a colisão das partículas e proporcionam a aglomeração. Após a zona de aglomeração do equipamento, segue a seção de secagem dos grânulos, onde os sólidos solúveis se cristalizam formando pontes sólidas (HOGEKAMP; SCHUBERT; WOLF, 1996).

O material a ser aglomerado com vapor deve ser preferencialmente solúvel em água. Substâncias insolúveis ou hidrofóbicas podem ser misturadas com uma quantidade suficiente de material solúvel em água, como por exemplo, a sacarose ou os monossacarídeos (DHANALAKSHMI; GHOSAL; BHATTACHARYA, 2011).

Assim, a aglomeração com vapor é complexa e com muitas variáveis de processo e características de produto envolvidas. Dentre as variáveis de processo, as mais importantes são as condições da alimentação do aglomerador (vazão de sólidos, vazão de vapor) e as condições de secagem (temperatura, tempo de

residência no secador). Quanto às características do produto, antes e após a aglomeração, é fundamental conhecer o tamanho das partículas e sua distribuição, o conteúdo de umidade e as características intrínsecas do material (composição química e proporção de componentes solúveis), além das propriedades de fluidez.

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar os efeitos das variáveis de processo na aglomeração com vapor de produtos achocolatados em pó, formulados com açúcar cristal e moído. Para tanto foi utilizado um aglomerador que consiste em uma câmara de umidificação e um secador rotativo. As seguintes variáveis de processo foram estudadas: a pressão do vapor, a vazão de sólidos da alimentação, a temperatura do ar de secagem e a frequência de rotação do secador. A proposta deste estudo foi a de se trabalhar com achocolatados formulados com ingredientes e aditivos normalmente utilizados em produtos comerciais, seguindo formulação similar à comercializada no mercado brasileiro. Os produtos formulados, antes e após a aglomeração com vapor, foram analisados quanto à umidade, diâmetro médio de partículas, molhabilidade, insolubilidade e cor.

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Materiais

Os achocolatados utilizados no estudo tinham a seguinte composição: 80% de açúcar (cristal ou moído; sendo a especificação do cristal tipo 3, fornecido pela Copersucar / Brasil), 12% de maltodextrina de milho (17 – 19,9 D.E.; fornecido pela Corn Products / Brasil) e 8% de cacau em pó (RL alcalino, 11-12% de manteiga de cacau; fornecido pela Barry Callebaut / Brasil). Aplicou-se 0,3% de lecitina de soja natural de baixa viscosidade (especificação: Solec L, T = 25 °C - μ = 2900 cP; fornecido pela Solae / Brasil) sobre o peso da formulação.

3.2.2 Pré-tratamentos

O açúcar cristal utilizado na formulação passou pela moagem em um moinho (facas / martelos e peneiras, TREU, Rio de Janeiro, Brasil; peneira de 3,2 mm de diâmetro de abertura), apresentando diâmetro médio de partícula final de 300 μm . Esse mesmo açúcar passou mais uma vez pela etapa de moagem, neste mesmo equipamento, sendo posteriormente peneirado em peneira de 119 μm ; o açúcar que passou na peneira foi utilizado nos formulados (diâmetro médio de partículas do açúcar moído: 100 μm). Para formular os achocolatados foram usados o açúcar cristal que passou por apenas 1 etapa de moagem e o que foi moído 2 vezes e peneirado. Os produtos obtidos com esses açúcares são denominados nesse estudo de achocolatado com açúcar cristal e achocolatado com açúcar moído, respectivamente.

Os componentes do achocolatado foram em seguida misturados no equipamento *ribbon blender* (piloto, INCO, São Paulo, Brasil), sendo a mistura realizada a 25 °C, por 20 min, a 120 rpm. Após esta etapa, e no mesmo equipamento, realizou-se a lecitinação, sendo mantidas as mesmas condições utilizadas na etapa de mistura. Na Figura 3.1 apresenta-se um fluxograma com as etapas de pré-tratamento do açúcar visando à obtenção dos achocolatados em pó (com açúcar cristal e moído). Para realizar a etapa de lecitinação foi instalado 1 bico aspersor na parte superior (tampa) do misturador *ribbon blender*. No bico aspersor, havia 2 entradas, sendo uma delas usada para a lecitina de soja, proveniente de um tanque pulmão, e a outra entrada do bico aspersor, destinada a entrada de ar comprimido no bico aspersor. Dessa forma foi possível fazer a aspersão da lecitina de soja sobre o achocolatado em pó. O teor de lecitina aspergido foi de 0,3% (sobre o peso do pó), conforme indicado em estudos realizados por Vissotto et al. (2006) para achocolatados comerciais que foram lecitinados e posteriormente aglomerados com vapor.

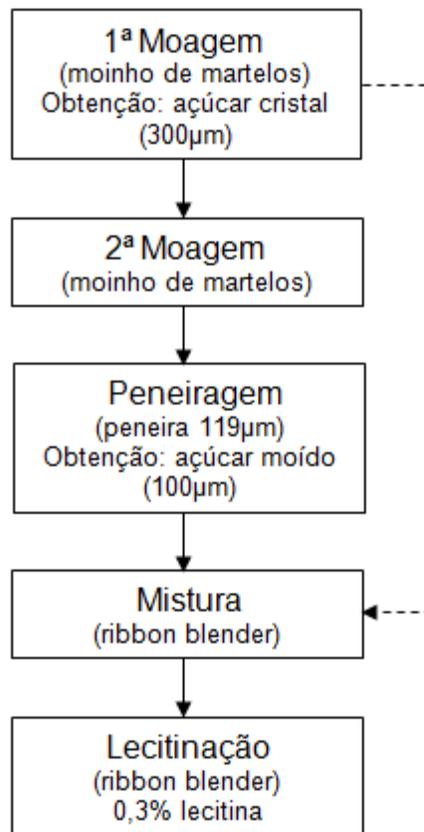


Figura 3.1. Fluxograma com as etapas de pré-tratamento para a obtenção de achocolatados em pó.

3.2.3 Equipamento

Utilizou-se no estudo um aglomerador com vapor (mini instantaneizzatore da laboratorio, ICF Industrie Cibec SPA, Italy, 2000) (Figura 3.2), que operava em regime contínuo. A alimentação do aglomerador era realizada através de uma canaleta vibratória dosadora (M.V.L. Máquinas Vibratórias Ltda, São Paulo, Brasil), sendo o fluxo de pó direcionado para o centro da tremonha de alimentação (1), no interior da qual havia uma escova rotativa que forçava a passagem do pó contra uma tela perfurada (abertura: 6,25 mm²). O achocolatado era molhado pelo vapor saturado que saía do difusor (6). Os grânulos formados alimentavam um secador rotativo (5), sendo após a etapa de secagem, coletados e

caracterizados (7). A faixa de variáveis em que o aglomerador opera é: pressão do vapor – 1,0 a 1,8 bar; vazão de sólidos da alimentação - 400 a 700 g/min; frequência de rotação do secador – 12 a 52 rpm; temperatura do secador rotativo – 25 a 100 °C.

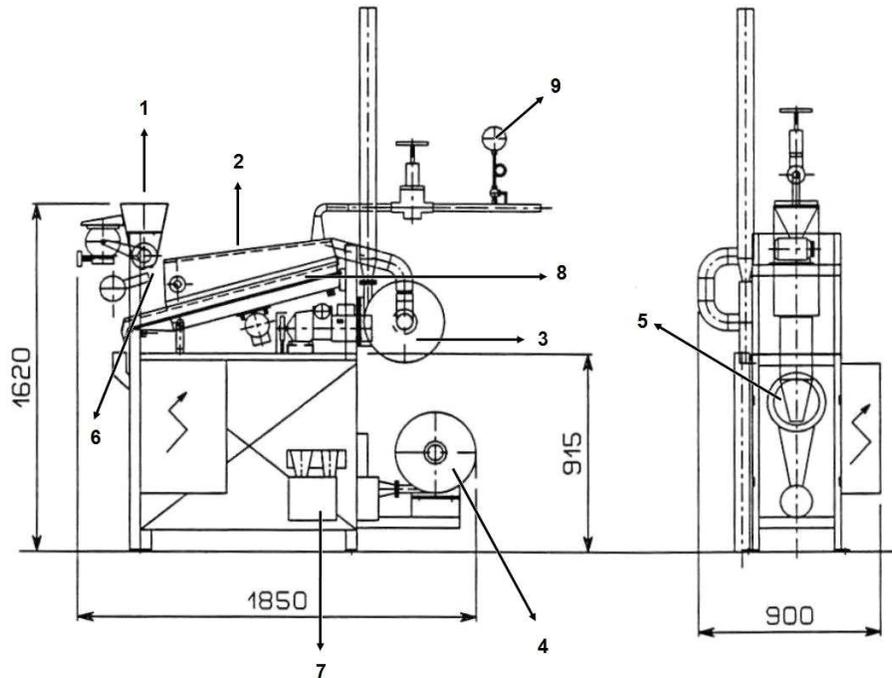


Figura 3.2. Desenho esquemático do aglomerador piloto ICF Industrie Cibec, sendo (1) tremonha de alimentação, (2) sistema aquecido de aspiração de vapor e finos, (3) exaustor, (4) ventilador de ar para o secador rotativo, (5) secador rotativo, (6) difusor de vapor, (7) coletor dos aglomerados, (8) tela inclinada 45°, (9) manômetro de vapor. (Fonte: ICF Industrie CIBEC s.p.a., Maranello, Itália).

3.2.4 Estudo de processo

3.2.4.1 Efeitos das variáveis de processo de aglomeração com vapor

Para avaliar os efeitos das variáveis de processo na aglomeração com vapor dos achocolatados, foram realizados dois delineamentos fracionados de Resolução IV (2^{4-1} , mais 3 pontos centrais), sendo o primeiro delineamento realizado para os produtos formulados com o açúcar cristal e o segundo

delineamento, para os achocolatados com açúcar moído, totalizando 22 ensaios. As variáveis estudadas foram: pressão do vapor (P_v), temperatura do ar do secador rotativo (T_a), vazão de sólidos da alimentação (V_s) e frequência de rotação do secador (R_d). Na Tabela 3.1 são apresentados os valores e níveis aplicados nos delineamentos fatoriais fracionados. Os níveis estudados correspondem aos valores mínimos e máximos das variáveis operacionais do aglomerador com vapor (P_v , V_s , R_d), exceto para a temperatura de secagem do pó (T_a), sendo escolhida a faixa de 90 a 100 °C devido à temperatura de evaporação da água na região de Campinas (São Paulo, Brasil) ser por volta de 98 °C. As respostas determinadas nos delineamentos experimentais foram: umidade (U), diâmetro médio de partículas (D_p), insolubilidade (I), molhabilidade (W) e parâmetros de cor ($L^*a^*b^*$). A análise estatística dos resultados foi feita utilizando-se o software *Statística* (v. 7.0, statsoft, 2006), sendo obtidos os efeitos das variáveis de processo sobre as respostas e avaliada a significância destes efeitos a 90% de confiança ($p \leq 0,10$) (RODRIGUES; IEMMA, 2005; HAALAND, 1989).

Tabela 3.1. Valores e níveis aplicados nos delineamentos fatoriais fracionados

| Variáveis | Níveis | | |
|---------------|--------|-----|-----|
| | -1 | 0 | +1 |
| P_v (bar) | 1,0 | 1,4 | 1,8 |
| T_a (°C) | 90 | 95 | 100 |
| V_s (g/min) | 400 | 550 | 700 |
| R_d (rpm) | 12 | 32 | 52 |

P_v = pressão do vapor; T_a = temperatura do ar do secador rotativo; V_s = vazão sólidos alimentação; R_d = frequência de rotação do secador.

Velocidade do ar do secador constante = 1,45 m/s

3.2.4.2 Condições mais econômicas de processo

Considerando os resultados obtidos nos delineamentos fracionados, foram realizados ensaios com o objetivo de avaliar as características físicas e físico-químicas dos achocolatados obtidos sob condições mais econômicas da aglomeração com vapor, ou seja, menor pressão do vapor e menor frequência de rotação do secador ($P_v = 1,0$ bar; $R_d = 12$ rpm). A vazão dos sólidos da alimentação foi fixada em 400 g/min. Quanto às temperaturas de secagem, foram avaliadas faixas operacionais mais baixas que as testadas nos planejamentos experimentais anteriores ($T_a = 40, 60$ e 80 °C), visando observar as características dos produtos obtidos e a eficiência da secagem em condições mais brandas de temperatura. A formulação de achocolatado utilizada no estudo foi: 80% açúcar moído, 12% maltodextrina de milho (17-19,9 DE) e 8% de cacau em pó.

3.2.5 Caracterização dos achocolatados

3.2.5.1 Umidade

A umidade dos achocolatados antes e após a aglomeração com vapor foi determinada em triplicata utilizando-se medidor Karl Fischer (Schoot Gerate, Titroline Alfa, Alemanha), segundo método oficial de análise A.O.A.C. International (2005) e Bruttel e Schilink (2003).

3.2.5.2 Diâmetro médio das partículas

O diâmetro médio das partículas dos achocolatados antes e após a aglomeração com vapor foi determinado em triplicata, por peneiragem de 100 g do produto em peneiras de aço (aberturas: 1190, 850, 600, 425, 300, 212 e 150 μm), utilizando-se sistema mecânico para agitação (Produ-test, Brasil). A quantificação da massa de produto retida em cada peneira foi feita com balança semi-analítica (modelo Bel Engineering). A Tabela 3.2 mostra o conjunto de peneiras utilizadas, os diâmetros de abertura das malhas (μm), as faixas das dimensões das

partículas e o valor do diâmetro médio (média aritmética entre a abertura da malha anterior e posterior).

Tabela 3.2. Aberturas das malhas das peneiras e o diâmetro médio de abertura

| Tyler^a (mesh) | Abertura^b (μm) | Intervalo de abertura (μm) | Diâmetro médio^c (μm) |
|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|--|
| 14 | 1190 | ≥ 1190 | 1190 |
| 20 | 850 | 850 ≤ d < 1190 | 1020 |
| 28 | 600 | 600 ≤ d < 850 | 725 |
| 35 | 425 | 425 ≤ d < 600 | 512,5 |
| 48 | 300 | 300 ≤ d < 425 | 362,5 |
| 65 | 212 | 212 ≤ d < 300 | 256 |
| 100 | 150 | 150 ≤ d < 212 | 181 |
| Fundo | 0 | 150 | 75 |

^a número de fios por unidade de área (polegadas)

^b abertura entre os fios adjacentes

^c média dos diâmetros das peneiras anterior e posterior

O sistema mecânico de agitação foi ajustado na intensidade mais baixa (8) por 5 minutos, visando diminuir a quebra das partículas durante a distribuição no conjunto de peneiras.

O perfil de distribuição de tamanho de partícula foi obtido determinando-se a fração mássica de amostra retida nas diferentes malhas.

O cálculo do diâmetro médio de partículas (D_p) foi realizado baseando-se na Equação 1.

$$D_p = \frac{\sum x_i d_{pi}}{\sum x_i} \quad (1)$$

Onde d_{pi} é o diâmetro médio corresponde à faixa de intervalo i e x_i a fração mássica de amostra retida em cada peneira.

3.2.5.3 Molhabilidade

A molhabilidade dos achocolatados antes e após a aglomeração com vapor foi avaliada adaptando-se o método utilizado por Hla e Hoge Kamp (1999), sendo considerada como o tempo necessário para que 2,0 g de pó depositado na superfície do líquido estivessem completamente umedecidos em 400 ml de água destilada a 25 °C. Para a determinação da molhabilidade foram avaliadas dez amostras.

3.2.5.4 Cor ($L^* a^* b^*$)

Os parâmetros de cor ($L^* a^* b^*$) para os achocolatados antes e após a aglomeração com vapor foram medidos utilizando-se colorímetro (Konica Minolta, modelo CR- 410, Japão), com adaptador para materiais granulares e em pó (CR-A50). Para a determinação da cor foram feitas dez replicatas por amostra, sendo analisadas três amostras.

3.2.5.5 Insolubilidade

A análise de insolubilidade dos achocolatados teve como finalidade quantificar o teor de insolúveis dos produtos estudados e consistiu em adicionar 20,0 g do achocolatado em 150 mL de água destilada (25 °C), em béquer de 600 mL. A diluição utilizada neste método foi a mesma recomendada no preparo de achocolatados comerciais no Brasil. Em seguida realizou-se a mistura do pó no líquido, com um agitador mecânico digital (330 rpm, 20 s) (TE 039/1, TECNAL, São Paulo, Brasil). A solução obtida foi filtrada em sistema a vácuo, constituído por kitassato e funil de Buchner. A massa retida no papel filtro (gramatura: 80 g/m², poros: 8 µm) foi seca em estufa (60 °C), até peso constante, e posteriormente quantificada em balança analítica. A insolubilidade (% base seca)

foi obtida pela relação entre a massa de amostra retida no filtro, que não se solubilizou, e a massa inicial da amostra. As determinações foram feitas em triplicata.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Efeitos das variáveis do processo de aglomeração com vapor, para achocolatados com açúcar cristal e moído

Conforme os delineamentos experimentais propostos foram realizados ensaios de aglomeração com vapor, considerando-se as variáveis de processo pressão do vapor, temperatura do ar no secador rotativo, vazão de sólidos da alimentação e frequência de rotação do secador. As respostas obtidas – diâmetro médio de partícula, umidade, molhabilidade, insolubilidade e cor (L^* a^* b^*), para o primeiro planejamento (achocolatado formulado com açúcar cristal) e para o segundo planejamento (achocolatado com açúcar moído) são apresentadas nas Tabelas 3.3 e 3.4, respectivamente, assim como a caracterização dos achocolatados, antes da aglomeração com vapor. Os efeitos das variáveis de processo sobre as respostas estão na Tabela 3.5 e a significância dos efeitos ($p \leq 0,10$) para o primeiro e para o segundo delineamentos experimentais são mostrados nos Diagramas de Pareto, Figuras 3.3 e 3.4, respectivamente.

Para o achocolatado formulado com açúcar cristal, observou-se que o aumento da pressão do vapor de 1,0 para 1,8 bar resultou no aumento do diâmetro médio de partícula (D_p) dos grânulos, sendo o efeito estatisticamente significativo ($p \leq 0,10$), conforme Figura 3.3, e igual a 25,35 μm (Tabela 3.5). Considerando-se que o aumento da pressão do vapor implicou no aumento da vazão e da temperatura do ligante, se mostrou favorável a formação de um maior número de pontes líquidas inter-partículas, que levaram à obtenção de grânulos de maior tamanho. O aumento da pressão do vapor também implicou na diminuição da luminosidade do achocolatado (parâmetro L^* da cor), sendo o seu efeito estatisticamente significativo e igual a 1,24 (Tabela 3.5 e Figura 3.3). As possíveis causas para a diminuição da luminosidade do achocolatado (parâmetro

L^* da cor), devido ao aumento da pressão do vapor, podem estar relacionadas com o aumento do tamanho da partícula do produto (D_p).

A temperatura do ar do secador rotativo é uma variável de processo estatisticamente significativa ($p \leq 0,10$) para as respostas diâmetro médio de partículas, umidade e insolubilidade, como pode ser visto pelos resultados apresentados nos Diagramas de Pareto da Figura 3.3. Verifica-se um aumento do tamanho do grânulo formado para a faixa de temperaturas testada, sendo igual a $22,80 \mu\text{m}$ ao passar de 90 para $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tabela 3.5). Possivelmente pode ter ocorrido uma pequena aglomeração na própria etapa de secagem, especialmente nos primeiros estágios do secador, quando o material ainda úmido tem maior chance de contato devido à frequência de rotação do secador, ou ainda pode ter havido a formação de pontes sólidas mais resistentes devido às maiores temperaturas, o que favoreceria um decréscimo na taxa de quebra dos grânulos secos. A umidade do achocolatado diminuiu com o aumento da temperatura do ar do secador rotativo, de 90 para $100 \text{ }^\circ\text{C}$, como é de se esperar em um processo de secagem, sendo o efeito negativo de $0,22\%$ (Tabela 3.5). Verificou-se também um leve aumento da insolubilidade do produto com o aumento da temperatura do secador, com efeito de $0,39\%$ (Tabela 3.5). Provavelmente ocorreu a formação de pontes sólidas mais resistentes e mais difíceis de solubilizar entre os compostos insolúveis do achocolatado, especialmente entre os sólidos de cacau e o açúcar cristal, na faixa de temperaturas de secagem estudada.

O aumento da vazão de sólidos da alimentação, de 400 para 700 g/min , levou a uma diminuição do diâmetro médio de partícula em $73,83 \mu\text{m}$ (Tabela 3.5 e Figura 3.3). Mantendo-se a quantidade de vapor constante, ligante responsável pela formação das pontes líquidas inter-partículas, para um fluxo de pó aumentado, é de se esperar a formação de grânulos de menor diâmetro. O aumento da vazão de sólidos da alimentação também levou um aumento da luminosidade do achocolatado, sendo o seu efeito igual a $2,11$ (Tabela 3.5). A formação de grânulos de achocolatado de menor diâmetro pode ter levado a uma maior evidência dos cristais de açúcar no produto, o que implicou no aumento da luminosidade do achocolatado.

O aumento da frequência de rotação do secador, de 12 para 52 rpm, implica na obtenção de grânulos maiores, em 27,25 μm , provavelmente devido ao aumento do choque entre os sólidos, o que aumentaria a possibilidade de aglomeração das partículas úmidas na primeira seção do secador. Verificou-se, também, leve diminuição da luminosidade do produto, sendo o efeito igual a 0,52.

Para a formulação com o açúcar moído, a mesma tendência dos resultados com o produto com açúcar cristal foi observada, ou seja, o aumento da vazão de sólidos da alimentação, de 400 para 700 g/min, implica na diminuição do diâmetro médio de partícula do grânulo, sendo o efeito de 63,15 μm (Tabela 3.5 e Figura 3.4).

O aumento da frequência de rotação do secador (12 para 52 rpm) levou a um pequeno incremento da umidade do produto (efeito positivo de 0,18%), possivelmente devido ao menor tempo de residência dos grânulos no secador.

A variável de processo pressão do vapor foi estatisticamente significativa ($p \leq 0,10$) para a umidade (efeito positivo de 0,24%) e para os parâmetros a^* e b^* da cor (efeitos positivos de 0,15 e 0,33, respectivamente), conforme mostrado na Tabela 3.5 e Figura 3.4. O parâmetro a^* indica a presença de cor mais avermelhada na amostra, enquanto o parâmetro b^* mostra maior intensidade da cor amarela, sendo, portanto, intensificadas essas cores no achocolatado com o aumento da pressão do vapor de 1,0 para 1,8 bar.

A granulometria do açúcar utilizado na formulação do aglomerado apresentou uma forte influência na determinação da molhabilidade (Tabelas 3.3 e 3.4). Observou-se claramente que para o açúcar moído, dentro da faixa estudada, nenhuma das variáveis operacionais (pressão do vapor, temperatura do secador rotativo, vazão de sólidos da alimentação e frequência de rotação do secador) avaliadas no processo de aglomeração produziu diferença estatisticamente significativa (Figura 3.4). Para o achocolatado formulado com o açúcar moído, cuja área superficial é maior que para o produto formulado com o açúcar cristal, todas as condições de processo de aglomeração com vapor testadas levaram a obtenção de produtos instantâneos (molhabilidade muito baixa, $< 1\text{s}$). No entanto, o achocolatado padrão com açúcar moído (controle), sem o processo de

aglomeração, apresentou molhabilidade (tempo de instantaneização) de 11,79 s. Isso indica que as condições dos níveis inferiores (-1) destas variáveis já foram suficientes para que a molhabilidade fosse instantânea (Tabela 3.4). Por outro lado, não seria possível estudar níveis inferiores destas variáveis, pois os apresentados nesta pesquisa estão dentro dos limites operacionais do aglomerador com vapor utilizado.

Tabela 3.3. Resultados do Delineamento Experimental Fracionado (2^{4-1} , mais 3 pontos centrais) para avaliação das variáveis pressão do vapor (P_v), temperatura do ar do secador rotativo (T_a), vazão de sólidos da alimentação (V_s), frequência de rotação do secador (R_d), no processo de aglomeração com vapor de achocolatado em pó com açúcar cristal

| Ensaio | P_v | T_a | V_s | R_d | Primeiro delineamento – açúcar cristal | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|--|-----------|------------|-----------|------------|------------|------------|
| | | | | | D_p (μm) | U (%) | W (s) | I (%) | L* | Cor a* | b* |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 451,81±3,40 | 1,65±0,04 | 1,66±0,05 | 7,15±0,30 | 48,28±0,11 | 11,82±0,02 | 14,42±0,05 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | +1 | 512,65±3,53 | 1,41±0,06 | 1,45±0,10 | 7,35±0,35 | 46,65±0,21 | 11,65±0,08 | 14,22±0,06 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | +1 | 511,70±3,60 | 1,33±0,03 | 1,07±0,10 | 7,67±0,42 | 47,48±0,20 | 11,81±0,05 | 14,31±0,07 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | -1 | 511,01±3,48 | 1,25±0,05 | 1,50±0,10 | 7,60±0,37 | 46,86±0,11 | 11,68±0,04 | 14,15±0,08 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | +1 | 416,28±3,65 | 1,52±0,06 | 1,10±0,10 | 7,00±0,36 | 49,82±0,20 | 11,56±0,02 | 14,35±0,02 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | -1 | 413,18±3,43 | 1,20±0,04 | 1,16±0,05 | 7,33±0,39 | 49,01±0,24 | 11,68±0,02 | 14,69±0,08 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | -1 | 409,03±3,27 | 1,06±0,04 | 1,13±0,05 | 7,36±0,34 | 50,37±0,24 | 11,46±0,08 | 14,47±0,07 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | +1 | 453,38±3,72 | 1,28±0,05 | 1,41±0,08 | 7,74±0,37 | 48,49±0,11 | 11,68±0,04 | 14,38±0,05 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 457,72±3,65 | 1,61±0,03 | 1,19±0,10 | 7,65±0,43 | 48,10±0,20 | 11,74±0,05 | 14,48±0,06 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 483,11±3,44 | 1,41±0,06 | 1,14±0,05 | 7,41±0,38 | 48,13±0,24 | 11,95±0,02 | 14,69±0,06 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 486,39±3,52 | 1,34±0,04 | 1,17±0,08 | 7,90±0,37 | 47,80±0,24 | 11,86±0,08 | 14,43±0,08 |
| Controle ⁽¹⁾ | - | - | - | - | 438,12± 3,02 | 3,65±0,06 | 19,63±1,55 | 7,69±0,40 | 57,76±0,20 | 7,80±0,10 | 10,87±0,07 |

D_p = diâmetro médio de partícula (μm); U = umidade (%); W = molhabilidade (s); I = insolubilidade (%).

(1) Controle é a condição experimental realizada sem o processo de aglomeração.

Resultado: média \pm erro padrão.

Tabela 3.4. Resultados do Delineamento Experimental (2^{4-1} , mais 3 pontos centrais) para avaliação das variáveis pressão do vapor (P_v), temperatura do ar do secador rotativo (T_a), vazão de sólidos da alimentação (V_s), frequência de rotação do secador (R_d), no processo de aglomeração com vapor de achocolatado em pó com açúcar moído

| Ensaio | P_v | T_a | V_s | R_d | D_p (μm) | U (%) | Segundo delineamento – açúcar moído | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|----------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|------------|------------|------------|
| | | | | | | | W ⁽²⁾ (s) | I (%) | L* | a* | b* |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 508,87±2,88 | 1,45±0,04 | < 1 | 8,22±0,30 | 46,63±0,24 | 11,99±0,06 | 14,29±0,11 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | +1 | 522,47±2,90 | 1,90±0,05 | < 1 | 8,14±0,15 | 47,83±0,09 | 12,09±0,03 | 14,99±0,02 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | +1 | 521,29±2,42 | 1,55±0,04 | < 1 | 7,44±0,40 | 48,36±0,09 | 12,00±0,02 | 14,67±0,02 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | -1 | 546,02±3,00 | 1,74±0,05 | < 1 | 7,68±0,40 | 47,26±0,28 | 12,10±0,06 | 14,88±0,10 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | +1 | 450,42±3,10 | 1,78±0,04 | < 1 | 7,86±0,30 | 48,79±0,22 | 11,93±0,06 | 14,70±0,10 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | -1 | 445,86±2,70 | 1,72±0,05 | < 1 | 7,80±0,15 | 47,37±0,09 | 12,02±0,03 | 14,77±0,02 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | -1 | 468,33±2,26 | 1,45±0,05 | < 1 | 8,17±0,15 | 48,43±0,22 | 11,78±0,02 | 14,69±0,05 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | +1 | 481,44±3,40 | 1,84±0,05 | < 1 | 7,95±0,30 | 47,70±0,28 | 12,08±0,03 | 15,03±0,11 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 529,30±3,74 | 1,74±0,03 | < 1 | 7,96±0,40 | 48,55±0,09 | 12,15±0,02 | 15,12±0,02 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 508,79±2,65 | 1,76±0,04 | < 1 | 7,87±0,30 | 49,95±0,24 | 11,94±0,03 | 15,25±0,04 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 534,31±3,14 | 1,80±0,03 | < 1 | 7,85±0,15 | 47,43±0,09 | 12,16±0,02 | 14,87±0,02 |
| Controle ⁽¹⁾ | - | - | - | - | 396,35±2,58 | 3,53±0,03 | 11,79±1,56 | 7,04±0,30 | 57,87±0,25 | 7,83±0,08 | 11,18±0,11 |

D_p = diâmetro médio de partícula (μm); U = umidade (%); W = molhabilidade (s); I = insolubilidade (%).

(1) Controle é a condição experimental realizada sem o processo de aglomeração.

(2) O tempo de molhabilidade para todas as amostras foi inferior a 1 segundo, não sendo possível sua quantificação pela metodologia utilizada.

Resultado: média \pm erro padrão.

Tabela 3.5. Efeitos das variáveis de processo sobre as características dos achocolatados formulados com açúcar cristal (primeiro planejamento) e açúcar moído (segundo planejamento)

| Variáveis | Açúcar cristal | | | | | | |
|------------------------|------------------------|----------|----------|----------|--------|--------------|-------|
| | D _p (μm) | U (%) | W (s) | I (%) | L* | Cor a* b* | |
| Média | 464,21 | 1,37 | 1,27 | 7,47 | 48,27 | 11,72 | 14,42 |
| P _v (bar) | 25,35* | -0,11 | 0,14 | 0,21 | -1,24* | 0,01 | -0,03 |
| T _a (°C) | 22,80* | -0,22* | -0,07 | 0,39* | -0,14 | -0,02 | -0,09 |
| V _s (g/min) | -73,83* | -0,15 | -0,22 | -0,09 | 2,11* | -0,15 | 0,20 |
| R _d (rpm) | 27,25* | 0,10 | -0,11 | 0,08 | -0,52* | 0,02 | -0,12 |

| Variáveis | Açúcar moído | | | | | | |
|------------------------|------------------------|----------|----------|----------|-------|--------------|-------|
| | D _p (μm) | U (%) | W (s) | I (%) | L* | Cor a* b* | |
| Média | 501,55 | 1,70 | - | 7,90 | 48,03 | 12,02 | 14,84 |
| P _v (bar) | 11,72 | 0,24* | - | -0,03 | -0,51 | 0,15* | 0,33* |
| T _a (°C) | 22,37 | -0,07 | - | -0,20 | 0,28 | -0,02 | 0,13 |
| V _s (g/min) | -63,15* | 0,04 | - | 0,08 | 0,55 | -0,09 | 0,09 |
| R _d (rpm) | 1,64 | 0,18* | - | -0,12 | 0,75 | 0,05 | 0,19 |

* p < 0,1 (corresponde a 90% de intervalo de confiança)

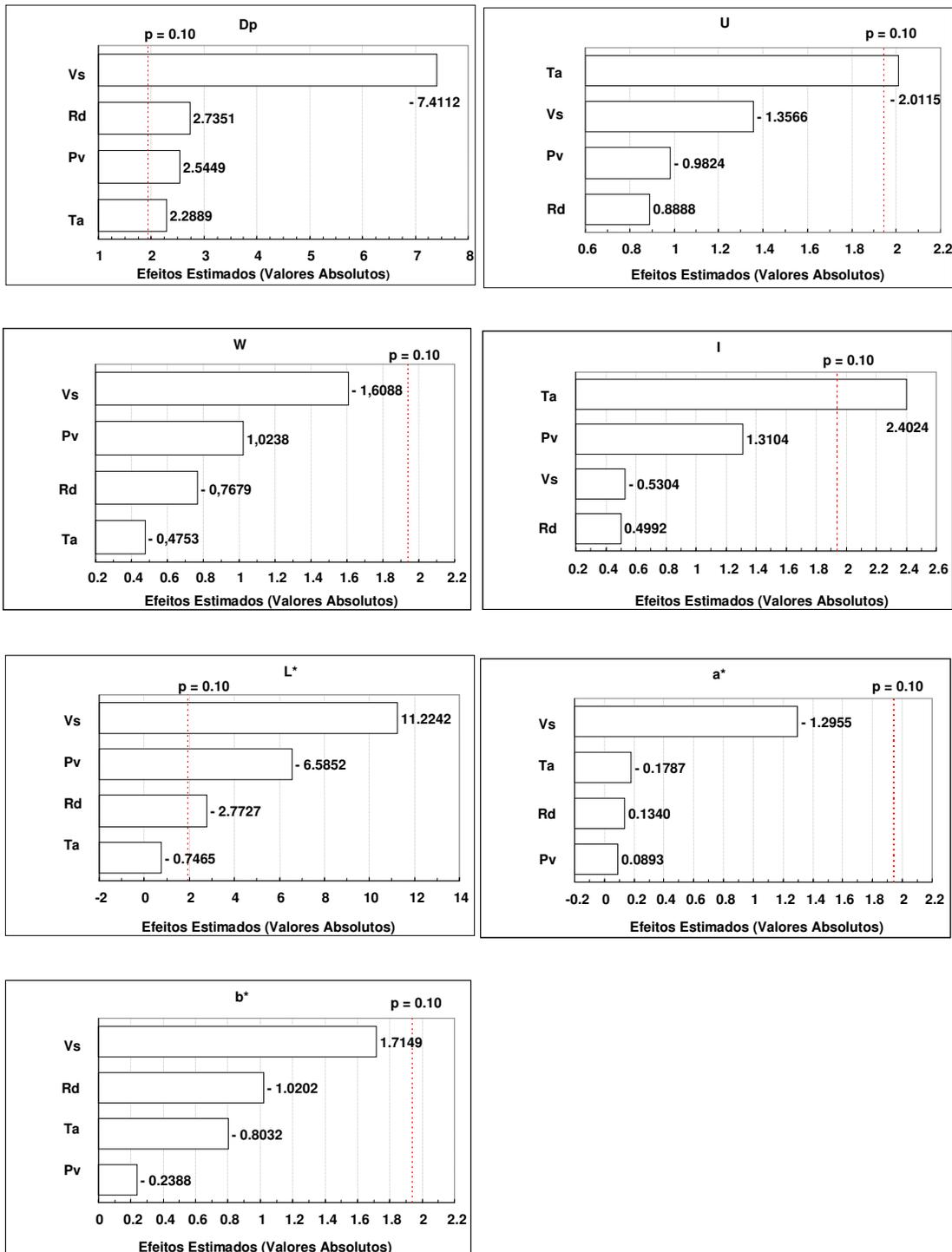


Figura 3.3. Diagramas de Pareto com a significância dos efeitos para as respostas diâmetro médio de partículas (D_p), umidade (U), molhabilidade (W), insolubilidade (I) e cor (L^* a^* b^*), para o primeiro delineamento experimental fracionado (achocolatado formulado com açúcar cristal).

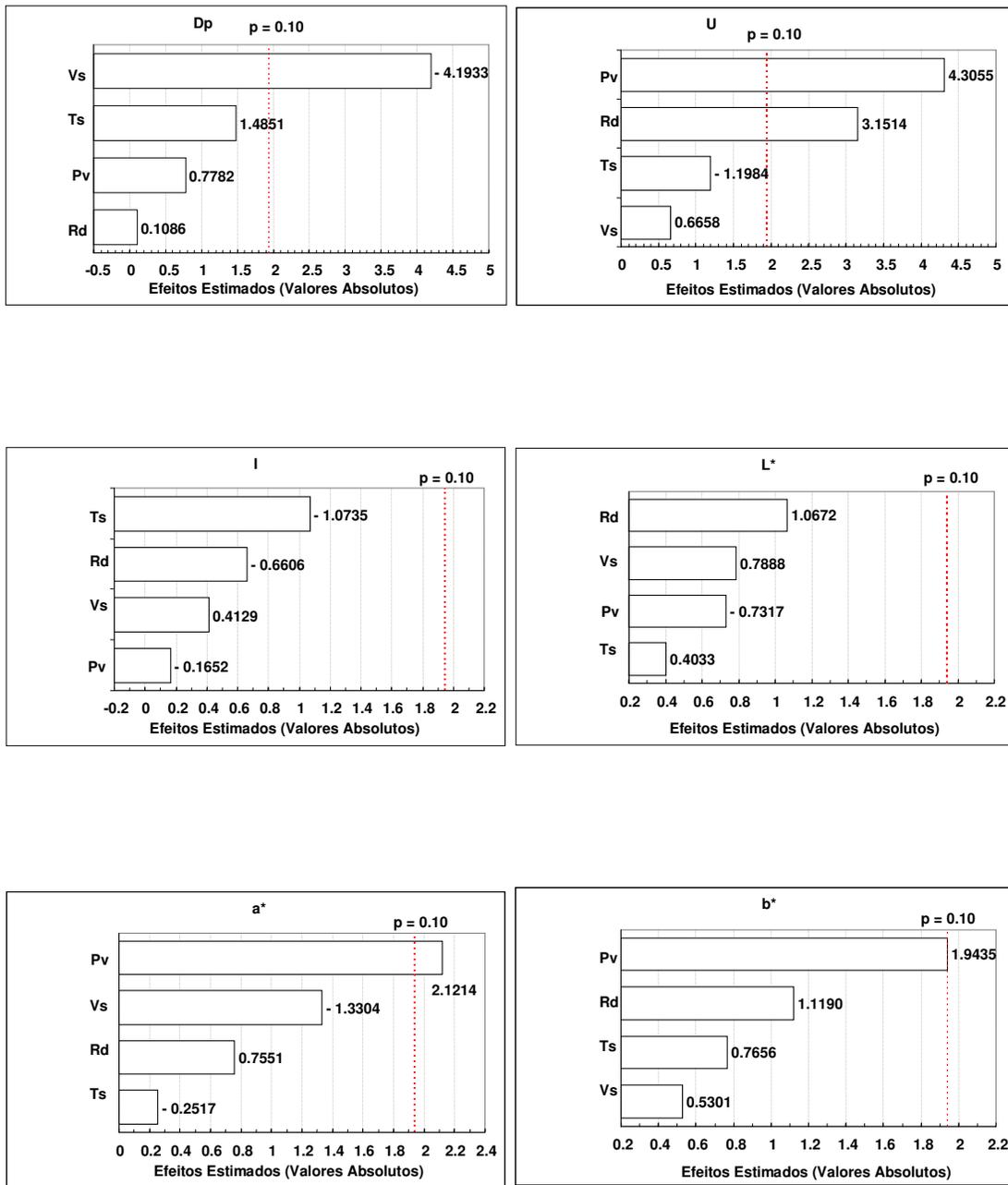


Figura 3.4. Diagramas de Pareto com a significância dos efeitos para as respostas diâmetro médio de partículas (D_p), umidade (U), insolubilidade (I) e cor (L^* , a^* e b^*), para o segundo delineamento experimental fracionado (achocolatado formulado com açúcar moído).

3.3.2 Influência da aglomeração com vapor nas propriedades físicas e de reconstituição dos pós

Conforme mostrado no Capítulo 9 (Anexo 1), o açúcar cristal apresentou a maior parte das partículas retidas nas peneiras de abertura entre 300 e 600 μm . O açúcar que passou 1 vez pelo moinho de martelos apresentou por sua vez a maior parte das partículas retidas na peneira de 150 μm ; e o açúcar que passou 2 vezes pelo moinho de martelos teve a maior parte das partículas retidas nas peneiras entre 425 e 600 μm . Já a maltodextrina apresentou a maior parte da sua massa retida nas peneiras entre 150 μm e o fundo, e o cacau em pó apresentou as partículas retidas entre 425 e 850 μm . Portanto, verifica-se que os tamanhos das partículas das matérias-primas são muito diferentes, sendo o pó mais fino a maltodextrina. O açúcar moído (2 passagens pelo moinho de martelos) apresenta tamanho de partículas próximo ao do cacau alcalino. Após a passagem pelo processo de aglomeração com vapor, verifica-se que o achocolatado passa a apresentar uma distribuição de partículas nas peneiras mais uniforme, sendo principalmente retidas partículas nas peneiras entre 212 e 600 μm (achocolatado formulado com açúcar cristal) e 212 e 850 μm (achocolatado formulado com açúcar moído). Portanto o processo de aglomeração com vapor possibilitou a obtenção de um produto em pó mais homogêneo e com partículas de tamanho similar, o que é favorável, já que diminui a possibilidade de segregação em dutos e nas embalagens quando submetido ao transporte.

De forma geral, a aglomeração com vapor resultou em um incremento da qualidade dos achocolatados. Em relação ao controle, ou seja, produto que não passou pela aglomeração, o processo implicou em um aumento do diâmetro médio de partícula, sendo mais pronunciado no achocolatado formulado com açúcar moído. Conforme apresentado nas Tabelas 3.3 e 3.4 observa-se que o diâmetro médio de partículas passou de 396,35 μm – controle, para até 546,02 μm – grânulo de achocolatado formulado com o açúcar moído, e de 438,12 μm – controle, para até 512,65 μm - produto formulado com o açúcar cristal. No caso do uso de açúcar moído, devido à maior área superficial de sólidos solúveis exposta ao agente ligante, o vapor e a maior taxa de dissolução do açúcar amorfo, uma

solução de açúcar sobre a superfície das partículas é formada, com a qual se aumenta a adesividade destas favorecendo a granulação. Kowalska e Lenart (2005) verificaram na aglomeração de produtos de cacau com uma cobertura de soluções de sacarose que resultava em um maior aumento do diâmetro e melhoria nas propriedades de instantaneização. Mas a cobertura de cacau, que é um material mais hidrofóbico, provocava o aumento do diâmetro sem o concomitante decréscimo da molhabilidade. Omobuwajo, Busari e Osemwegie (2000) também verificaram a influência do tamanho de partícula do açúcar utilizado quando realizaram uma aglomeração térmica em produtos formulados com cacau e açúcar. Produtos com uma cor mais escura e de mais fácil dissolução foram obtidos com açúcar de menor granulometria (230-370 μm).

Observou-se também uma grande diminuição da umidade dos produtos aglomerados (Tabelas 3.3 e 3.4), após a etapa de secagem, em relação ao produto inicial, ou seja, aquele usado na alimentação do aglomerador. A baixa umidade dos pós é bastante favorável, pois atribui a estes uma adequada fluidez, além de diminuir a possibilidade do aparecimento do empedramento durante a estocagem. A umidade inicial dos achocolatados (em base úmida) foi de 3,65% (formulado com açúcar cristal) e de 3,53% (formulado com açúcar moído) e passou, após a aglomeração com vapor e secagem, para 1,06% e 1,45%, respectivamente. Shittu e Lawal (2007) mediram a umidade de 10 marcas comerciais de achocolatados em pó, sendo que os valores encontrados variavam entre 0,8 e 3,6% (base úmida), portanto, similares aos encontrados neste estudo.

Quanto às características de reconstituição em líquido, observou-se forte diminuição dos tempos de molhabilidade, ocorrendo um aumento da facilidade com que o líquido penetra na matriz porosa do grânulo, por capilaridade, formada devido à aglomeração dos sólidos com o vapor. Para o achocolatado com açúcar moído, este efeito foi mais evidente, sendo os tempos de molhabilidade diminuídos de 11,79 s para < 1 s (produto instantâneo), conforme apresentado na Tabela 3.4. Em se tratando do produto com açúcar cristal a molhabilidade passou de 19,63 s (controle) para 1,07 s (Tabela 3.3). Shittu e Lawal (2007) mediram os tempos de molhabilidade para achocolatados comerciais, sendo os valores

encontrados na faixa de 7,4 a 21,7 s. Segundo estes autores, o aumento do tamanho das partículas e o teor de gordura das bebidas em pó com cacau mostraram, respectivamente, efeito positivo e negativo com a molhabilidade. Nesta pesquisa foi possível observar que o aumento do diâmetro médio das partículas, devido ao processo de aglomeração, causou uma diminuição dos tempos de molhabilidade, concordando com os resultados obtidos por Shittu e Lawal (2007). Schubert (1980) constatou que em misturas de açúcar e cacau, tamanhos de partícula menores que 200 μm devem ser evitados para se obter uma melhor molhabilidade, enquanto que tamanhos superiores a 400 μm são recomendados de forma a se ter boas propriedades de instantaneização. Os autores observaram que partículas maiores que 400 μm molham mais facilmente e mais rapidamente. Partículas menores ($< 200 \mu\text{m}$), por serem mais finas, podem formar grumos quando em contato com o líquido de reconstituição. Os grumos normalmente são porções de pó que absorveram umidade na superfície, mas que no centro continuam na forma de pó seco. Partículas maiores que 400 μm se molham mais facilmente e mais rapidamente em líquido se comparadas às partículas menores. Conforme apresentado nas Tabelas 3.3 e 3.4, os achocolatados avaliados neste estudo apresentaram tamanho de partícula maior ou igual a 400 μm e molhabilidades baixas. O achocolatado aglomerado apresentou tamanho de partícula entre 409 e 546 μm e molhabilidade de até 1,66 s. A presença da lecitina de soja, agente tensoativo, ainda auxilia na diminuição dos tempos de molhabilidade dos achocolatados por ser constituída por uma porção lipofílica e outra hidrofílica (VISSOTTO et al., 2006), além de contribuir para uma leve pré-aglomeração dos produtos em pó.

A insolubilidade permaneceu constante no caso do achocolatado com açúcar cristal (controle = 7,69%; produto aglomerado = variou de 7,00 a 7,90%) e apresentou pequeno aumento para o obtido com o açúcar moído (controle = 7,04%; produto aglomerado = 7,44% a 8,22%), como pode ser observado nas Tabelas 3.3 e 3.4, respectivamente. Devido à formação de pontes sólidas mais resistentes, entre os sólidos de açúcar e cacau, no produto formulado com o açúcar moído, foi mais difícil e demorada a solubilização dos grânulos,

refletindo no aumento do teor de insolúveis medido. Segundo Takeiti, Kieckbusch e Collares-Queiroz (2008), o aumento da resistência mecânica dos grânulos de maltodextrina aglomerados com vapor resultou na diminuição das propriedades de instantaneização. Shittu e Lawal (2007) afirmam que a solubilidade é uma propriedade bastante relevante para as características de consumo dos achocolatados, sendo que para estes produtos a completa dissolução do pó não se aplica, pois o cacau possui uma quantidade significativa de compostos insolúveis, sendo que 18,6% corresponde às proteínas e 12,1%, às gorduras (OMOBUWAJO; BUSARI; OSEMWEGIE, 2000). Shittu e Lawal (2007) encontraram que o fator mais importante a influenciar a solubilidade dos achocolatados é o conteúdo de açúcar, que é o constituinte mais solúvel da composição deste tipo de produto. No presente estudo, o teor de açúcar das formulações não foi alterado, mas alterou-se a sua granulometria. Observou-se que o tamanho de partícula do açúcar empregado nas fórmulas teve influência na solubilidade dos achocolatados aglomerados.

Com relação à cor, observou-se que o achocolatado aglomerado apresentou diminuição da luminosidade (parâmetro L^*), aumento dos tons avermelhados (parâmetro a^*) e intensificação da cor amarela (b^*) em relação ao produto que não passou pelo processo. A alteração da morfologia do produto, que passa de um pó fino (não aglomerado) para grânulos, com a granulação com vapor, e a consequente alteração na forma como a luz incide e é refletida no produto, é uma possível explicação para a alteração de cor observada. Outra hipótese é a ocorrência da reação de *Maillard*, que ocorre devido à combinação, sob aquecimento, de açúcares redutores e aminoácidos, tendo como consequência o escurecimento do produto.

3.3.3 Qualidade do achocolatado em condições mais econômicas do processo de aglomeração

Testes adicionais foram conduzidos considerando-se os resultados obtidos nos planejamentos fracionários. O açúcar moído foi utilizado, pois foi o tipo de açúcar que mostrou os melhores resultados. Também foi verificado que a

molhabilidade dos produtos foi muito boa, para todas as condições estudadas, de tal forma que as condições mais econômicas para a aglomeração com vapor foram as menores pressão do vapor e frequência de rotação do secador ($P_v = 1,0$ bar; $R_d = 12$ rpm) e, também, temperaturas de secagem mais baixas (40, 60 e 80 °C) que as estudadas nos planejamentos experimentais anteriores. Os sólidos da alimentação tiveram sua taxa fixada no menor nível, ou seja, 400 g/min, que corresponde à maior taxa de aglomeração e ao maior diâmetro de partícula. Na Tabela 3.6 são apresentados os resultados obtidos: umidade – U, insolubilidade – I, diâmetro médio de partícula – D_p e cor ($L^* a^* b^*$).

A utilização de temperaturas de secagem de 40, 60 e 100 °C implicou na obtenção de grânulos com diâmetro médio que não diferiram entre si ao nível de significância de 10%, pelo teste de Tukey (Tabela 3.6). No entanto, para a temperatura de 80 °C, o diâmetro médio medido foi de 457,63 μm , menor e significativamente diferente (ao nível de significância de 10%) dos obtidos nas outras temperaturas de secagem. Como o achocolatado é uma mistura e cada constituinte compõe a formulação com diferentes proporções, poderia se levantar a hipótese de uma transição de fase dos componentes do produto em temperaturas próximas a 80 °C. A temperatura de transição de fase da sacarose é de 62 °C e a da maltodextrina 20 D.E., usada na formulação estudada, é de 141 °C (BHANDARI; HOWES, 1999). Cabe destacar que a proporção de sacarose e maltodextrina são de 80 e 12%, respectivamente, nos achocolatados pesquisados.

Verificou-se a diminuição da umidade dos grânulos com o aumento da temperatura de secagem do sistema rotativo do aglomerador, sendo a umidade igual a 1,70%, a temperatura de secagem de 40 °C, e 1,41%, a 100 °C. Cabe ressaltar que foi observada diferença significativa ao nível de 10%, pelo teste de Tukey, entre todas as umidades obtidas nas temperaturas de secagem avaliadas. Já as insolubilidades dos aglomerados secos nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C foram iguais entre si (Tabela 3.6), existindo diferença significativa (ao nível de 10%) apenas entre a insolubilidade do achocolatado seco a 80 °C ($I = 7,64 \pm 0,23\%$) e o obtido a 100 °C ($I = 8,09 \pm 0,24\%$). Isso ocorreu

possivelmente devido à formação de grânulos mais resistentes em temperaturas de secagem por volta de 100 °C, sendo o tempo de dissolução dos sólidos em líquido insuficiente para total solubilização dos grânulos.

Não se observou diferença nos parâmetros de cor (L^* a^* b^*) dos achocolatados secos nas diferentes temperaturas avaliadas (Tabela 3.6). A diferença de cor ocorreu entre o produto não aglomerado e após a aglomeração, mas ao se utilizar diferentes temperaturas de secagem não se verificou alteração estatisticamente significativa, ao nível de 10% de significância, neste parâmetro de avaliação do produto.

Com exceção a temperatura de secagem de 80 °C, em que foram obtidos grânulos com menor diâmetro (457,63 μm), as temperaturas mais baixas, como 40 e 60 °C, podem ser usadas na secagem dos grânulos de achocolatados obtidos por aglomeração com vapor. Nessas condições foram obtidos produtos granulados com diâmetro de partícula adequado (40 °C – 471,89 μm ; 60 °C – 465,28 μm), umidade final baixa (40 °C – 1,70%; 60 °C – 1,61%) e pequena insolubilidade (40 °C – 7,86%; 60 °C – 7,87%). Quanto à cor, o parâmetro L^* obtido a 40 e 60 °C era menor que o obtido na faixa de 90 a 100 °C (Tabela 3.3), demonstrando um escurecimento mais acentuado do produto nas condições mais amenas. Os parâmetros a^* e b^* também eram menores nas condições mais amenas, implicando em achocolatados menos vermelhos e menos amarelos que os secos nas temperaturas entre 90 e 100 °C (Tabela 3.3).

Tabela 3.6. Avaliação da influência da temperatura de secagem nas propriedades físicas e de reconstituição do achocolatado para a formulação com açúcar moído

| Temperatura secagem (°C) | D_p (μm) | U (%) | I (%) | Cor | | |
|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | | | | L^* | a^* | b^* |
| 40 | 471,89±3,87 ^{a*} | 1,70±0,08 ^{a*} | 7,86±0,26 ^{ab*} | 41,59±0,17 ^{a*} | 9,15±0,14 ^{a*} | 10,62±0,16 ^{a*} |
| 60 | 465,28±3,76 ^a | 1,61±0,06 ^b | 7,87±0,20 ^{ab} | 41,67±0,15 ^a | 9,12±0,12 ^a | 10,44±0,19 ^a |
| 80 | 457,63±3,40 ^b | 1,55±0,08 ^c | 7,64±0,23 ^b | 42,33±0,18 ^a | 9,16±0,14 ^a | 10,46±0,20 ^a |
| 100 | 468,51±3,34 ^a | 1,41±0,08 ^d | 8,09±0,24 ^a | 42,59±0,16 ^a | 9,17±0,15 ^a | 10,39±0,18 ^a |

Variáveis de processo fixas: $P_v = 1,0$ bar; $V_s = 400$ g/min; $R_d = 12$ rpm.

D_p = diâmetro médio de partícula (μm); U = umidade (%); I = insolubilidade (%).

* valores na mesma coluna com diferentes letras são estatisticamente diferentes ($p \leq 0,10$) pelo teste de Tukey.

3.4. CONCLUSÕES

Para o produto formulado com o açúcar cristal, o aumento da pressão do vapor, da temperatura do secador rotativo e da frequência de rotação do secador implicou no aumento do tamanho dos grânulos. O incremento da vazão de sólidos da alimentação levou a uma significativa diminuição do tamanho médio dos aglomerados obtidos e o aumento da temperatura do secador resultou num aumento da insolubilidade do produto, devido à formação de pontes sólidas mais resistentes e mais difíceis de solubilizar, formadas entre os compostos insolúveis (sólidos do cacau) e os cristais de açúcar. Para o achocolatado formulado com o açúcar moído, a variável de processo que teve maior impacto sobre o produto foi a vazão de sólidos da alimentação, sendo o seu efeito mais pronunciado a diminuição do tamanho dos grânulos formados em função do aumento da quantidade de pó da alimentação do aglomerador.

O processo de aglomeração com vapor resultou em um incremento da qualidade geral do produto, com aumento do diâmetro de partículas e diminuição dos tempos de molhabilidade, sendo estes efeitos observados principalmente no achocolatado formulado com açúcar moído, devido a maior área superficial exposta ao vapor. Foram obtidos achocolatados com umidades finais mais baixas que o produto antes da aglomeração, o que é favorável, visando diminuir a possibilidade do aparecimento do *caking* durante a estocagem. O uso do açúcar cristal implicou no aumento do teor de insolúveis, pois os cristais de maior tamanho apresentam maior dificuldade para solubilização, no período de tempo avaliado.

Conclui-se também que os achocolatados apresentaram alteração de cor com a aglomeração com vapor, ficando evidente a diminuição da luminosidade (L^*), o aumento dos tons avermelhados (a^*) e amarelos (b^*), para ambos os produtos estudados, com açúcar cristal e moído.

3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.O.A.C. – Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis (18th Ed)**. Official Method 977.10, Chapter 31.1.03, 2005.

BHANDARI, B.R.; HOWES, T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. **Journal of Food Engineering**, v. 40, n. 1-2, p. 71-79, 1999.

BRUTTEL, P.; SCHILINK, R. **Water determination by Karl Fischer titration**. Metrohm Monograph 8.026.50003, Switzzland, 2003.

DHANALAKSHMI, K.; GHOSAL, S.; BHATTACHARYA, S. Agglomeration of food powder and applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 51, p. 432-441, 2011.

HAALAND, P.D. **Experimental design in biotechnology**. Marcel Dekker, INC., N.Y., 1989.

HLA, P.K.; HOGEKAMP, S. Wetting behaviour of instantized cocoa beverage powders. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 335 – 342, 1999.

HOGEKAMP, S. Steam jet agglomeration – Part 1: Production of redispersible agglomerates by steam jet agglomeration. **Chemical Engineering and Technology**, v. 22, n. 5, p. 421-424, 1999a.

HOGEKAMP, S. Steam jet agglomeration – Part 2: Modeling agglomerate growth in a modified steam jet agglomerator. **Chemical Engineering and Technology**, v. 22, n. 6, p. 485-490, 1999b.

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

IVESON, S.M.; LITSTER, J.D.; HAPEGGOD, 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.

KNIGHT, P.C. Structuring agglomerated products for improved performance. **Powder Technology**, v. 119, n. 1, p. 14-25, 2001.

KOWALSKA, J.; LENARD, A. The influence of ingredients distribution on properties of agglomerated cocoa products. **Journal of Food Engineering**, v. 68, n. 2, p. 155-161, 2005.

MAUREL, E.C. Technologie des poudre. Granulation : tout un savoir-faire. **Process**, n° 1095, p. 62-65, 1994.

OMOBUWAJO, T.O. ; BUSARI, O.T. ; OSEMWEGIE, A.A. Thermal agglomeration of chocolate drink powder. **Journal of Food Engineering**, v. 46, n. 2, p. 73-81, 2000.

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

RODRIGUES, M.I., IEMMA, A.F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamento**.1ª Ed., Campinas: Editora Casa do Pão, 2005, 326p.

SCHUBERT, H. Process and properties of instant powdered foods. In: Link, P.; Milky, Y.; Lockup, J.; Laminar, J. (Eds.), **Food Processing Engineering** Londres: Elsevier Applied Science Publisher Ltd, 1980. p. 657 – 684.

SHITTU, T.A.; LAWAL, M. O. Factors affecting instant properties of powdered cocoa beverages. **Food Chemistry**, v. 100, n. 1, p. 91-98, 2007.

SZULC, K.; OSTROWSKA-LIGESA, E.; LENART, A. Functional properties of infant milk powder. **Acta Agrophysica**, v. 19, n. 4, p. 857-863, 2012.

TAKEITI, C.Y.; KIECKBUSCH, T.G.; COLLARES-QUEIROZ, F.P. Optimization of the steam instantizing process of commercial maltodextrins powders. **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 3, p. 444-452, 2008.

VISSOTTO, F.Z.; MONTENEGRO, F.; SANTOS, J.M.; OLIVEIRA, S.J.R.. Avaliação da influência dos processos de lecitinação e aglomeração nas propriedades físicas de bebida em pó a base de cacau. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 3, p. 666-671, 2006.

VU, T.O.; GALET, L.; FAGES, J.; OULAHNA, D. Improving the dispersion kinetics of a cocoa powder by size enlargement. **Powder Technology**, v. 130, n. 1-3, p. 400-406, 2003.

CAPÍTULO 4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE ACHOCOLATADOS EM PÓ AGLOMERADOS COM VAPOR ATRAVÉS DE ANÁLISE DE IMAGEM

4.1. INTRODUÇÃO

O processo de aglomeração é usado para melhorar e modificar as propriedades dos achocolatados em pó, visando a obtenção de produtos instantâneos, com adequada solubilidade e isentos de pós finos, que são problemáticos durante o processamento e a manipulação nas linhas industriais (MAUREL, 1994; IVESON et al., 2001; KNIGHT, 2001; PALZER, 2005; BENKOVIC, 2011; DHANALAKSHMI; GHOSAL; BHATTACHARYA, 2011). O processo de aglomeração permite transformar um achocolatado de pó fino em grânulos, com a modificação da sua estrutura física. As características dos aglomerados obtidos dependem do tipo de processo que é utilizado, por exemplo, aglomeração com vapor (HOGEKAMP; SCHUBERT; WOLF, 1996; HOGEKAMP, 1999a,b; HLA; HOGEKAMP, 1999; MARTINS; KIECKBUSCH, 2008; TAKEITI; KIECKBUSCH; COLLARES, 2008), leite fluidizado (KOWALSKA; LENARD, 2005; JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMMONG, 2008; DACANAL; MENEGALLI, 2009,2010) e a sinterização (OMOBUWAJO; BUSARI; OSEMWEGIE, 2000) entre outros processos; das condições operacionais, dos ingredientes constituintes da formulação e da proporção entre estes. As modificações na estrutura física do pó que ocorrem devido ao processo de aglomeração com vapor são principalmente no tamanho e no formato dos grânulos, sendo possível caracterizá-las através da análise morfológica.

O recurso de visualização bi-dimensional, com o uso da microscopia associada à análise de imagem, tem possibilitado a caracterização da forma dos aglomerados, sendo possível obter com essa técnica, informações qualitativas e quantitativas sobre a sua morfologia (TURCHIULI et al., 2005). A análise de imagem é realizada utilizando-se softwares (exemplos: Scion, Image J, Image-Pro Plus, entre outros), sendo necessários vários descritores (por exemplo: perímetro, perímetro do polígono convexo, diâmetros de *Feret* - mínimo e máximo, compacidade, circularidade, rugosidade e alongação) para caracterizar o formato

dos grânulos de achocolatado, além da necessidade destes serem invariáveis com relação ao tamanho da partícula e posição na imagem.

Souza (2011) e Dacanal (2013) realizaram estudos nos quais foram obtidas as caracterizações morfológicas das partículas, utilizando-se os descritores de tamanho e forma (análise de imagem). No estudo realizado por Souza o produto pesquisa foi o suco de goiaba em pó, sendo que o objetivo foi determinar o número mínimo de partículas a serem avaliadas visando calcular a distribuição de tamanho e forma dos grânulos obtidos em leite fluidizado. O teste do qui - quadrado demonstrou ser um método eficiente para a determinação da distribuição do tamanho e forma da partícula, sendo que o número mínimo de partículas avaliadas para as distribuições de tamanho foi de 550, e para a determinação dos descritores de forma, 100 partículas foram necessárias, para o material específico estudado. Dacanal estudou as alterações nas propriedades morfológicas da proteína isolada de soja durante o processo de aglomeração em leite fluido pulsado. Os resultados obtidos no estudo demonstraram que a forma das partículas do pó (matéria-prima) era circular e compacta, enquanto que as partículas aglomeradas foram enrugadas e apresentaram menor circularidade e pontes sólidas coesas.

O objetivo deste estudo foi o de caracterizar a morfologia dos grânulos de achocolatado em pó, obtidos em diferentes condições operacionais do aglomerador com vapor (máxima, média e mínima), utilizando os descritores de tamanho e forma, obtidos por análise de imagem. Foi também realizada a caracterização morfológica dos achocolatados obtidos pelos processos de simples mistura; mistura e lecitinação; e mistura, lecitinação e aglomeração, utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura, para se verificar as diferenças nos pós obtidos.

4.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As alterações que ocorrem na estrutura física do pó devido ao processo de aglomeração com vapor são mais evidentes no tamanho e formato dos grânulos, o que torna possível observá-los usando a análise de imagem. Vários artigos de

caracterização morfológica de produtos em pó podem ser encontrados na literatura científica, especialmente os que tratam de substâncias farmacêuticas (PONS et al., 2002; BELAROUJ; PONS; VIVIER, 2002; BIKI et al., 2005), alimentos (FARIA et al., 2003; SOUZA, 2007; JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMMONG, 2008; DACANAL, 2009) e produtos-modelo (TURCHIULI et al., 2005).

Os descritores de forma simples são obtidos das medidas do tamanho do perímetro da partícula. O diâmetro equivalente (D_{eq}) de uma partícula, por exemplo, pode ser determinado pela área de projeção (S) da silhueta de uma partícula (TURCHIULI et al., 2005).

$$D_{eq} = 2(S/\pi)^{1/2} \quad (1)$$

Outro descritor de forma frequentemente apresentado é a circularidade da partícula (C) que é determinada associando-se o perímetro (P) da silhueta à área de projeção S:

$$C = 4\pi S / P^2 \quad (2)$$

A circularidade (C) compara a superfície do objeto com a do círculo de mesmo perímetro (P). A circularidade é igual a 1 para o círculo e aumenta quando a partícula se afasta desta forma de referência, caracterizando a alongação da partícula ou a irregularidade (rugosidade) da superfície (PONS et al., 2002). Se C é menor do que 1,25, a partícula é denominada circular; se C está entre 1,25 e 2, a partícula é angular; se C é maior que 2, a partícula é alongada (TURCHIULI et al., 2005). Quanto mais irregular a partícula, ou mais alongada, maior o valor de C.

Os diâmetros de *Feret* máximo e mínimo correspondem ao comprimento e a largura da partícula (PONS et al., 1999) e são usados para determinar seu alongamento, conforme mostrado na Figura 4.1. Se o alongamento for igual a 1, o objeto é circular ou quadrático, para valores maiores que 1, o objeto se torna alongado (TURCHIULI et al., 2005; SOUZA, 2007).

$$\Psi = F_{max}/F_{min} \quad (3)$$

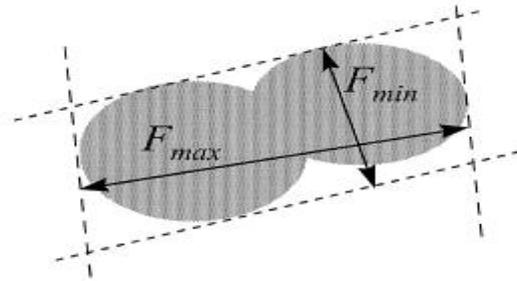


Figura 4.1. Diâmetros de *Feret* mínimo (F_{min}) e máximo (F_{max}).

A compacidade (R) é obtida pela relação entre D_{eq} e F_{max} , caracterizando a alongação da partícula, sendo que quanto mais esta é alongada, menor é o valor de R . Quando o valor da compacidade é igual a 1, o objeto é aproximadamente circular.

$$R = D_{eq} / F_{max} \quad (4)$$

Com a relação entre o perímetro real do objeto (P) e o perímetro do seu polígono convexo externo (P_c), como mostrado na Figura 4.2, é possível caracterizar a rugosidade ou “convexidade” da partícula. De acordo com PONS et al. (1999), a rugosidade pode ser calculada como:

$$R_c = P / P_c \quad (5)$$

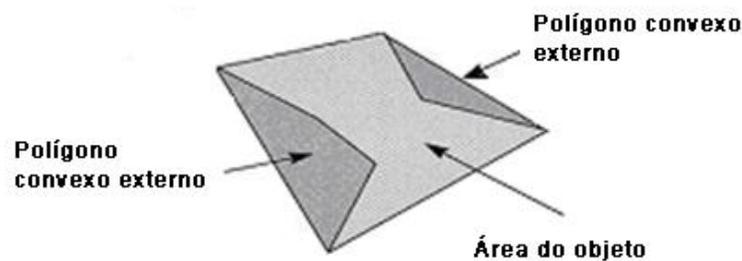


Figura 4.2. Polígono convexo externo.

Um fator importante a ser considerado, com o intuito de se obter descritores de tamanho e forma confiáveis, utilizando como ferramenta a análise de imagem, é o número mínimo de partículas a serem analisadas (LINOYA; GOTOH; HIGASHITANI, 1991; ALLEN, 1997; SOUZA, 2007). Não existe consenso sobre o número mínimo de partículas a serem avaliadas, sendo que Pons et al. (1999) avaliaram 100 partículas; Turchiuli et al. (2005) avaliaram 150 e Faria et al. (2003) e Dacanal (2009) avaliaram 500 partículas. Segundo Souza e Menegalli (2011) este número mínimo de partículas é considerado como sendo o número no qual ocorre a estabilização do valor médio e dos desvios padrão de todos os descritores. Mas alguns autores simplesmente fixam o número de partículas a ser analisado, sem verificar a variação de desvios entre as medidas do parâmetro que está sendo avaliado, como Wang (2006) que utilizou 2000 partículas para determinação da distribuição de tamanho acumulada; e Shah, Biradar e Paradkar (2006) que utilizaram 200 partículas para avaliar o diâmetro médio.

Visando ter um número de partículas analisadas assertivo, sem excesso, o que implica em trabalho desnecessário, e sem simplificar a análise, o que poderia incorrer em falta de precisão nos valores médios dos parâmetros medidos, no presente estudo fez-se a opção por plotar em gráfico a variação do parâmetro medido e do desvio padrão entre as leituras, em função do número de partículas analisado, até que o parâmetro medido e o desvio padrão tenha se estabilizado, conforme mostrado na Figura 4.3. O mesmo procedimento foi utilizado para avaliar fatores de tamanho e forma em distintos estudos (PONS et al., 1999; FARIA et al., 2003; TURCHIULI et al., 2005; SOUZA, 2007).

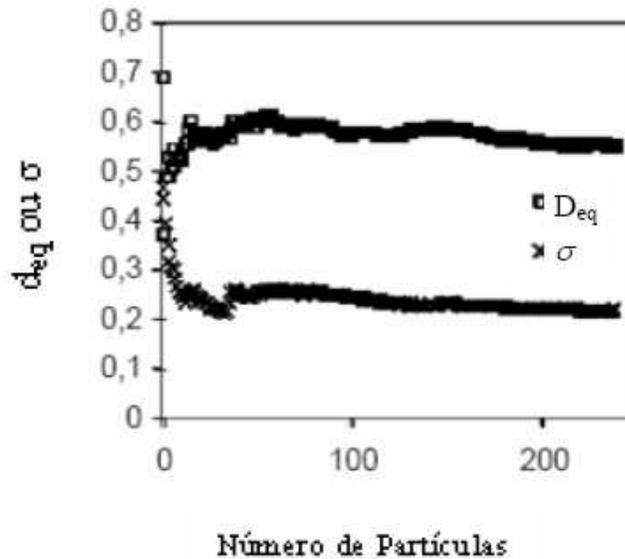


Figura 4.3. Variação do diâmetro médio equivalente e do desvio padrão com o aumento do número de partículas (TURCHIULI et al., 2005).

4.3. MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.1 Materiais

Os achocolatados utilizados neste estudo tinham a seguinte composição: 80% de açúcar (cristal ou moído; sendo a especificação do cristal tipo 3, fornecido pela Copersucar / Brasil), 12% de maltodextrina de milho (17 – 19,9 D.E.; fornecido pela Corn Products), 8% de cacau em pó (RL alcalino, 11-12% de manteiga de cacau; fornecido pela Barry Callebaut / Brasil). Aplicou-se 0,3% de lecitina de soja natural de baixa viscosidade (especificação: Solec L, T = 25 °C - μ = 2900 cP; fornecido pela Solae / Brasil) sobre o peso da formulação.

4.3.2 Obtenção dos achocolatados em pó

Foram formulados 2 achocolatados em pó para este estudo: um com açúcar cristal e outro com açúcar moído. A formulação usada era a mesma para ambos os produtos, assim como os métodos experimentais.

O açúcar cristal usado na formulação foi moído em moinho de martelos (facas / martelos e peneiras, TREU, Rio de Janeiro, Brasil; peneira de 3,2 mm de diâmetro de abertura), apresentando diâmetro médio de partícula de 300 μm . O açúcar moído passou 2 vezes pelo moinho de martelos, sendo então peneirado em peneira de 119 μm de abertura. O açúcar que passou pela peneira foi utilizado na formulação do produto.

Os componentes dos achocolatados foram misturados em misturador *ribbon blender* (piloto, INCO, São Paulo, Brasil), com capacidade para 20 L de pó, nas seguintes condições de processo: 25 °C, a 120 rpm, por 20 min. A lecitinação foi realizada no mesmo equipamento, sob as mesmas condições usadas na mistura dos ingredientes. O conteúdo de lecitina aspergido foi de 0,3 % conforme indicado por Vissotto et al. (2006) para achocolatados que posteriormente seriam aglomerados com vapor. A aglomeração foi feita em equipamento piloto com vapor (ICF Industrie CIBEC s.p.a., Itália).

As variáveis de processo estudadas na aglomeração com vapor são apresentadas na Tabela 4.1. Nestas condições foram obtidos os grânulos de achocolatado que foram caracterizados quanto aos descritores de tamanho (área, perímetro, perímetro do polígono convexo e diâmetros de *Feret*) e forma (compacidade, circularidade, rugosidade e alongação).

Tabela 4.1. Variáveis e faixas operacionais do processo de aglomeração com vapor

| Variáveis | Condições Processo | | |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| | Cond _{max} | Cond _{med} | Cond _{min} |
| Pressão vapor – P _v (bar) | 1,8 | 1,4 | 1,0 |
| Temperatura ar secador rotativo –T _a (°C) | 100 | 95 | 90 |
| Rotação secador - R _d (rpm) | 52 | 32 | 12 |
| Vazão sólidos - V _s (g/min) | 700 | 550 | 400 |

Velocidade do ar de secagem constante = 1,45 m/s

4.3.3 Análise morfológica e de imagem (descritores de tamanho e forma)

As amostras dos achocolatados aglomerados foram separadas por tamanho em peneiras (1190, 850, 600, 425, 300, 212, 150 μm e fundo), utilizando equipamento mecânico para agitação (Produtest, Brasil), sendo empregadas as condições reostato na intensidade 6, tempo de 5 min, pois eram as condições que levaram à menor quebra dos grânulos em testes preliminares. As partículas retidas em cada peneira foram recolhidas em placas de Petri e levadas ao estereomicroscópio para a captura das imagens. Esta separação foi realizada para possibilitar uma melhor visualização das partículas, pois não é possível focalizar partículas com tamanhos muito diferentes numa mesma imagem. Após a captura das imagens, as partículas foram descartadas, garantindo que as mesmas não fossem repetidamente fotografadas. Para a análise morfológica foi utilizado microscópio estereoscópio SZX9, acoplado a uma Câmera Sony CCD-IRIS. As imagens foram analisadas com o software Image-Pro® Plus – version 4.2 for Windows TM from Media Cybernetics.

As imagens dos achocolatados aglomerados foram submetidas a um tratamento de realce de contraste (função encontrada no próprio software), e a correção dos tons foi realizada de forma a excluir toda a sombra interferente. Cada foto recebeu um tratamento específico de acordo com a quantidade de sombra presente. A Figura 4.4 apresenta a imagem original com sombra (a), e a mesma imagem após correção (b).

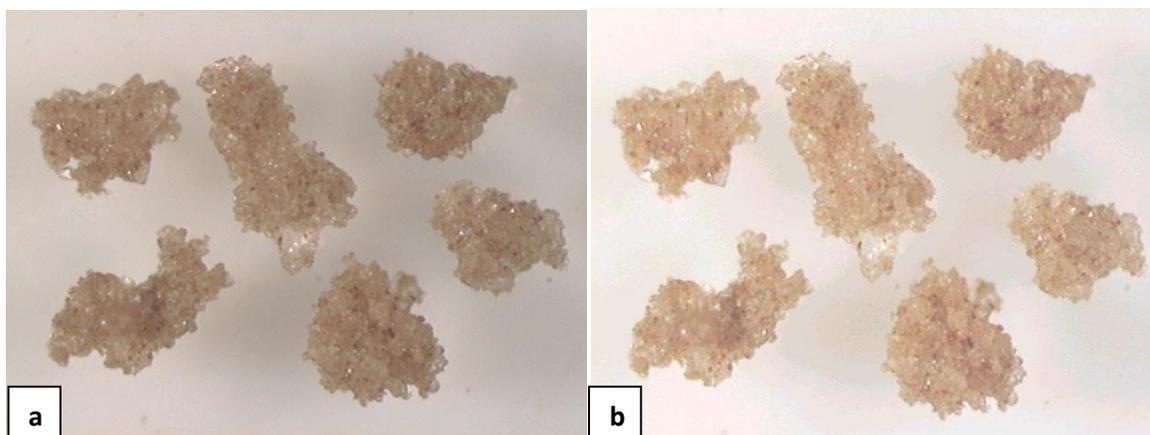


Figura 4.4. Imagens dos achocolatados aglomerados: a) sem tratamento de imagem (com sombra), b) com tratamento de imagem (sem sombra).

4.3.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura

Foram avaliados grânulos de achocolatados obtidos na condição de aglomeração $Cond_{med}$, conforme Tabela 4.1, e achocolatados obtidos após processo de simples mistura, mistura seguida de lecitinação (0,3%) e mistura, lecitinação e aglomeração. Os produtos foram avaliados em microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Jeol, modelo JSM 5800LV. As imagens foram salvas com o software Arc 58. As amostras foram preparadas para a análise utilizando-se uma metalização realizada com ouro (200 s) em Sputter Coater marca Balzers, modelo SCD 050.

4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Caracterização morfológica dos grânulos

A caracterização morfológica dos grânulos de achocolatado formulados com o açúcar cristal e obtidos pelo processo de aglomeração com vapor está apresentada na Figura 4.5. Verifica-se que devido ao maior tamanho de partícula do açúcar cristal em relação aos outros componentes da formulação (maltodextrina, cacau em pó) esse se sobressai na estrutura dos grânulos.

A caracterização morfológica dos grânulos de achocolatado formulados com o açúcar moído é apresentada na Figura 4.6. Foi verificado que a moagem do açúcar possibilita a obtenção de grânulos de achocolatado mais uniformes e porosos. Devido ao menor tamanho da partícula do açúcar, este componente participa integralmente da formação do grânulo, com a maltodextrina e o pó de cacau. A partir dessa constatação, optou-se por prosseguir as próximas etapas do estudo empregando-se o achocolatado formulado com o açúcar moído.

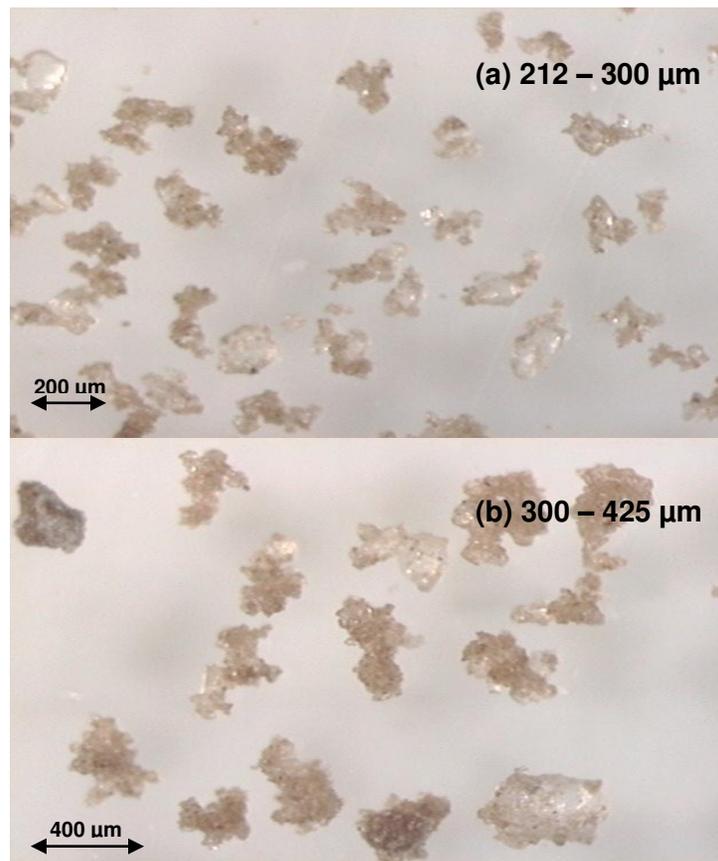


Figura 4.5. Caracterização morfológica de grânulos de achocolatados, formulados com açúcar cristal, obtidos por aglomeração com vapor, na condição de processo $Cond_{med}$.

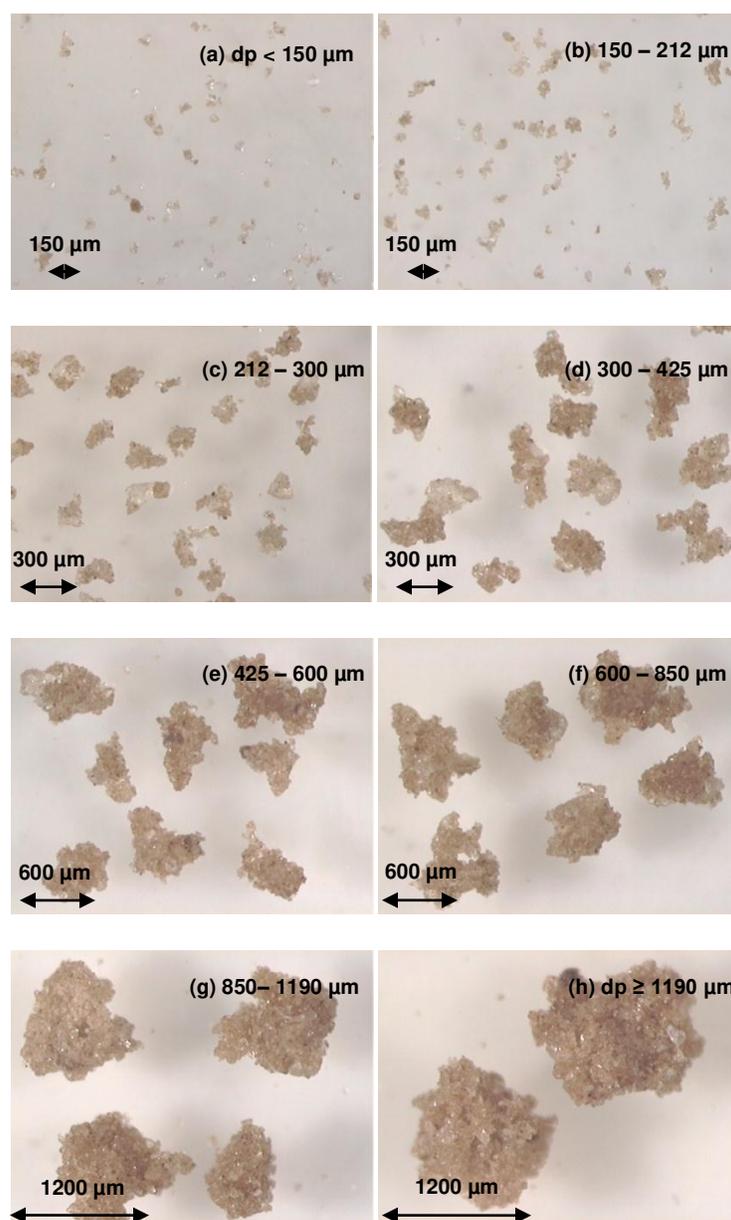


Figura 4.6. Caracterização morfológica de grânulos de achocolatados, formulados com açúcar moído, obtidos por aglomeração com vapor, na condição de processo $Cond_{med}$.

A Figura 4.7 mostra uma comparação entre os grânulos de achocolatados obtidos em diferentes condições da aglomeração com vapor: $Cond_{max}$, $Cond_{min}$ e

Cond_{med}. Foi observado que os grânulos diferem no tamanho e que as partículas menores foram formadas na condição de processo Cond_{max}. A relação entre a pressão de vapor, vazão de sólidos da alimentação e o diâmetro das partículas estão explicadas no item 4.4.3.

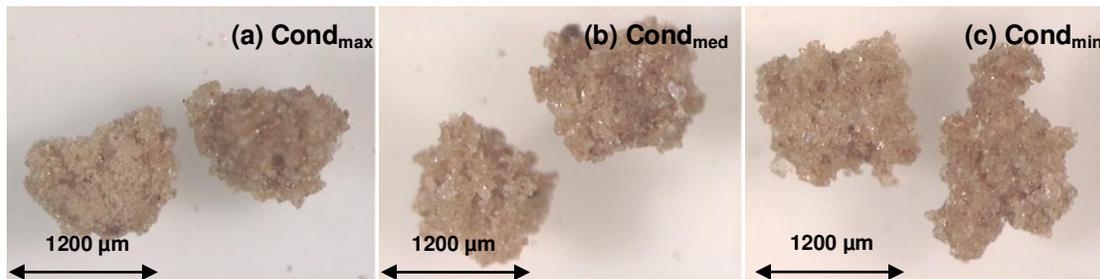


Figura 4.7. Comparação entre os grânulos de achocolatados formulados com açúcar moído nas condições de processo (a) Cond_{max}, (b) Cond_{med} e (c) Cond_{min}, para $D_p \geq 1190 \mu\text{m}$.

4.4.2 Descritores de tamanho e forma

4.4.2.1 Número mínimo de partículas

Os descritores de tamanho e forma foram determinados para pelo menos 150 partículas, garantindo a estabilização do desvio padrão e do valor médio para cada descritor de partícula estudado. A amostra na qual foi realizada a análise foi obtida a partir da mistura de produto nas 3 condições de processo estudadas (Cond_{min}, Cond_{med} e Cond_{max}) e as determinações foram feitas em triplicata. O gráfico mostrado na Figura 4.8 mostra a influência do número de partículas no valor médio do parâmetro área e o desvio padrão entre as medidas. No Capítulo 9 (Anexo 2) são apresentados os gráficos que avaliam a influência do número de partículas no valor médio dos parâmetros perímetro, perímetro do polígono convexo, diâmetros de *Feret* (mínimo e máximo), compacidade, circularidade, rugosidade e alongação e os desvios padrão entre as medidas. Segundo estudo

apresentado por Turchiuli et al. (2005), 150 foi o número mínimo confiável de partículas avaliadas para se expressar descritores de forma para caracterização de aglomerados obtidos por processo em leito fluidizado.

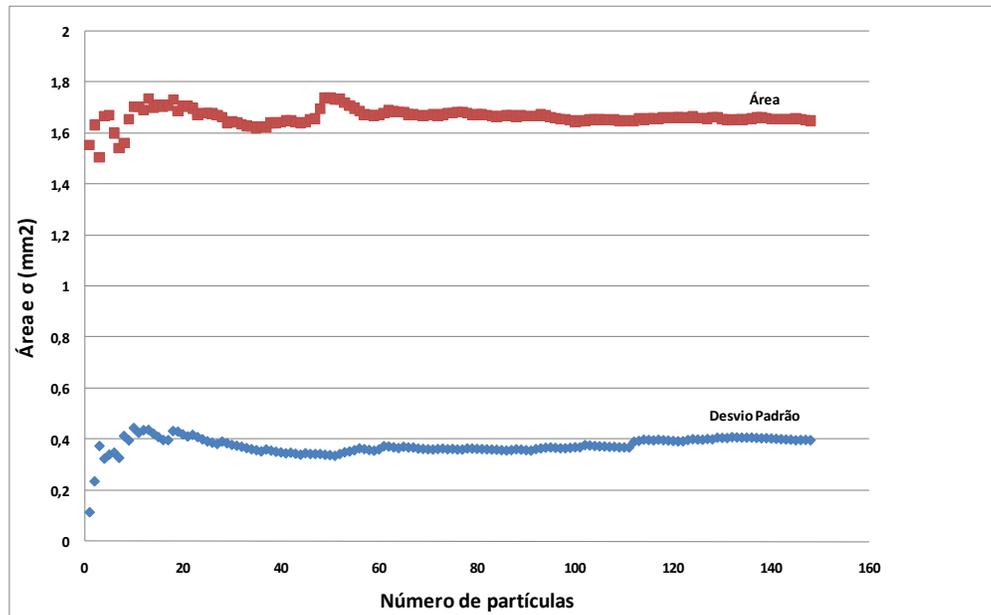


Figura 4.8. Influência do número de partículas no descritor de tamanho (área) e nos desvios padrão (σ) em achocolatados aglomerados com vapor.

4.4.2.2 Obtenção dos descritores

Nas Figuras 4.9 a 4.13 são apresentados os descritores de tamanho para os achocolatados aglomerados com vapor e separados por peneiras. Observou-se que os aglomerados de achocolatado, nas três condições de processo estudadas, diferiram nos descritores de tamanho (área, perímetros, diâmetros de *Feret*) a partir da peneira de abertura de 600 μm , ou seja, a diferença foi mais acentuada nas partículas de maior tamanho. É possível notar também que nas condições de processo mínimas – Cond_{min} , foram obtidas as partículas com maior área, perímetros e diâmetros mínimo e máximo de *Feret*. Foi observado que o aumento da vazão de sólidos da alimentação (na Cond_{med} e na Cond_{max}) resultou em diminuição do tamanho do grânulo formado. Assim, quanto menor o fluxo de pó na alimentação do aglomerador, o que foi observado na condição Cond_{min} , para uma

quantidade de vapor constante, maiores foram os aglomerados de achocolatado obtidos.

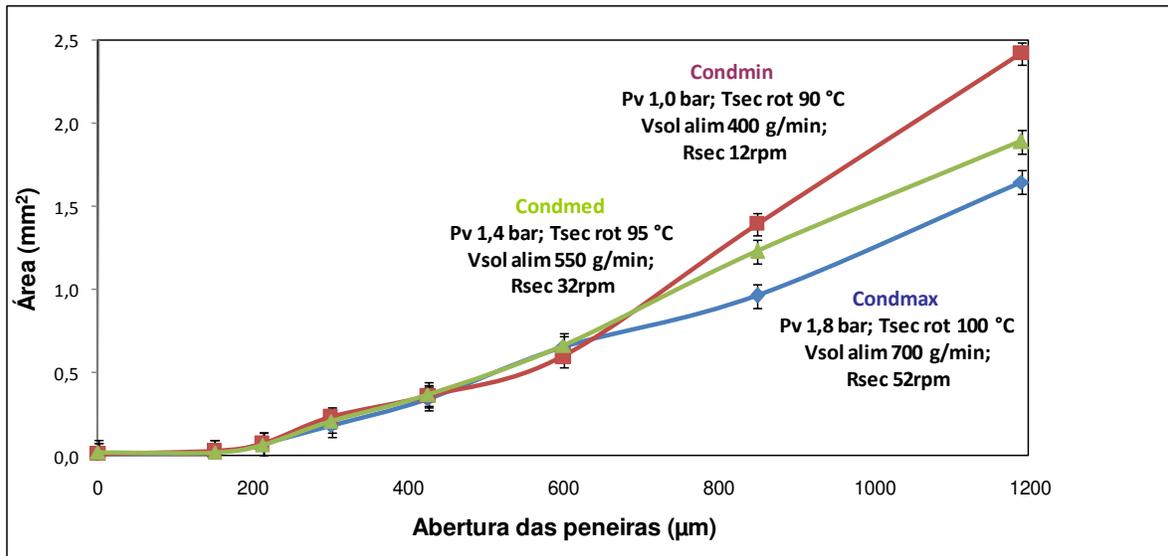


Figura 4.9. Descritor de tamanho (área) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor.

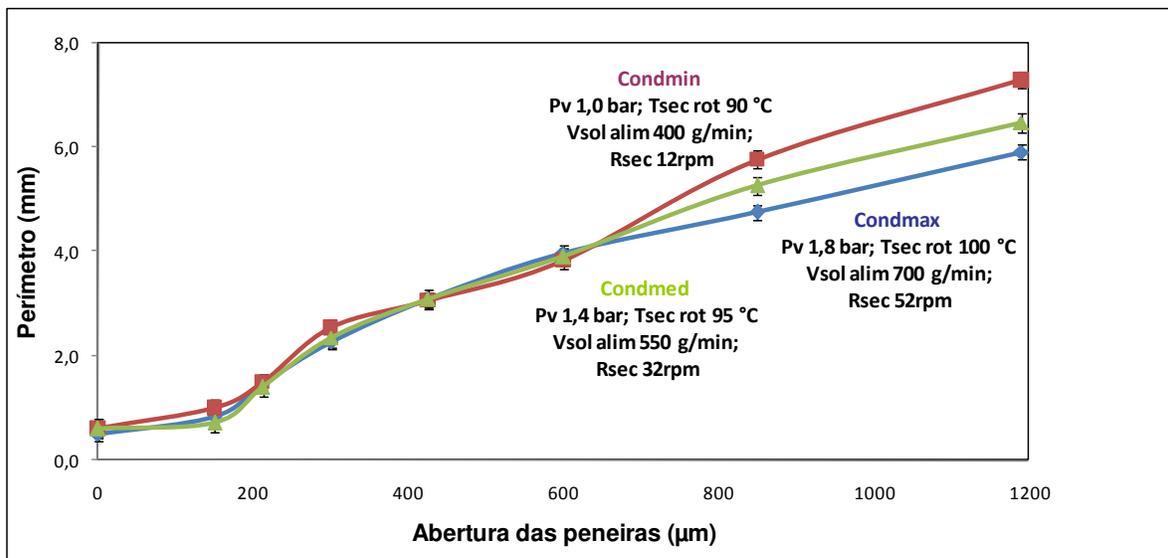


Figura 4.10. Descritor de tamanho (perímetro) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor.

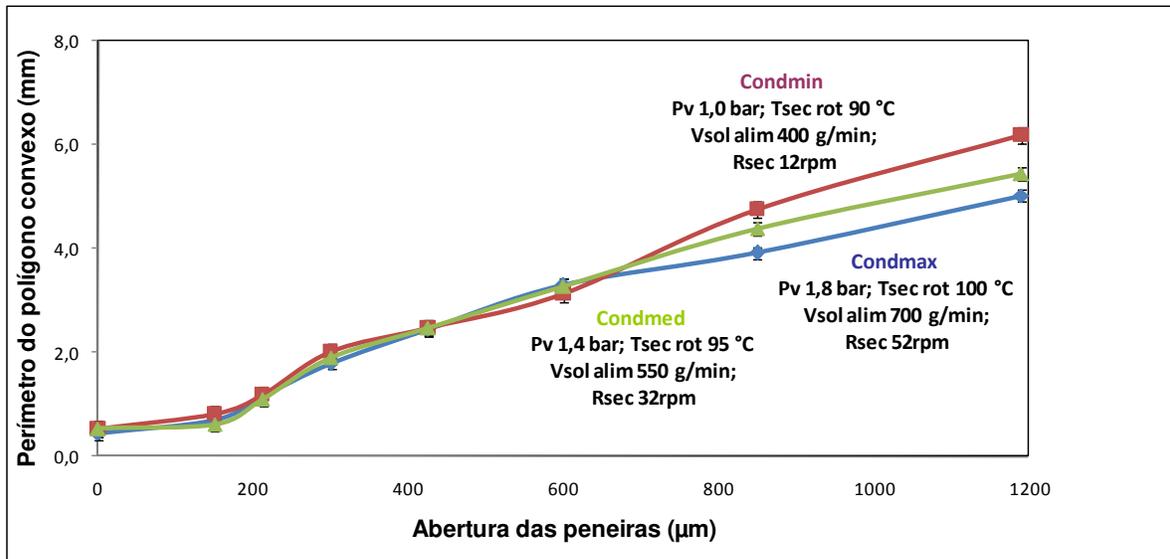


Figura 4.11. Descritores de tamanho (perímetro do polígono convexo) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor.

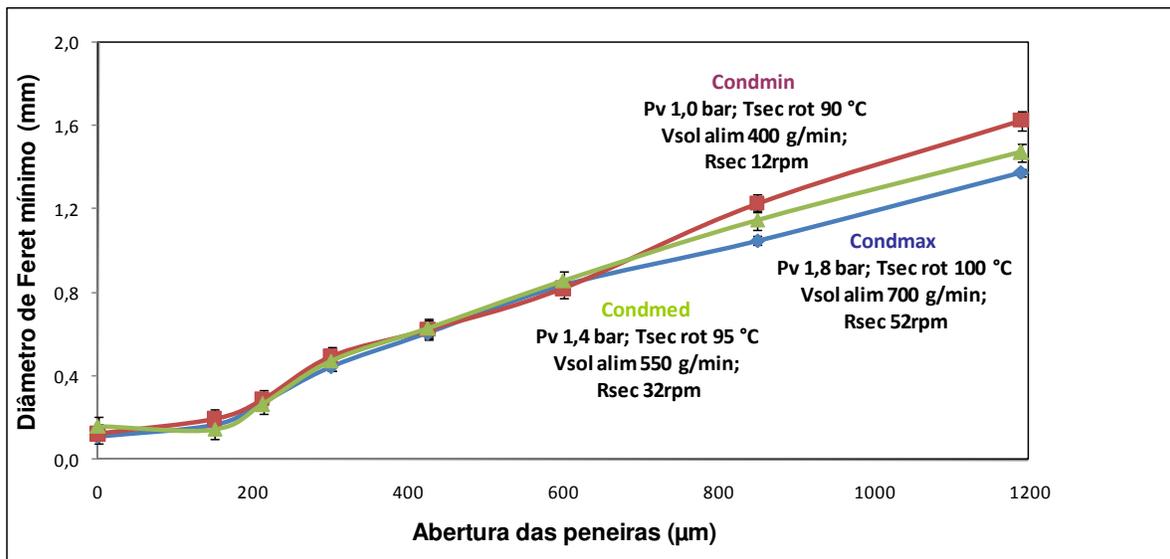


Figura 4.12. Descritores de tamanho (diâmetro de *Feret* mínimo) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor.

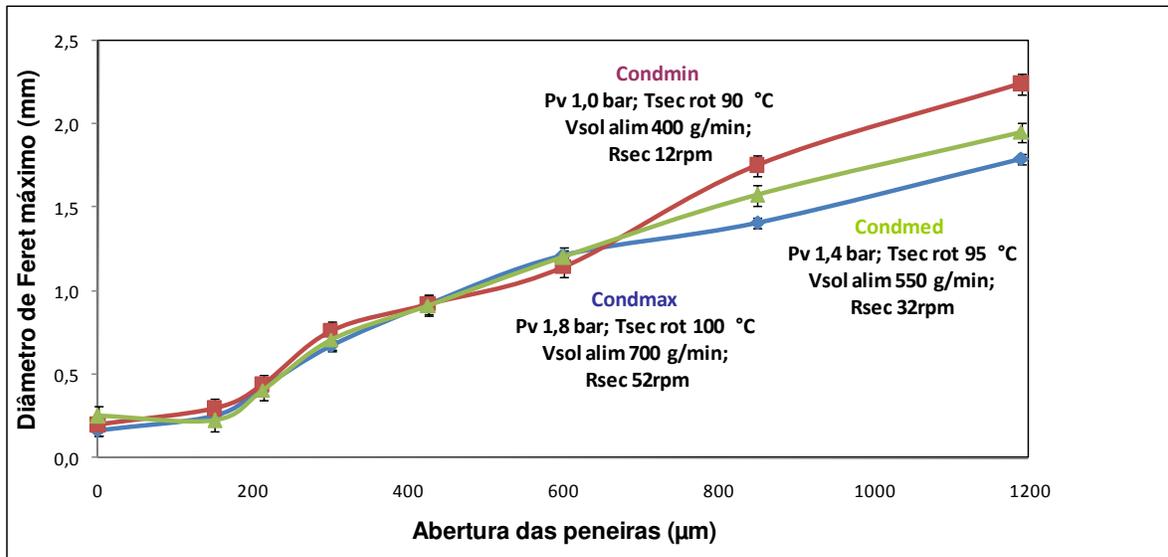


Figura 4.13. Descritor de tamanho (*Feret* máximo) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor.

A alongação da partícula (ψ) foi obtida pela relação entre os diâmetros de *Feret* máximo e mínimo. Os diâmetros de *Feret* máximo e mínimo correspondem ao comprimento e a largura da partícula. Se a alongação for igual a 1, o objeto é circular ou quadrático; para valores maiores que 1, o objeto se torna alongado. As diferentes condições de processo de aglomeração com vapor levaram à formação de grânulos alongados, como se pode observar na Figura 4.14. As partículas com tamanho superior a 600 µm mostraram-se mais esféricas que as menores, visto que a alongação das partículas vai diminuindo (Figura 4.14). Essa tendência dos grânulos de achocolatado a apresentar o formato mais esférico é confirmada através da caracterização morfológica (Figura 4.6 f, g, h).

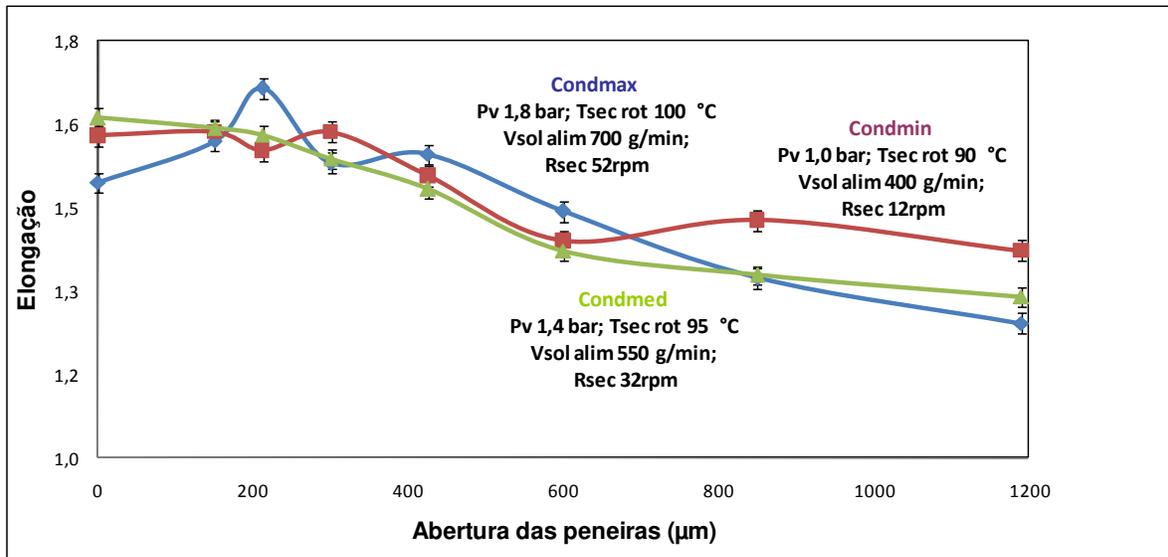


Figura 4.14. Descritor de forma (elongação) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor.

Os grânulos de achocolatado apresentaram valores de rugosidade / convexidade similares para as três condições de processo estudadas, como pode ser observado na Figura 4.15. As partículas distribuídas na peneira de abertura 0 (fundo) apresentaram baixa rugosidade em relação aos outros grânulos, visto serem um pó mais fino. Conforme o tamanho da partícula aumentou, passando de 0 para 212 μm, verificou-se um incremento da sua rugosidade. Nas partículas entre 212 e 1190 μm observou-se uma tendência à diminuição deste descritor de forma.

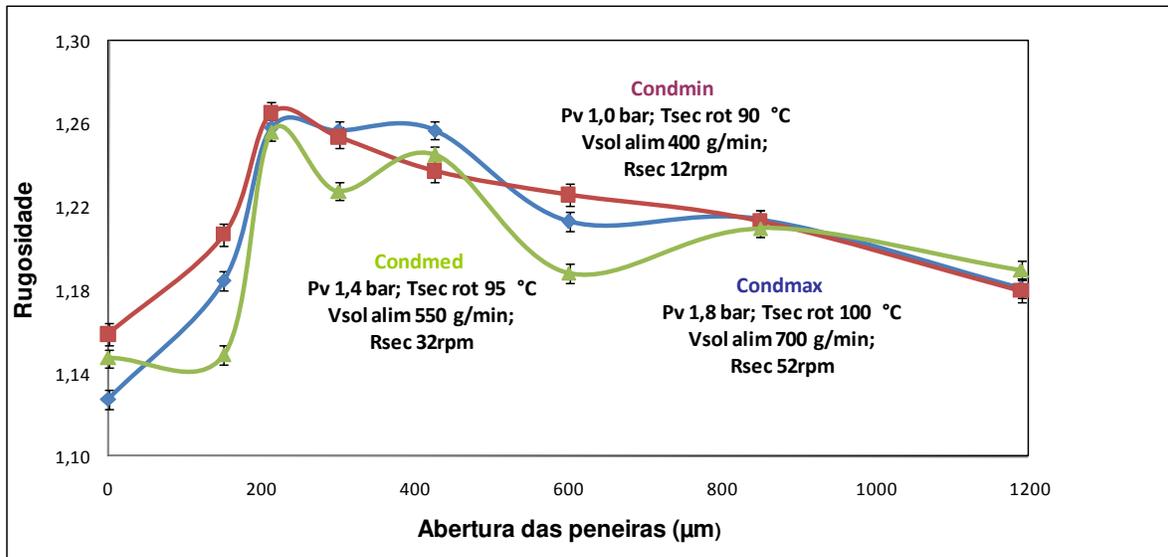


Figura 4.15. Descritor de forma (rugosidade) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor.

Pela classificação de Turchiuli et al. (2005), os grânulos obtidos no processo de aglomeração com vapor apresentaram-se como partículas alongadas ($C > 2$). Somente os grânulos de maior diâmetro, distribuídos nas peneiras de abertura entre 850 e 1190 µm, apresentaram-se como partículas angulares ($1,25 < C < 2$). Nas distintas condições de processo avaliadas, verificou-se uma mesma tendência no comportamento da circularidade das partículas, conforme mostrado na Figura 4.16.

A compacidade das partículas não apresentou grande variação nas diferentes condições de processo estudadas conforme mostrado na Figura 4.17. Para todas as partículas avaliadas no estudo a compacidade foi inferior a 1, demonstrando, portanto, que o formato das mesmas é alongado. Porém verifica-se que as partículas apresentam uma tendência a maior circularidade conforme aumenta seu tamanho.

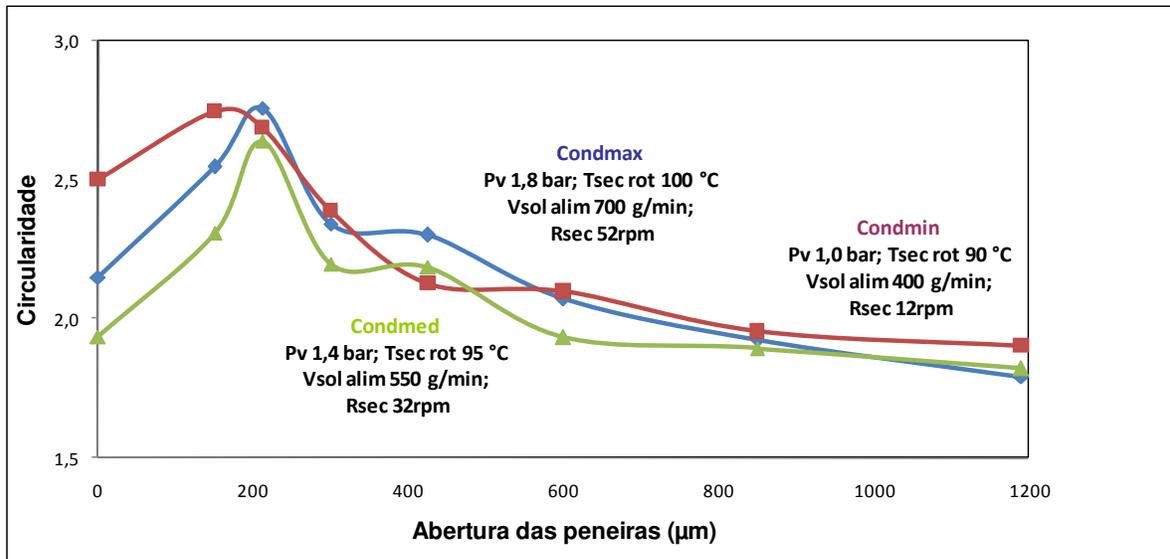


Figura 4.16. Descritor de forma (circularidade) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor.

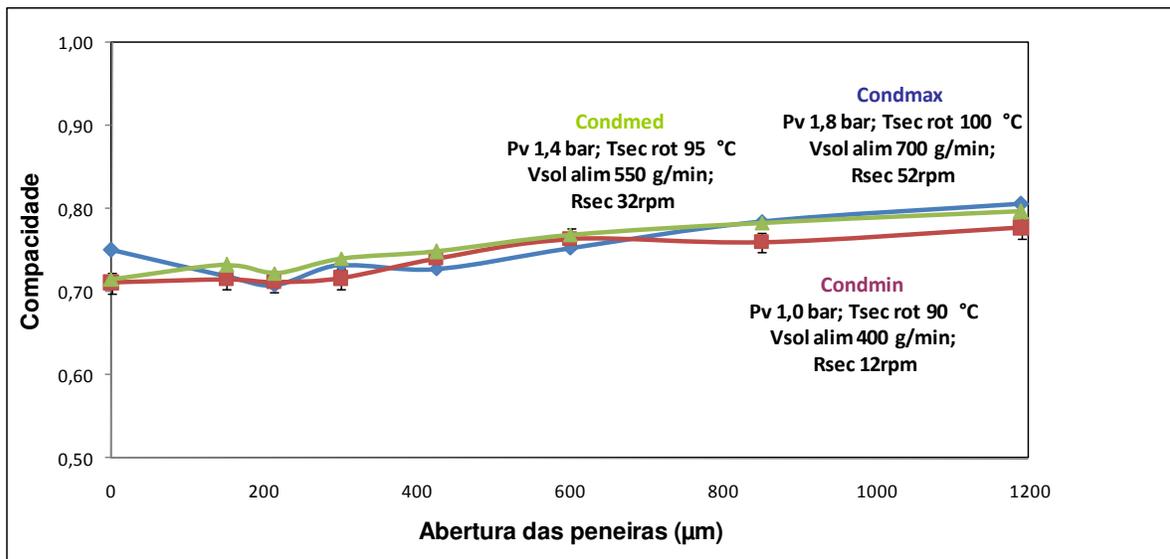


Figura 4.17. Descritor de forma (compacidade) em função da distribuição granulométrica de achocolatados aglomerados com vapor.

4.4.3 Distribuição dos tamanhos de partículas e influência das condições de processo

Nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 são apresentadas as distribuições dos tamanhos de partículas para os achocolatados aglomerados nas condições de processo $Cond_{max}$, $Cond_{med}$, $Cond_{min}$, respectivamente. No Capítulo 9 (Anexo 1) são apresentados as distribuições dos tamanhos de partículas dos achocolatados aglomerados nas distintas condições de processo estudadas.

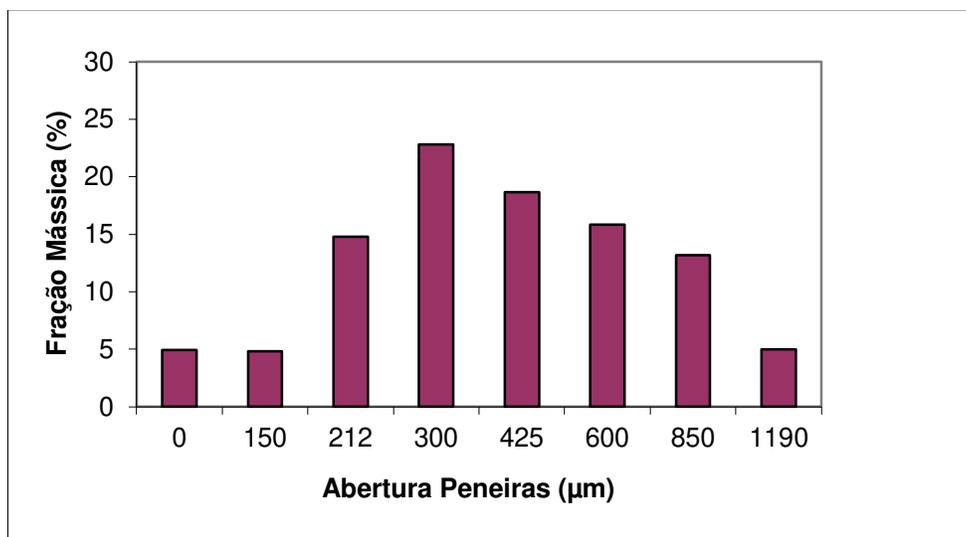
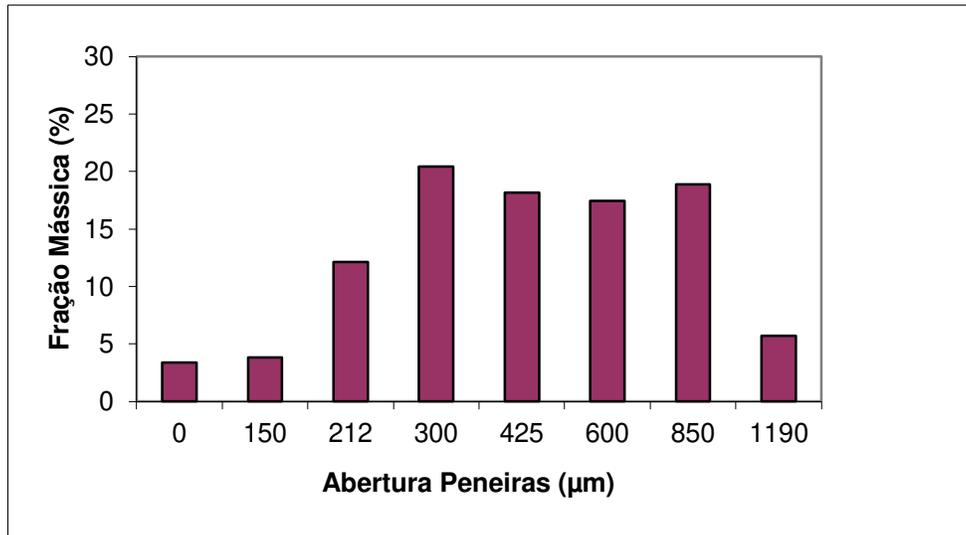


Figura 4.18. Distribuição do tamanho de partículas dos achocolatados aglomerados nas condições de processo $Cond_{max}$.



Figuras 4.19. Distribuição do tamanho de partículas dos achocolatados aglomerados nas condições de processo Cond_{med} .

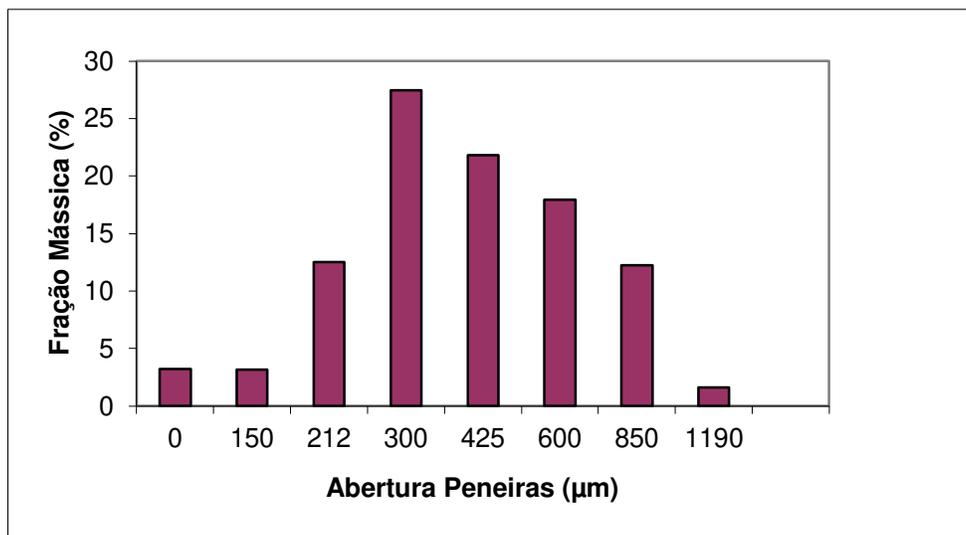


Figura 4.20. Distribuição do tamanho de partículas dos achocolatados aglomerados nas condições de processo Cond_{min} .

Para a condição de processo $Cond_{max}$ ($P_v = 1,8$ bar; $T_{sec\ rot} = 100$ °C; $V_{sol\ alim} = 700$ g/min; $R_{sec} = 52$ rpm) e $Cond_{min}$ ($P_v = 1,0$ bar; $T_{sec\ rot} = 90$ °C; $V_{sol\ alim} = 400$ g/min; $R_{sec} = 12$ rpm) observou-se uma distribuição do tamanho das partículas heterogênea, havendo uma grande concentração de grânulos retidos nas peneiras entre 850 e 300 μm . Não se verificou nestas condições de processo uma grande formação de aglomerados com tamanho igual ou superior a 1190 μm . Já os achocolatados obtidos na condição de processo $Cond_{med}$ ($P_v = 1,4$ bar; $T_{sec\ rot} = 95$ °C; $V_{sol\ alim} = 550$ g/min; $R_{sec} = 32$ rpm) apresentaram distribuição do tamanho das partículas homogênea, principalmente para partículas de tamanho entre 850 e 300 μm .

Na condição $Cond_{max}$ obteve-se 78% das partículas retidas nas peneiras entre 1190 e 300 μm ; na condição $Cond_{med}$ verificou-se que 82% dos grânulos ficaram retidos nesta mesma faixa de abertura das peneiras e na condição $Cond_{min}$, 91,5% do produto aglomerado ficou retido. Portanto, constatou-se que uma maior porcentagem de grânulos de maior tamanho (retidos na peneira entre 1190 e 300 μm) foi obtida na condição de aglomeração $Cond_{min}$. Sendo que, nessa condição, a relação entre a vazão de sólidos da alimentação e a pressão do vapor foi igual a 400:1,0 (g/min : bar). A baixa quantidade de sólidos da alimentação (400 g/min) para uma condição de vapor de pressão de 1,0 bar levou a uma condição ótima de granulação, obtendo-se, portanto maior porcentagem de grânulos de maior tamanho. Na condição $Cond_{max}$ a relação entre a vazão de sólidos e a pressão do vapor foi igual a 700:1,8 (g/min : bar), e embora tenha havido uma quantidade de vapor bastante elevada (1,8 bar), a quantidade de sólidos da alimentação também foi elevada (700 g/min). A relação entre a vazão de sólidos e a pressão do vapor foi menor nesse caso que a obtida em $Cond_{min}$ ($Cond_{min} = 400 : 1$; $Cond_{max} = 388,89 : 1$). Nesta condição de processo, portanto, havia uma quantidade de sólidos na alimentação abaixo do ótimo de granulação, explicando apenas 78% de partículas retidas nas peneiras de maior diâmetro, ou seja, partículas grandes. E na condição $Cond_{med}$, a relação entre a vazão de sólidos e a pressão do vapor era de 550 : 1,4 (g/min : bar), e portanto igual a 392,86 : 1. Explica-se com esta relação a quantidade de 82% de grânulos de

maior diâmetro retidos, o que correspondia a uma porcentagem intermediária de retenção de partículas, entre as condições $Cond_{min}$ (91,5%) e $Cond_{max}$ (78%).

A temperatura de secagem e a frequência de rotação do secador rotativo, na condição $Cond_{max}$ foi 100 °C e 52 rpm, respectivamente. Na condição $Cond_{min}$ foi 90 °C e 12 rpm. Uma secagem excessiva dos grânulos na temperatura de 100 °C explica a formação de partículas que quando submetidas a uma rotação elevada (52 rpm em $Cond_{max}$), são quebradas no secador rotativo e portanto, ocorre a formação de uma maior porcentagem de produto de menor diâmetro (10% das partículas retidas nas peneiras de 150 μ m e fundo). Na condição mínima ($Cond_{min}$) a fração de partículas pequenas retidas nestas mesmas peneiras foi 6%, portanto bem menor que para a condição $Cond_{max}$, visto que a temperatura de secagem de 90 °C foi inferior e a rotação do secador (12 rpm), também menor, levou a um percentual inferior de quebra dos grânulos.

4.4.4 Caracterização dos achocolatados obtidos por mistura, lecitinação e aglomeração com vapor por microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 4.21 observam-se as partículas de achocolatados submetidos aos processos de simples mistura e nas Figuras 4.22 (a) e (b), da mistura seguida de lecitinação. Na Figura 4.23 é apresentado o produto obtido por mistura, lecitinação e aglomeração com vapor. Verificou-se que o achocolatado que passou apenas pelo processo de mistura dos seus constituintes apresentou-se como um pó disperso, sendo as partículas de tamanhos variáveis e sem ligação entre elas (Figura 4.21). Após a lecitinação, verificou-se a formação de grumos, ou seja, a formação de um bloco de partículas, porém as mesmas estão apenas próximas, não existe a formação de um material de aspecto uniforme (Figuras 4.22 a,b). O achocolatado que foi submetido à aglomeração com vapor apresentou-se na forma de grânulos porosos, sendo verificada a formação de uma estrutura coesa, uniforme, não sendo mais possível verificar a separação entre as partículas do pó (Figura 4.23).

A Figura 4.24 confirma o que foi verificado na Figura 4.23, ou seja, os grânulos obtidos na aglomeração com vapor são porosos e possuem estrutura constituída por pontes sólidas, formadas entre os componentes do produto, que aparentam um material de aspecto uniforme e plasticizado. Verifica-se também a presença de canais, que permitem fácil reconstituição em meios líquidos. Mesmo para os grânulos de menor diâmetro médio, como é o caso dos aglomerados com $D_p < 150 \mu\text{m}$, ilustrados na Figura 4.25, observa-se a formação da estrutura porosa, a presença dos canais e das pontes sólidas.

Nas Figuras 4.26 (a, b e c) observou-se o contorno irregular dos grânulos e a formação de partes mais alongadas. Os aglomerados apresentaram também superfície com reentrâncias e, com contorno acidentado.

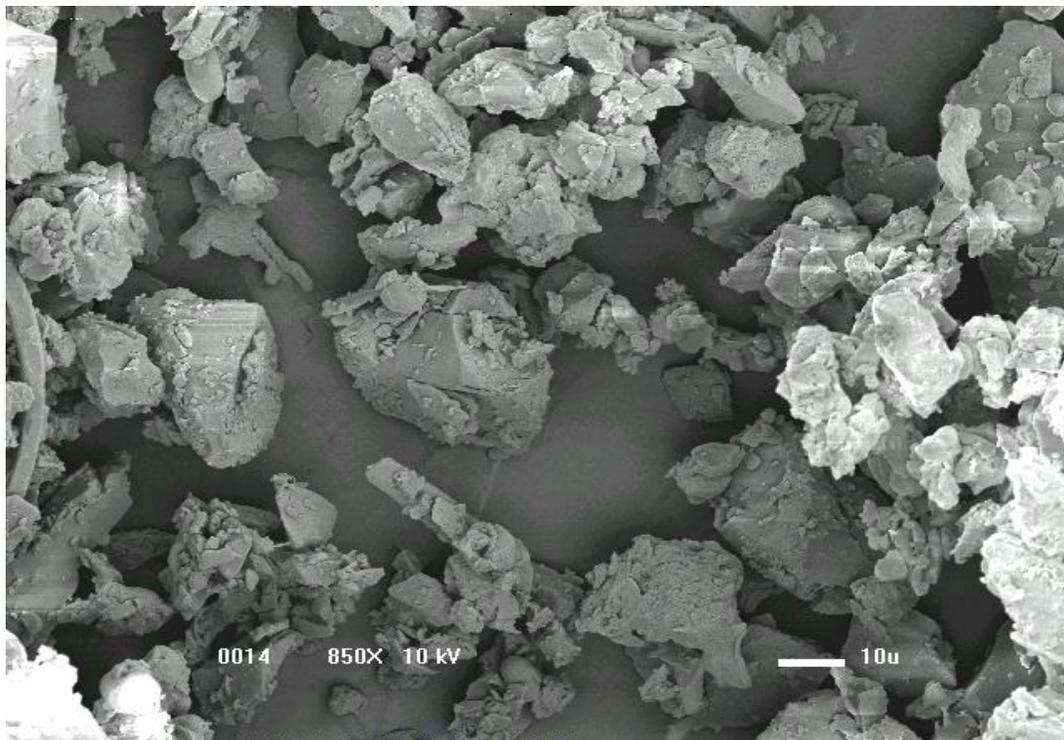


Figura 4.21. Achocolatado formulado com açúcar moído, obtido pelo processo de mistura; aumento de 850x.

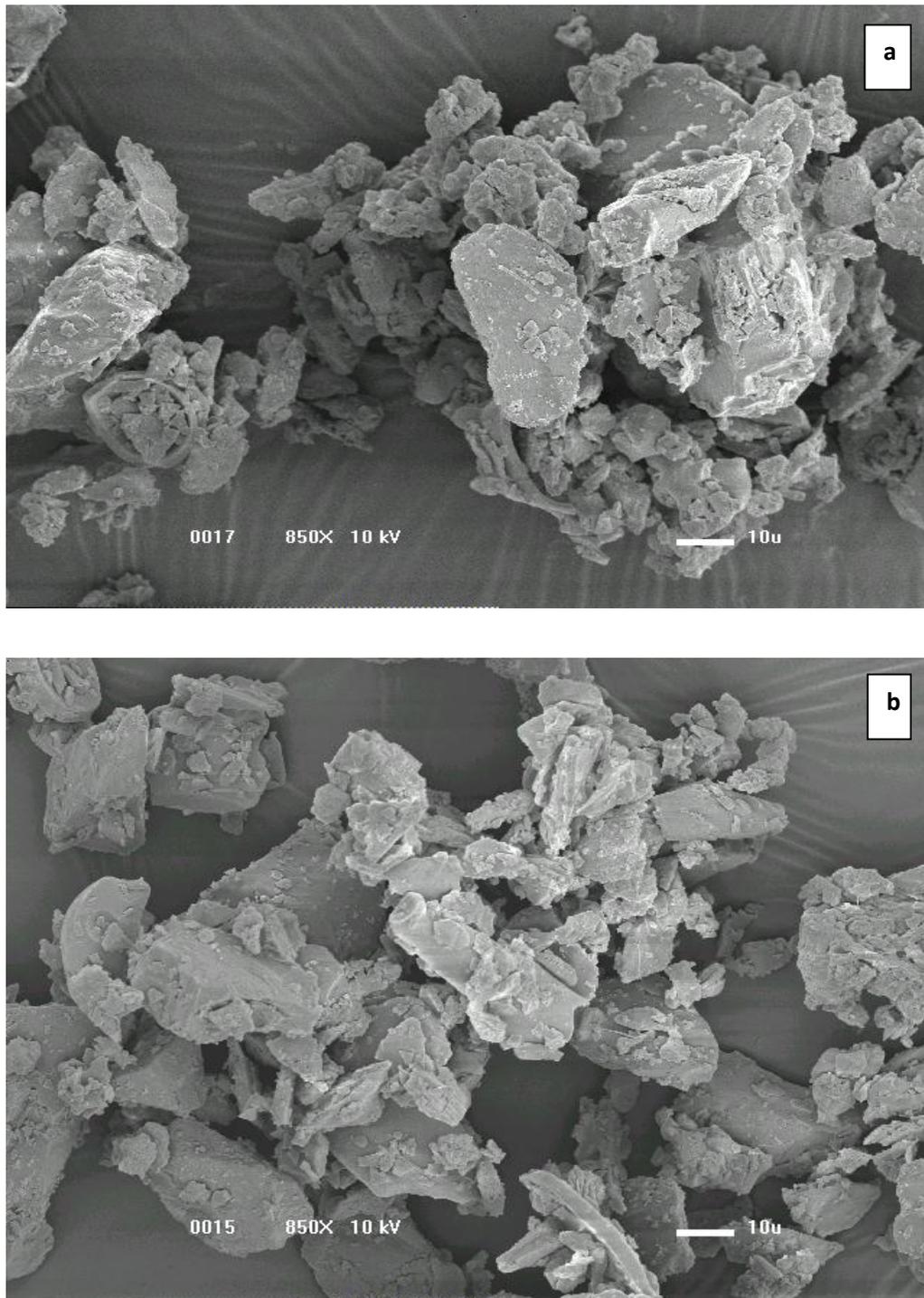


Figura 4.22. Achocolatado formulado com açúcar moído, obtido pelo processo de mistura seguida de lecitinação - 0,3% (a) e (b); aumento de 850x.

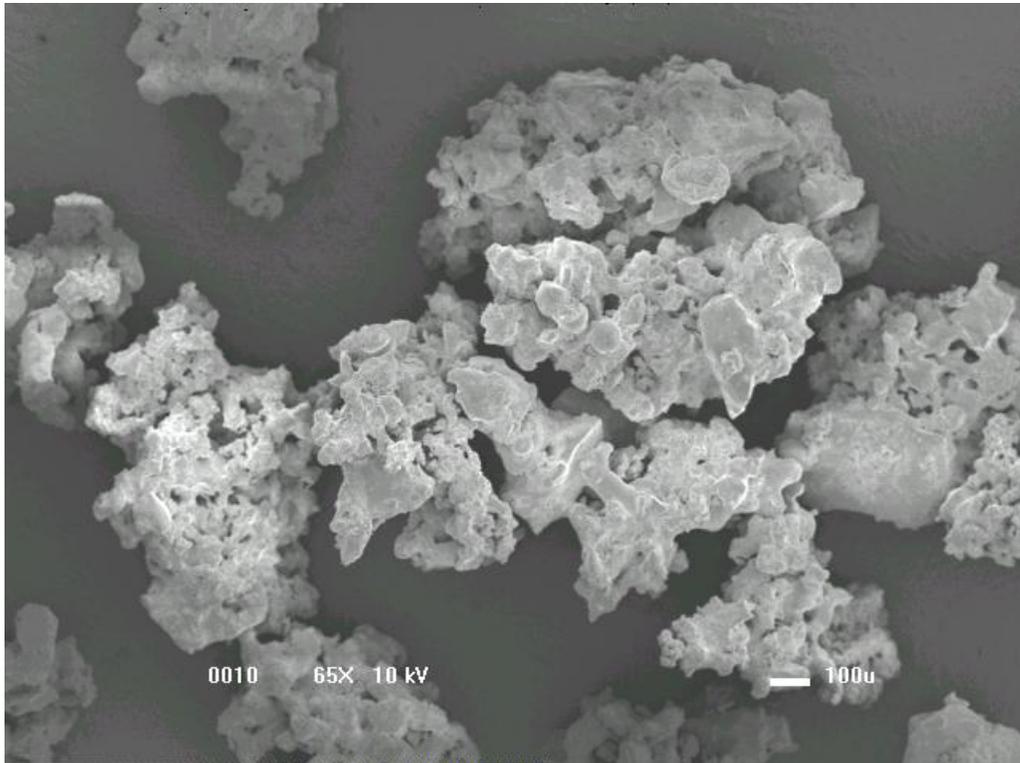


Figura 4.23. Grânulos de achocolatado formulado com açúcar moído, obtidos pelo processo de mistura, lecitinação e aglomeração com vapor; $300 \leq D_p < 425 \mu\text{m}$; aumento de 65 x.

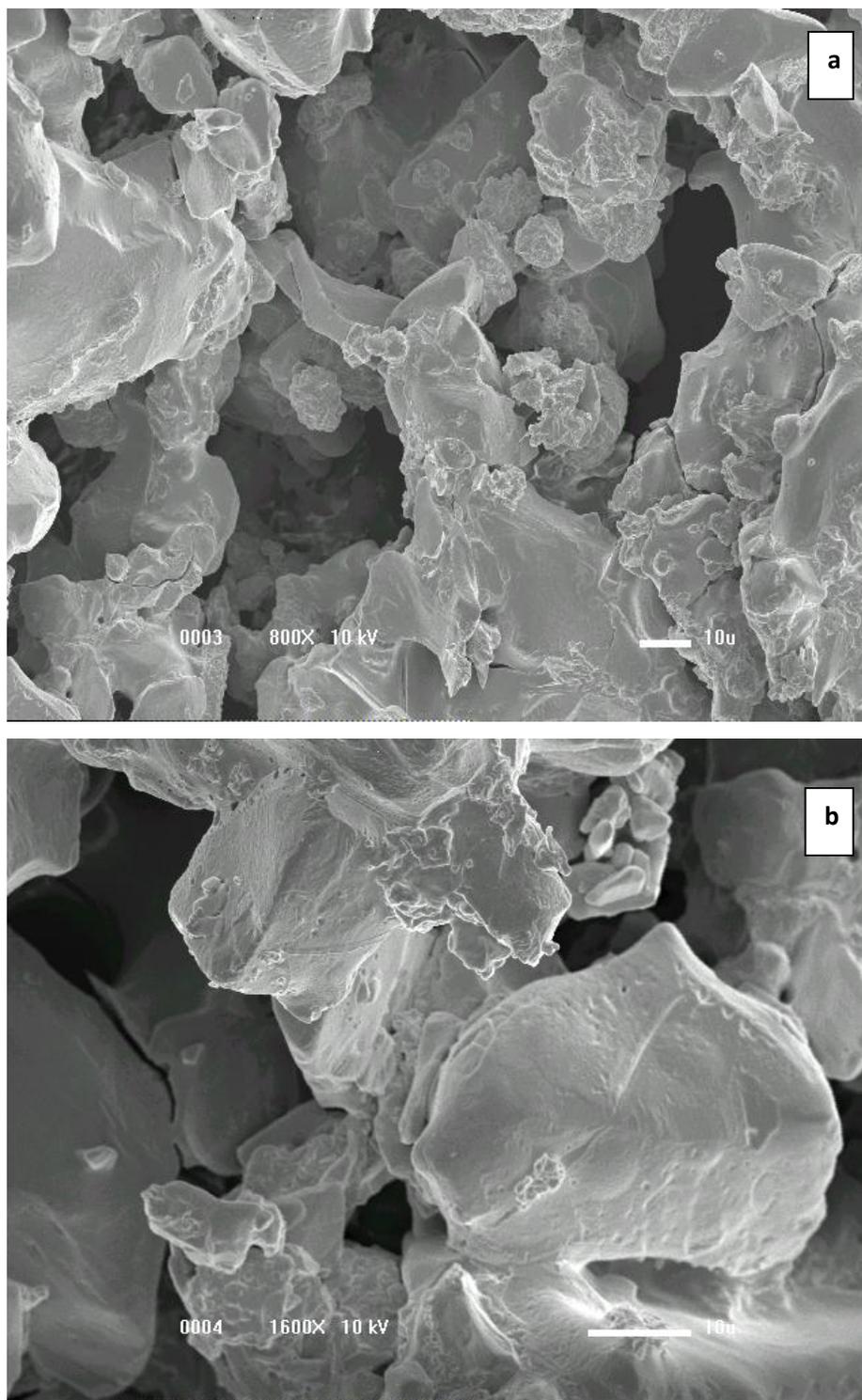


Figura 4.24. Grânulos de achocolatado formulado com açúcar moído; $D_p \geq 1190 \mu\text{m}$; aumentos de 800x (a) e 1600x (b).

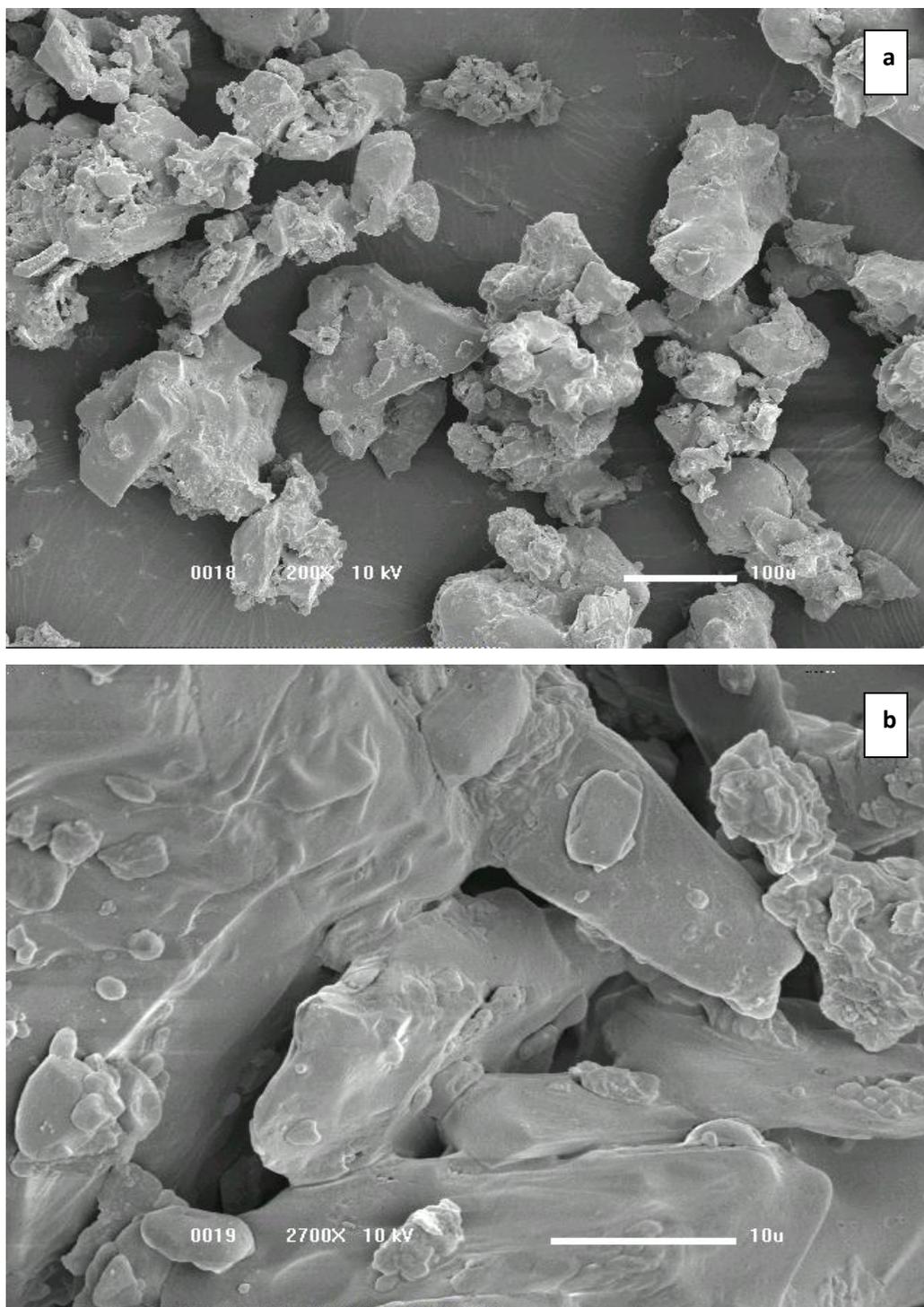


Figura 4.25. Grânulos de achocolatado formulado com açúcar moído; $D_p < 150\mu\text{m}$; nos aumentos de 200x e 2700x.

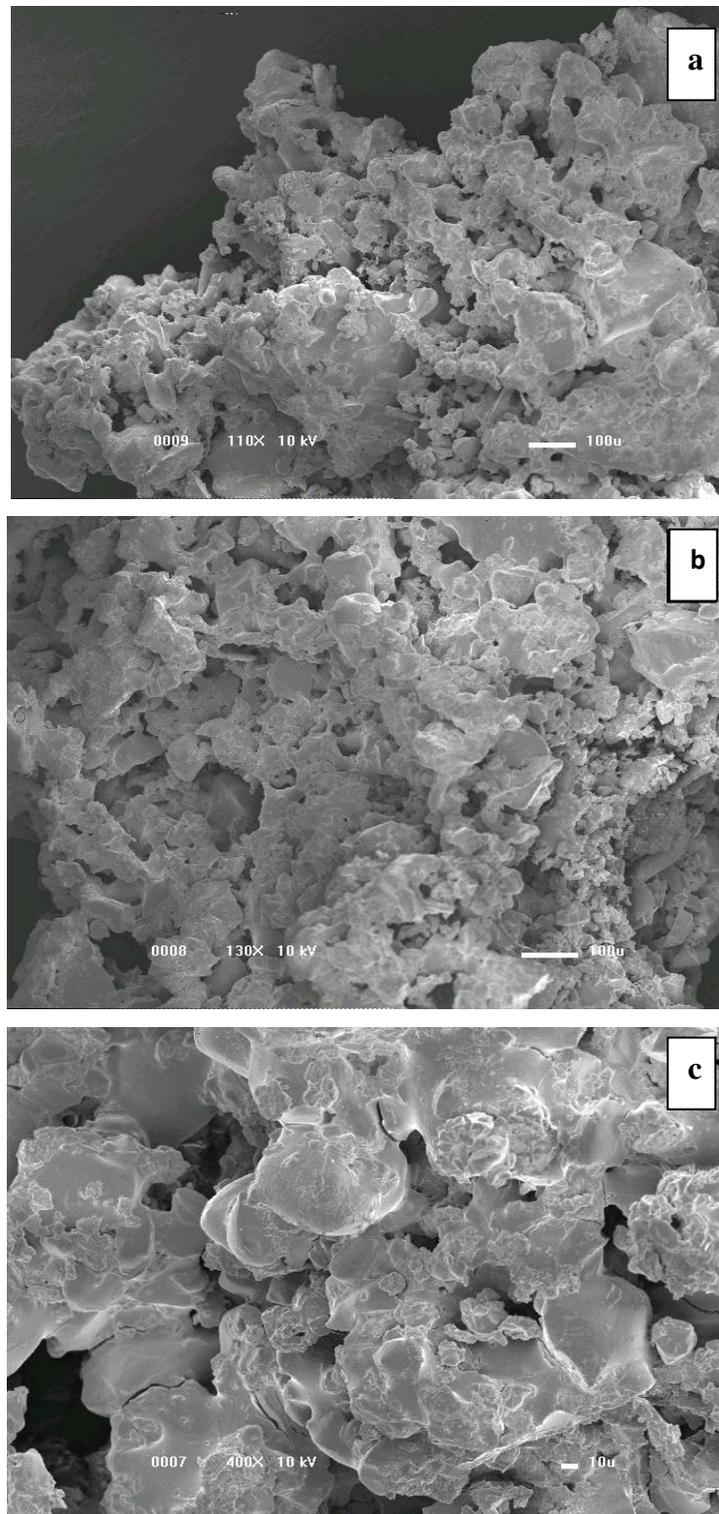


Figura 4.26. Grânulos de achocolatado formulados com açúcar moído; $850 \leq D_p < 1190 \mu\text{m}$; aumentos de 110x (a), 130x (b) e 400x (c).

4.5. CONCLUSÕES

A utilização de sacarose moída na formulação dos achocolatados a serem aglomerados com vapor possibilita a obtenção de grânulos mais uniformes e porosos.

A metodologia utilizada neste estudo permitiu caracterizar os grânulos de achocolatados obtidos pelo processo de aglomeração com vapor usando descritores de tamanho e forma. O número mínimo de partículas avaliadas – 150 possibilitou a obtenção com segurança dos descritores de forma e tamanho dos grânulos formados na aglomeração com vapor.

As condições de processo avaliadas (mínima, média e máxima) não apresentam diferenças entre si quando comparadas utilizando-se os descritores de forma das partículas (compacidade, circularidade, rugosidade e alongação). Quanto aos descritores de tamanho (área, perímetro, perímetro do polígono convexo e diâmetros de *Feret* – mínimo e máximo) verifica-se diferença entre as condições de processo para partículas com tamanho superior a 600 μm .

Em condições mínimas de processo, principalmente de vazão de sólidos da alimentação, observa-se aumento nos valores dos descritores de tamanho. Também nas condições mínimas de processo, em que a baixa quantidade de sólidos da alimentação (400 g/min) para uma pressão do vapor de 1,0 bar, obteve-se uma condição ótima de granulação, com a retenção de 91,5% do produto aglomerado nas peneiras entre 1190 e 300 μm .

O achocolatado obtido apenas pela etapa de mistura apresenta-se como pó disperso; após a lecitinação há a formação de grumos e a aglomeração com vapor leva à formação de grânulos porosos. Os grânulos porosos apresentam pontes sólidas entre os constituintes do produto e canais livres, o que confirma a sua maior facilidade de reconstituição em meio líquido. Os aglomerados possuem contorno irregular e superfície com reentrâncias.

4.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, T. **Particle Size Measurement**. v.1. 2.ed. London: Chapman & Hall, 1997, 525p.

BELAROUÏ, K.; PONS, M.N.; VIVIER, H. Morphological characterization of gibbsite and alumina. **Powder Technology**, v. 127, p. 246 – 256, 2002.

BENKOVIC, M. Agglomeration of cocoa powder mixtures: Influence of process conditions on physical properties of the agglomerates. **Journal on Processing and Energy in Agriculture**, v. 15, n. 1, p. 46 – 49, 2011.

BIKA, D.; TARDOS, G.I.; PANNAI, S.; FARBER, L.; MICHAELS, J. Strength and morphology of solid bridges in dry granules of pharmaceutical powders. **Powder Technology**, v. 150, p. 104–116, 2005.

DACANAL, G. C. **Aglomerção de polpa de acerola e proteína isolada de soja em pó em leito fluidizado cônico e pulsado**. 2009.174p.Tese(Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

DACANAL, G.C.; MENEGALLI, F.C. Experimental study of the agglomeration of acerola powder in a conical fluid bed. **Powder Technology**, v. 8, n. 3, p. 187 – 194, 2009.

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

DACANAL, G.C.; HIRATA, T.A.M.; MENEGALLI, F.C. Fluid dynamics and morphological characterization of soy protein isolate particles obtained by agglomeration in pulsed-fluid bed. **Powder Technology**. v. 247, p.222-230, 2013.

DHANALAKSHMI, K.; GHOSAL, S.; BHATTACHARYA, S. Agglomeration of food powder and applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 51, p. 432-441, 2011.

FARIA, N.; PONS, M. N.; FEYO DE AZEVEDO, S.; ROCHA, F. A.; VIVIER, H. Quantification of the morphology of sucrose crystals by image analysis. **Powder Technology**, v. 133, p. 54-67, 2003.

HLA, P.K.; HOGEKAMP, S. Wetting behaviour of instantized cocoa beverage powders. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 335–342, 1999.

HOGEKAMP, S. Steam jet agglomeration – Part 1: Production of redispersible agglomerates by steam jet agglomeration. **Chemical Engineering and Technology**, v. 22, n. 5, p. 421-424, 1999a.

HOGEKAMP, S. Steam jet agglomeration – Part 2: Modeling agglomerate growth in a modified steam jet agglomerator. **Chemical Engineering and Technology**, v. 22, n. 6, p. 485-490, 1999b.

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

IVESON, S.M.; LITSTER, J.D.; HAPEGGOD, 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.

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

KNIGHT, P.C. Structuring agglomerated products for improved performance. **Powder Technology**, v.119, n. 1, p. 14-25, 2001.

KOWALSKA, J.; LENARD, A. The influence of ingredients distribution on properties of agglomerated cocoa products. **Journal of Food Engineering**, v. 68, n. 2, p. 155-161, 2005.

LINOYA, K.; GOTOH, K.; HIGASHITANI, K. **Powder Technology Handbook**.NewYork:Marcel Dekker, 1991, 794p.

MAUREL, E.C. Technologie des poudre. Granulation : tout um savior-faire. **Process**, nº 1095, p. 62-65, 1994.

MARTINS, P.C. ; KIECKBUSCH, T.G. **Powder Technology**, v. 185, n. 3, p. 258-266, 2008.

OMOBUWAJO, T.O. ; BUSARI, O.T. ; OSEMWEGIE, A.A. Thermal agglomeration of chocolate drink powder. **Journal of Food Engineering**, v. 46, n. 2, p. 73-81, 2000.

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

PONS, M.N.; VIVIER, H.; BELAROU, K.; BERNARD–MICHEL, B.; CORDIER, F.; OULHANA, D.; DODDS, J.A. Particle morphology: from visualisation to measurement. **Powder Technology**, v.103, p. 44-57, 1999.

PONS, M.N.; VIVIER, H.; DELCOUR, V.; AUTHELIN, J.R.; PAILLÈRES-HUBERT, L. Morphological analysis of pharmaceutical powders. **Powder Technology**, v. 128, p. 276-286, 2002.

SHAH, M. H.; BIRADAR, S. V.; PARADKAR, A. R. Spray dried glyceryl monooleate-magnesium trisilicate dry powder as cubic phase precursor. **International Journal of Pharmaceutics**, v.323, p. 18–26, 2006.

SOUZA, D. O. C. **Granulação de alimentos: caracterização morfológica das partículas e modelagem matemática do processo**. 2007. 173p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SOUZA, D.O.C.; MENEGALLI, F.C. Image analysis: Statistical study of particle size distribution and shape characterization. **Powder Technology**. v. 214, p. 57-63, 2011.

VISSOTTO, F.Z.; MONTENEGRO, F.; SANTOS, J.M.; OLIVEIRA, S.J.R. Avaliação da influência dos processos de lecitinação e aglomeração nas propriedades físicas de bebida em pó a base de cacau. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 3, p. 666-671, 2006.

TAKEITI, C.Y.; KIECKBUSCH, T.G.; COLLARES, F.P Optimization of the jet steam instantizing process of commercial maltodextrins powders. **Journal of Food Engineering**, v. 86, p. 444-452, 2008.

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

WANG, W. Image analysis of particles by modified Ferret method – best-fit rectangle. **Powder Technology**, v. 165, p. 1-10, 2006.

CAPÍTULO 5. TRANSIÇÕES DE FASE E TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREAS EM ACHOCOLATADOS EM PÓ E SEUS CONSTITUINTES

5.1. INTRODUÇÃO

A preservação das propriedades dos alimentos é bastante desejável, sendo que ao adquirir um produto, o consumidor espera que este mantenha a sua qualidade pelo maior tempo possível, tanto do ponto de vista sensorial quanto microbiológico (CAMPOS LEITE; MURR; PARK, 2005). Os alimentos em pó, em específico os achocolatados, requerem cuidados especiais durante o armazenamento e a distribuição. Nessas etapas, esses produtos podem ser expostos a variadas temperaturas e umidades, que são responsáveis por alterações na cor, fluidez e propriedades de reconstituição em meio líquido (por exemplo, na molhabilidade). Verifica-se que modificações nas características de qualidade dos achocolatados são mais intensas se o produto for transportado para regiões de clima quente e úmido, onde podem vir a apresentar o *caking* (empedramento).

Transições de fase são alterações no estado físico dos materiais que tem grande efeito sobre as suas propriedades físicas. As transições de fase em alimentos ocorrem como um resultado de mudanças na composição ou na temperatura, nas etapas de processamento ou armazenagem. Um material estável é aquele que se encontra em equilíbrio com as condições de temperatura e pressão do ambiente, de forma que não apresente alterações em seu estado físico com o tempo. Compostos quimicamente puros são estáveis, no entanto os alimentos são formados por uma combinação de distintos componentes (carboidratos, lipídios, proteínas, fibras e água). O estado físico dos alimentos, geralmente, é governado pela transição de fase dos seus principais componentes. Uma vez que a água é o principal componente e diluente, na grande maioria dos alimentos, ela deve influenciar no estado físico e nas propriedades dos demais compostos (CAMPOS LEITE; MURR; PARK, 2005).

A maior parte dos alimentos existe em um estado de não equilíbrio amorfo, que pode ser definido como uma falta de organização das moléculas, sendo o

oposto ao estado cristalino, o qual se caracteriza pelo melhor arranjo da estrutura. Esses materiais são geralmente metaestáveis, de modo que seu estado físico e suas propriedades físico-químicas mudam de comportamento durante as etapas de processamento, estocagem, distribuição e consumo (SLADE; LEVINE, 1991).

A transição vítrea consiste em uma transição de fase de segunda ordem, na qual uma substância passa de um sólido-vítreo para um estado semi-líquido gomoso. A transição vítrea de um composto ocorre a certa temperatura, denominada temperatura de transição vítrea (T_g) que é variável com a composição do alimento e com a concentração de água do mesmo.

O conceito de transição vítrea é uma ferramenta importante para o entendimento dos mecanismos das transformações nos produtos alimentícios e para o controle da sua vida-de-prateleira. A temperatura de transição vítrea é considerada como uma temperatura de referência: abaixo de T_g , é esperado que o alimento seja estável; acima desta temperatura, a diferença ($T - T_g$) entre T_g e a temperatura de estocagem T é responsabilizada por controlar a taxa das mudanças físicas, químicas e biológicas. Foi também demonstrado que a transição vítrea permite a identificação dos domínios de conteúdo de umidade e temperatura, onde um produto pode exibir uma textura crocante e dura ou uma textura mole, gomosa e viscosa. Além disso, o conhecimento das variações de propriedades mecânicas e de transporte na faixa de transição vítrea pode contribuir para um melhor controle de algumas operações de processamento de alimentos, tais como secagem, congelamento, liofilização, extrusão e floculação (COLLARES; KIECKBUSCH; FINZER, 2002).

Os produtos alimentícios em pó, que contém carboidratos amorfos, podem passar por mudanças físicas, tais como, cristalização, pegajosidade e compactação durante o processamento, manipulação e estocagem (COLLARES; KIECKBUSCH; FINZER, 2002).

Tanto a pegajosidade, como a compactação e a cristalização estão relacionadas ao fenômeno do colapso. O colapso ocorre quando uma matriz não pode suportar por longo tempo seu próprio peso, levando a mudanças estruturais como a diminuição no volume e a aglomeração de pós secos, contendo

carboidratos amorfos. A compactação é observada quando ocorre um endurecimento e uma redução no escoamento das partículas, que pode levar a uma pobre reidratação e dispersibilidade. Durante o colapso, a umidade é liberada das regiões cristalizadas para as amorfas, o que leva a redução da viscosidade local, desse modo aumentando a taxa de cristalização dos carboidratos amorfos presentes. Portanto, todos os três resultados são fenômenos físicos relacionados ao escoamento de pós-secos (COLLARES; KIECKBUSCH; FINZER, 2002).

O fenômeno da pegajosidade (*stickiness*) é frequentemente encontrado durante a produção ou na estocagem de pós- desidratados, sendo consequência do aumento nas condições de temperatura e umidade relativa. As temperaturas acima de T_g e umidade alta, o produto desidratado poderá passar do estado vítreo para o estado gomoso, ou borrachudo (com uma viscosidade menor), provocando o fenômeno da pegajosidade (COLLARES; KIECKBUSCH; FINZER, 2002).

Acima da temperatura de transição vítreas (para uma dada quantidade de umidade) o pó torna-se pegajoso, sendo essa temperatura denominada como temperatura de sticky-point (AGUILERA; VALLE; KAREL, 1995; ADHIKARI et al., 2005).

O objetivo desta pesquisa foi o de se obter as transições de fase e as temperaturas de transição vítreas de achocolatados em pó e dos principais compostos constituintes desses produtos (açúcar moído, maltodextrina de milho e cacau em pó alcalino). As transições de fase e as temperaturas de transição vítreas foram determinadas numa ampla faixa de atividade de água (de 0,113 a 0,843), buscando com isso uma avaliação mais precisa da estabilidade física dos achocolatados obtidos nos diferentes processos (aglomeração e lecitinação) e da influência das matérias-primas na estabilidade dos produtos formulados.

5.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.2.1 Fatores que influenciam na temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea é específica para cada material e em específico para os achocolatados pode ser influenciada pelos principais fatores: o material plasticizante (umidade), o peso molecular dos componentes da formulação, a composição (ou proporção entre os componentes da fórmula) e o estado de organização das moléculas dos ingredientes (se cristal ou amorfo).

5.2.1.1 Influência do material plasticizante na T_g

A umidade age como um plasticizante nas matrizes de alimentos amorfos e parcialmente cristalinos. A um nível molecular, a plasticização leva a um aumento do espaço intermolecular ou volume livre, diminuindo a viscosidade local e, concomitantemente, aumentando a mobilidade (FERRY, 1980). Assim, uma alta quantidade de água diminui a temperatura de transição vítrea do alimento (ROOS; KAREL, 1991a).

A plasticização implica na íntima compatibilidade de mistura a nível molecular, de modo que um plasticizador é homogeneamente misturado em um polímero ou um polímero em um plasticizador (LEVINE; SLADE, 1992).

O efeito plasticizante da umidade é típico de carboidratos com baixo peso molecular, oligossacarídeos, polissacarídeos e proteínas (ROOS, 1995a).

O efeito plastificante da água pode ser analisado através de diagramas de estado. Nestes diagramas (Figura 5.1), a curva contínua de temperatura de transição vítrea, em função da concentração de sólidos, demonstra o efeito da água na T_g , especialmente a baixos conteúdos de umidade. A temperatura de início da fusão do gelo, a temperatura de transição e a concentração das soluções na máxima concentração por congelamento são indicadas por T'_m , T'_g e C'_g , respectivamente. A linha T_m mostra o ponto de equilíbrio de fusão do gelo acima de T'_m (ROOS, 1995b).

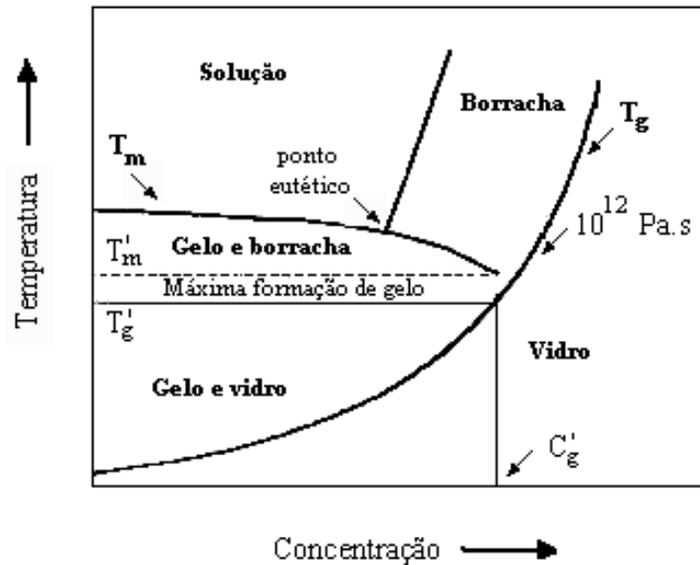


Figura 5.1. Diagrama de Estado mostrando as mudanças acima da temperatura de transição vítrea (T_g) (ROOS, 1995b).

O efeito da umidade na T_g de vários materiais alimentícios tem sido modelado com a equação de Gordon-Taylor (ROOS, 1995c).

$$T_g = \frac{w_w T_{g,w} + k w_s T_{g,s}}{w_w + k w_s} \quad (1)$$

Sendo w_w e w_s as frações mássicas da água e da substância sólida, k é uma constante, $T_{g,w}$ é a temperatura de transição vítrea da água a 135 K e $T_{g,s}$ é a temperatura de transição vítrea da substância sólida.

Segundo Couchman e Karasz (1978), o valor da constante k pode ser obtido pela expressão:

$$k = \frac{\Delta C_{p,s}}{\Delta C_{p,w}} \quad (2)$$

Onde: $\Delta C_{p,i}$ é a variação nas capacidades caloríficas de cada componente que constitui o material analisado.

Como os valores exatos de $\Delta C_{p,i}$ são difíceis de se obter experimentalmente, Roos e Karel (1991b,c) têm usado experimentalmente valores

de T_g a vários conteúdos de água para calcular valores da constante k para carboidratos.

5.2.1.2. Influência da massa molecular na T_g

Na família dos polímeros alimentícios homólogos (isto é, desde o monômero glicose, passando por maltose, maltotrioses, maltodextrinas, até polímeros de alto peso molecular como a amilose e a amilopectina, que são os constituintes do amido), a T_g aumenta com o aumento do peso molecular do composto (LEVINE; SLADE, 1992; MITSUIKI; MIZUNO; MOTOKI, 1999). Bhandari e Howes (1999) afirmaram que os polímeros de baixo peso molecular (por exemplo: sacarose) e os monômeros (por exemplo: frutose e glicose), na sua forma pura, possuem uma baixa temperatura de transição vítrea; longas cadeias de moléculas atribuem ao polímero uma maior temperatura de transição vítrea, como pode ser observado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Temperatura de transição vítrea de açúcares amorfos anidros e carboidratos (BHANDARI; HOWES, 1999)

| Material alimentício | Peso molecular | T_g (°C) |
|----------------------|----------------|------------|
| Frutose | 180 | 5 |
| Glicose | 180 | 31 |
| Galactose | 180 | 32 |
| Sacarose | 342 | 62 |
| Maltose | 342 | 87 |
| Lactose | 342 | 101 |
| Maltodextrinas | | |
| <i>DE 36</i> | 500 | 100 |
| <i>DE 25</i> | 720 | 121 |
| <i>DE 20</i> | 900 | 141 |
| <i>DE 10</i> | 1800 | 160 |
| <i>DE 5</i> | 3600 | 188 |
| Amido | - | 243 |

Nas formulações dos achocolatados normalmente uma grande parte da composição é de açúcares, sendo utilizada principalmente a sacarose. Esse tipo de açúcar possui peso molecular de 342, sendo a sua T_g de 62 °C (BHANDARI; HOWES, 1999). A substituição da sacarose pelas maltodextrinas nas formulações dos achocolatados, preferencialmente pelas maltodextrinas com menor DE (dextrose equivalente), conseqüentemente com maior peso molecular, podem contribuir de forma significativa na obtenção de produtos em pó com maiores T_g e, portanto, mais resistentes as alterações de qualidade durante a sua vida-de-prateleira. As maltodextrinas recomendadas para uso nas formulações dos achocolatados são as de 10 e 20 DE. O uso dessas já contribui para a obtenção dos achocolatados com maiores pesos moleculares e, portanto, mais estáveis.

Para uma família de polímeros alimentícios homólogos, tais como maltodextrinas com diferentes pesos moleculares médios, a equação desenvolvida por Fox e Flory (1950) (Equação 3) tem sido usada para determinar o efeito do peso molecular do polímero alimentício na T_g (SLADE; LEVINE, 1994; ROOS; KAREL, 1991a).

$$T_g = T_g(\infty) - K_g \frac{1}{M} \quad (3)$$

Onde:

T_g - temperatura de transição vítrea;

K_g - constante (-25.000 K);

$T_{g(\infty)}$ - T_g limite para um peso molecular infinito (amido);

M - peso molecular;

T_g e $T_{g(\infty)}$ - são dependentes do material.

Busin, Buisson e Bimbenet (1996) chegaram a uma relação linear entre T_g (°C) e a Dextrose Equivalente (DE) para maltodextrinas na faixa de DE (2 – 100) com um coeficiente de correlação satisfatório ($r = 0,98$) (Equação 4). Os autores sugeriram que a medida de T_g poderia ser bastante útil na determinação do grau de hidrólise do amido.

$$T_g = -1,4(DE) + 449,5 \quad (4)$$

A T_g de alimentos com peso molecular elevado tais como amidos e proteínas não pode ser determinada experimentalmente, visto que o amido se decompõe antes de alcançar a T_g . Neste caso a T_g pode apenas ser predita (BUSIN; BUISSON; BIMBENET, 1996; ROOS, 1995a), como um intercepto ($T_{g\infty}$) do gráfico de T_g versus $1/M$ (Equação 4). Embora a correlação geral entre o peso molecular e a T_g dos carboidratos tenha se tornado bem estabelecida e amplamente aceita, a T_g pode variar substancialmente, até mesmo em composto de mesmo peso molecular, devido às diferenças nas estruturas químicas (SLADE; LEVINE, 1994).

5.2.1.3. Influência da composição na T_g

Existem duas relações fundamentais usadas para correlacionar o efeito da composição na temperatura de transição vítrea. Uma origina-se da condição de continuidade da entropia em T_g e a outra da condição de continuidade do volume (COUCHMAN; KARAZ, 1978). A primeira relação, para um sistema de dois componentes, corresponde à equação de Gordon-Taylor (ROOS, 1995b) que pode ser expandida para descrever sistemas com um maior número de componentes, como foi demonstrado por Arvanitoyannis et al. (1993) para o sistema glicose-frutose-água e por Kalichevsky e Blanshard (1993) para o sistema água-frutose-amilopectina:

$$T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} T_{g2} + w_3 \Delta C_{p3} T_{g3}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2} + w_3 \Delta C_{p3}} \quad (5)$$

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

Seo et al. (2006) estabeleceram que as temperaturas de transição vítrea de misturas de monossacarídeo-monossacarídeo (sorbitol-glicose) e de dissacarídeo-dissacarídeo (sacarose-trealose) podiam ser descritas pela equação convencional

de Gordon-Taylor, mas constataram que as temperaturas de transição vítreas de misturas de monossacarídeo-dissacarídeo (sorbitol-sacarose, glicose-sacarose) e monossacarídeo-trissacarídeo (glicose-maltotriose) não se ajustavam bem a essa equação e que o desvio para as misturas de monossacarídeo-trissacarídeo era maior do que para as misturas de monossacarídeo-dissacarídeo. Para analisar a T_g das misturas de açúcares, a equação de Gordon-Taylor foi modificada, sendo capaz de descrever as temperaturas de transição vítreas de misturas de monossacarídeo-dissacarídeo e monossacarídeo-trissacarídeo:

$$T_g = \frac{w_a^n T_a + k' w_b^n T_b}{w_a^n + k' w_b^n} \quad (6)$$

Sendo w_a e w_b as frações mássicas e T_a e T_b as temperaturas de transição vítreas dos componentes a e b. O parâmetro n é de ajuste da equação de Gordon-Taylor e considera o tamanho e forma das moléculas de açúcar; o parâmetro k' está relacionado com o coeficiente de expansão térmica entre os estados vítreo e líquido.

O abaixamento da T_g com o aumento da concentração da sacarose foi observado por Torreggiani et al. (1999) em sucos de morango no qual foram adicionados 20% de carboidratos como maltose, sorbitol e mistura de glicose-frutose-sacarose (2:2:0,5) (TORREGGIANI et al., 1999).

5.2.1.4. Influência do estado de organização das moléculas dos ingredientes (se cristal ou amorfo)

O estado amorfo das moléculas é menos organizado que o estado cristalino. Devido às estruturas das moléculas apresentarem várias configurações de “desordem”, uma vasta variedade de estados amorfos é possível. O estado amorfo é instável e apresenta tendência a cristalizar. A mudança na estrutura do açúcar do estado amorfo para o cristalino somente pode ser observada se uma

substância solúvel (exemplos: água, vanilina, álcool, acetona, etc.) for misturada com o açúcar no estado amorfo (NIEDIEK, 1991).

Durante o processo de moagem do açúcar ocorre um aumento da temperatura na área de fratura. A temperatura pode alcançar até 2538°C num tempo muito rápido de quebra do cristal. Esse aquecimento durante a quebra leva a fusão da camada de açúcar na área de fratura, sendo esta responsável pelo empedramento do açúcar moído (NIEDIEK, 1991; KRUGER, 2009).

O açúcar amorfo adsorve umidade do ambiente até que o conteúdo de água seja suficiente para que ocorra a cristalização. A cristalização pode levar a um aumento da capacidade de coesão e de empedramento do pó, visto que é precedida pela sorção de umidade do ar e a formação de pontes entre as partículas (NIEDIEK, 1991; FITZPATRICK et al., 2007).

A presença de açúcar na forma de cristal acelera a cristalização do açúcar no estado amorfo, visto que o açúcar cristalizado atua como gérmen de cristalização (GLORIA; SIEVERT, 2001).

5.2.2. Transições de fase

Dentre os componentes dos achocolatados, o que certamente apresenta transição de fase é o cacau em pó, devido à presença da manteiga de cacau. Essa gordura típica do cacau possui a habilidade de cristalizar em diferentes formas polimórficas (polimorfismo). Seis diferentes formas polimórficas são identificadas: γ , α , β_{III} , β_{IV} , β_V , β_{VI} (WINDHAB; ZENG, 1998).

A forma γ é obtida pelo rápido resfriamento a baixas temperaturas, sendo muito instável e tendo ponto de fusão por volta de 17 °C. Essa forma polimórfica rapidamente se modifica para a forma α , que por sua vez apresenta temperatura de fusão de 21-22 °C. A forma polimórfica α se transforma lentamente nas formas β_{III} (fusão: 25,5 °C) e β_{IV} (fusão: 27-29 °C), sendo que a forma β_{IV} rapidamente muda para β_V . As formas β_V e β_{VI} são as formas polimórficas mais estáveis da manteiga de cacau. No processo de obtenção do cacau em pó, após a etapa de pulverização, o cacau é submetido a uma temperagem (resfriamento controlado),

visando à cristalização da manteiga de cacau na forma estável (β_V). Essa forma polimórfica apresenta temperatura de fusão entre 29,0 e 33,5 °C. Já a forma β_{VI} , que apresenta temperatura de fusão de 36 °C, é obtida apenas após um período de tempo, quando o produto está armazenado, sendo a forma polimórfica mais resistente ao derretimento (TALBOT, 1994; WINDHAB; ZENG, 1998).

5.2.3. Calorimetria diferencial de varredura

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica analítica térmica que determina as propriedades de transição vítreas de um material devido a mudanças em seu calor específico induzidas pela mobilidade molecular (FITZPATRICK et al., 2007). A variação da capacidade calorífica pode ser determinada pelos valores de mudança na densidade de fluxo de calor, ΔY , da taxa de aumento da temperatura (*scanning rate*) e massa da amostra, de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta C_p = \frac{\Delta Y}{m_m \times r_{sc}} \quad (7)$$

Onde:

ΔC_p - capacidade calorífica (J/g°C);

ΔY - variação da densidade de fluxo de calor (mW);

m_m - massa de material (g);

r_{sc} - taxa de variação da temperatura (°C/s).

O DSC é insensível a T_g quando a mudança no calor específico é pequena e complicações nas determinações existem com sistemas multicomponentes quando os vários constituintes sofrem muitas transições térmicas dentro da mesma faixa de temperatura, sendo a interpretação dos dados para estes sistemas muito complexa.

5.3. MATERIAIS E MÉTODOS

5.3.1 Material

Os achocolatados em pó foram formulados com a sacarose de cana (fornecedor Copersucar; especificação cristal tipo 3; pré-tratamento: moagem moinho martelos Treu peneira de 3,2 mm; peneiragem em peneira de 119 μm , sendo utilizados nos formulados os cristais passantes na peneira; tamanho médio de partícula de 100 μm); maltodextrina de milho (fornecedor Corn Products; especificação 20 DE; tamanho médio de partícula de 138 μm) e cacau em pó (fornecedor Barry Callebaut Brasil; especificação RL / Alcalino, 11-12% de manteiga de cacau; tamanho médio de partícula de 10 μm). A formulação estudada foi: 80% de sacarose, 12% de maltodextrina e 8% de cacau em pó. Para a lecitinação da mistura foi utilizado 0,3% de lecitina natural de soja de baixa viscosidade (fornecedor Solae; especificação Lecsam L; viscosidade 2900 cP / temperatura 24 °C) sobre o peso total da formulação.

5.3.2 Processos de mistura, lecitinação e aglomeração com vapor

Os componentes do achocolatado foram misturados em equipamento *ribbon blender* (marca Inco; capacidade: 20 L pó), em condição ambiente (25 °C), por 20 min, a 120 rpm. Em seguida e no mesmo equipamento a lecitina de soja foi incorporada à mistura de pós, utilizando-se um bico aspersor (marca Spraying Systems; especificação ¼ J, 73320SS), posicionado no centro da parte superior do misturador.

O sistema de aspersão de lecitina era constituído por um tanque pulmão pressurizado (2,0 bar) com capacidade para 1,5 L. Durante a lecitinação foram mantidas as mesmas condições de tempo e rotação das pás utilizadas na mistura. Posteriormente o achocolatado foi misturado por 20 min, visando a uma adequada distribuição da lecitina por toda a mistura dos componentes.

O processo de aglomeração foi realizado em aglomerador piloto com vapor (ICF Industrie CIBEC s.p.a., Itália), neste estudo ajustado para condição média das variáveis de processo (pressão do vapor: 1,4 bar; temperatura do secador rotativo: 95 °C; velocidade de rotação do secador: 32 rpm e vazão de sólidos na alimentação: 550 g/min).

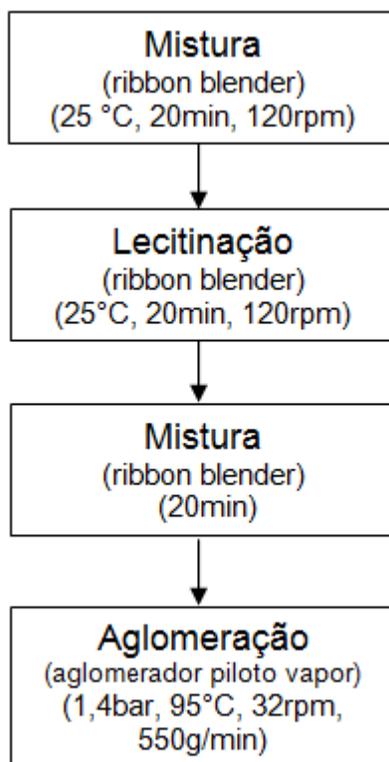


Figura 5.2. Fluxograma com as etapas de processamento para a obtenção de achocolatados em pó aglomerados.

5.3.3 Análise de composição centesimal

As determinações do teor de umidade, cinzas e proteína para os achocolatados, cacau em pó e açúcar moído foram realizadas utilizando-se os métodos oficiais de análise de acordo com a A.O.A.C. (HORWITZ, 2006a,b,c,d,e, f) e para a maltodextrina foram empregados os métodos do Ministério da Saúde / ANVISA (ZENEON; PASCUET, 2005a,b,c). Os lipídios totais foram obtidos de

acordo com Zenebon e Pascuet (2005d,e) e a quantidade de calorías foi determinada de acordo com Kalil (1975), Passmore, Nicol e Rao (1975) e United States Department of Agriculture (U.S.D.A., 1963).

5.3.4 Determinação das transições de fase e temperaturas de transição vítrea (T_g) dos achocolatados e seus constituintes

As análises de transição de fase e temperaturas de transição vítrea (T_g) foram realizadas no Calorímetro Diferencial de Varredura TA-MDSC 2920 (TA Instruments, New Castle, EUA), provido de um sistema de refrigeração (RCS - Refrigerated Cooling System). Para atingir temperaturas abaixo de $-70\text{ }^\circ\text{C}$, foi utilizado nitrogênio líquido. Hélio (25 ml/min) foi empregado como gás de purga. Calibrou-se o equipamento com amostra de índio ($T_{\text{fusão}} = 156,6\text{ }^\circ\text{C}$) e a verificação da calibração foi feita com azobenzol ($T_{\text{fusão}} = 68,0\text{ }^\circ\text{C}$).

Uma cápsula de alumínio vazia foi utilizada como referência para as análises. Amostras de 5 a 10 mg de produto foram pesadas em cápsulas herméticas de alumínio (20 μL), em triplicata, tomando-se o cuidado para que as cápsulas vazias não tivessem diferença de peso maior do que 0,1 mg em relação à cápsula de referência. As cápsulas contendo as amostras foram colocadas abertas em potes plásticos fechados com tampa até o equilíbrio ser atingido (aproximadamente 10 dias). Cada pote plástico continha uma solução salina supersaturada com os seguintes valores de atividade de água (A_w): 0,113 (LiCl); 0,225 (CH_3COOK); 0,328 (MgCl_2); 0,432 (K_2CO_3); 0,529 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$]; 0,688 (KI); 0,753 (NaCl) e 0,843 (KCl). Para leitura no DSC, as cápsulas foram seladas hermeticamente e a massa final de amostra (massa de amostra pesada \pm a quantidade de água que a amostra ganhou / perdeu) foi obtida pela diferença de peso entre a cápsula selada e a cápsula vazia.

Os resultados foram analisados pelo Software TA Universal Analysis 2000.

Os métodos utilizados para a obtenção das curvas de transição de fase e transição vítrea variaram em função da amostra avaliada. Na análise da maltodextrina foi empregado o método de acordo com Takeiti (2007). Os métodos

usados nas análises do açúcar, dos achocolatados e do cacau foram adaptados de estudos realizados por Sablani, Shrestha e Bhandari (2008).

Para a maltodextrina, o procedimento utilizado foi: equilíbrio a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; isotérmico por 1 min; aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $180\text{ }^{\circ}\text{C}$; isotérmico por 1 min; resfriamento até $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$; isotérmico por 1 min; aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $180\text{ }^{\circ}\text{C}$; equilíbrio a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para o cacau em pó: equilíbrio a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$; isotérmico por 1 min; aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; isotérmico por 1 min; resfriamento a $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$; isotérmico por 1 min; aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; equilíbrio a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para o açúcar moído e para os achocolatados lecitinado e aglomerado: equilíbrio a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$; isotérmico por 1 min; aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $120\text{ }^{\circ}\text{C}$; isotérmico por 1 min; resfriamento a $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$; isotérmico por 1 min; aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $120\text{ }^{\circ}\text{C}$; equilíbrio a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4.1 Composição centesimal

As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam a composição centesimal do achocolatado lecitinado e do achocolatado aglomerado, respectivamente. Nas Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6 são apresentadas as composições centesimais do açúcar moído, da maltodextrina de milho e do cacau em pó, respectivamente.

Tabela 5.2. Composição centesimal do achocolatado lecitinado (b.u.)

| Determinações | Resultados |
|------------------------------|-------------------|
| Umidade (g/100g) | 1,1 (0,0)* |
| Cinzas (g/100g) | 0,7 (0,0)* |
| Lipídios Totais (g/100g) | 1,1 (0,0)* |
| Proteína (N x 6,25) (g/100g) | 2,0 (0,0)* |
| Carboidratos Totais (g/100g) | 95,1** |
| Calorias (kcal/100g) | 398*** |

* Média e estimativa de desvio padrão.

** Calculado por diferença: 100 - (g/100g umidade + g/100g cinzas + g/100g proteína + g/100g lipídeos totais)

*** O valor calórico da amostra foi calculado pela soma das porcentagens de proteínas e carboidratos multiplicados pelo fator 4 (kcal/g) somado ao teor de lipídios totais multiplicado pelo fator 9 (kcal/g).

Tabela 5.3. Composição centesimal do achocolatado aglomerado (b.u.)

| Determinações | Resultados |
|------------------------------|-------------------|
| Umidade (g/100g) | 1,4 (0,0)* |
| Cinzas (g/100g) | 0,8 (0,0)* |
| Lipídios Totais (g/100g) | 1,1 (0,0)* |
| Proteína (N x 6,25) (g/100g) | 2,0 (0,0)* |
| Carboidratos Totais (g/100g) | 94,7** |
| Calorias (kcal/100g) | 397*** |

* Média e estimativa de desvio padrão.

** Calculado por diferença: 100 - (g/100g umidade + g/100g cinzas + g/100g proteína + g/100g lipídeos totais).

*** O valor calórico da amostra foi calculado pela soma das porcentagens de proteínas e carboidratos multiplicados pelo fator 4 (kcal/g) somado ao teor de lipídios totais multiplicado pelo fator 9 (kcal/g).

Tabela 5.4. Composição centesimal do açúcar moído (b.u.)

| Determinações | Resultados |
|------------------------------|-------------------|
| Umidade (g/100g) | 0,1 (0,0)* |
| Cinzas (g/100g) | ND < 0,1** |
| Lipídios Totais (g/100g) | ND < 0,1** |
| Proteína (N x 5,75) (g/100g) | ND < 0,1** |
| Carboidratos Totais (g/100g) | 99,9*** |
| Calorias (kcal/100g) | 400**** |

* Média e estimativa de desvio padrão.

** ND = Não detectado.

*** Calculado por diferença: 100 - (g/100g umidade + g/100g cinzas + g/100g proteína + g/100g lipídeos totais).

**** O valor calórico da amostra foi calculado pela soma das porcentagens de proteínas e carboidratos multiplicados pelo fator 4 (kcal/g) somado ao teor de lipídios totais multiplicado pelo fator 9 (kcal/g).

Tabela 5.5. Composição centesimal da maltodextrina de milho (b.u.)

| Determinações | Resultados |
|------------------------------|-------------------|
| Umidade (g/100g) | 5,1 (0,0)* |
| Cinzas (g/100g) | 0,2 (0,0)* |
| Lipídios Totais (g/100g) | ND < 0,1** |
| Proteína (N x 5,75) (g/100g) | 0,1 (0,0)* |
| Carboidratos Totais (g/100g) | 94,6*** |
| Calorias (kcal/100g) | 379**** |

* Média e estimativa de desvio padrão.

** ND = Não detectado.

*** Calculado por diferença: 100 - (g/100g umidade + g/100g cinzas + g/100g proteína + g/100g lipídeos totais).

**** O valor calórico da amostra foi calculado pela soma das porcentagens de proteínas e carboidratos multiplicados pelo fator 4 (kcal/g) somado ao teor de lipídios totais multiplicado pelo fator 9 (kcal/g).

Tabela 5.6. Composição centesimal do cacau alcalino em pó (b.u.)

| Determinações | Resultados |
|------------------------------|-------------------|
| Umidade (g/100g) | 4,0 (0,0)* |
| Cinzas (g/100g) | 9,1 (0,0)* |
| Lipídios Totais (g/100g) | 13,0 (0,1)* |
| Proteína (N x 5,75) (g/100g) | 22,8 (0,2)* |
| Carboidratos Totais (g/100g) | 51,1** |
| Calorias (kcal/100g) | 413*** |

* Média e estimativa de desvio padrão.

** Calculado por diferença: 100 - (g/100g umidade + g/100g cinzas + g/100g proteína + g/100g lipídeos totais).

*** O valor calórico da amostra foi calculado pela soma das porcentagens de proteínas e carboidratos multiplicados pelo fator 4 (kcal/g) somado ao teor de lipídios totais multiplicado pelo fator 9 (kcal/g).

Analisando-se as Tabelas 5.2 a 5.6 verifica-se que a quantidade mais significativa na composição dos achocolatados é de carboidratos, provenientes do açúcar moído (99,9% de carboidratos) e da maltodextrina (94,6% de carboidratos). O pequeno teor de proteínas e de lipídios dos achocolatados (2,0% e 1,1%, respectivamente), é proveniente do cacau, que por sua vez possui em sua composição 51,1% de carboidratos, 22,8% de proteínas e 13,0% de lipídios.

5.4.2 Determinação das transições de fase e temperaturas de transição vítreas (T_g) das matérias-primas

5.4.2.1 Açúcar moído (sacarose de cana)

As temperaturas de transição de fase para o açúcar moído são apresentadas nas Tabelas 5.7 e 5.8. Na Tabela 5.7 são mostrados os valores obtidos de T_o , T_m e ΔH para o 1° pico exotérmico e na Tabela 5.8 os valores

dessas mesmas variáveis para o 2º pico exotérmico. Foram verificados dois picos exotérmicos na primeira varredura e dois picos exotérmicos na segunda varredura.

Tabela 5.7. Transição de fase para o açúcar moído (1º pico exotérmico)

| Solução Salina Supersaturada | Aw | Açúcar Moído | | | |
|-----------------------------------|-------|----------------|--------------------|--------------------|----------|
| | | Varredura | 1º Pico Exotérmico | | |
| | | | T ₀ (C) | T _m (C) | ΔH (J/g) |
| LiCl | 0,113 | 1 ^a | -2,1±4,8 | 8,0±2,5 | 0,2±0,3 |
| | | 2 ^a | 4,9±0,0 | 7,0±0,0 | 0,5±0,0 |
| CH ₃ COOK | 0,225 | 1 ^a | -1,6±1,0 | 1,6±0,2 | 1,0±0,3 |
| | | 2 ^a | 6,3±3,9 | 9,7±3,7 | 0,1±0,3 |
| MgCl ₂ | 0,328 | 1 ^a | 3,8±8,3 | 10,4±5,0 | 0,4±0,3 |
| | | 2 ^a | 6,6±2,0 | 7,9±2,0 | 0,2±0,0 |
| K ₂ CO ₃ | 0,432 | 1 ^a | 0,6±4,1 | 8,0±1,0 | 0,9±0,3 |
| | | 2 ^a | 6,3±0,9 | 7,7±1,0 | 0,1±0,0 |
| Mg(NO ₃) ₂ | 0,529 | 1 ^a | 1,3±2,5 | 8,5±0,7 | 0,3±0,3 |
| | | 2 ^a | 2,8±5,4 | 8,0±2,1 | 0,0±0,0 |
| KI | 0,688 | 1 ^a | -0,6±0,8 | 4,9±4,0 | 0,5±0,4 |
| | | 2 ^a | 4,4±0,3 | 5,3±0,4 | 0,1±0,1 |
| NaCl | 0,753 | 1 ^a | 1,3±2,0 | 5,4±2,3 | 0,3±0,5 |
| | | 2 ^a | 4,1±1,4 | 5,4±1,5 | 0,1±0,0 |
| KCl | 0,843 | 1 ^a | -0,9±0,2 | 2,5±1,4 | 0,6±0,3 |
| | | 2 ^a | - | - | - |

Tabela 5.8. Transição de fase para o açúcar moído (2º pico exotérmico)

| Solução Salina Supersaturada | Aw | Açúcar Moído | | | |
|-----------------------------------|-------|----------------|--------------------|--------------------|----------|
| | | Varredura | 2º Pico Exotérmico | | |
| | | | T ₀ (C) | T _m (C) | ΔH (J/g) |
| LiCl | 0,113 | 1 ^a | 28,0±0,8 | 30,9±0,7 | 0,4±0,1 |
| | | 2 ^a | 28,8±1,0 | 31,6±0,1 | 0,4±0,1 |
| CH ₃ COOK | 0,225 | 1 ^a | 30,6±0,9 | 34,1±1,1 | 0,7±0,3 |
| | | 2 ^a | 27,4±0,4 | 31,3±0,1 | 0,5±0,0 |
| MgCl ₂ | 0,328 | 1 ^a | 28,2±2,6 | 34,2±1,5 | 0,6±0,1 |
| | | 2 ^a | 28,6±0,3 | 31,6±0,0 | 0,5±0,0 |
| K ₂ CO ₃ | 0,432 | 1 ^a | 30,6±3,2 | 34,5±2,4 | 0,8±0,3 |
| | | 2 ^a | 29,6±0,8 | 32,5±0,6 | 0,6±0,1 |
| Mg(NO ₃) ₂ | 0,529 | 1 ^a | 30,3±1,3 | 34,5±2,0 | 0,5±0,2 |
| | | 2 ^a | 29,5±1,2 | 32,4±1,1 | 0,4±0,1 |
| KI | 0,688 | 1 ^a | 32,9±3,3 | 28,6±0,4 | 0,6±0,1 |
| | | 2 ^a | 28,6±0,4 | 31,4±0,8 | 0,5±0,1 |
| NaCl | 0,753 | 1 ^a | 28,3±1,3 | 32,0±3,6 | 0,7±0,6 |
| | | 2 ^a | 28,1±0,5 | 31,0±0,9 | 0,5±0,1 |
| KCl | 0,843 | 1 ^a | 28,7±2,9 | 31,2±2,6 | 0,7±0,1 |
| | | 2 ^a | 27,3±0,4 | 29,8±0,5 | 0,5±0,2 |

Os picos exotérmicos observados nos termogramas para o açúcar moído sugeriram que esse componente da formulação, com a adsorção de umidade, durante o acondicionamento da amostra, cristalizou. O açúcar moído usado na formulação dos achocolatados, obtido em moinhos de martelos a partir de açúcar cristal, apresentou na composição porção cristalina, além da fase amorfa. É conhecido que quando o açúcar é obtido pela moagem do açúcar cristal, camadas superficiais de produto amorfo são formadas, sendo a proporção estimada da fase

amorfa de aproximadamente 2% (KRUGER, 2009). Essas camadas superficiais têm a habilidade de adsorver umidade mais rapidamente de ambientes com menor umidade relativa, se comparado ao açúcar cristal (KRUGER, 2009). A porção amorfa adsorve água até se cristalizar (BHANDARI; HARTEL, 2005).

Durante o processo de aglomeração, a porção amorfa do açúcar moído deve, portanto, adsorver a umidade do vapor e cristalizar. Mas há de se considerar a alta temperatura do vapor (aproximadamente 104 °C para pressão de vapor de 1,4 bar) durante a aglomeração, o que levou o açúcar moído a uma condição de temperatura acima da de transição vítrea. O açúcar moído, portanto, nessa condição, passa a ser um veículo para a granulação. Não foi possível determinar nos termogramas a T_g do açúcar moído. Para esse estudo foi, portanto, considerada a T_g da sacarose que segundo Roos (2005a) é da ordem de 52 a 56 °C.

5.4.2.2 Maltodextrina (DE 20)

As temperaturas de transição vítrea para a maltodextrina em função da atividade de água são apresentadas na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Transição vítrea para a maltodextrina

| Solução Salina Supersaturada | Maltodextrina | | |
|--------------------------------|---------------|----------------|---------------------------------|
| | A_w | Varredura | Transição Vítreas T_g (°C) |
| LiCl | 0,113 | 1 ^a | 80,8 ± 2,5 |
| | | 2 ^a | 58,6 ± 2,4 |
| CH ₃ COOK | 0,225 | 1 ^a | 67,2 ± 2,2 |
| | | 2 ^a | 52,4 ± 1,3 |
| MgCl ₂ | 0,328 | 1 ^a | 64,8 ± 1,2 |
| | | 2 ^a | 53,2 ± 1,5 |
| K ₂ CO ₃ | 0,432 | 1 ^a | 53,3 ± 0,4 |

| | | | |
|-----------------------------------|-------|----------------|------------|
| | | 2 ^a | 54,5 ± 0,7 |
| Mg(NO ₃) ₂ | 0,529 | 1 ^a | 52,7 ± 0,6 |
| | | 2 ^a | 57,2 ± 0,6 |
| KI | 0,688 | 1 ^a | 60,4 ± 1,5 |
| | | 2 ^a | 52,2 ± 1,4 |
| NaCl | 0,753 | 1 ^a | -6,8 ± 0,4 |
| | | 2 ^a | -4,8 ± 1,5 |
| KCl | 0,843 | 1 ^a | -4,9 ± 0,7 |
| | | 2 ^a | -6,1 ± 0,7 |

Os valores de T_g obtidos para a maltodextrina foram próximos aos encontrados por Takeiti (2007) para maltodextrina comercial de mesma DE.

Verificou-se que a maltodextrina utilizada na formulação (DE 20) apresentou valores de T_g elevados, até a atividade de água de 0,688, sendo portanto um componente bastante adequado para se utilizar nas formulações de achocolatados e produtos em pó em geral, com o objetivo de aumentar a sua estabilidade, durante a vida-de-prateleira. A adição de maltodextrina e agentes anti-caking, monoestearato de glicerol e fosfato tricálcico, foi estudada por Jaya e Das (2004), visando diminuir a pegajosidade de manga em pó durante o processo de secagem a vácuo. Esses autores verificaram que a adição da maltodextrina diminuiu de forma bastante significativa a pegajosidade da manga em pó ao se comparar com os outros aditivos pesquisados, tornando-a menos higroscópica. A manga em pó, por possuir em sua composição uma grande quantidade de açúcares com baixo peso molecular, principalmente a frutose [$T_g = 5$ °C, segundo Bhandari e Howes (1999)] apresenta uma baixa T_g , é muito higroscópica no estado amorfo e o produto seco é bastante pegajoso. A adição da maltodextrina contribuiu para o aumento da T_g da mistura, levando a uma diminuição da pegajosidade do pó e conseqüente aumento da sua estabilidade. O efeito da adição de maltodextrina sobre a cinética de secagem e propriedades de pegajosidade de açúcares, utilizando soluções com diferentes combinações de

frutose, glicose, sacarose, ácido cítrico, maltodextrina e água foi estudado por Adhikari et al. (2004). Esses autores constataram que a adição de maltodextrina reduziu significativamente a pegajosidade na superfície da solução de açúcares de baixo peso molecular, demonstrando ser efetiva a sua aplicação no processo de secagem de sucos de frutas.

A T_g da maltodextrina apresentou valores bastante baixos nas atividades de água de 0,753 e 0,843, que variaram de -6,8 a -4,9 °C. Durante a aglomeração, quando a maltodextrina entra em contato com o vapor, esses níveis de atividade de água são alcançados, o produto torna-se muito pegajoso, sendo um excelente veículo para a aglomeração dos outros componentes do achocolatado (açúcar moído e cacau). Após a etapa de secagem, que ocorreu no secador rotativo, o excesso de umidade foi retirado, e o achocolatado passou a níveis de atividade de água de 0,225 a 0,328; nessas atividades de água a maltodextrina é um produto vítreo com alta estabilidade (T_g entre 52,4 e 64,8 °C).

A T_g da mistura aumenta com o peso molecular dos componentes (BHANDARI; HOWES, 1999). Considerando-se que, segundo esses autores, a sacarose apresenta peso molecular de 342 g e a maltodextrina (DE 20) de 900 g, reafirma-se a vantagem da utilização da maltodextrina em maiores proporções nas formulações dos achocolatados, em detrimento da sacarose, visando ao aumento da estabilidade do pó.

Comercialmente as maltodextrinas em pó estão disponíveis nas formas 5, 10, 15 e 20 DE, sendo que para achocolatados os tipos 10 e 20 DE são os mais recomendados. Essa recomendação se deve ao atributo “corpo da bebida” (viscosidade da solução quando o pó é reconstituído em líquido), que aumenta com o uso da maltodextrina de 5 para a de 20 DE. A presença de cadeias mais longas de sacarídeos, que ocorre nas maltodextrinas de maior DE (10 e 20) é mais vantajosa por se obter produtos em pó que quando reconstituídos em líquido apresentam maior corpo. Conciliando o atributo corpo da bebida e os valores elevados de T_g da maltodextrina 20 DE, constata-se que este componente é bastante adequado para a utilização nas formulações dos achocolatados em pó.

5.4.2.3 Cacau em pó alcalino

As temperaturas de transição de fase determinadas para o cacau em pó alcalino em distintas atividades de água são apresentadas na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Transição de fase para o cacau alcalino

| Cacau em Pó Alcalino | | | | | |
|-----------------------------------|-------|----------------|--------------------|--------------------|----------|
| Solução Salina Supersaturada | Aw | Varredura | Pico Endotérmico | | |
| | | | T ₀ (C) | T _m (C) | ΔH (J/g) |
| LiCl | 0,113 | 1 ^a | 32,5±0,3 | 34,8±0,2 | 14,3±0,9 |
| | | 2 ^a | 13,3±0,1 | 18,1±0,1 | 7,6±0,4 |
| CH ₃ COOK | 0,225 | 1 ^a | 33,0±0,3 | 35,1±0,1 | 12,4±0,4 |
| | | 2 ^a | 13,2±0,1 | 18,1±0,1 | 8,1±0,2 |
| MgCl ₂ | 0,328 | 1 ^a | 33,0±0,3 | 34,8±0,2 | 12,7±0,2 |
| | | 2 ^a | 13,4±0,0 | 18,3±0,0 | 7,7±0,5 |
| K ₂ CO ₃ | 0,432 | 1 ^a | 32,4±0,2 | 34,6±0,2 | 13,9±0,9 |
| | | 2 ^a | 13,4±0,2 | 18,1±0,1 | 6,9±0,8 |
| Mg(NO ₃) ₂ | 0,529 | 1 ^a | 32,1±0,4 | 34,9±0,0 | 17,7±1,2 |
| | | 2 ^a | 13,6±0,1 | 18,3±0,1 | 7,7±0,0 |
| KI | 0,688 | 1 ^a | 32,2±0,4 | 34,7±0,3 | 15,9±2,6 |
| | | 2 ^a | 13,6±0,3 | 18,5±0,4 | 7,8±0,4 |
| NaCl | 0,753 | 1 ^a | 32,2±0,2 | 34,6±0,1 | 12,8±0,2 |
| | | 2 ^a | 13,7±0,5 | 18,4±0,1 | 6,6±1,0 |
| KCl | 0,843 | 1 ^a | 32,4±0,0 | 34,8±0,0 | 11,0±5,9 |
| | | 2 ^a | 14,0±0,4 | 18,6±0,0 | 5,9±1,1 |

Para o cacau em pó alcalino foram verificadas transições de fase caracterizadas por picos endotérmicos, conforme observado nas 1^a e 2^a varreduras apresentadas na Tabela 5.10. Na primeira varredura foram medidos dois picos endotérmicos, sendo a temperatura de pico máximo de 35,0 °C. Na

segunda varredura verificou-se um pico endotérmico de menor temperatura (18,1 °C).

As transições de fase verificadas nas 1^a e 2^a varreduras (temperaturas de 35 °C e 18,1 °C) ocorreram devido à fusão da manteiga de cacau (13% da composição em base úmida do cacau em pó é de gordura, conforme mostrado na Tabela 5.6). Quimicamente as gorduras são glicerídeos com 3 ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol. A maioria das gorduras forma cristais com várias formas polimórficas (mesma composição química com diferentes arranjos moleculares). Para as gorduras que contêm em sua composição apenas um pequeno número de triglicerídeos como a manteiga de cacau (com SOS, POP, triglicerídeos SOP; S denota ácido esteárico, P ácido palmítico e O ácido oléico) acima de 6 formas polimórficas tem sido identificadas (γ , α , β_{III} , β_{IV} , β_V , β_{VI}), conforme relatado por Windhab e Zeng (1998). No processo de obtenção do cacau em pó, após a etapa de pulverização, o cacau é submetido a uma temperagem (resfriamento controlado), visando à cristalização da manteiga de cacau na forma estável (β_V). Essa forma polimórfica apresenta temperatura de fusão entre 29,0 e 33,5 °C (WINDHAB; ZENG, 1998), sendo essa a forma polimórfica identificada na transição de fase do cacau alcalino (1^a varredura). A temperagem incorreta do cacau em pó pode resultar em alterações na aparência visual (a denominada “cor externa”) e grumos podem se formar no pó. O produto pode ainda se tornar mais claro devido ao *fat bloom* (migração de manteiga de cacau para a superfície do pó). Porém, a cor denominada “intrínseca” do pó (cor após o uso, como por exemplo, em uma bebida) não será mudada.

A transição de fase da 2^a varredura do cacau alcalino indicou temperaturas de fusão entre 13 e 18 °C, sendo essas correspondentes à forma polimórfica γ (WINDHAB; ZENG, 1998). Essa forma cristalina da manteiga de cacau é obtida do rápido resfriamento a baixas temperaturas, condições que ocorreram durante a análise no DSC (corrida que precedeu a 2^a varredura). Trata-se de uma forma cristalina bastante instável, devido às baixas temperaturas de fusão; sendo que esta forma polimórfica da manteiga, com o tempo de armazenamento, pode vir a se cristalizar em formas mais estáveis (α , β_{III} , β_{IV} , β_V e β_{VI}) (TALBOT, 2009).

5.4.3 Determinação das transições de fase e temperaturas de transição vítrea (T_g) dos achocolatados

5.4.3.1 Achocolatado lecitinado

Para o estudo foi formulado um achocolatado composto por 80% de sacarose moída, 12% de maltodextrina de milho (20 DE) e 8% de cacau em pó alcalino. Posteriormente foi realizada a lecitinação da mistura por meio da aspersão de lecitina de soja na proporção de 0,3% sobre o peso total da formulação.

As temperaturas de transição de fase e transição vítrea para o achocolatado em pó lecitinado são apresentadas nas Tabelas 5.11 e 5.12, respectivamente.

Tabela 5.11. Transição de fase para o achocolatado lecitinado

| Achocolatado lecitinado | | | | | |
|-----------------------------------|-------|----------------|------------------|-----------|------------------|
| Solução Salina Supersaturada | Aw | Varredura | Pico Endotérmico | | |
| | | | T_0 (C) | T_m (C) | ΔH (J/g) |
| LiCl | 0,113 | 1 ^a | 31,5±0,2 | 33,8±0,1 | 1,1±0,2 |
| | | 2 ^a | 13,4±0,5 | 18,8±0,2 | 0,4±0,1 |
| CH ₃ COOK | 0,225 | 1 ^a | 30,6±0,7 | 33,6±0,3 | 1,0±0,5 |
| | | 2 ^a | 14,8±0,0 | 18,8±0,1 | 0,3±0,0 |
| MgCl ₂ | 0,328 | 1 ^a | 31,3±0,2 | 14,4±0,5 | 1,1±0,1 |
| | | 2 ^a | 14,4±0,5 | 19,0±0,2 | 0,4±0,0 |
| K ₂ CO ₃ | 0,432 | 1 ^a | 31,1±0,2 | 33,7±0,0 | 1,3±0,5 |
| | | 2 ^a | 13,9±0,7 | 19,1±0,1 | 0,4±0,0 |
| Mg(NO ₃) ₂ | 0,529 | 1 ^a | 31,2±0,3 | 33,7±0,3 | 1,0±0,1 |
| | | 2 ^a | 13,9±0,1 | 18,9±0,1 | 0,3±0,0 |
| KI | 0,688 | 1 ^a | 31,7±0,3 | 33,8±0,1 | 0,9±0,1 |
| | | 2 ^a | 14,5±0,5 | 19,6±0,4 | 0,4±0,0 |

| | | | | | |
|------|-------|----------------|----------|----------|---------|
| NaCl | 0,753 | 1 ^a | 31,6±0,2 | 33,7±0,4 | 1,0±0,2 |
| | | 2 ^a | 14,5±0,3 | 19,6±0,3 | 0,4±0,1 |
| KCl | 0,843 | 1 ^a | 31,7±0,1 | 33,7±0,2 | 0,8±0,2 |
| | | 2 ^a | 14,8±0,2 | 20,2±0,2 | 0,5±0,1 |

Tabela 5.12. Transição vítreas do achocolatado lecitinado

| Achocolatado lecitinado | | | |
|-----------------------------------|-------|----------------|---------------------------|
| Solução Salina Supersaturada | Aw | Varredura | Transição Vítreas Tg (°C) |
| LiCl | 0,113 | 1 ^a | 4,1±0,2 |
| | | 2 ^a | 5,5±1,3 |
| CH ₃ COOK | 0,225 | 1 ^a | 5,8±0,4 |
| | | 2 ^a | 6,5±0,7 |
| MgCl ₂ | 0,328 | 1 ^a | 4,6±1,4 |
| | | 2 ^a | 5,0±0,5 |
| K ₂ CO ₃ | 0,432 | 1 ^a | 5,3±1,2 |
| | | 2 ^a | 4,6±0,9 |
| Mg(NO ₃) ₂ | 0,529 | 1 ^a | 6,1±0,2 |
| | | 2 ^a | 9,2±1,1 |
| KI | 0,688 | 1 ^a | 8,6±1,3 |
| | | 2 ^a | 7,6±0,5 |
| NaCl | 0,753 | 1 ^a | 5,0±0,7 |
| | | 2 ^a | 8,0±0,4 |
| KCl | 0,843 | 1 ^a | 10,8±1,0 |
| | | 2 ^a | 11,6±1,3 |

Com relação às transições de fase observadas no achocolatado lecitinado, verificou-se que são as mesmas apresentadas no termograma do cacau em pó.

Ou seja, as transições de fase que ocorreram no achocolatado lecitinado são decorrentes da presença do cacau em pó, sendo caracterizadas por picos endotérmicos devido à fusão da manteiga de cacau. Da mesma forma que no cacau em pó, verificou-se na 1ª varredura do termograma do achocolatado lecitinado a fusão da forma polimórfica β_V , cuja temperatura de fusão variou entre 29,0 e 33,5 °C. Já a transição de fase observada na 2ª varredura do termograma indicou a fusão da forma polimórfica γ , cuja temperatura de fusão era entre 13 e 18 °C.

O achocolatado lecitinado apresentou valores de T_g baixos, tanto na 1ª quanto na 2ª varredura, sendo, portanto, um produto com baixa estabilidade. Em condições de baixa atividade de água (0,113; 0,225; 0,328 e 0,432) esses produtos apresentaram T_g entre 4,1 e 6,5°C. Com o aumento da umidade relativa de acondicionamento verificou-se que o produto passou a apresentar valores de T_g maiores, sendo que na atividade de água de 0,843 a T_g estava entre 10,8 e 11,6 °C. O aumento da T_g do achocolatado lecitinado com o aumento da atividade de água levou a constatação que esse produto passa a se tornar cada vez mais difícil de solubilizar / dispersar. Embora haja um aumento da umidade relativa do meio, a umidade não consegue entrar na estrutura do produto e interagir com o material, não sendo verificado nesse caso o efeito plasticizante. Uma possível explicação para o ocorrido seria a presença de lecitina na superfície da matriz de sólidos, que protegeria os carboidratos da interação com a umidade do meio. A composição da lecitina de soja de baixa viscosidade utilizada na lecitinação dos achocolatados estudados é: 65% fosfolipídios, 33,5% óleo, 1% água e 0,5% outros (LUCCAS, 2010). O fosfolipídio é o componente responsável pelo efeito emulsificante da lecitina de soja e a presença de uma grande proporção de óleo na composição da mesma poderia levar a formação de uma barreira que dificultaria a interação da matriz dos sólidos com a umidade do meio.

Não se verificou na transição vítrea do achocolatado lecitinado a separação dos valores de T_g da sacarose [da ordem de 52 a 56 °C, segundo Roos (2005a)] e da maltodextrina (80 a -6,77 °C), demonstrando, portanto um efetivo processo de homogeneização dos componentes do produto formulado.

5.4.3.2 Achocolatado aglomerado

As temperaturas de transição de fase para o achocolatado aglomerado são apresentadas na Tabela 5.13, em que são mostrados os valores de T_o , T_m e ΔH para o pico endotérmico identificado. Na Tabela 5.14 são mostrados os valores obtidos para a temperatura de transição vítrea (T_g).

Tabela 5.13. Transição de fase para o achocolatado aglomerado

| Achocolatado aglomerado | | | | | |
|-----------------------------------|-------|----------------|------------------|-----------|------------------|
| Solução Salina Supersaturada | Aw | Varredura | Pico Endotérmico | | |
| | | | T_o (C) | T_m (C) | ΔH (J/g) |
| LiCl | 0,113 | 1 ^a | 31,1±0,4 | 33,0±0,4 | 0,8±0,0 |
| | | 2 ^a | 9,5±0,8 | 18,7±0,5 | 0,7±0,0 |
| CH ₃ COOK | 0,225 | 1 ^a | 32,0±0,4 | 33,5±0,3 | 0,9±0,1 |
| | | 2 ^a | 10,1±1,0 | 18,5±0,2 | 0,6±0,0 |
| MgCl ₂ | 0,328 | 1 ^a | 32,3±0,2 | 33,4±0,3 | 0,6±0,1 |
| | | 2 ^a | 12,3±1,3 | 18,6±0,1 | 0,6±0,2 |
| K ₂ CO ₃ | 0,432 | 1 ^a | 32,4±0,1 | 33,6±0,1 | 0,7±0,1 |
| | | 2 ^a | 12,5±0,8 | 18,9±0,3 | 0,6±0,1 |
| Mg(NO ₃) ₂ | 0,529 | 1 ^a | 32,5±0,4 | 33,5±0,3 | 0,6±0,1 |
| | | 2 ^a | 12,6±0,1 | 18,4±1,0 | 0,5±0,0 |
| KI | 0,688 | 1 ^a | 32,8±0,3 | 33,5±0,4 | 0,6±0,1 |
| | | 2 ^a | 9,2±1,1 | 18,1±0,7 | 0,6±0,1 |
| NaCl | 0,753 | 1 ^a | 32,6±0,3 | 33,7±0,4 | 0,7±0,0 |
| | | 2 ^a | 11,4±1,6 | 20,1±0,3 | 0,6±0,1 |
| KCl | 0,843 | 1 ^a | 32,4±0,4 | 33,3±0,4 | 0,6±0,1 |
| | | 2 ^a | 13,1±0,8 | 19,7±0,3 | 0,4±0,1 |

Tabela 5.14. Transição vítea do achocolatado aglomerado

| Achocolatado aglomerado | | | |
|-----------------------------------|-------|----------------|-------------------------|
| Solução Salina Supersaturada | Aw | Varredura | Transição Vítea Tg (°C) |
| LiCl | 0,113 | 1 ^a | 64,0±2,0 |
| | | 2 ^a | 44,2±1,3 |
| CH ₃ COOK | 0,225 | 1 ^a | 60,4±0,7 |
| | | 2 ^a | 36,5±1,3 |
| MgCl ₂ | 0,328 | 1 ^a | 54,6±1,5 |
| | | 2 ^a | 29,6±0,6 |
| K ₂ CO ₃ | 0,432 | 1 ^a | 63,2±1,9 |
| | | 2 ^a | 38,4±2,2 |
| Mg(NO ₃) ₂ | 0,529 | 1 ^a | 65,7±0,6 |
| | | 2 ^a | 54,7±0,9 |
| KI | 0,688 | 1 ^a | 11,6±1,3 |
| | | 2 ^a | 15,4±1,1 |
| NaCl | 0,753 | 1 ^a | 10,3±1,1 |
| | | 2 ^a | 12,5±1,2 |
| KCl | 0,843 | 1 ^a | -61,9±0,6 |
| | | 2 ^a | -31,3±1,8 |

Da forma similar ao observado para o achocolatado lecitinado, no caso do achocolatado aglomerado, as transições de fase medidas foram decorrentes da fusão da manteiga de cacau (picos endotérmicos). Devido à presença do cacau em pó na composição do produto, verificou-se na 1^a varredura do termograma do achocolatado lecitinado a fusão da forma polimórfica β_v , cuja temperatura de fusão variou entre 29,0 e 33,5 °C. Já a transição de fase que foi observada na 2^a varredura do termograma indicou a fusão da forma polimórfica γ , que apresentou temperaturas de fusão entre 13 e 18 °C.

Verificou-se que para o achocolatado aglomerado a T_g diminui com o aumento da atividade de água. Para os produtos expostos a atividades de água de 0,843 observou-se uma diminuição bastante significativa da T_g (até $-31,3\text{ }^\circ\text{C}$), demonstrando que esse tipo de produto, submetido a condições de elevada umidade relativa, é instável, na forma de pó, sendo que quando disperso em líquido, meio de reconstituição, apresenta excelente dissolução.

Quando o produto aglomerado foi acondicionado na umidade relativa de 0,753, a T_g já apresentou um valor baixo ($12,5\text{ }^\circ\text{C}$), ou seja, o produto em pó nessa condição também era instável. Em atividades de água menores que 0,688 ocorreu um aumento da T_g do produto, verificando-se nessas condições de umidade relativa uma maior estabilidade dos achocolatados.

Verificou-se que o comportamento da T_g em função da atividade de água dos achocolatados aglomerados foi bastante similar ao apresentado pela maltodextrina DE 20, sendo também para esse produto, como para o achocolatado aglomerado, verificado o efeito plasticizante da água na estrutura do pó.

Uma hipótese teórica do ocorrido, durante o processo de aglomeração, é de que o achocolatado quando submetido ao vapor, na temperatura de $104\text{ }^\circ\text{C}$ (pressão do vapor de $1,4\text{ bar}$), e durante a secagem a $95\text{ }^\circ\text{C}$, passa a apresentar os componentes amorfos numa condição de temperatura acima da de transição vítrea, ocorrendo uma plasticização do produto. As substâncias no estado amorfo são mais elásticas, mas devido à transição vítrea, sua viscosidade diminui significativamente (PALZER, 2005). Portanto os sólidos amorfos passam do aspecto inicial de borracha e torna-se um material mais plástico e deformável. Após a secagem, ocorreu uma estabilização do produto na condição de temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$), sendo que nessa fase os componentes amorfos presentes se cristalizam.

5.5. CONCLUSÕES

O açúcar moído usado na formulação dos achocolatados, obtido em moinhos de martelos a partir de açúcar cristal, apresentou na composição porção cristalina, além da fase amorfa. Essa porção amorfa tem a habilidade de adsorver umidade mais rapidamente e a partir de ambientes com menor umidade relativa, se comparado ao açúcar cristal.

A maltodextrina utilizada na formulação dos achocolatados (DE 20) apresentou valores de T_g elevados (até a atividade de água de 0,688), sendo um componente bastante adequado para se utilizar nas formulações com o objetivo de aumentar a estabilidade dos produtos. Esse componente do achocolatado apresenta elevado peso molecular (maior que o da sacarose), sendo indicado seu uso em maiores proporções nas formulações, visando obter produtos com elevada vida-de-prateleira.

No cacau em pó alcalino foi observada uma transição de fase devido à presença da manteiga de cacau, com o aparecimento das formas polimórficas β_v e γ . Durante a aglomeração com vapor não há uma cristalização controlada da manteiga de cacau, sendo essa gordura cristalizada na forma γ (com baixo ponto de fusão).

O achocolatado lecitinado em condições de baixa atividade de água (0,113 a 0,432) apresentou T_g de 4,1 a 6,5 °C, sendo, portanto, um produto instável. O sutil aumento da T_g do achocolatado lecitinado com o incremento da atividade de água ($a_w = 0,113$, $T_g = 4,1$ °C; $a_w = 0,843$, $T_g = 11,6$ °C) permite concluir que a água ao ser adsorvida do ambiente ao qual o produto está exposto, não interage com a estrutura do material, não sendo verificado o efeito plasticizante. É de se esperar que produto lecitinado apresente maior dificuldade para se dispersar no meio líquido durante a reconstituição.

Para o achocolatado que foi aglomerado com vapor verificou-se que a T_g diminuiu com o aumento da atividade de água do meio, sendo seu comportamento similar ao apresentado pela maltodextrina. Foi observada a interação da umidade adsorvida com a matriz de sólidos (efeito plasticizante). Quando o produto foi

exposto à atividade de água de 0,843 observou-se uma diminuição bastante significativa da T_g (até $-31,3$ °C), devendo apresentar fácil dispersão em meio líquido. Em atividades de água menores que 0,688 o produto aglomerado mostrou ser um produto estável (T_g de $65,7$ a $29,6$ °C).

5.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

AGUILERA, J.M.; VALLE, J.M.; KAREL, M. Caking phenomena in amorphous food powders. **Trends in Food Science and Technology**, v. 6, n. 5, p. 149-155, 1995.

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

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

BHANDARI, B. R.; HARTEL, R.W. Phase transitions during food powder production and powder stability. In: CHARLES ONWULATA (Org.). **Encapsulated and Powdered Foods**. New York: Taylor & Francis, 2005, p. 261-292.

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

CAMPOS LEITE, J. T.; MURR, F.E.X.; PARK, K.J. Transições de fases em alimentos: influência no processamento e na armazenagem. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 7, n. 1, p.83-96, 2005.

COLLARES, F.P.; KIECKBUSCH, T.G.; FINZER, J.R.D. Revisão: A transição vítrea em produtos alimentícios. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 5, p.117-130, 2002.

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

FERRY, J.D. **Viscoelastic properties of polymers**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1980, 540p.

FITZPATRICK, J.J.; HODNETT, M.; TWOMEY, M.; CERQUEIRA, P. S. M.; O'FLYNN, J.; ROOS, Y. H. Glass transition and the flowability and caking of powders containing amorphous lactose. **Powder Technology**, v. 178, p. 119-128, 2007.

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

GLORIA, H.; SIEVERT, D. Changes in the physical state of sucrose during dark chocolate processing. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 49, p.2433-2436, 2001.

GORDON, M.; TAYLOR, J.S. Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers-I. Non-crystalline copolymers. **Journal of Applied Chemistry**, v. 2, p. 493-500, 1952.

HORWITZ, W. (Ed.). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 18th ed. Gaithersburg, Maryland: A.O.A.C., 2005. Current Through Revision 1, cap. 31, met. 931.04, p.1, 2006a.

HORWITZ, W. (Ed.). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 18th ed. Gaithersburg, Maryland: A.O.A.C., 2005. Current Through Revision 1, cap. 31, met. 972.15, p.1, 2006b.

HORWITZ, W. (Ed.). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 18th ed. Gaithersburg, Maryland: A.O.A.C., 2005. Current Through Revision 1, cap. 31, met. 970.22, p.12, 2006c.

HORWITZ, W. (Ed.). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 18th ed. Gaithersburg, Maryland: A.O.A.C., 2005. Current Through Revision 1, cap. 44, met. 925. 45 B, p.1, 2006d.

HORWITZ, W. (Ed.). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 18th ed. Gaithersburg, Maryland: A.O.A.C., 2005. Current Through Revision 1, cap. 44, met. 900.02, p.3, 2006e.

HORWITZ, W. (Ed.). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 18th ed. Gaithersburg, Maryland: A.O.A.C., 2005. Current Through Revision 1, cap. 44, met. 920.176, p.3, 2006f.

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

KALIL, A. (1975). **Manual Básico de Nutrição**. São Paulo: Instituto de Saúde.

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

KRUGER, Ch. Sugar and Bulk Sweeteners. In: BECKET, S.T., **Industrial Chocolate Manufacture and Use**. United Kingdom: Wiley-Blackwell, 2009, p. 48-75.

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

LUCAS, V. Ingredientes para Achocolatados. In: Vissotto, F.Z., Jardim, D., Lucas, V. **Manual técnico: achocolatados em pó – processos de mistura, lecitinação, aglomeração e propriedades de avaliação**. Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolate, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 74 p, 2010.

MITSUIKI, M.; MIZUNO, A.; MOTOKI, M. Determination of molecular weight of agars and effect of molecular weight on the glass transition. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n.2, p. 473-478, 1999.

NIEDIEK, E.A. Amorphous sugar, its formation and effect on chocolate quality. **The Manufacturing Confectioner**, junho, p. 91-95, 1991.

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

PASSMORE, R.; NICOL, B.M.; RAO, M.N. **Manual Sobre Necessidades Nutricionales Del Hombre**. Ginebre: O.M.S. (Série de Monografia, 61), 1975.

ROOS, Y. H. **Phase Transitions in Foods**. San Diego: Academic Press, 1995a, 360p.

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

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

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

SABLANI, S.S.; SHRESTHA, A.K.; BHANDARI, B.R. A new method of producing date powder granules: physicochemical characteristics of powder. **Journal of Food Engineering**, v. 87, n. 3, p. 416-421, 2008.

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

SLADE, L.; LEVINE, H. Beyond water activity: recente advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 30, n. 2-3, p. 115-360, 1991.

SLADE, L.; LEVINE, H. Water and the glass transition-dependence of the glass transition on composition and chemical structure: special implications for flour

functionality in cookie baking. **Journal of Food Engineering**, v. 22, p. 143-188, 1994.

TALBOT, G. Chocolate Temper. In: BECKETT, S.T., **Industrial Chocolate Manufacture and Use**. United Kingdom: Wiley-Blackwell, 2009, p. 261-275.

TAKEITI, C.Y. **Estudo da influência da transição vítreas sobre a instantaneização de maltodextrinas por processo de aglomeração úmida**. 2007. 171p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

TORREGGIANI, D.; FORNI, E.; GUERCILENA, I.; MAESTRELLI, A.; BERTOLO, G.; ARCHER, G.P.; KENNEDY, C.J.; BONE, S.; BLOND, G.; CONTRERAS-LOPEZ, E., CHAMPION, D. Modification of glass transition temperature through carbohydrates additions: effect upon colour and anthocyanin pigment stability in frozen strawberry juices. **Food Research International**, v. 32, n. 6, p. 441-446, 1999.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Composition of Foods. **Agriculture Handbook nº 8**, Washington; U.S.D.A., 1963.

WINDHAB, E.J.; ZENG, Y. Hochscher und Animpfkristallisation von Schokolade. **International ZDS Symposium Schoko-Technik '98**, p. 7-9.12, Cologne, 1998.

ZENEBO, O. ; PASCUET, N.S. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed., Brasília: Ministério da Saúde/ANVISA. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, cap. 4, met. 013, p. 99, 2005a.

ZENEBO, O.; PASCUET, N.S. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed., Brasília: Ministério da Saúde/ANVISA. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, cap. 4, met. 018, p. 105, 2005b.

ZENEBON, O.; PASCUET, N.S. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed. Brasília: Ministério da Saúde/ANVISA. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, cap. 4, met. 037, p. 124, 2005c.

ZENEBON, O. ; PASCUET, N.S. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed. Brasília: Ministério da Saúde/ANVISA. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, cap. 4, met. 034, p. 119, 2005d.

ZENEBON, O. ; PASCUET, N.S. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**.4 ed. Brasília: Ministério da Saúde/ANVISA. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, cap. 4, met. 032, p. 117, 2005e.

CAPÍTULO 6. AVALIAÇÃO DA TENDÊNCIA AO *CAKING* DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DOS ACHOCOLATADOS EM PÓ

6.1. INTRODUÇÃO

Dentre os principais critérios de controle de qualidade na produção industrial de bebidas em pó estão o teor de umidade e a atividade de água, sendo que esses influenciam as propriedades de manuseio e a estabilidade na estocagem dos produtos. A adesão dos alimentos em pó na superfície dos equipamentos pode ser um problema sério na produção de alimentos em pó, sendo necessário para minimizá-lo, o controle de temperatura e umidade do ambiente de produção (MONTES et al., 2011). Os alimentos em pó, quando expostos à atmosfera úmida e ou a temperaturas elevadas, especialmente aqueles que contêm componentes como açúcares ou gorduras, tendem a apresentar o *caking* (AGUILERA; VALLE; KAREL, 1995).

O *caking* ocorre quando as partículas do pó se agrupam para formar uma crosta rígida na superfície exposta, ou para formar aglomerados no leito; numa situação mais drástica, pode ocorrer a solidificação de todo o produto (FITZPATRICK, 2005).

A adsorção de umidade pelos pós solúveis pode causar a solubilização da superfície dos componentes, com formação de solução entre as partículas. As mudanças nas condições do ar que causam a secagem dessas partículas resultarão na remoção da água, e na permanência de pontes sólidas que levam ao empedramento. Fusão e solidificação de gorduras podem também causar o aparecimento de pontes sólidas, levando ao empedramento. Outro mecanismo possível para a formação de pontes sólidas é a partir da cristalização de material amorfo (FITZPATRICK, 2005).

O *caking* em achocolatados é um tipo de aglomeração indesejável que prejudica a funcionalidade do produto em pó, reduz sua qualidade e sua vida de prateleira, podendo ocorrer principalmente durante o armazenamento do produto. Os achocolatados em pó são propensos ao aparecimento do *caking* devido a apresentarem em sua composição açúcares (na forma cristalina e amorfa) e a

manteiga de cacau. É sabido que em atmosferas saturadas de umidade os açúcares se tornam facilmente hidratados, sendo mais higroscópicos quanto menor for o tamanho dos cristais, devido à maior área superficial (OETTERER; REGINATO-D'ARCE; SPOTO, 2006). Já as gorduras quando expostas a temperaturas do ambiente acima do seu ponto de fusão mudam do estado sólido para o líquido, o que promove a distribuição das gorduras entre as partículas do pó; se a temperatura ambiente é em seguida reduzida a gordura líquida se solidificará formando as pontes sólidas entre as partículas (FITZPATRICK, 2005). Torna-se, necessária a realização de pesquisas que visem prever e quantificar a tendência dos ingredientes constituintes do achocolatado ao *caking*, podendo ser este conhecimento utilizado para um controle previsível da estabilidade do produto final.

Várias metodologias podem ser utilizadas para a medida do *caking* em alimentos em pó, dentre estas encontram-se a determinação da capacidade de escoamento do pó e a medida do ângulo de repouso (TENOU; VASSEUR; KRAWCZYK, 1995; TENOU; FITZPATRICK; SYNNOTT, 1999).

O “índice de empedramento”, definido por Aguilera, Valle e Karel (1995) como o estado do leito de pó em um determinado tempo em relação ao estado deste mesmo leito em um tempo inicial (referência) também tem sido empregado nos estudos de *caking*, assim como a determinação da umidade relativa crítica (*caking-point*), que determina o ponto de início do empedramento de pós (TEUNOU; FITZPATRICK; SYNNOTT, 1999).

Outros métodos que têm sido empregados são: formação de amostra compactada de pó, com medida da força de penetração e quebra; teste de atrito em pó compactado (ÖZKAN; WITHY; CHEN, 2003); a análise em NMR (CHUNG et al., 2001); determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) usando-se DSC (JAYA; SUDHAGAR; DAS, 2002; TEUNOU; FITZPATRICK; SYNNOTT, 1999) e a avaliação da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura – MEV (KESTENBACH; BOTTA FILHO, 1989).

O objetivo deste estudo foi o de avaliar a evolução do *caking* dos constituintes mais frequentemente utilizados nas formulações de achocolatados

em pó (sacarose de cana, maltodextrina de milho e cacau alcalino), empregando-se a metodologia de quantificação do escoamento (ângulo de repouso), a medida da força de compressão dos agregados formados e a análise de microestrutura (microscopia eletrônica de varredura).

6.2. MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Materiais

Foram utilizados no estudo os principais constituintes empregados nos achocolatados em pó: sacarose de cana (fornecedor Copersucar; especificação cristal tipo 3; pré-tratamento: moagem em um moinho facas / martelos e peneira de 3,2 mm de diâmetro de abertura; esse mesmo açúcar passou mais uma vez pela etapa de moagem, neste mesmo equipamento, sendo posteriormente peneirado em peneira de 119 μm); maltodextrina de milho (fornecedor Corn Products; especificação 20 DE) e cacau em pó (fornecedor Barry Callebaut Brasil; especificação RL / Alcalino, 11-12 % de manteiga de cacau).

6.2.2 Preparação dos micro-ambientes e acondicionamento dos produtos

Foram preparados micro-ambientes utilizando soluções salinas saturadas. Estas foram acondicionadas em dessecadores de vidro de mesmo tamanho vedados com silicone. Posteriormente, os produtos em pó a serem estudados, foram acondicionados nos dessecadores visando avaliar a tendência ao *caking* dos produtos, submetidos às diferentes condições de umidade relativa.

A preparação das soluções foi realizada seguindo metodologia descrita por Mathlouthie Rogé (2003), sendo utilizados o ácido sulfúrico (UR = 21,09%), o cloreto de magnésio (UR = 32,05%), o carbonato de potássio (UR = 43,18%), o brometo de sódio (UR = 54,55%), o cloreto de sódio (UR = 74,90%) e o cloreto de potássio (UR = 82,70%). Quando da utilização de sais, os mesmos foram dissolvidos em água destilada, com um agitador mecânico, sob leve aquecimento (30 a 40 $^{\circ}\text{C}$), até a formação de uma solução saturada, na proporção 1:1 fase

líquida e sólida; posteriormente realizou-se um resfriamento até 15 °C. O ácido sulfúrico foi empregado na concentração de 57,90% (p/p).

As soluções foram colocadas dentro dos dessecadores de vidro e deixadas na câmara de estocagem (35 °C) por 10 dias para estabilizarem na forma saturada, conforme recomendado por Jardim (1997). Amostras de produto, de 10 g cada, acondicionadas em placas de Petri, foram colocadas cada uma em um dessecador vedado e armazenadas em câmara de estocagem a 35 °C durante 1 dia. O mesmo foi feito para o acondicionamento por 2, 3 e 4 dias. Essas foram utilizadas nas análises de atividade de água e de microestrutura. Amostras de 15 g foram acondicionadas da mesma forma e utilizadas na medida do ângulo de repouso (caso o pó permanecesse fluido depois de acondicionado) e da força de compressão (caso o pó estivesse compactado).

6.2.3 Caracterização das amostras

6.2.3.1 Umidade

A análise de umidade foi realizada segundo a A.O.A.C. International Method (2005) and Brüttele Schilink (2003), em triplicata, utilizando Medidor de Umidade Karl Fischer (Schoot Gerate, Titroline Alfa, Alemanha). A maltodextrina de milho e a sacarose de cana foram dissolvidas em solução de dimetilformamida e metanol (2 : 3 v/v) e, o cacau, em solução de clorofórmio e metanol (1 : 1 v/v), devido à presença da gordura. O tempo de dissolução foi padronizado para 40 minutos.

6.2.3.2 Atividade de água

A atividade de água (A_w) foi determinada utilizando-se higrômetro Decagon-Aqualab CX-2 acoplado a um banho termostático Brookfield (TC 500), sendo avaliadas 3 amostras de produto, em triplicata, a 25 °C. Sobre as cápsulas, utilizou-se uma rede de seda para fixar o pó, evitando interferência nos resultados, devido à ventoinha do equipamento.

6.2.3.3 Ângulo de repouso

O ângulo de repouso foi avaliado adaptando-se o Método por Polvilhamento sobre Base Circular (Figura 6.1) descrito por Teunou, Vasseur e Krawczyk (1995). A base utilizada foi de material acrílico com 6,0 cm de diâmetro e o funil de aço apresentou-se posicionado com o bico a 5,5 cm de distância da base. O bico do funil foi regulado a fim de ficar centrado com a base circular. Foram pesados 15 g de amostra em balança semi-analítica (Gehaka BG 2000) e o escoamento foi realizado com dosador vibratório (M.V.L. Máquinas Vibratórias Ltda., Brazil; tipo: FTO). O pó passou pelo funil e então se acomodou na base circular, de modo a formar o monte de pó. Os ângulos foram analisados com acessório dobradiço feito de lâmina de aço e sua abertura medida com transferidor. Os resultados expressos são a média de dez repetições.

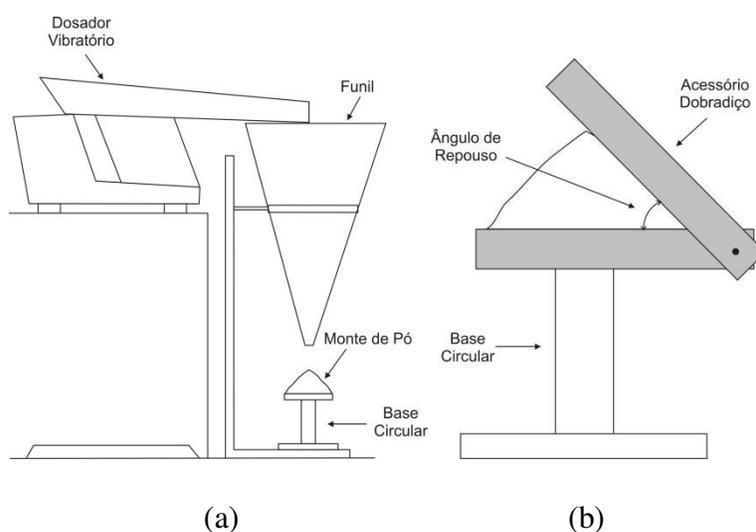


Figura 6.1. Método por Polvilhamento sobre Base Circular: (a) Aparato utilizado para determinação dos ângulos de repouso dos constituintes do achocolatado em pó; (b) Acessório dobradiço de lâmina de aço para medida dos ângulos de repouso.

6.2.3.4 Força de compressão

As amostras que compactaram, ou seja, aquelas que não se apresentavam mais como pó com fluxo que pudesse ser avaliado pelo ângulo de repouso, foram secas em estufa (45 °C, 24 h) e resfriadas dentro de dessecadores com sílica. Utilizando-se espátulas de aço inoxidável, régua e pincel, foram cortados cubos do pó compactado, com 3 mm de aresta. Na medida da força de compressão para quebra dos cubos foi utilizado o Texturômetro (Stable Micro Systems, modelo TAXT2i), com probe cilíndrico P 25 / L, com célula de carga de 50 kg. Foram feitas 14 repetições para cada amostra e escolhidos os 10 valores mais próximos entre si, resultando em um menor desvio padrão.

6.2.3.5 Análise de microestrutura

As amostras foram secas em estufa (45 °C, 24 h) e resfriadas em dessecadores com sílica, garantindo menor interferência da umidade dos produtos e a adsorção de umidade do ambiente, respectivamente, para a realização da análise por microscopia eletrônica. Posteriormente fez-se a fixação dos pós alimentícios com adesivos de carbono em *stubs* e o recobrimento com partículas de ouro com cerca de 20 nm de espessura, utilizando-se um metalizador, marca Balzers, modelo SCD 050, conforme recomendado por Kestenbache Botta Filho (1989) e Goodhew e Humphreys (1988). A avaliação da estrutura dos produtos foi conduzida em Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss, modelo DSM 940A.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Evolução do *caking* pela avaliação da escoabilidade dos pós

Os ângulos de repouso determinados pelo método de polvilhamento são apresentados na Figura 6.2.

A maltodextrina mostrou-se bastante higroscópica, sendo este comportamento refletido no aumento do ângulo de repouso desta matéria-prima à

medida em que as atividades de água foram aumentando, alcançando os valores do cacau (55°). Com a adsorção da umidade do meio verificou-se maior dificuldade no escoamento o que levou em um estágio mais avançado na formação do *caking* a partir da umidade relativa de 43,18 %.

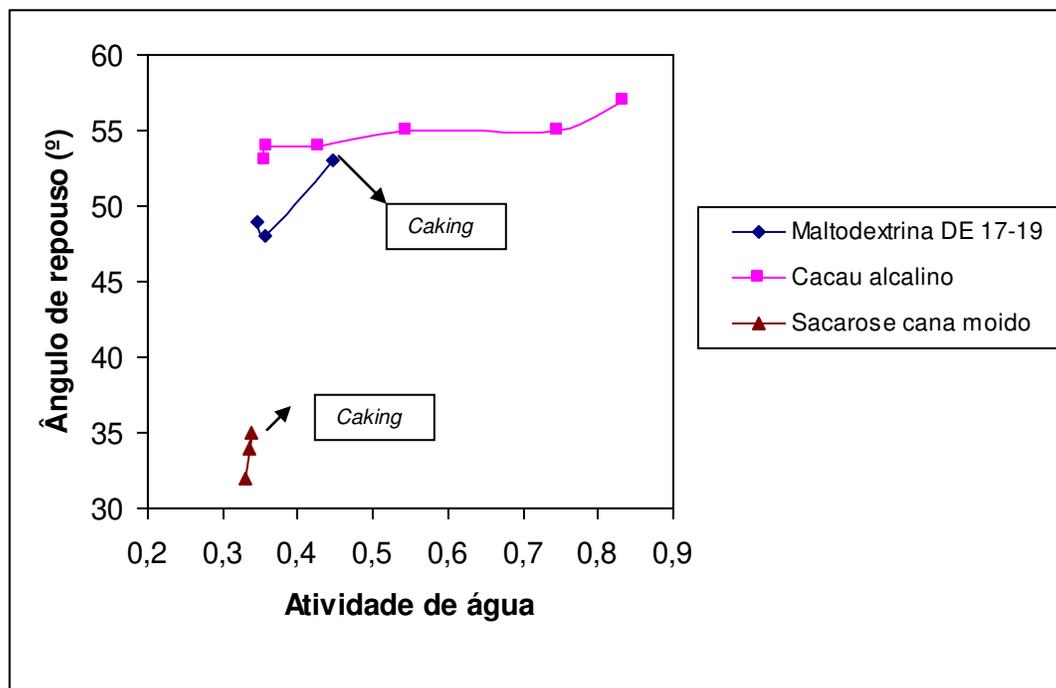


Figura 6.2. Ângulos de repouso (°) em função da atividade de água dos produtos (T = 35 °C durante 4 dias) para a maltodextrina, o cacau em pó alcalino e a sacarose de cana moída.

O cacau em pó apresentou valores elevados de ângulo de repouso mas com um aumento lento e gradativo, em função do aumento da atividade de água do pó, evidenciando a sua baixa capacidade de reter umidade. Seus altos valores de ângulo de repouso (entre 53 ° e 57 °) foram basicamente consequência do seu pequeno tamanho de partícula (10 µm).

Com relação aos ângulos de repouso da sacarose, mesmo tendo apresentado valores pequenos, tiveram um crescimento rápido com o aumento da

umidade relativa de acondicionamento, indicando que sacarose moída é um produto muito higroscópico. Mathlouthi e Rogé (2003) verificaram em seus estudos que quando a sacarose de cana apresentou tamanho de partícula inferior a 250 μm , seu escoamento tornou-se bastante difícil. O tamanho de partícula da sacarose moída estudada foi de 100 μm , e devido à elevada área superficial e pela própria característica do material, que é solúvel, é de esperar uma maior adsorção da umidade com o incremento da umidade relativa do meio, o que explica o aumento rápido do ângulo de repouso (com redução da fluidez do pó) e o aparecimento do *caking*.

Verifica-se, portanto, que o ângulo de repouso em função da atividade de água, para um produto de alta higroscopicidade (sacarose e maltodextrina), possui um rápido crescimento. Observou-se também para esses produtos que quanto maior a atividade de água do pó, mais coeso ele se torna, apresentando maior dificuldade no escoamento, o que implica em ângulos de repouso com valores maiores. Já para o produto de baixa higroscopicidade (como por exemplo o cacau em pó), o ângulo de repouso aumenta lentamente, sendo quase constante.

Grantges (1984) apresentou em seus estudos uma classificação para caracterizar a escoabilidade de um pó expressa pela medida do ângulo de repouso, sendo: $\theta < 35^\circ$ (os pós são considerados de fácil escoamento); $35^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$ (apresentam pouca a intermediária coesividade); $45^\circ \leq \theta \leq 55^\circ$ (os pós são denominados coesivos) e $\theta > 55^\circ$ (os pós apresentam alta coesividade e a escoabilidade é muito limitada). Por essa classificação os produtos em pó estudados apresentam a seguinte escoabilidade: maltodextrina ($47^\circ \leq \theta \leq 53^\circ$) sendo considerada um pó coesivo; cacau em pó ($54^\circ \leq \theta \leq 57^\circ$) sendo classificado como de alta coesividade e a sacarose moída ($32^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$) é considerada como sendo um pó de fácil escoamento.

6.3.2 Força de compressão sobre os pós compactados

As forças de compressão aplicadas em amostras de maltodextrina e sacarose de cana, ambas que apresentaram *caking*, são mostradas nas Tabelas 6.1 e 6.2. A força de compressão aplicada nas amostras compactadas mostrou ser dependente da umidade de acondicionamento, sendo que ao armazenar a amostra em um micro-ambiente com maior umidade relativa, necessitou-se de uma força de compressão maior, possivelmente devido ao aumento da força e do número das pontes entre as partículas.

Pode-se observar que o empedramento da sacarose iniciou-se a uma mesma umidade relativa que a da maltodextrina (54,55%), porém ocorreu já no primeiro dia de armazenamento. No caso da maltodextrina, foram necessários quatro dias de acondicionamento para o aparecimento do *caking*. Verificou-se também que sob as mesmas condições de umidade relativa de armazenamento, a sacarose necessitou de maior força de compressão do que a maltodextrina para a ruptura dos torrões. Isso se deve, possivelmente, à formação de pontes mais espessas e fortes entre as partículas de sacarose, resultado de sua alta higroscopicidade e solubilidade.

Tabela 6.1. Força de compressão aplicada em amostras de maltodextrina com *caking*

| UR % | Força de compressão (10 ³ N) | | | |
|--------------|---|---------|----------|---------|
| | 1 dia | 2 dias | 3 dias | 4 dias |
| 21,09 | NC* | NC | NC | NC |
| 32,05 | NC | NC | NC | NC |
| 43,18 | NC | NC | NC | NC |
| 54,55 | NC | NC | NC | 2,5±0,1 |
| 74,90 | 4,9±0,3 | 4,9±0,5 | 4,0±0,4 | 3,7±0,4 |
| 82,70 | 3,1±0,3 | 5,6±0,5 | 10,3±0,8 | 8,3±0,6 |

*NC = Não compactado, ou seja, achocolatado com fluidez.

Tabela 6.2. Força de compressão aplicada em amostras de sacarose de cana moída com *caking*

| UR % | Força de compressão (10 ³ N) | | | |
|--------------|---|---------|---------|---------|
| | 1 dia | 2 dias | 3 dias | 4 dias |
| 21,09 | NC* | NC | NC | NC |
| 32,05 | NC | NC | NC | NC |
| 43,18 | NC | NC | NC | NC |
| 54,55 | 4,9±0,3 | 5,0±0,5 | 5,0±0,5 | 6,2±0,3 |
| 74,90 | 5,0±0,4 | 8,0±0,8 | 7,1±0,6 | 8,3±0,5 |
| 82,70 | 7,7±0,5 | 8,3±0,3 | 9,5±0,6 | 7,3±0,6 |

*NC = Não compactado, ou seja, achocolatado com fluidez.

Benkovic et al. (2013) estudaram a tendência ao *caking* do cacau em pó e do cacau em pó em mistura com açúcares e adoçantes (sacarose, glicose, frutose, trealose, isomalte, eritritol, stevia, aspartame / acessulfame K, maltodextrina, inulina e oligofrutose). Esses autores concluíram que a tendência do cacau em pó (com 10 – 12% de gordura) em empedrar foi menor que quando combinado com açúcares e adoçantes, o que sugere que houve mudanças significativas nas propriedades de *caking* do pó de cacau com a adição de partículas de açúcares e adoçantes. E dentre as misturas estudadas, as que continham sacarose apresentaram empedramento mais forte que as que continham eritritol na composição (força de quebra dos grumos das misturas: com sacarose - 255,71 g; com eritritol: 6,01 g).

6.3.3 Morfologia e interação entre partículas

Pode-se observar nas Figuras 6.3 a 6.7 a morfologia das partículas de maltodextrina, da sacarose de cana moída e do cacau em pó alcalino e a interação entre as partículas, depois de submetidas a acondicionamentos em diferentes umidades relativas (UR 21,09%, 32,05%, 43,18%, 54,55%, 74,90%, 82,70%), o que permite uma melhor avaliação da evolução do *caking* nesses produtos.

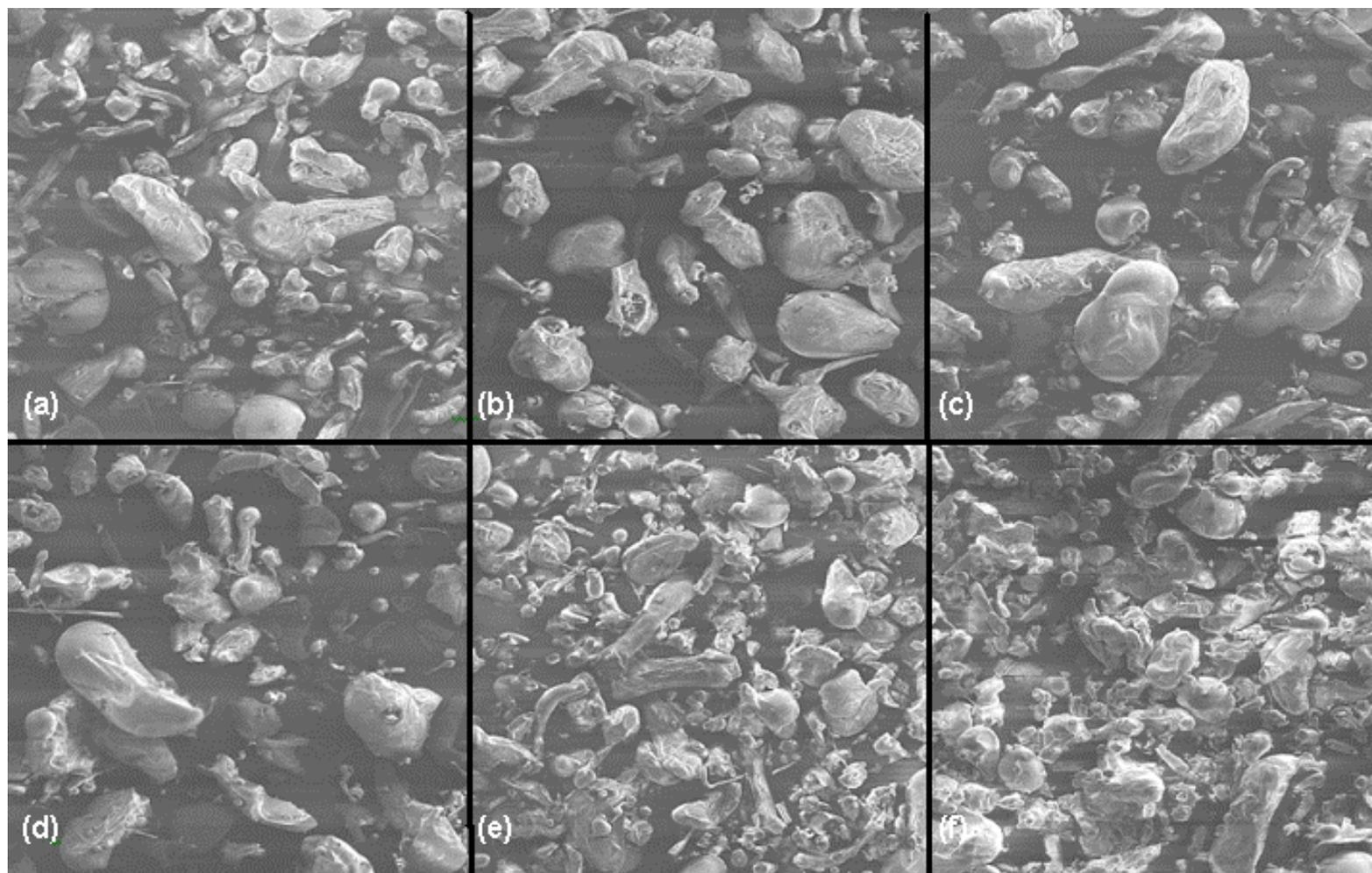


Figura 6.3. Maltodextrina 20 DE acondicionada a 35 °C durante 4 dias em UR de: (a) 21,09%; (b) 32,05%; (c) 43,18%; (d) 54,55%; (e) 74,90%; (f) 82,70% (10kV 14mm 100x).

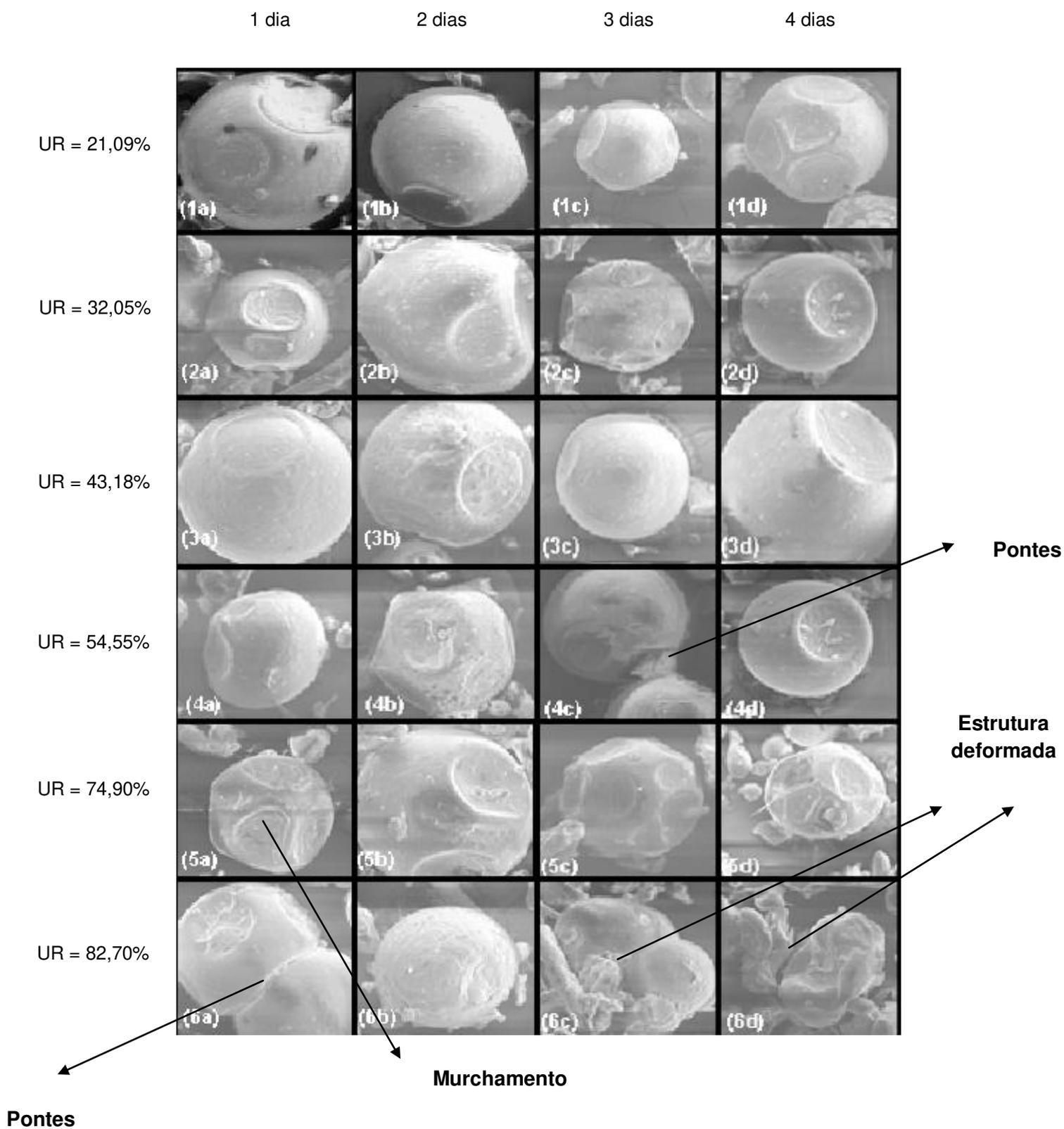


Figura 6.4. Maltodextrina 20 DE acondicionada a 35 °C (10kV 14mm 500x).

As imagens da maltodextrina apresentadas nas Figuras 6.3 e 6.4 mostram claramente as alterações que ocorreram durante o armazenamento, em função da umidade relativa do micro-ambiente. As amostras acondicionadas nas umidades relativas de 21,09%, 32,05% e 43,18% aparecem como partículas esféricas, com grande parte de sua superfície lisa e não se observa a formação de pontes entre as partículas (Figura 6,4). Entretanto, a partir da umidade de 54,55%, as amostras começaram a se aglomerar e colapsar, formando pontes e passando a apresentar uma estrutura deformada (Figura 6.3, e-f, e Figura 6.4, 4c–6d). Na umidade relativa de 82,70%, verifica-se que quanto maior o tempo de acondicionamento, maior a quantidade de água adsorvida pela maltodextrina, intensificando a sua deformação até o colapso da estrutura (Figura 6.4, 6a-6d).

Nas Figuras 6.5 e 6.6 observa-se a evolução do *caking* da sacarose moída. A análise microscópica da sacarose feita com aumentos de 25, 100 e 150 não forneceu imagens com diferenças perceptíveis entre as amostras acondicionadas nas diferentes umidades relativas. Observa-se que, ao contrário da maltodextrina, as partículas de sacarose moída não se deformaram, possivelmente devido a sua natureza cristalina (Figura 6.5). Todas as amostras apresentaram evidências de aglomeração (Figura 6.6).

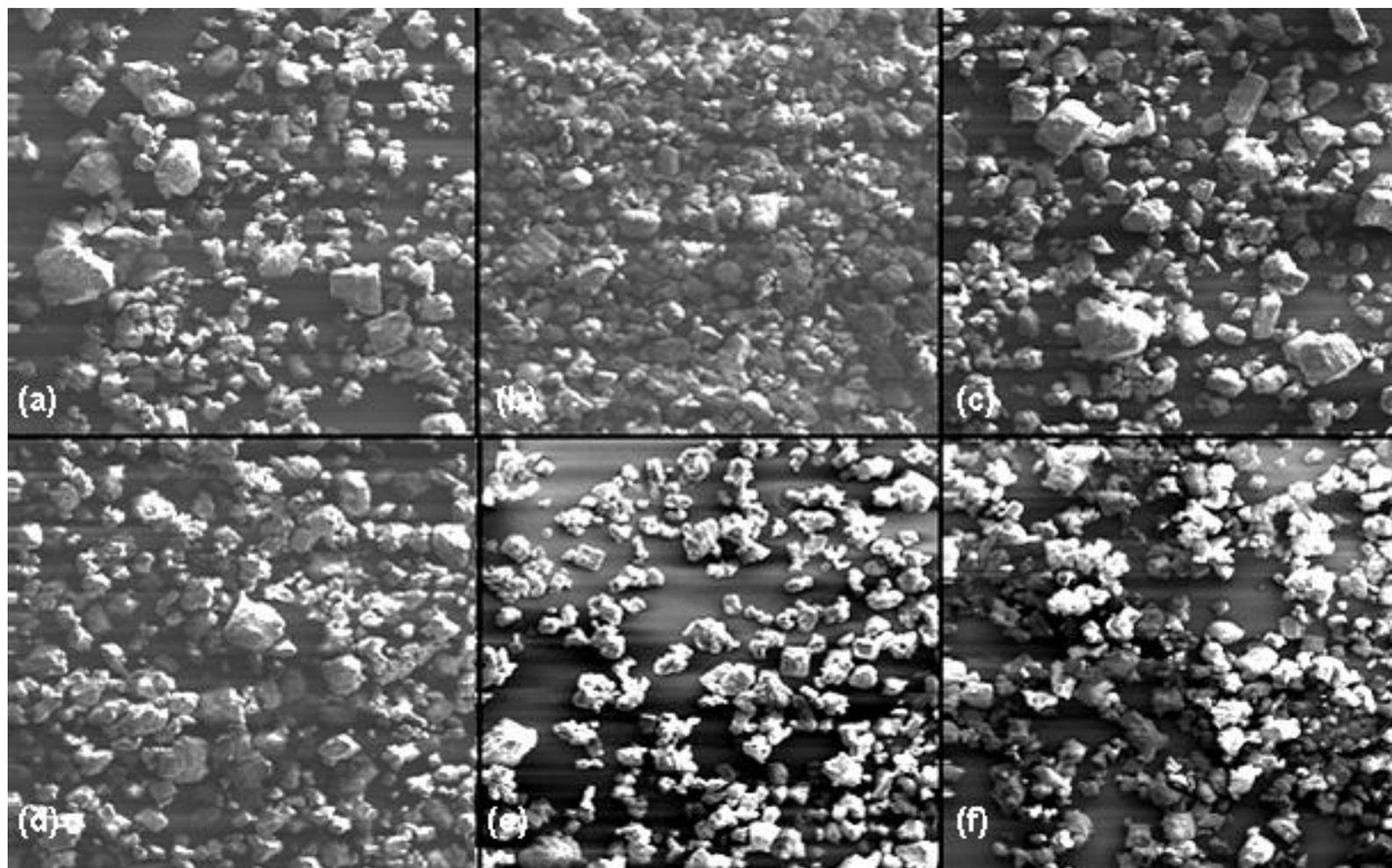


Figura 6.5. Sacarose de cana moída acondicionada a 35 °C durante 4 dias em UR de: (a) 21,09%; (b) 32,05%; (c) 43,18%; (d) 54,55%; (e) 74,90% (20 kV 14 mm 25x); (f) 82,70% (10 kV 13 mm 25x).

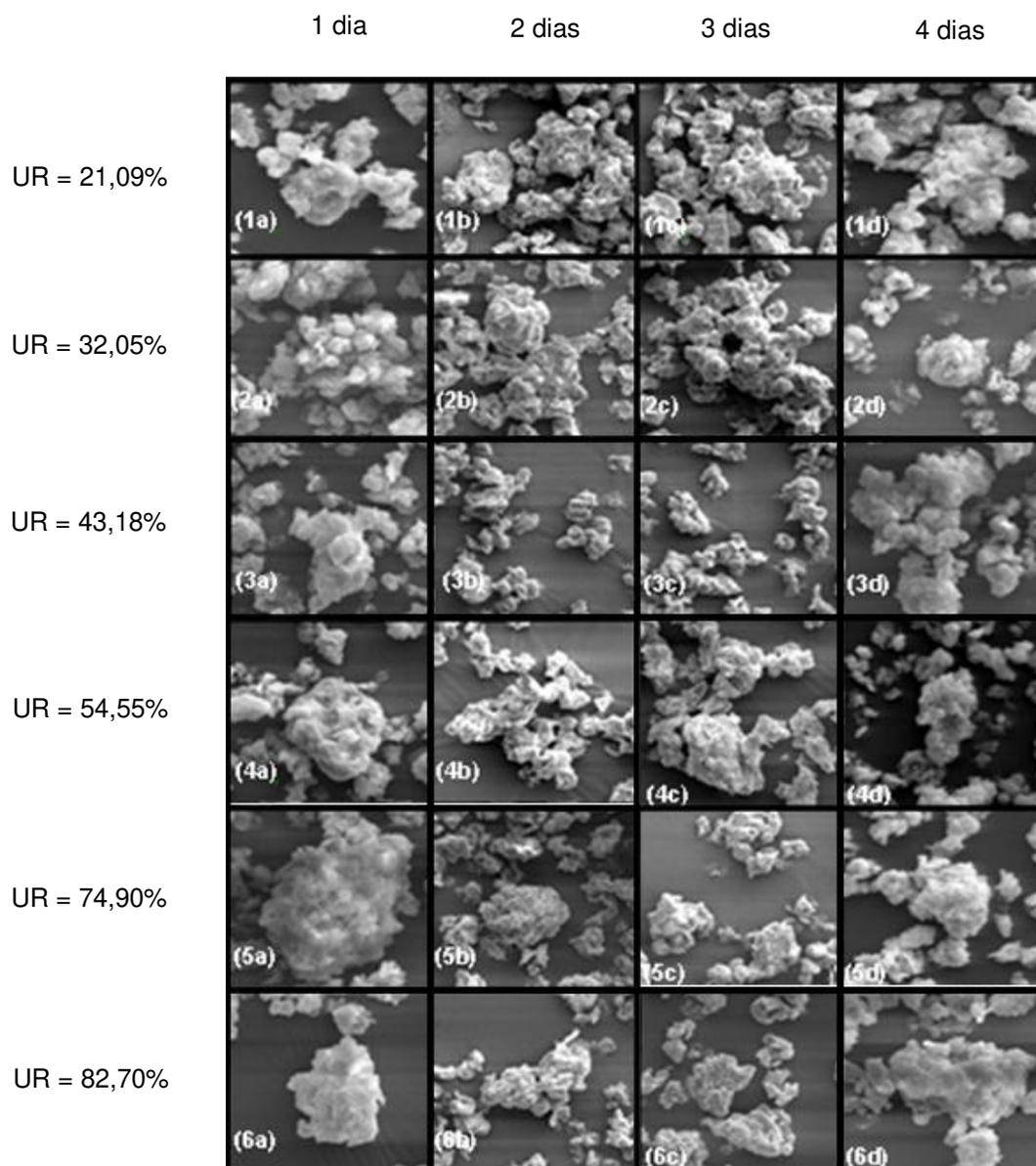


Figura 6.6. Sacarose de cana moída acondicionada a 35 °C: UR= 21,09% durante (1a) 1 dia, (1b) 2 dias, (1c) 3 dias, (1d) 4 dias [20 kV 14mm 100x]; UR= 32,05% durante (2a) 1 dia [20 kV 14mm 150x] , (2b) 2 dias, (2c) 3 dias, (2d) 4 dias [20 kV 14mm 100x] ; UR= 43,18% durante (3a) 1 dia, (3b) 2 dias, (3c) 3 dias, (3d) 4 dias [20 kV 14mm 100x] ; UR= 54,55% durante (4a) 1 dia, (4b) 2 dias [20 kV 14mm 150x], (4c) 3 dias [20 kV 14mm 100x], (4d) 4 dias [20 kV 14mm 150x] ; UR= 74,90% durante (5a) 1 dia, (5b) 2 dias, (5c) 3 dias, (5d) 4 dias [20 kV 14mm 100x] ; UR = 82,70% durante (6a) 1 dia, (6b) 2 dias, (6c) 3 dias, (6d) 4 dias [20 kV 14 mm 100x].

Na Figura 6.7 observa-se a evolução do *caking* para o cacau alcalino. Por possuir a característica de ser pouco higroscópico, o cacau alcalino praticamente não apresentou nenhuma alteração na sua morfologia devido ao aumento da umidade relativa dos micro-ambientes. O observado na microscopia eletrônica confirma a baixa capacidade do cacau em pó alcalino de reter umidade, o que foi verificado nas medidas dos ângulos de repouso para esse produto (Figura 6.2).

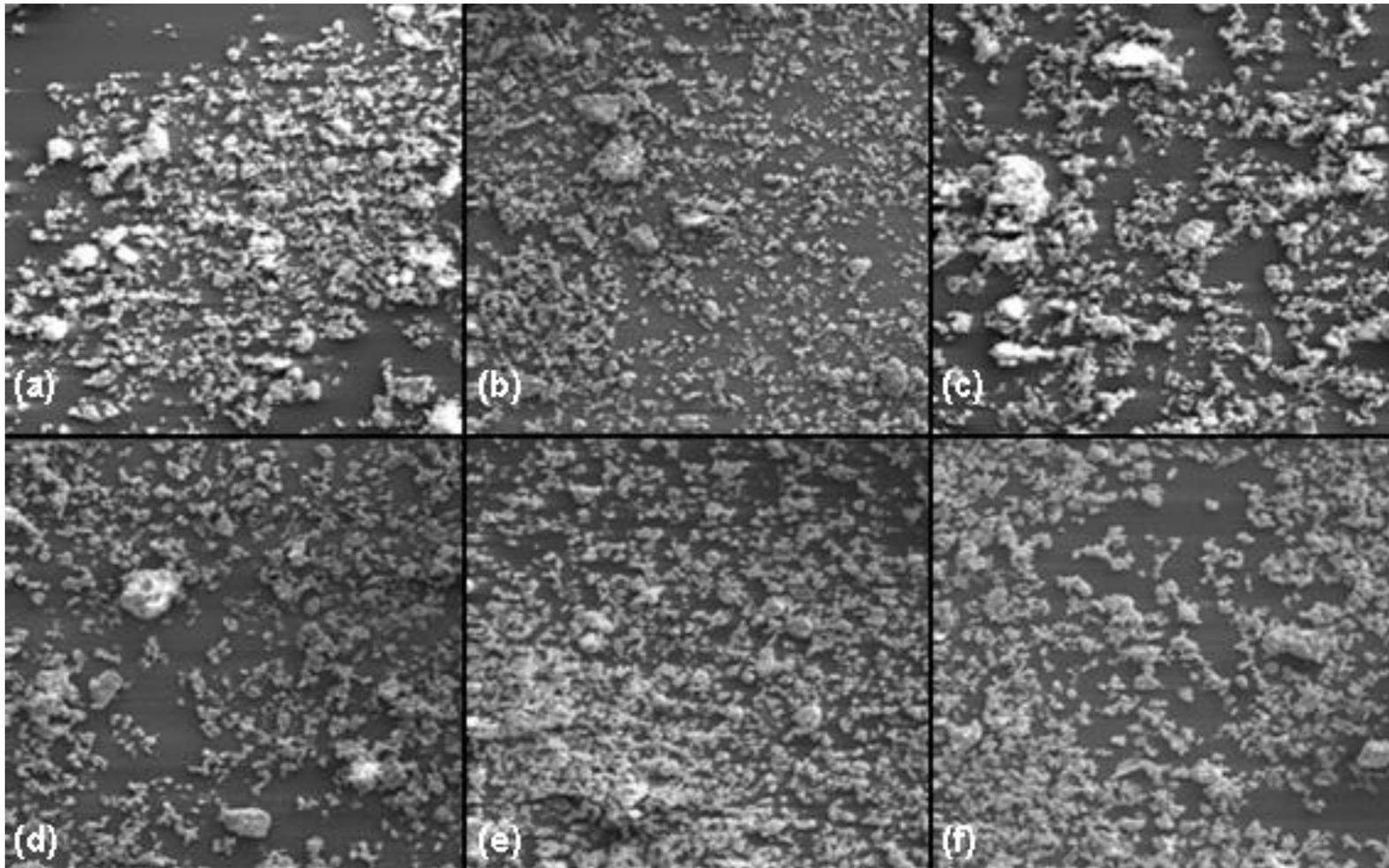


Figura 6.7. Cacao alcalino acondicionado a 35 °C durante 4 dias em UR de: (a) 21,09%; (b) 32,05%; (c) 43,18%; (d) 54,55%; (e) 74,90%; (f) 82,70% (20 kV 14 mm 100x).

6.4. CONCLUSÕES

Nesse estudo verificou-se que as análises de escoamento (ângulo de repouso), a medida da força de compressão dos agregados formados (texturômetro) e a avaliação de microestrutura (microscopia eletrônica de varredura) puderam ser utilizadas para acompanhar a fluidez e a evolução do *caking* dos constituintes dos achocolatados em pó.

Dentre os produtos estudados, o cacau em pó apresentou um pequeno aumento no ângulo de repouso com a exposição ao aumento da umidade relativa do ambiente, o que permitiu concluir que este produto não apresentou *caking*, sendo considerado um produto pouco higroscópico. Já a sacarose e a maltodextrina apresentaram rápido aumento do ângulo de repouso, por possuírem facilidade em adsorver umidade. Com a evolução do *caking*, verificou-se que a sacarose formou pontes mais fortes entre as partículas do que a maltodextrina, havendo a formação de aglomerados mais rígidos.

As análises microscópicas das estruturas dos componentes dos achocolatados, ao longo da evolução do *caking*, permitiram uma avaliação mais precisa de como a umidade pôde alterar a morfologia das partículas de maltodextrina, levando a formação de pontes e a ausência de alterações morfológicas no cacau em pó alcalino e na sacarose de cana moída.

6.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILERA, J.M.; VALLE, J.M.; KAREL, M. Caking phenomena in amorphous food powders. **Trends in Food Science and Technology**, v. 6, p. 149–155, 1995.

A.O.A.C. – Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis (18th Ed)**. Official Method 977.10, Chapter 31.1.03, 2005.

BENKOVIC, M.; BELSCAK-CVITANOVIC, A.; KOMES, D.; BAUMAN, I. Physical properties of non-agglomerated cocoa drink powder mixtures containing various

types of sugar and sweetener. **Food Bioprocess Technology**, v. 6, p. 1044-1058, 2013.

BRUTTEL, P.; SCHILINK, R. **Water determination by Karl Fischer titration**. Metrohm Monograph 8.026.50003, Switzzland, 2003.

CHUNG, M.S.; RUAN, R.; CHEN, P.; LEE, Y.G.; AHN, T.H.; BAIK, C.K.. Formulation of caking-resistant powdered soups based on NMR analysis. **Journal of Food Science**, v.66, p.1147-115, 2001.

FITZPATRICK, J. J. Food powder flowability. In: Charles Onwulata (Ed.). (Org.). **Encapsulated and Powdered Foods**. New York: Taylor & Francis, 2005, p. 247-260.

GOODHEW, P.J.; HUMPHREYS, F.J. **Electron microscopy and analysis**. 2nd. ed. London: Taylor & Francis, 1988, 232 p.

GRANTGES, J.R. Handling of bulk solids and packaging of solids and liquids. In: PERRY, R.H., GREEN, D.W. **Chemical Engineers Handbook**. 6^a edição. MacGraw-Hill Internation Editions. 1984, p. 7.26-7.34.

JARDIM, D.C.P.; GERMER, S.P.M. **Atividade de Água em Alimentos**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1997, novembro 1997.

JAYA, S.; SUDHAGAR, M.; DAS, H. Stickiness of food powders and related physico-chemical properties of food components. **Journal of Food Science and Technology**, v. 39, p. 1-7, 2002.

KESTENBACH, H.; BOTTA FILHO, W. J. **Microscopia eletrônica: transmissão e varredura**. São Paulo: ABM, 1989, 104 p.

MATHLOUTHI, M.; ROGÉ, B. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. **Food Chemistry**, v. 82, n. 1, p. 61-71, 2003.

MONTES, E.C.; SANTAMARÍA, N.A.; GUMY, J.C.; MARCHAL, P. Moisture-induced caking of beverage powders. **Journal Science Food Agriculture**, v. 91, p. 2582-2586, 2011.

OETTERER, M.; REGINATO-D´ARCE, M.A.B.; SPOTO, M.H.F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. São Paulo: Manole, 2006, 664p.

ÖZKAN, N.; WITHY, B.; CHEN, X.D. Effects of time, temperature, and pressure on the cake formation of milk powders. **Journal of Food Engineering**, v.58, p.355-361, 2003.

TEUNOU, E.; FITZPATRICK, J.J.; SYNNOTT, E.C. Characterization of food powder flowability. **Journal of Food Engineering**, v. 39, p. 31-37, 1999.

TEUNOU, E.; VASSEUR, F.J.; KRAWCZYK, P.M. Measurement and interpretation of bulk solids angle of repose for industrial process design. **Powder: Handling & Processing**, v.7, p. 219-227, 1995.

CAPÍTULO 7. ESTUDO DA ESTABILIDADE E AVALIAÇÃO DA TENDÊNCIA AO *CAKING* DE ACHOCOLATADOS EM PÓ

7.1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas ocasionados quando os produtos em pó são expostos a altas temperaturas e umidades relativas é o *caking*. Após a ocorrência do *caking* há muitas vezes a necessidade da moagem do produto para retornar as suas propriedades físicas iniciais. Os produtos em pó que contém a maior parte da sua composição composta por substâncias amorfas solúveis em água, são sensíveis ao *caking*. Exemplos dessas substâncias são: vegetais em pó, leveduras, extratos cárneos, proteína hidrolisada de peixe e plantas, lactose amorfa, dextrose amorfa, sacarose amorfa, maltose e ácidos orgânicos amorfos (cítrico e ascórbico). Ocasionalmente o *caking* de pós cristalinos solúveis em água é também observado. Exemplos de produtos cristalinos que podem apresentar *caking* quando expostos as altas umidades relativas são: ácido cítrico cristalino e sacarose (PALZER; SOMMER, 2011).

O *caking* pode ser considerado como um fenômeno de colapso que ocorre quando as partículas ficam em contato umas com as outras por tempo suficiente que leva a formação de agregados permanentes, podendo resultar na perda das propriedades de escoamento dos pós. Produtos em pó com atividade de água superior a 0,743 podem apresentar mudanças estruturais (deformação, formação de pontes), sendo que o ganho de umidade causa alterações significativas nas propriedades de fluxo, tendo como resultado o início do empedramento e a aglomeração indesejada (BERISTAIN et al., 2003).

Segundo Fitzpatrick et al. (2006) e Bhandari e Howes (1999), a maioria dos alimentos em pó contém componentes amorfos, que são meta-estáveis, e que podem vir a cristalizar durante a estocagem.

A taxa de cristalização é uma função da diferença entre a temperatura ambiente e a de transição vítrea do material ($T - T_g$), sendo que é observado um aumento destas taxas em temperaturas ambientes maiores. Adicionalmente, a

forma amorfa dos carboidratos de baixo peso molecular e das proteínas hidrolisadas é muito higroscópica (BHANDARI; HOWES, 1999).

Se uma porção do produto no interior da embalagem adsorve umidade, a temperatura de transição vítrea é reduzida naquela porção e a taxa de cristalização será acelerada (BHANDARI; HARTEL, 2005). Um arranjo molecular firme e ordenado formado com a cristalização não acomoda o excesso de umidade, que resulta na perda de água, que é adsorvida pela superfície das partículas vizinhas (BHANDARI; HOWES, 1999). Essas partículas, com o aumento da umidade, irão cristalizar e esse fenômeno prosseguirá em cadeia (BHANDARI; HARTEL, 2005). Assim, a cristalização pode levar a um aumento da capacidade de coesão e de empedramento do pó, visto que é precedida pela sorção de umidade do ar e a formação de pontes entre as partículas (FITZPATRICK et al., 2007).

De acordo com Aguilera, Dell Valle e Karel (1995), o *caking* ainda pode ocorrer como resultado da recristalização após a fusão da gordura e ou devido à atração eletrostática entre as partículas.

Para entender os mecanismos do *caking* é necessário analisar a estrutura intermolecular das partículas de pó, visto que os mecanismos para partículas cristalinas e amorfas são diferentes. Em baixas umidades relativas, materiais cristalinos tendem a ter uma baixa afinidade com a adsorção de umidade; no entanto, acima de uma umidade relativa crítica, irão rapidamente adsorver a água do ambiente. Isso resultará na formação de pontes líquidas e na dissolução parcial dos componentes solúveis das superfícies dos cristais. Em baixas umidades relativas pode ocorrer também a cristalização dos sólidos dissolvidos no líquido com a formação de pontes cristalinas entre as partículas (FITZPATRICK et al., 2010).

Muitos pós alimentícios possuem componentes amorfos, tais como açúcares amorfos; por exemplo, o leite desnatado seco em *spray dryer* contém por volta de 50% de lactose amorfa, que é responsável por seu comportamento de empedramento (FITZPATRICK et al., 2007). Acima da temperatura de transição vítrea (para uma dada quantidade de umidade) o pó torna-se pegajoso

(AGUILLERA; DELL VALLE; KAREL, 1995; KUDRA, 2003; ADHIKARI et al., 2005), sendo esta temperatura denominada como temperatura de *stick point*. Esta temperatura normalmente é 10 a 20 °C acima da temperatura de transição vítrea para carboidratos de baixo peso molecular (ROOS; KAREL, 1991), embora dependa do material e das condições de teste usadas na sua determinação (PATERSON et al., 2005; FOSTER; BRONLUND; PATERSON, 2006; MURTI et al., 2006). Em estudo realizado com maltodextrina (DE 21) foi constatado que o pó empedra (*caking*) formando estrutura compacta e bastante rígida quando exposto a temperaturas iguais ou acima da de transição vítrea. Quando a maltodextrina foi exposta a temperaturas menores que a sua T_g (4 °C abaixo), o empedramento foi evitado (DESCAMPS et al., 2013).

O objetivo dessa pesquisa foi avaliar a tendência ao *caking* de achocolatados em pó submetidos aos mais usuais processos de melhoria de solubilidade para este tipo de produto: a lecitinação e a aglomeração. Os produtos foram acondicionados em potes de polipropileno sendo o armazenamento realizado em duas temperaturas, 25 e 35 °C, e na umidade relativa de 84%, buscando-se com isso simular um clima quente e úmido, como o encontrado na região norte do Brasil, onde problemas de *caking* em achocolatados têm sido frequentemente relatados. Para o acompanhamento da estabilidade dos produtos durante a estocagem, foram realizadas as análises de atividade de água, umidade, ângulo de repouso, molhabilidade, cor e microscopia eletrônica de varredura.

7.2. MATERIAIS E METODOS

7.2.1 Material

Para o estudo foi formulado um achocolatado em pó com a seguinte composição: 80% de açúcar (especificação cristal tipo 3 fornecido pela Copersucar / Brasil; pré-tratamento: moagem moinho martelos Treu peneira de 3,2 mm; peneiragem em peneira de 119 μm , sendo utilizados nos formulados os cristais passantes na peneira; tamanho médio de partícula de 100 μm), 12% de

maltodextrina de milho (17 – 19,9 D.E.; fornecido pela Corn Products / Brasil) e 8% de cacau em pó (RL alcalino, 11-12% de manteiga de cacau; fornecido pela Barry Callebaut / Brasil). Em seguida aplicou-se 0,3% de lecitina de soja natural de baixa viscosidade (especificação: Solec L, T = 25 °C - μ = 2900 cP; fornecido pela Solae / Brasil) sobre o peso da formulação, conforme recomendado em estudo realizado por Vissotto et al. (2006).

7.2.2 Obtenção dos achocolatados lecitinados e aglomerados

As matérias-primas (sacarose moída, maltodextrina e cacau em pó) foram misturadas em equipamento *ribbon blender* (marca INCO, capacidade: 20 L de pó), sendo o processo realizado a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), por 20 min a 120 rpm. Posteriormente à mistura, procedeu-se à etapa de lecitinação, também no *ribbon blender*, mantendo-se as mesmas condições de temperatura e rotação das pás da mistura. O sistema de aspersão da lecitina sobre a mistura de pós era constituído de um tanque pulmão pressurizado (2,0 bar), com capacidade para 1,5 litro, acoplado a um bico aspersor, posicionado no centro da parte superior do *ribbon blender*. O tempo de mistura após a aspersão foi de 20 min.

Parte do achocolatado lecitinado foi aglomerado utilizando-se um aglomerador com vapor, equipamento descrito no Capítulo 3. As variáveis do processo de aglomeração utilizadas nos testes para a obtenção das amostras foram as médias de processo, ou seja, pressão do vapor de 1,4 bar; temperatura do secador rotativo de 95 °C; velocidade de rotação do secador de 32 rpm e vazão de sólidos na alimentação de 550 g/min.

7.2.3 Armazenamento dos produtos

Os achocolatados lecitinados e aglomerados foram acondicionados em potes tampados, com *headspace* de aproximadamente 2,0 cm. O corpo e a tampa dos potes eram de polipropileno e o fechamento por pressão (Figuras 7.1 e 7.2). Os potes foram dispostos em dessecadores com solução salina saturada de

cloreto de potássio (KCl), o que resultava em um microambiente com umidade relativa de 84%. Os dessecadores foram armazenados em câmaras de estocagem, nas temperaturas de 25 e 35 °C, mantidas constantes durante o período de aproximadamente 5 meses (168 dias).



Figura 7.1. Potes de polipropileno usados para o acondicionamento dos achocolatados lecitinados e aglomerados.



Figura 7.2. Fechamento por pressão dos potes de polipropileno (corpo e tampa) usados para o estudo de estabilidade dos achocolatados.

7.2.4 Avaliação dos produtos durante o armazenamento

O acompanhamento da estabilidade foi realizado por meio das análises de atividade de água, umidade, cor, ângulo de repouso, molhabilidade emicroestrutura, realizadas a cada 21 dias.

A atividade de água foi medida em higrômetro Decagon-Aqualab CX-2 acoplado a um banho termostático Brookfield (TC 500), seguindo a recomendação AQUALAB (1997). As determinações foram feitas a $25,0 \pm 0,3$ °C, sendo avaliadas 3 amostras de produto, em triplicata.

A umidade foi determinada em titulador automático Karl Fischer (701 KF Titrimo, Metrohm, Suíça), segundo o método oficial A.O.A.C. 31.1.03. (2005), em triplicata.

A cor foi medida instrumentalmente através do colorímetro portátil Konica Minolta (Chroma Meter CR-410), na escala CIELAB. Foram feitas dez leituras dos valores L^* , a^* e b^* para cada uma das amostras. Três amostras foram analisadas.

7.2.4.1 Ângulo de repouso

O ângulo de repouso foi avaliado adaptando-se o Método por Polvilhamento sobre Base Circular descrito por Teunou, Vasseur e Krawczyk (1995), conforme detalhado no Capítulo 6.

7.2.4.2 Molhabilidade

A molhabilidade foi avaliada adaptando-se o método utilizado por Hla e Hoge Kamp (1999), sendo considerada como o tempo necessário para que 2,0 g de pó depositado na superfície do líquido estivessem completamente umedecidos em 400 ml de água destilada a 25 °C. Na Figura 7.3 é apresentado o equipamento em acrílico utilizado na medida da molhabilidade dos achocolatados.

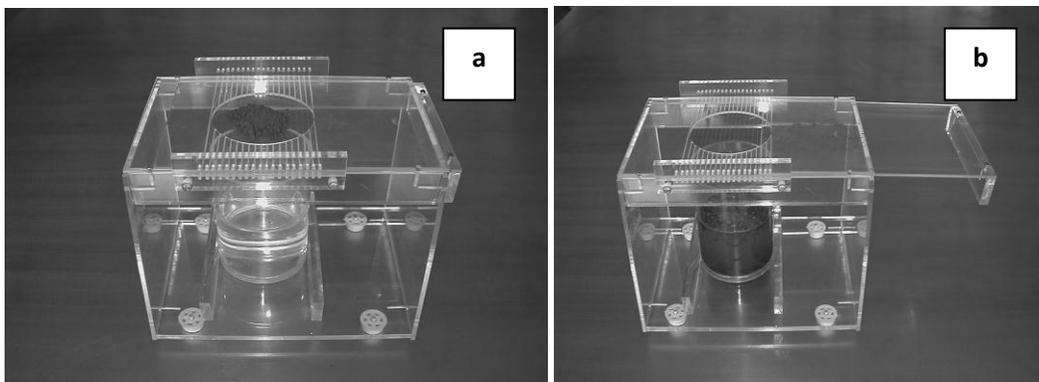


Figura 7.3. Equipamento utilizado para avaliação da molhabilidade: (a) 2,0 g de produto sobre o alçapão e (b) pó depositado sobre a superfície da água.

7.2.5 Análise de microestrutura

Inicialmente as amostras foram revestidas com ouro por 200 s no Sputter (Balzers, SCD 050; Liechtenstein), sendo posteriormente avaliadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (Jeol, JSM 5800LV; Japão). As imagens foram gravadas com o programa Arc 58, específico do microscópio utilizado.

7.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.3.1 Atividade de água, umidade e cor durante o armazenamento

Nas Figuras 7.4 e 7.5 são apresentadas as variações da atividade de água e umidade dos produtos (achocolatados lecitinados e aglomerados) em função do tempo de armazenamento e da temperatura de estocagem.

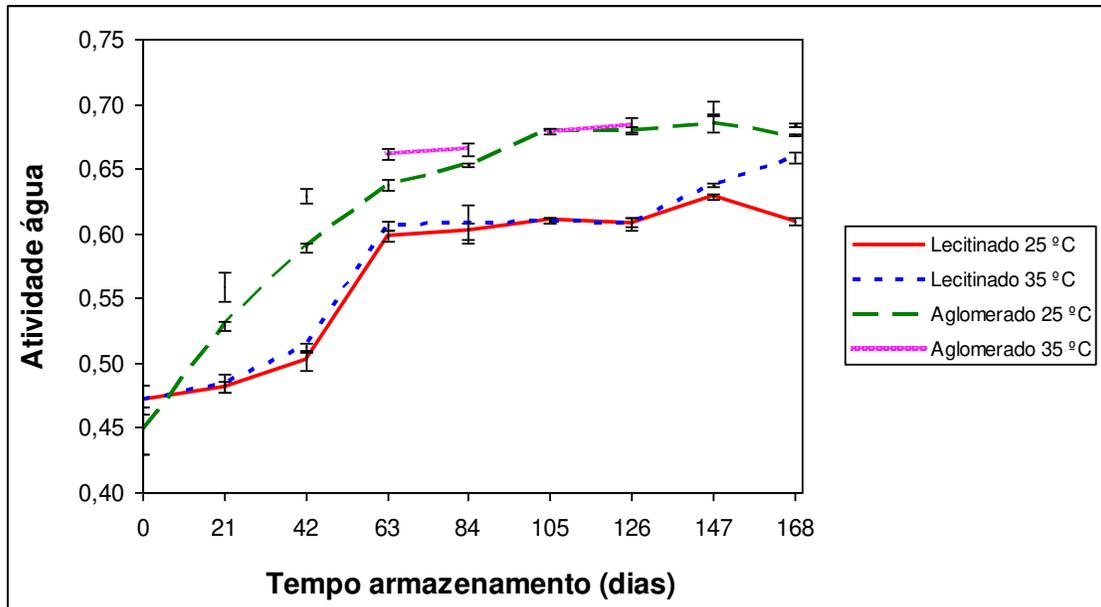


Figura 7.4. Atividade de água em função do tempo de estocagem dos achocolatados em pó lecitinados e aglomerados, acondicionados nas temperaturas de 25 e 35 °C.

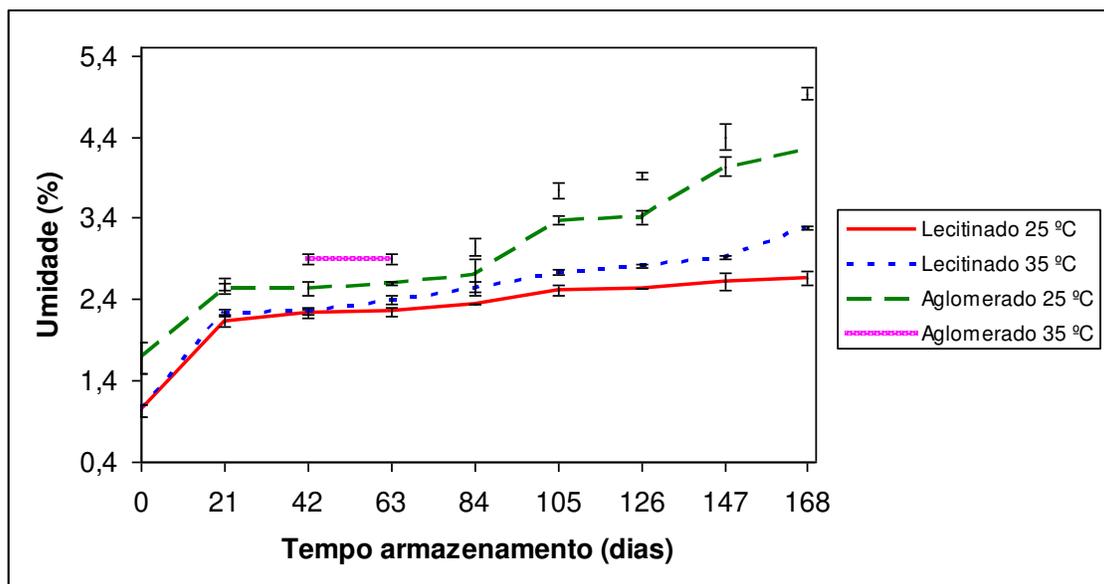


Figura 7.5. Umidade em função do tempo de estocagem dos achocolatados em pó lecitinados e aglomerados, acondicionados nas temperaturas de 25 e 35 °C.

É possível notar nas Figuras 7.4 e 7.5 que os achocolatados aglomerados possuem uma maior facilidade em adsorver umidade, quando comparados aos produtos lecitinados, por apresentarem uma maior área superficial de pó formada devido à aglomeração com vapor. Em relação à temperatura de armazenamento, têm-se maiores valores de atividade de água e umidade dos produtos, durante o tempo de acompanhamento da estabilidade, para aqueles acondicionados a 35 °C. Portanto, o produto adsorveu mais umidade com o tempo na condição de 35 °C de armazenamento.

O achocolatado aglomerado acondicionado na umidade relativa de 84% apresentou tendência a adsorver umidade de forma contínua ao longo do tempo de armazenamento, em ambas as temperaturas estudadas. Com relação a atividade de água do achocolatado aglomerado, verificou-se um aumento com o tempo até 105 dias de armazenamento. Após esse período verificou-se uma maior estabilização da atividade de água do produto. Esse comportamento está relacionado com a estrutura do produto em formato de grânulos o que favorece a adsorção e a interação da umidade com os componentes do achocolatado.

Nas Figuras 7.6, 7.7 e 7.8 são mostradas a variação de cor (parâmetros L*, a* e b*) dos achocolatados durante o armazenamento.

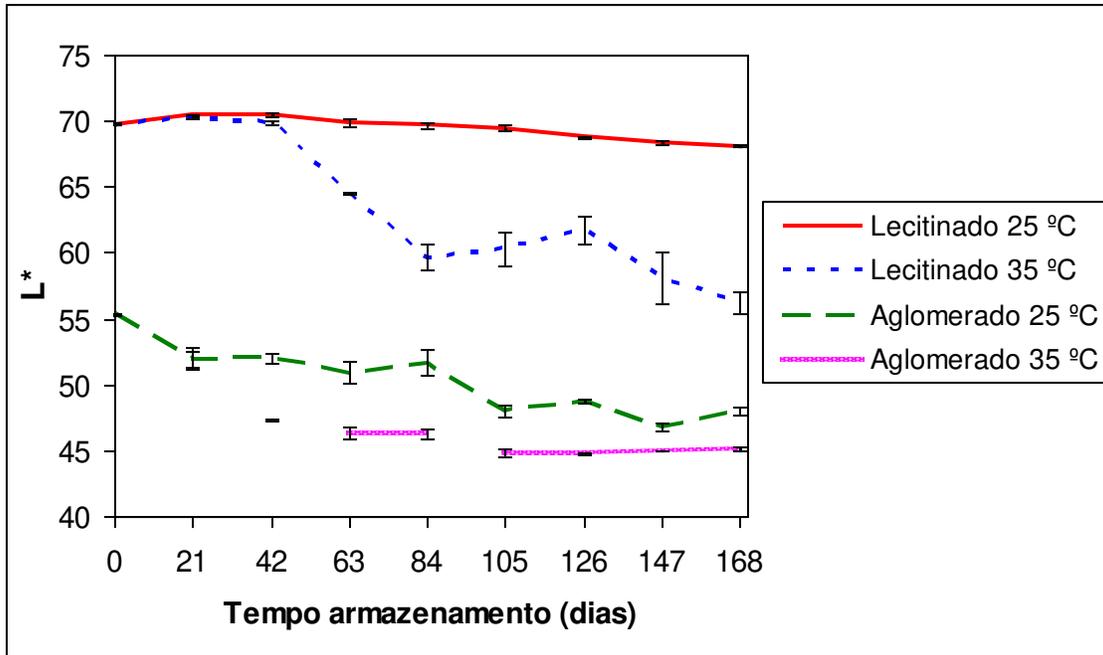


Figura 7.6. Parâmetros de cor CIELAB - L*, em função do tempo de estocagem dos achocolatados em pó lecitinados e aglomerados, acondicionados nas temperaturas de 25 e 35 °C.

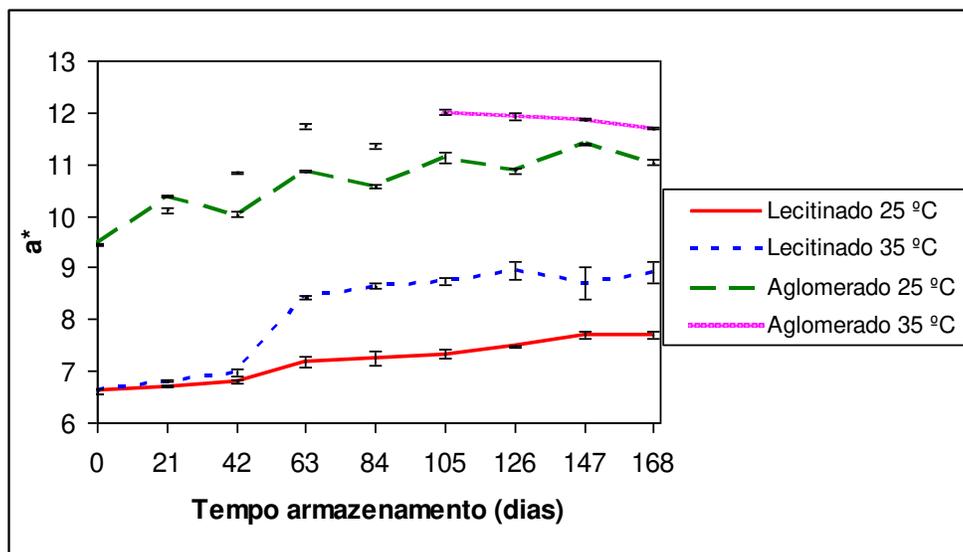


Figura 7.7. Parâmetro de cor CIELAB - a*, em função do tempo de estocagem dos achocolatados em pó lecitinados e aglomerados, acondicionados nas temperaturas de 25 e 35 °C.

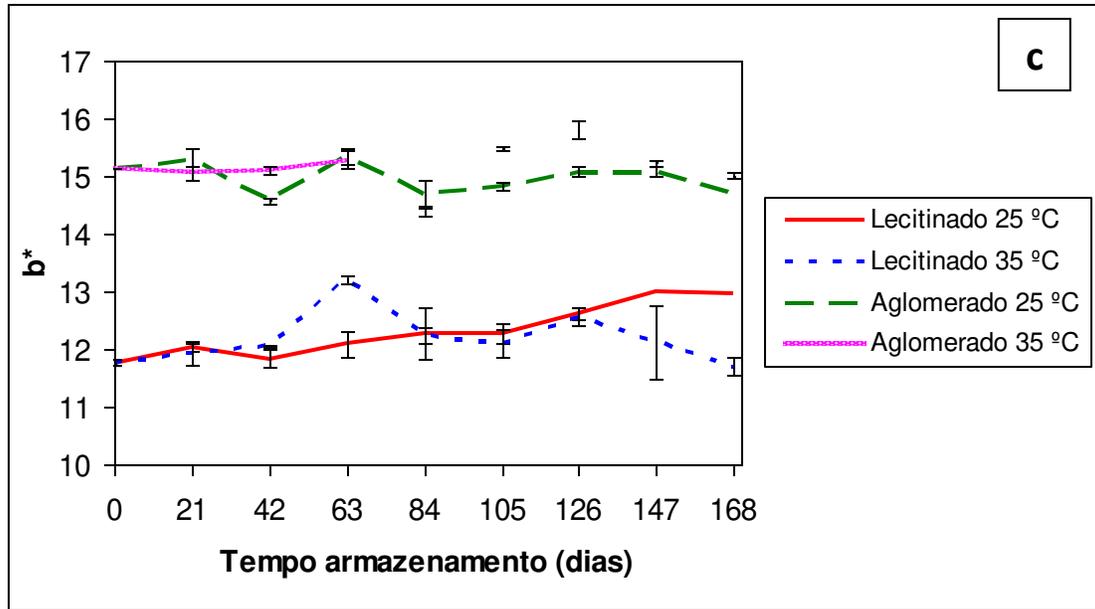


Figura 7.8. Parâmetros de cor CIELAB - b^* , em função do tempo de estocagem dos achocolatados em pó lecitinados e aglomerados, acondicionados nas temperaturas de 25 e 35 °C.

Os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* foram alterados provavelmente devido à adsorção de umidade pelos produtos e também devido a reações que promovem o escurecimento durante a estocagem, como a reação de *Maillard*.

Observa-se uma diminuição nos valores do parâmetro L^* , indicando que os achocolatados apresentavam menor luminosidade e, portanto, ficaram mais escuros no decorrer do armazenamento. Quanto à temperatura de estocagem, houve uma diferença grande nos valores de L^* para o achocolatado lecitinado estocado a 35 °C, sendo observada neste caso uma forte tendência deste produto ao escurecimento. O achocolatado lecitinado armazenado a 25 °C teve sua luminosidade diminuída, porém de uma forma menos drástica em relação ao achocolatado armazenado a 35 °C. Já para os achocolatados aglomerados, verifica-se que a tendência ao escurecimento é grande para ambas as temperaturas (25 e 35 °C), sendo mais acentuada na maior delas. Os produtos aglomerados apresentam uma grande adsorção de umidade do ambiente devido à

maior área superficial dos grânulos, conforme visto nas Figuras 7.4 e 7.5, sendo, portanto, um produto com maior tendência ao escurecimento (Figura 7.6). Há de se considerar também a reação de *Maillard*, que pode ter sido acelerada nos produtos armazenados a 35 °C. Quanto ao efeito da temperatura na reação de *Maillard*, é sabido que a reação é lenta em temperaturas bem baixas (caso dos alimentos resfriados e congelados), mas a sua velocidade praticamente duplica a cada aumento de 10 °C entre 40 °C e 70 °C. Os achocolatados armazenados a 35 °C encontram-se, portanto, numa condição próxima à temperatura ótima para que a reação de *Maillard* ocorra, justificando uma maior tendência ao escurecimento desse produto em relação aos produtos armazenados a 25 °C.

Com relação ao efeito da atividade de água na reação de *Maillard*, já é estabelecido que em produtos com atividade de água superiores a 0,9 (quando os reagentes estão muito diluídos), há uma diminuição da velocidade de escurecimento. É também conhecido que a velocidade da reação de *Maillard* tende a zero quando a atividade de água tende ao valor da camada de BET (abaixo de 0,2 – 0,25) ou valores menores, sendo que neste caso há um aumento da concentração, mas há falta do meio (solvente) para permitir que os íons e moléculas se movimentem e reajam, havendo neste caso, praticamente quase que uma imobilização dos reagentes (BOBBIO; BOBBIO, 1995; OETTERER; REGINATO-D'ARCE; SPOTO, 2006). As atividades de água dos achocolatados aglomerados observadas durante o armazenamento encontram-se, portanto, numa faixa de valores ótimos para que a reação de *Maillard* ocorra ($0,2 < a_w < 0,9$).

Na Figura 7.7 é possível observar que ocorreu um aumento gradativo nos valores do parâmetro a^* para os achocolatados lecitinados e aglomerados, sendo observada, com o decorrer do tempo de armazenamento, a intensificação da cor vermelha. Na temperatura de 35 °C, essa intensificação é maior para ambos os processos.

Já o parâmetro b^* apresentou uma tendência de comportamento praticamente constante em função do tempo de armazenamento para os achocolatados aglomerados (25 e 35 °C) e para o lecitinado (35 °C). O

achocolatado lecitinado, acondicionado a 25 °C apresentou um leve aumento no valor de b^* , ou seja, nos tons de amarelo com a absorção da umidade do ambiente.

7.3.2. Ângulo de repouso

Os ângulos de repouso para os achocolatados lecitinados e aglomerados armazenados nas temperaturas de 25 e 35 °C são apresentados na Figura 7.9.

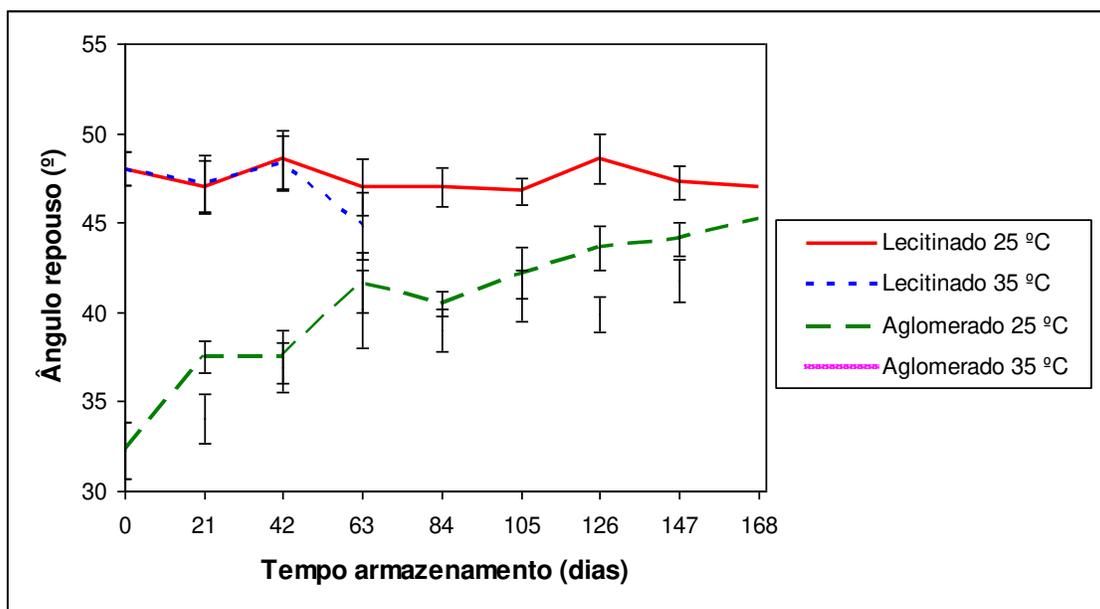


Figura 7.9. Ângulos de repouso (°) em função do tempo de estocagem dos achocolatados em pó lecitinados e aglomerados, acondicionados nas temperaturas de 25 e 35 °C.

O ângulo de repouso (θ) tem sido usado para expressar a escoabilidade de um pó, que é definida como a habilidade e a facilidade com que o produto esco. A escoabilidade descreve a mudança no posicionamento de cada partícula que compõe um leito de sólidos, sendo apresentada por Grantges (1984) uma classificação que é usada para caracterizar esta propriedade através dos ângulos de repouso: $\theta < 35^\circ$, os pós são considerados de fácil escoamento;

$35^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$, apresentam pouca a intermediária coesividade; $45^\circ \leq \theta \leq 55^\circ$, os pós são denominados coesivos e $\theta > 55^\circ$, os pós apresentam alta coesividade e a escoabilidade é muito limitada.

Determinações do ângulo de repouso de açúcares, leite em pó e partículas de vidro com distintas granulometrias foram realizadas por Teunou, Fitzpatrick e Synnott (1999). Os autores observaram que a forma das partículas influenciava o ângulo de repouso dos materiais, sendo que quanto maior a esfericidade, menor o ângulo de repouso observado. As partículas do achocolatado aglomerado com vapor apresentam-se com formato aproximadamente esférico, com uma estrutura mais coesa e uniforme; já o produto lecitinado apresenta-se como um conjunto de partículas dispersas, caracterizando-se como um produto que passou por uma “pré-aglomeração”, conforme observado no Capítulo 4. Verifica-se nesse caso que o ângulo de repouso medido é menor no caso de achocolatados aglomerados ($\theta_{\text{aglomerado inicial}} = 32,5^\circ$; $\theta_{\text{lecitinado inicial}} = 47,5^\circ$). Portanto o achocolatado aglomerado apresenta-se, inicialmente, como um pó de fácil escoamento e o achocolatado lecitinado, um pó coesivo.

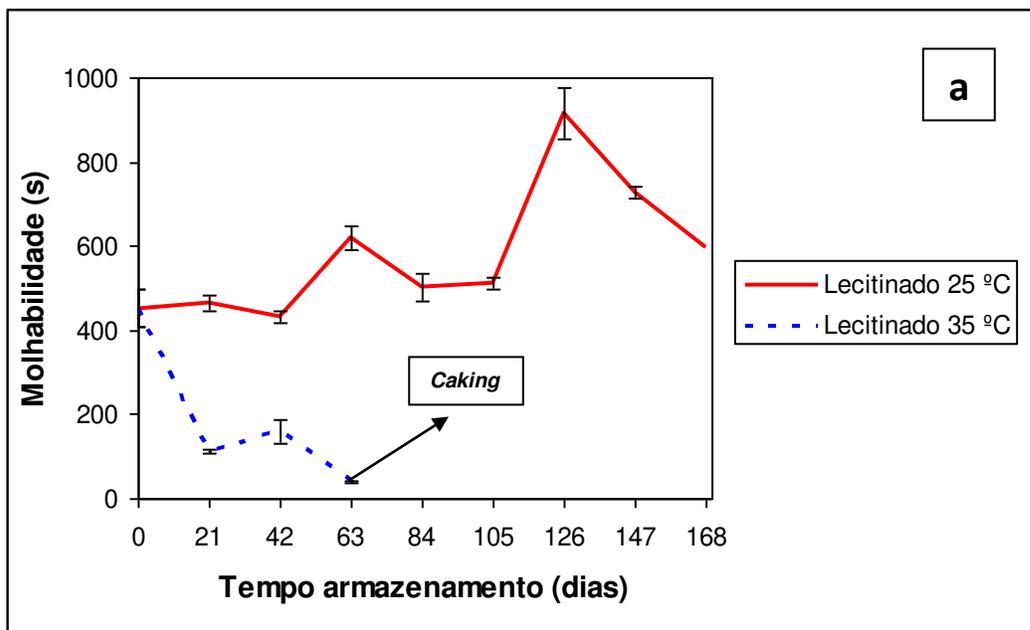
O efeito da umidade no ângulo de repouso também foi avaliado por Teunou e Vasseur (1996), considerando-se no estudo partículas de açúcar, sendo verificado o aumento do ângulo com o aumento da umidade das amostras. Com o decorrer do armazenamento e a adsorção de umidade, os achocolatados aglomerados passaram a apresentar maiores ângulos de repouso em relação aos valores iniciais ($\theta_{\text{aglomerado inicial}} = 32,5^\circ$; $\theta_{\text{aglomerado final}} = 42,5 - 45^\circ$). Uma possível explicação para o ocorrido deve-se ao efeito plasticizante da água na matriz sólida deste tipo de produto, que aumentaria a deformabilidade e a coesividade das partículas. Portanto, o achocolatado aglomerado passou a ser denominado de um pó de fácil escoamento (condição inicial) para um pó de coesividade intermediária (condição final de armazenamento). Não sendo observado nesse tipo de produto, mesmo ao final do tempo de armazenamento, o *caking*.

Já os achocolatados lecitinados apresentaram um ângulo de repouso elevado ($47,5^\circ$) se comparado ao dos produtos aglomerados ($32,5^\circ$), na condição inicial. No entanto, com o armazenamento, esses produtos, especialmente os que

foram armazenados a 25 °C apresentaram um aumento muito pequeno nos ângulos de repouso. A partir do 63º dia, o produto lecitinado acondicionado a 35 °C passou a mostrar indícios de empedramento, sendo necessária a interrupção da análise. Com o aumento da temperatura de armazenamento para 35 °C provavelmente ocorreu a fusão da manteiga de cacau presente no pó, levando a um aumento da coesividade do produto e posteriormente ao *caking*. Como pode ser observado na Tabela 5.10 (Capítulo 5) a transição de fase do cacau em pó alcalino ocorreu entre 31,6 e 35,2 °C.

7.3.3. Molhabilidade

Na Figura 7.10 são apresentados os tempos de molhabilidade para os achocolatados lecitinados e aglomerados, em função do período de estocagem, nas temperaturas de 25 e 35 °C.



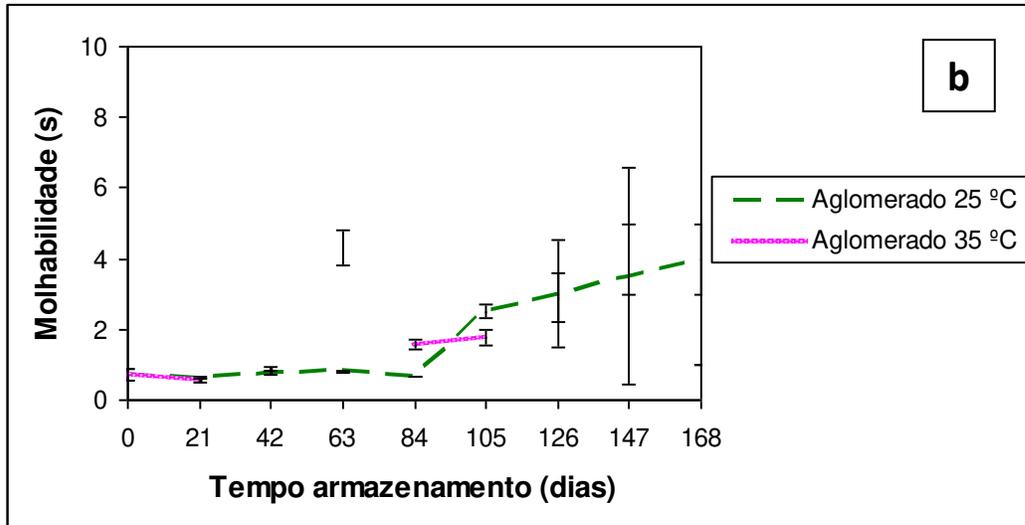


Figura 7.10. Molhabilidade em função do tempo de estocagem dos achocolatados em pó (a) lecitinados e (b) aglomerados, acondicionados nas temperaturas de 25 e 35 °C.

Verificou-se uma tendência de aumento no tempo de molhabilidade para o achocolatado lecitinado (25 °C). Há de se considerar nesse caso, as temperaturas de transição vítrea dos produtos estudados, mostradas no Capítulo 5 (Tabela 5.12). Para o achocolatado lecitinado, as temperaturas de transição vítrea foram aumentando com o aumento da umidade relativa do meio (UR = 11,3%, $T_g = 4,1 - 5,5$ °C; UR = 84,3%, $T_g = 10,8-11,6$ °C). Constata-se, portanto, que em maiores umidades relativas, a umidade não consegue entrar na estrutura sólida do material, não sendo verificado o efeito plasticizante (interação entre a matriz sólida e a água adsorvida).

Na temperatura de 35 °C houve redução dos tempos de molhabilidade para o achocolatado lecitinado, sendo necessária a interrupção da análise no 63º dia de armazenamento devido ao empedramento. Nessas condições ocorreu a fusão da manteiga de cacau [pico endotérmico com temperaturas entre 32,1 - 35,1 °C, conforme Tabela 5.10 (Capítulo 5)], o que teria induzido o *caking* do material num pequeno intervalo de tempo. A diminuição dos tempos de molhabilidade poderia estar associada nesse caso com a formação de torrões, que apareceram com o

desenvolvimento do *caking* do material, que submergiram com maior facilidade na água, durante a análise.

Para os achocolatados aglomerados, em ambas as temperaturas de armazenamento estudadas, observou-se que os tempos de molhabilidade foram bastante pequenos, sendo o produto praticamente instantâneo. Quando esse tipo de produto é exposto à água (como o que ocorre durante a análise de molhabilidade), é de se esperar que esse se disperse totalmente. Há de se considerar, no caso desse produto, o efeito plasticizante da água sobre a matriz sólida, demonstrando que o material aglomerado apresenta uma matriz sólida bastante susceptível a interações com a umidade do meio. Os achocolatados aglomerados quando expostos a altas umidades relativas do meio apresentam temperaturas de transição vítrea muito baixas ($UR = 84,3\%$, $T_g = -61,9$ a $-31,3$ °C), demonstrando a completa dissolução do pó quando exposto a altas umidades, como o que ocorre no teste de molhabilidade. Adicionalmente a aglomeração com vapor levou a obtenção de grânulos porosos, que adsorvem a água por capilaridade, o que implica menores tempos de molhabilidade. Em estudos realizados por Jardim et al. (2007) foram obtidas as isotermas de adsorção de umidade para os achocolatados lecitinados (0,3% lecitina) e aglomerados com vapor, a 35 °C. Os resultados indicaram não haver diferença entre as isotermas.

7.3.4. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 7.11 e 7.12 são apresentadas as microestruturas dos achocolatados aglomerados e lecitinados, respectivamente, armazenados a 25 e 35 °C, pelo período de 168 dias.

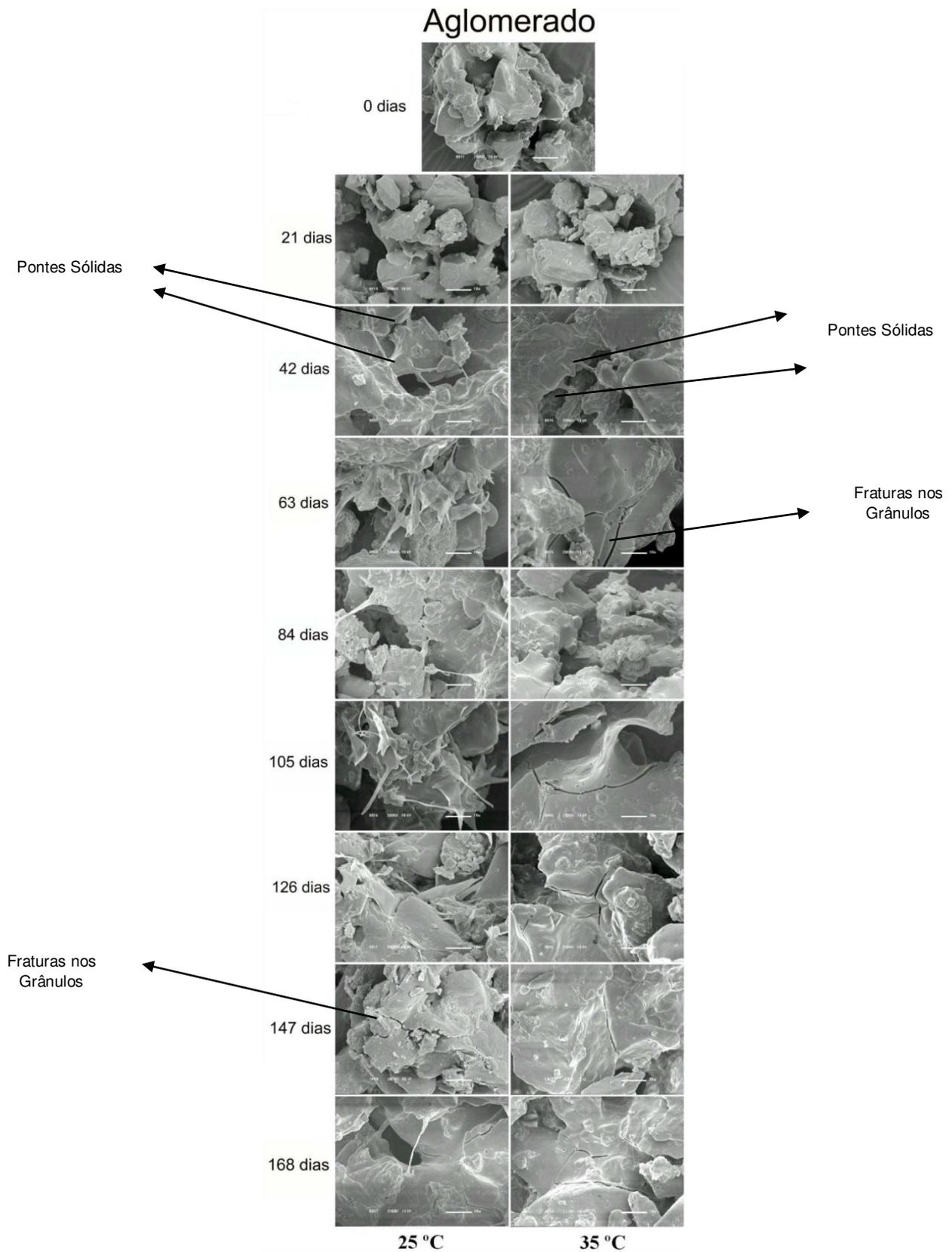


Figura 7.11. Microestrutura do achocolatado aglomerado (aumento 2000x).

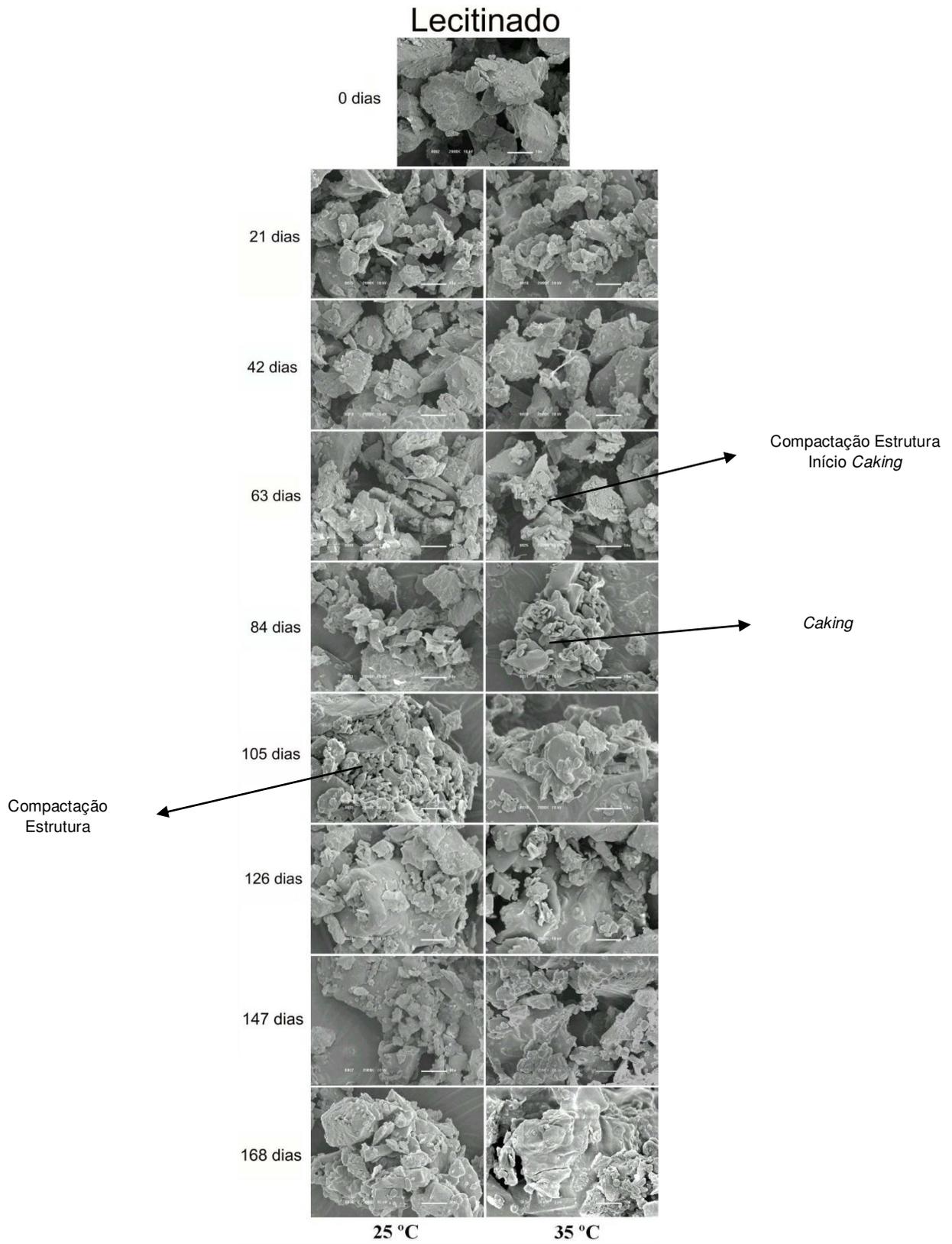


Figura 7.12. Microestrutura do achocolatado lecitinado (aumento 2000x).

Observando-se as microestruturas obtidas por microscopia eletrônica de varredura, é possível notar que a partir do 42^o dia de armazenamento, os achocolatados aglomerados acondicionados a 25 e 35 °C apresentaram um aumento das pontes sólidas entre as partículas. Os produtos armazenados a 35 °C mostraram fraturas nos grânulos (a partir de 63 dias). As fraturas foram observadas para os achocolatados aglomerados armazenados a 25 °C somente a partir do 147^o dia. Tanto as pontes sólidas quanto as fraturas são indícios de alterações na estrutura dos grânulos evidenciando o início de um processo de *caking*.

Na prática, no entanto, não foi observado o empedramento para os achocolatados submetidos à aglomeração com vapor, evidenciando que mesmo o produto estando no final do estudo de estabilidade, apresentava boa fluidez, de acordo com a medida do ângulo de repouso (Figura 7.9).

Para o achocolatado lecitinado armazenado a 35 °C, as análises das microestruturas mostraram a formação de pontes sólidas entre as partículas a partir de 42 dias. Com 63 dias verificou-se uma compactação da estrutura, que fica mais evidente com o decorrer do armazenamento. Na prática houve a necessidade da interrupção das análises de molhabilidade e ângulo de repouso aos 63 dias de armazenamento, reforçando o observado na microscopia eletrônica de varredura, ou seja, o início do empedramento. O achocolatado lecitinado armazenado a 25 °C apresentou características de compactação somente a partir de 105 dias, conforme mostra a Figura 7.12. Porém, visualmente, não foi observado neste produto o empedramento durante o tempo em que o estudo foi conduzido.

Para o produto lecitinado armazenado a 35 °C, a transição de fase da manteiga de cacau, que ocorreu na temperatura entre 32,1 - 35,1 °C (conforme Tabela 5.10 do Capítulo 5) teve influência no aparecimento do *caking* com 63 dias de armazenamento. Para o produto aglomerado, armazenado nessa mesma temperatura, observa-se que a fusão da gordura não teve influência no aparecimento do *caking* no produto. A matriz sólida do produto aglomerado se comporta de forma diferente da do produto lecitinado, sendo que o produto

aglomerado apresenta elevados valores de temperatura de transição vítrea. Na UR de 11,3% a T_g foi de 44,2 °C e na UR de 68,8% a T_g foi de 15,4 °C. Já o achocolatado lecitinado apresenta nessas mesmas condições de umidade relativa valores de temperatura de transição vítrea bem menores: UR de 11,3% (T_g de 5,5 °C) e na UR de 68,8% (T_g de 7,6 °C). Isso demonstra, portanto, a maior estabilidade dos produtos aglomerados se comparados aos que foram apenas lecitinados.

No Anexo 3 (Capítulo 9) são apresentadas as microestruturas dos achocolatados lecitinados e aglomerados, acondicionados nas temperaturas de 25 e 35 °C, durante o estudo de estabilidade.

7.4. CONCLUSÕES

O ganho de umidade e o aumento da temperatura de armazenamento dos achocolatados em pó alteram significativamente o ângulo de repouso, a cor e a atividade de água dos produtos. Foi verificado que essas alterações tornam o produto lecitinado mais susceptível ao *caking* que o produto aglomerado.

O achocolatado lecitinado (acondicionado a 25 °C) apresentou incremento nos tempos de molhabilidade durante o seu armazenamento e o acondicionamento a 35 °C implicou na diminuição da molhabilidade do produto devido à formação de torrões que submergiram com maior facilidade.

Os achocolatados aglomerados, armazenados tanto na temperatura de 25 °C quanto 35 °C, permaneceram instantâneos mesmo com 168 dias de armazenamento. O processo de aglomeração com vapor promoveu um aumento dos valores da temperatura de transição vítrea medidos para os achocolatados em pó. Isso implicou numa maior resistência ao *caking* dos produtos submetidos a esse processo, se comparados aos produtos que foram apenas lecitinados.

A transição de fase da manteiga de cacau presente no achocolatado teve impacto significativo no aparecimento do *caking* no achocolatado lecitinado com apenas 63 dias de armazenamento. No produto aglomerado não foi observada a influência da fusão da manteiga de cacau na estabilidade, não sendo verificado o *caking* nesse produtodurante o estudo.

Apesar de os achocolatados aglomerados terem apresentado características de colapso de estrutura e a presença de pontes sólidas, observadas por microscopia eletrônica de varredura, durante o armazenamento, na prática não foi observado o aparecimento do empedramento. Já o produto lecitinado apresentou o *caking* a partir de 63 dias de armazenamento (35 °C).

7.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

A.O.A.C. – Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis (18th Ed)**. Official Method 977.10, Chapter 31.1.03, 2005.

AQUALAB. **Analisador de atividade de água Decagon**. BRASEQ, Brasil, 21p., 1997.

AGUILLERA, J. M.; DEL VALLE, J. M.; KAREL, M. Caking phenomena in amorphous food powders. **Food Science and Technology**, v. 6, p. 149-155, 1995.

BERISTAIN, C.I.; AZUARA, E.; TAMAYO, T.T.; VERNON-CARTER, E.J. Effect of caking and stickiness on the retention of spray-dried encapsulated orange peel oil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.83, p. 1613-1616, 2003.

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

BHANDARI, B. R.; HARTEL, R.W. Phase transitions during food powder production and powder stability. In: CHARLES ONWULATA (Ed.). (Org.).

Encapsulated and Powdered Foods. New York: Taylor & Francis, 2005, p. 261-292.

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. **Química do Processamento de Alimentos.** São Paulo: Varela, 1995, 151p.

DESCAMPS, N.; PALZER, S.; ROOS, Y.H.; FITZPATRICK, J.J. Glass transition and flowability / caking behavior of maltodextrin DE 21. **Journal of Food Engineering**, v. 119, p. 809-813, 2013.

FITZPATRICK, J. J.; TWOMEY, M.; CERQUEIRA, P. S. M.; DESCAMPS, N.; ROOS, Y. H. Glass transition and the caking of food powders. In: 5° INTERNATIONAL CONFERENCE FOR CONVEYING AND HANDLING OF PARTICULATE SOLIDS, 2006, Itália. **Conference Proceedings.**

FITZPATRICK, J. J.; HODNETT, M.; TWOMEY, M.; CERQUEIRA, P. S. M.; O'FLYNN, J.; ROOS, Y. H. Glass transition and the flowability and caking of powders containing amorphous lactose. **Powder Technology**, v. 178, p. 119-128, 2007.

FITZPATRICK, J.J.; DESCAMPS, N.; O'MEARA, K.; JONES, C.; WALSH, D. SPITERE, M. Comparing the caking behaviours of skim milk powder, amorphous maltodextrin and crystalline common salt. **Powder Technology**, v. 204, p. 131-137, 2010.

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

GRANTGES, J.R. Handling of bulk solids and packaging of solids and liquids. In: PERRY, R.H., GREEN, D.W. **Chemical Engineers Handbook**. 6^a edição. MacGraw-Hill International Editions. 1984, p. 7.26-7.34.

HLA, P.K.; HOGEKAMP, S. Wetting behaviour of instantized cocoa beverage powders. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 335 – 342, 1999.

JARDIM, D.C.P.; ORSE, A.G.; VICTAL, C.L.; SADAHIRA, M.S.; VISSOTTO, F.Z. Isotermas de sorção de umidade de misturas achocolatadas. In: CONGRESSO INTERINSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2007, Campinas, **Anais**. CD-ROM.

KUDRA, T. Sticky region in drying—definition and identification, **Drying Technology**, v. 21, p. 1457–1469, 2003.

MURTI, R.; PATERSON, A.H.J.; PEARCE, D.L.; BRONLUND, J.E. Sticky point determination in dairy powders using the particle gun approach. In: FIFTH WORLD CONGRESS ON PARTICLE TECHNOLOGY, 2006, Orlando (Florida).

OETTERER, M.; REGINATO-D´ARCE, M.A.B.; SPOTO, M.H.F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. São Paulo: Manole, 2006, 664p.

PALZER, S.; SOMMER, K. Caking of Water-Soluble Amorphous and Crystalline Food Powders. In: **Food Engineering Interfaces**. Springer New York, United States of America, 2011, p. 491-514.

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

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

TEUNOU, E.; VASSEUR, F.J.; KRAWCZYK, P.M. Measurement and interpretation of bulk solids angle of repose for industrial process design. **Powder: Handling and Processing**, v.7, p. 219-227, 1995.

TEUNOU, E.; VASSEUR, F.J. Time flow function: means to estimate water effect on dissoluble bulk materials flow. **Powder: Handling and Processing**, v.8, n. 2, p. 111-116, 1996.

TEUNOU, E.; FITZPATRICK, J.J.; SYNNOTT, E.C. Characterisation of food powder flowability. **Journal of Food Engineering**, v. 39, p. 31-37, 1999.

VISSOTTO, F. Z.; MONTENEGRO, F. M.; SANTOS, J. M.; OLIVEIRA, S. J. R. Avaliação da influência dos processos de lecitinação e de aglomeração nas propriedades físicas de achocolatado em pó. **Ciência Tecnologia Alimentos**, v. 26, n. 3, p. 666-671, 2006.

CAPÍTULO 8. CONCLUSÕES FINAIS

O processo de aglomeração com vapor resultou em um incremento da qualidade geral do achocolatado em pó, com aumento do diâmetro de partículas e diminuição dos tempos de molhabilidade, sendo estes efeitos observados principalmente no produto formulado com açúcar moído. Os achocolatados (formulados com açúcar cristal e moído) apresentaram alteração de cor com a aglomeração com vapor, sendo observada a diminuição da luminosidade (L^*), o aumento dos tons avermelhados (a^*) e amarelos (b^*).

Para o achocolatado formulado com o açúcar moído, a variável de processo que teve maior influência sobre as características finais do produto foi a vazão de sólidos da alimentação, sendo o seu efeito a diminuição do tamanho dos grânulos formados, em função do aumento da quantidade de pó da alimentação do aglomerador com vapor (de 400 para 700 g/min). Para o produto formulado com o açúcar cristal, observou-se que o aumento da pressão de vapor (de 1,0 para 1,8 bar), da temperatura do secador rotativo (de 90 para 100 °C) e da rotação do secador (de 12 para 52 rpm), levou ao aumento do tamanho dos grânulos.

A utilização de açúcar moído na formulação dos achocolatados a serem aglomerados com vapor resultou na obtenção de grânulos mais uniformes e porosos.

A metodologia utilizada no estudo morfológico dos grânulos, usando descritores de tamanho e forma, permitiu caracterizar os achocolatados obtidos pelo processo de aglomeração com vapor e compará-los em diferentes condições de processo.

Não se observou diferença nos descritores de forma das partículas (compacidade, circularidade, rugosidade e alongação) nas diferentes condições de processo estudadas (mínima, média e máxima). Entretanto verificou-se diferença nos descritores de tamanho das partículas (área, perímetro, perímetro do polígono convexo e diâmetros de *Feret* – mínimo e máximo) somente para os grânulos com tamanho superior a 600 μm .

Através da análise morfológica realizada por microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que o achocolatado obtido apenas pelo processo de simples mistura dos componentes da formulação apresentou-se como um pó disperso e após a lecitinação houve a formação de grumos, o que sugere uma pré-aglomeração do produto. O processo de aglomeração com vapor levou a obtenção de grânulos porosos, que apresentavam pontes sólidas entre as partículas e canais livres, o que facilita a reconstituição do pó em meio líquido.

Durante o processo de aglomeração com vapor, a alta temperatura e a umidade levaram o açúcar moído a uma condição acima da temperatura de transição vítrea, passando a ser esse componente da formulação um veículo para a granulação do achocolatado.

A temperatura de transição vítrea da maltodextrina é pequena em atividades de água elevadas (em atividades de água de 0,753 a 0,843, a T_g variou de -6,8 a -4,9 °C), o que torna também esse ingrediente um veículo de granulação no processo de aglomeração com vapor. Adicionalmente a maltodextrina apresenta elevado peso molecular (maior que o da sacarose), resultando no aumento da T_g do achocolatado, sendo indicado seu uso em maiores proporções nas formulações, visando obter produtos com elevada vida-de-prateleira.

O achocolatado lecitinado apresentou um pequeno aumento da T_g com o incremento da atividade de água do meio (em atividades de água de 0,113; 0,225; 0,328 e 0,432 o produto apresentou T_g entre 4,1 e 6,5°C; na atividade de água de 0,843 a T_g era de 10,8 a 11,6 °C), o que permitiu concluir que a água ao ser adsorvida do ambiente ao qual o produto está exposto não interage com a estrutura do material, não sendo verificado o efeito plasticizante. A presença de lecitina de soja na superfície da matriz de sólidos inibe a interação dos carboidratos com a umidade do meio. O achocolatado lecitinado apresenta maior dificuldade em se dispersar no meio líquido de reconstituição.

O achocolatado que foi aglomerado com vapor apresentou diminuição da T_g com o aumento da atividade de água do meio, sendo seu comportamento similar ao apresentado pela maltodextrina. Para esse produto foi observada a interação

da umidade adsorvida com a matriz de sólidos (efeito plasticizante), o que pode implicar numa maior facilidade de dispersão em líquidos.

Nos estudos de acompanhamento da estabilidade dos componentes dos achocolatados, o cacau em pó apresentou um pequeno aumento no ângulo de repouso com a exposição ao aumento da umidade relativa do ambiente, o que permitiu concluir que esse ingrediente não apresentou *caking*, sendo considerado pouco higroscópico. Já a sacarose e a maltodextrina apresentaram rápido aumento do ângulo de repouso, por possuírem facilidade em adsorver umidade. Com a evolução do *caking*, verificou-se que a sacarose formou pontes mais fortes entre as partículas do que a maltodextrina, havendo a formação de aglomerados mais rígidos.

Durante o armazenamento dos achocolatados acondicionados em potes plásticos típicos para comercialização, verificou-se que o ganho de umidade pelo produto e o aumento da temperatura ambiente (de 25 para 35 °C), alteraram significativamente o ângulo de repouso, a cor e a atividade de água dos produtos. Foi verificado que essas alterações tornaram o produto lecitinado mais susceptível ao *caking* que o produto aglomerado.

A transição de fase da manteiga de cacau presente no achocolatado apresentou impacto significativo no aparecimento do *caking* no achocolatado lecitinado com apenas 63 dias de armazenamento.

Os achocolatados aglomerados, acondicionados tanto na temperatura de 25 °C quanto 35 °C, permaneceram instantâneos mesmo com 168 dias de armazenamento, período em que foi realizado o estudo, sem apresentar evidências de *caking*.

8.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros são citados os seguintes tópicos:

- ✓ Avaliar a influência de diferentes teores de lecitina de soja no processo de aglomeração com vapor de pós com gordura na composição, considerando-

se a característica de lipo e hidrofiliçidade desse componente e a presença de óleo na sua composição;

- ✓ Correlacionar as características morfológicas (parâmetros de tamanho e forma) dos grânulos de achocolatado obtidos por aglomeração com vapor com as propriedades de reconstituição em líquido (molhabilidade, imersibilidade, dispersibilidade e solubilidade);
- ✓ Realizar análises de difração de raio x nas matérias-primas e produtos formulados (achocolatados) para avaliar a cristalinidade dessas amostras;
- ✓ Acompanhar, com estudos de vida de prateleira, a influência de cada componente da fórmula (ingrediente) na estabilidade ao empedramento dos achocolatados em pó.

CAPÍTULO 9. ANEXO 1

9.1.1. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS: AÇÚCAR CRISTAL, AÇÚCAR MOÍDO, MALTODEXTRINA E CACAU EM PÓ ALCALINO.

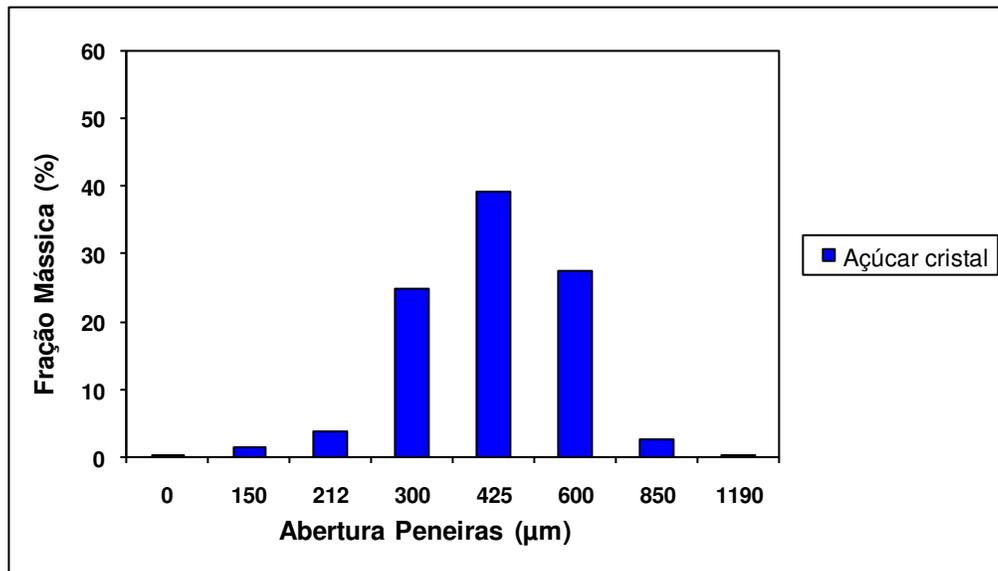


Figura 9.1.1.1. Porcentagens de massa de açúcar cristal retidas em peneiras.

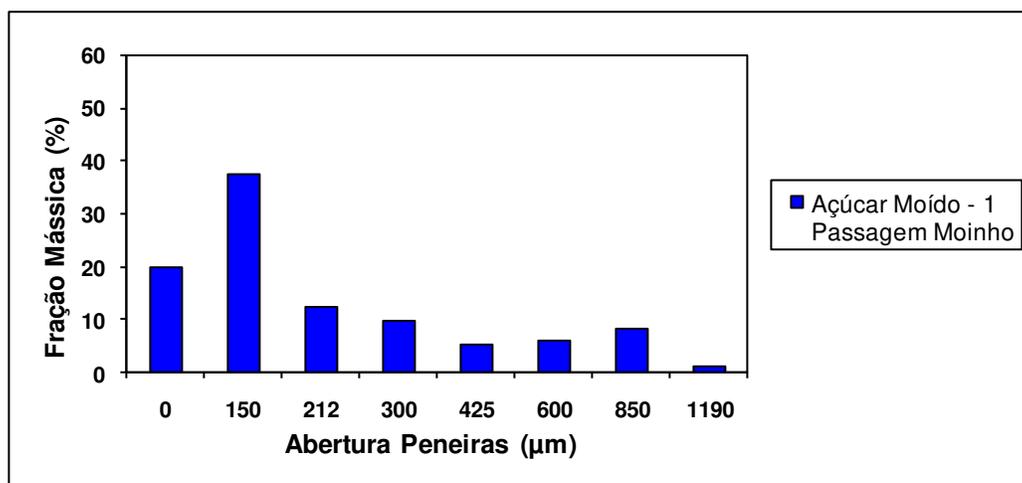


Figura 9.1.1.2. Porcentagens de açúcar moído (1 passagem pelo moinho) retidas em peneiras.

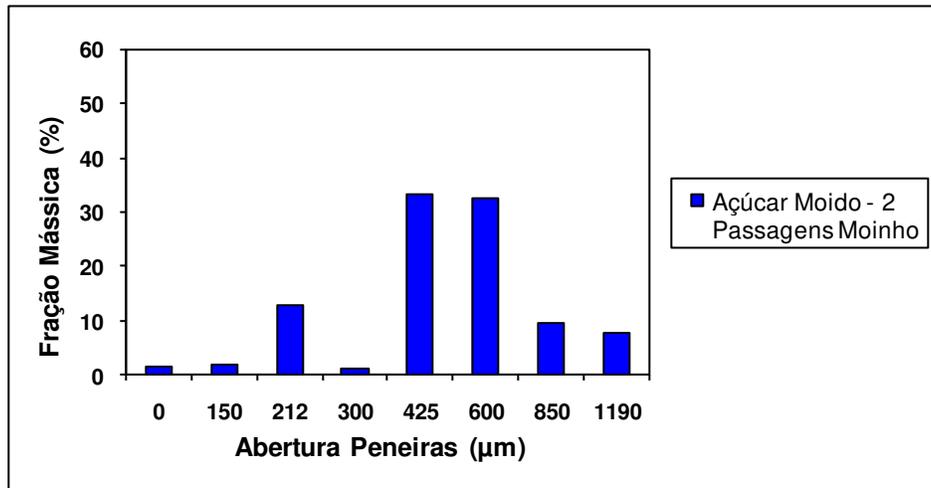


Figura 9.1.1.3. Porcentagens de açúcar moído (2 passagens pelo moinho) retidas em peneiras.

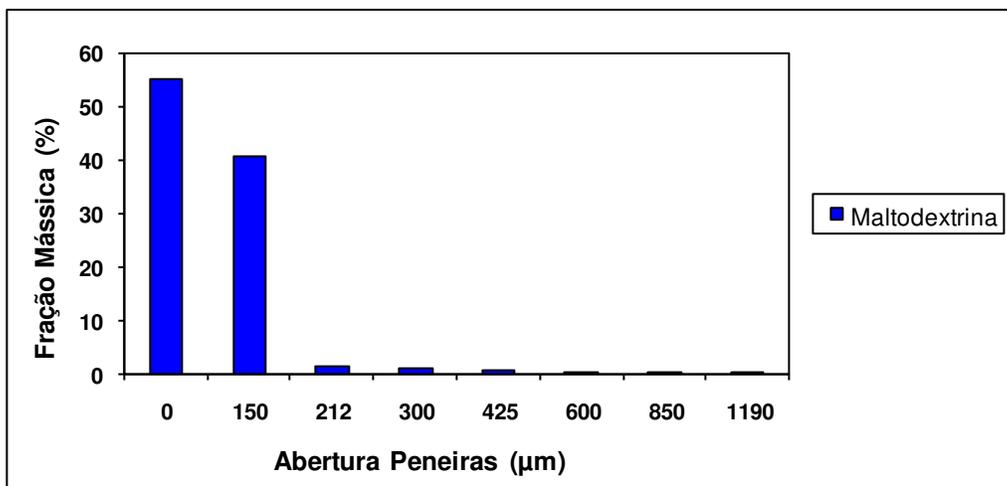


Figura 9.1.1.4. Porcentagens de maltodextrina retidas em peneiras.

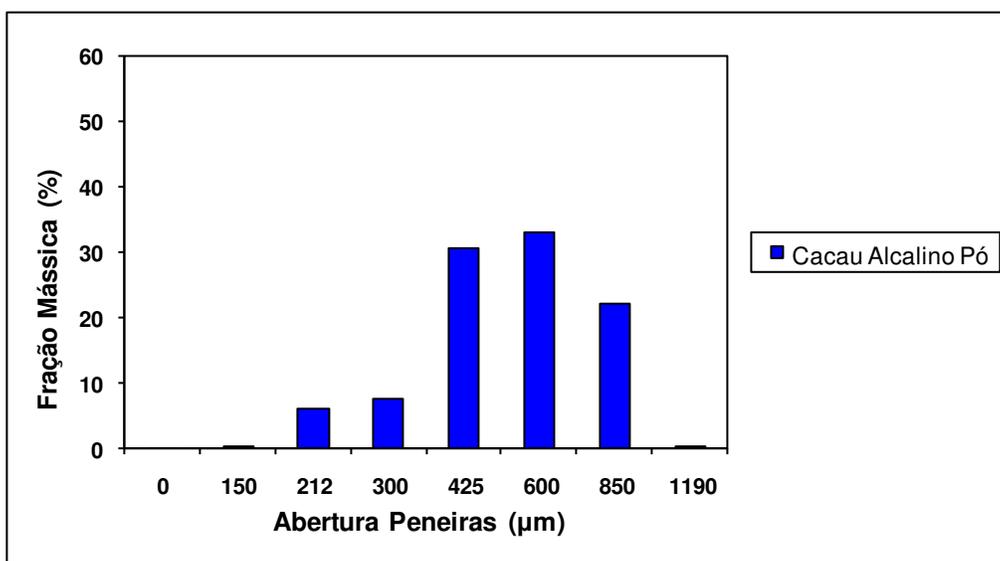


Figura 9.1.1.5. Porcentagens de cacau alcalino em pó retidas em peneiras.

9.1.2. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DOS ACHOCOLATADOS AGLOMERADOS (COM AÇÚCAR CRISTAL E COM AÇÚCAR MOÍDO) NAS DISTINTAS CONDIÇÕES DO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO COM VAPOR.

9.1.2.1. Distribuição do tamanho das partículas dos achocolatados aglomerados, formulados com açúcar cristal.

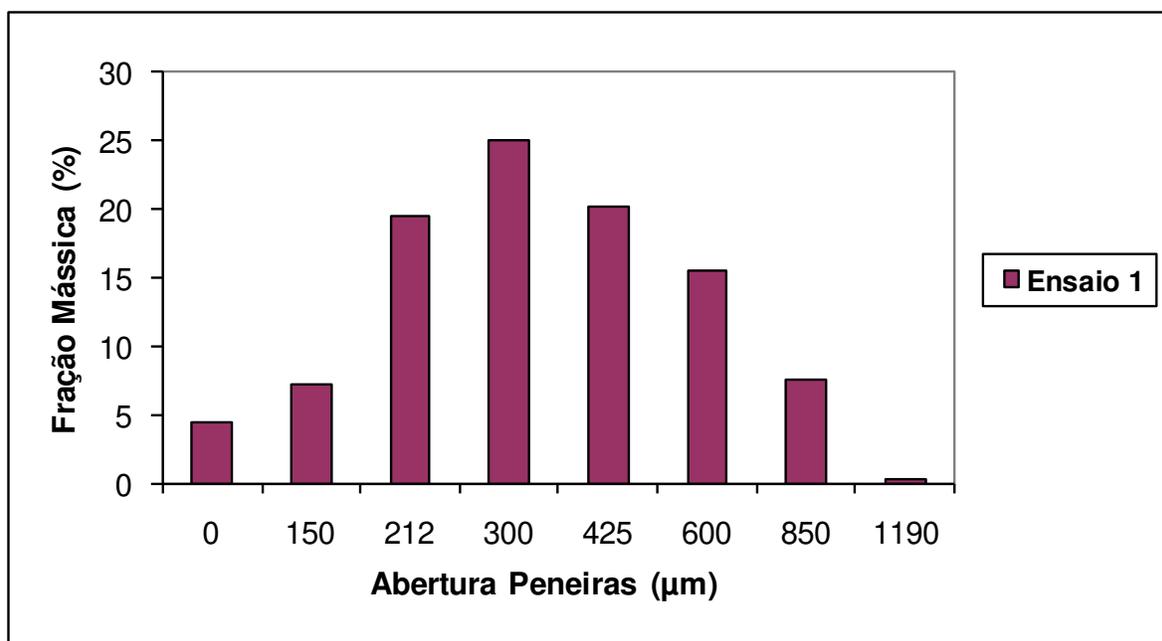


Figura 9.1.2.1.1. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 1: $P_v = 1,0\text{bar}$; $T_a = 90^\circ\text{C}$; $V_s = 400\text{ g/min}$; $R_d = 12\text{ rpm}$).

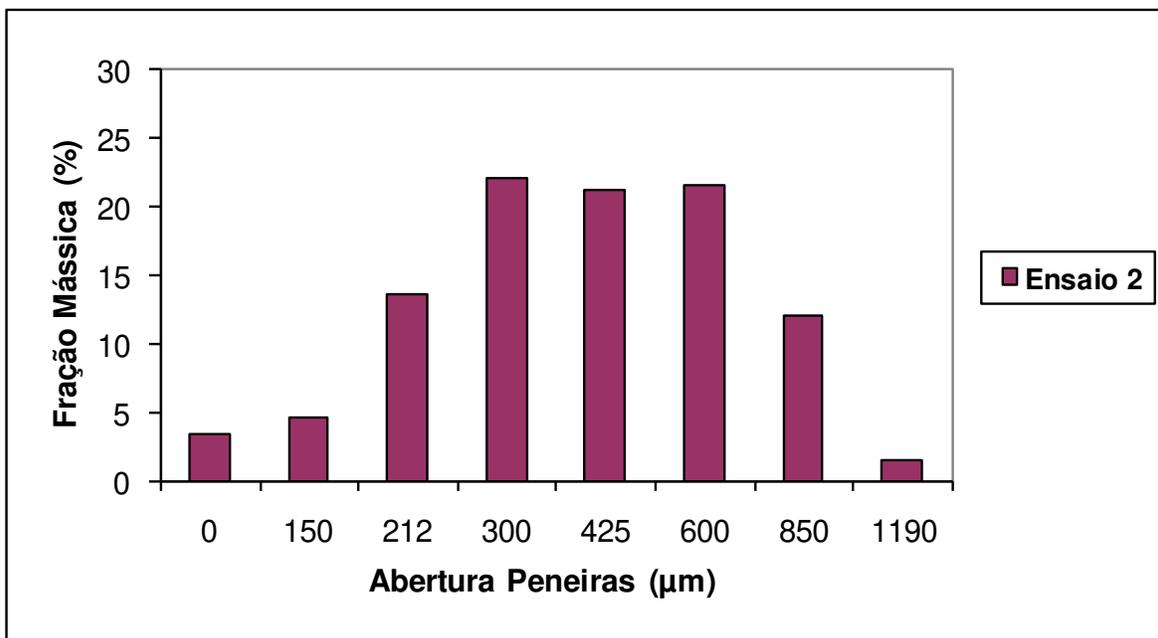


Figura 9.1.2.1.2. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 2: $P_v = 1,8\text{bar}$; $T_a = 90^\circ\text{C}$; $V_s = 400\text{ g/min}$; $R_d = 52\text{ rpm}$).

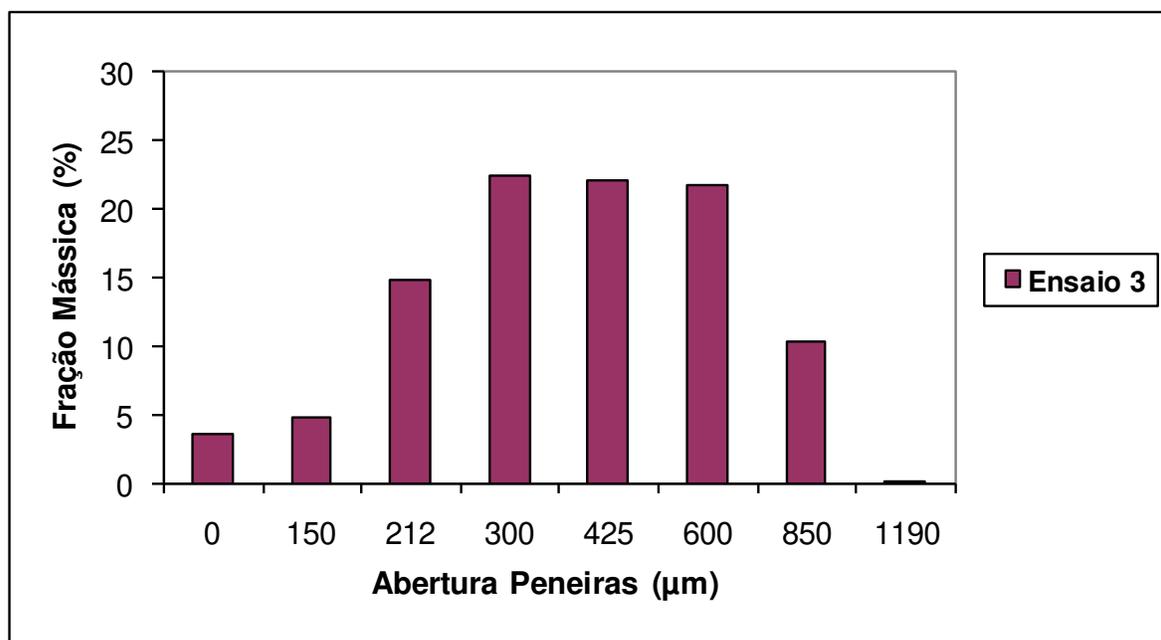


Figura 9.1.2.1.3. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 3: $P_v = 1,0\text{bar}$; $T_a = 100^\circ\text{C}$; $V_s = 400\text{ g/min}$; $R_d = 52\text{ rpm}$).

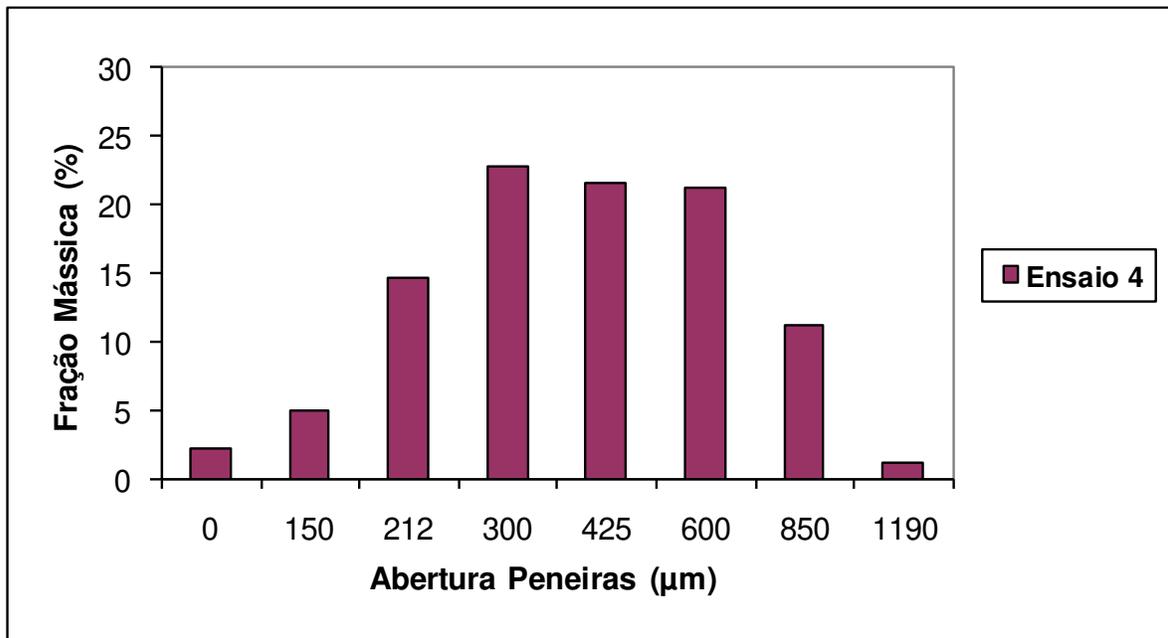


Figura 9.1.2.1.4. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 4: $P_v = 1,8\text{bar}$; $T_a = 100^\circ\text{C}$; $V_s = 400\text{ g/min}$; $R_d = 12\text{ rpm}$).

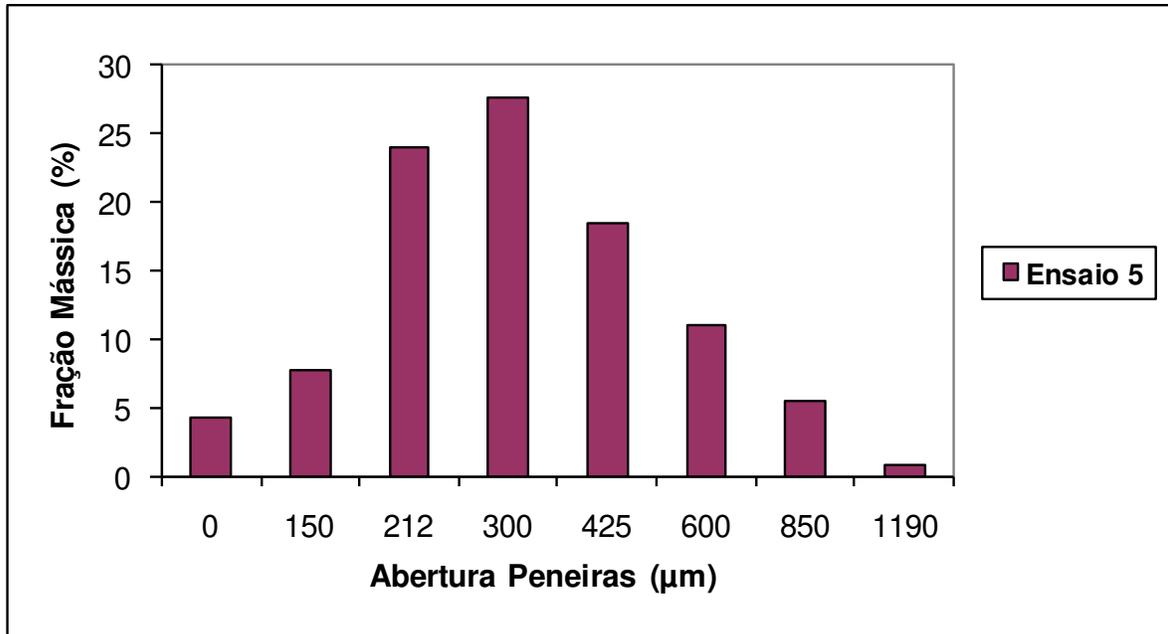


Figura 9.1.2.1.5. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 5: $P_v = 1,0\text{bar}$; $T_a = 90^\circ\text{C}$; $V_s = 700\text{ g/min}$; $R_d = 52\text{ rpm}$).

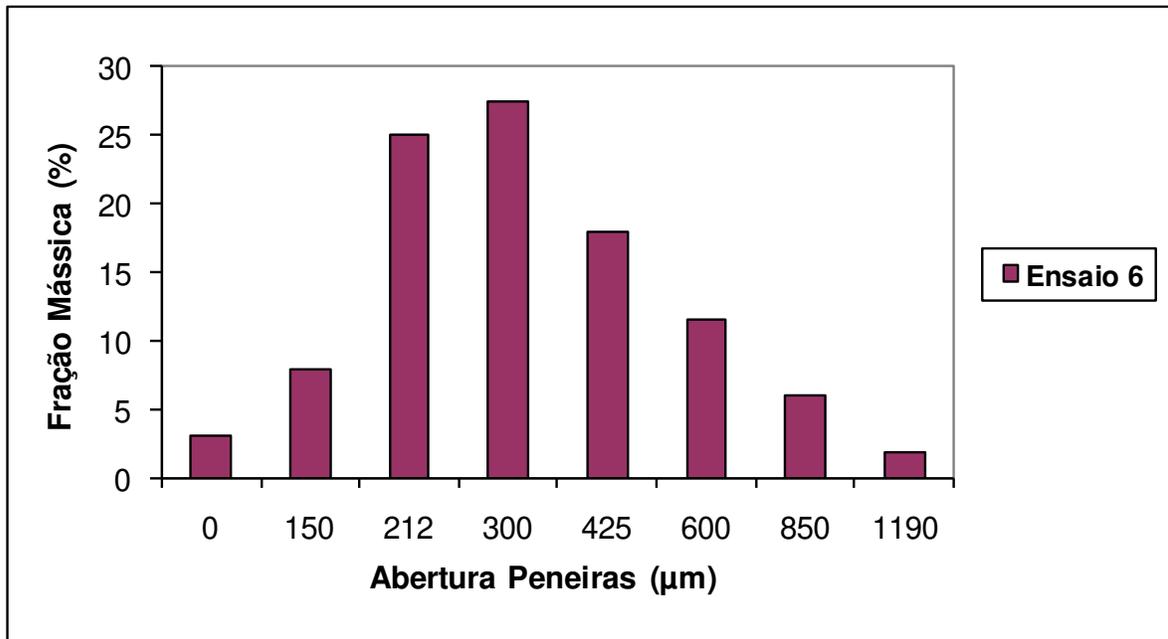


Figura 9.1.2.1.6. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 6: $P_v = 1,8\text{bar}$; $T_a = 90^\circ\text{C}$; $V_s = 700\text{ g/min}$; $R_d = 12\text{ rpm}$).

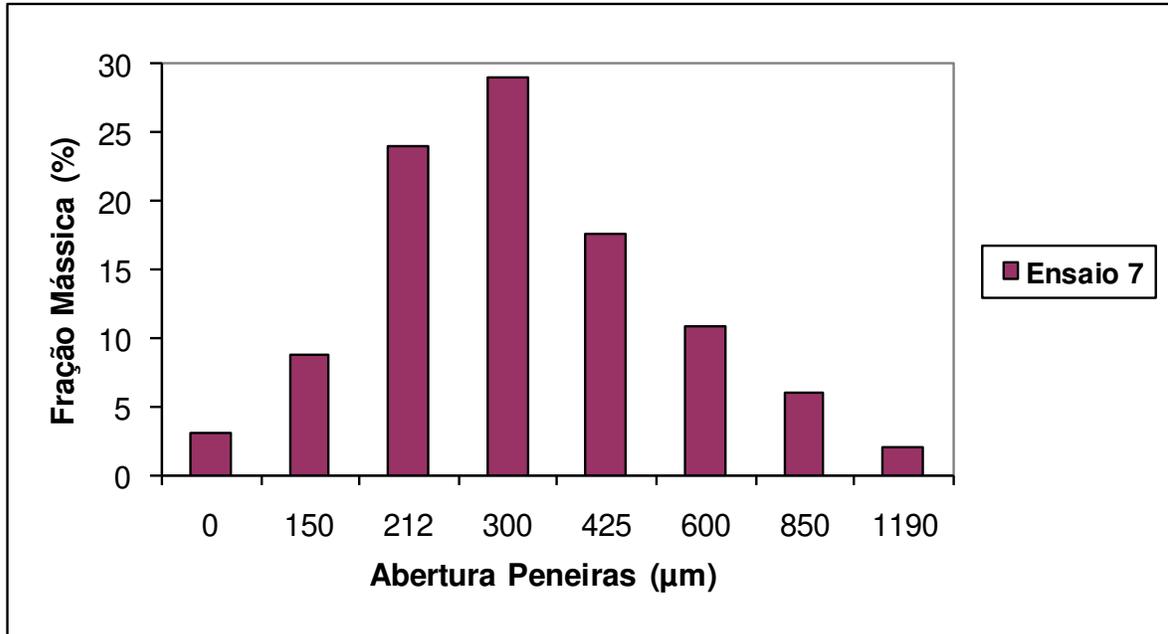


Figura 9.1.2.1.7. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 7: $P_v = 1,0\text{bar}$; $T_a = 100^\circ\text{C}$; $V_s = 700\text{ g/min}$; $R_d = 12\text{ rpm}$).

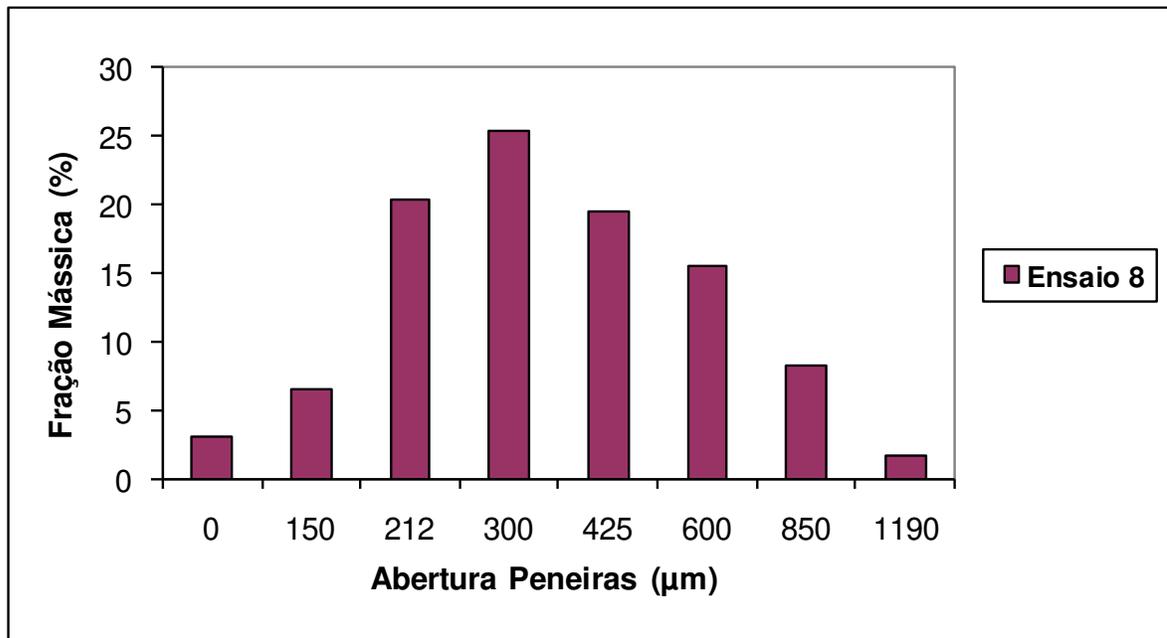


Figura 9.1.2.1.8. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 8: $P_v = 1,8\text{bar}$; $T_a = 100^\circ\text{C}$; $V_s = 700\text{ g/min}$; $R_d = 52\text{ rpm}$).

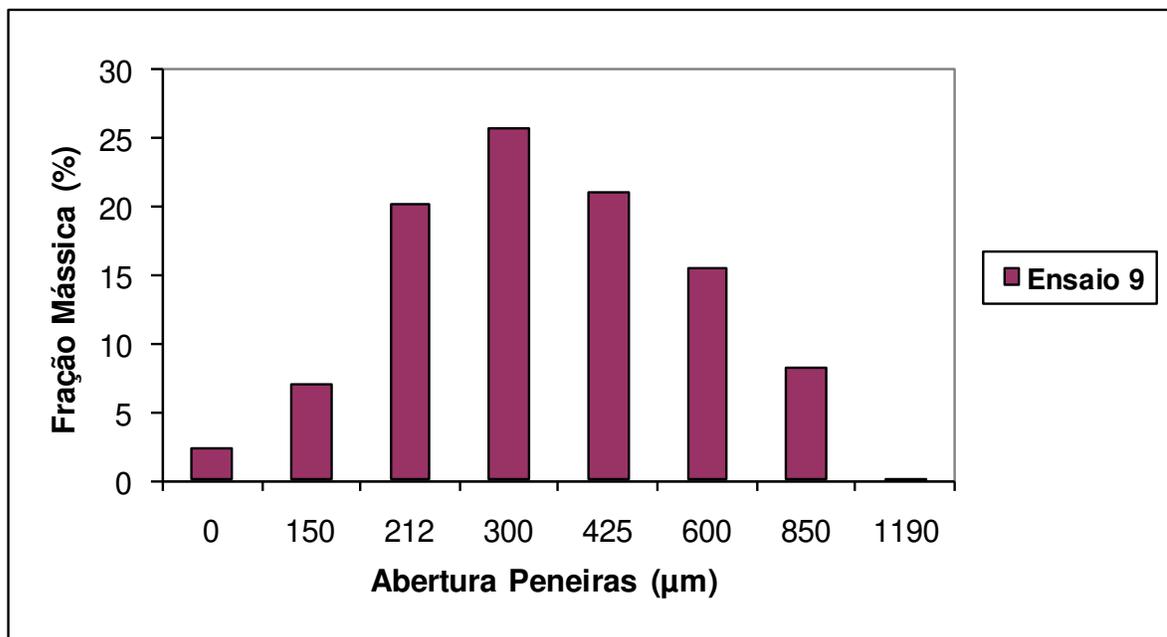


Figura 9.1.2.1.9. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 9: $P_v = 1,4\text{bar}$; $T_a = 95^\circ\text{C}$; $V_s = 550\text{ g/min}$; $R_d = 32\text{ rpm}$).

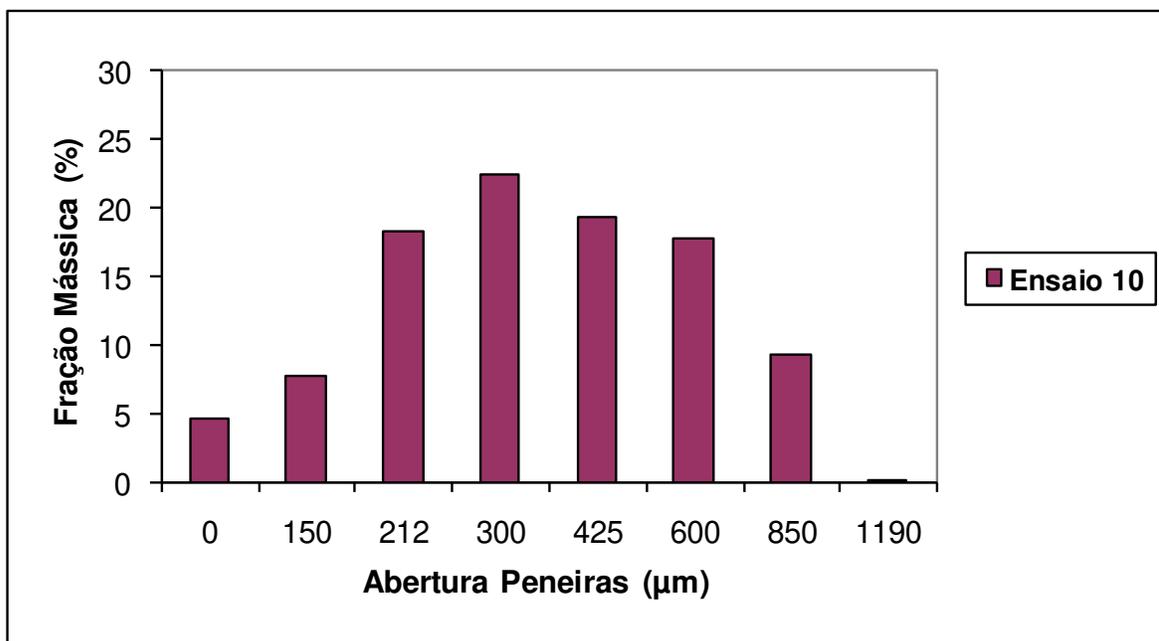


Figura 9.1.2.1.10. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 10: $P_v = 1,4\text{bar}$; $T_a = 95^\circ\text{C}$; $V_s = 550\text{ g/min}$; $R_d = 32\text{ rpm}$).

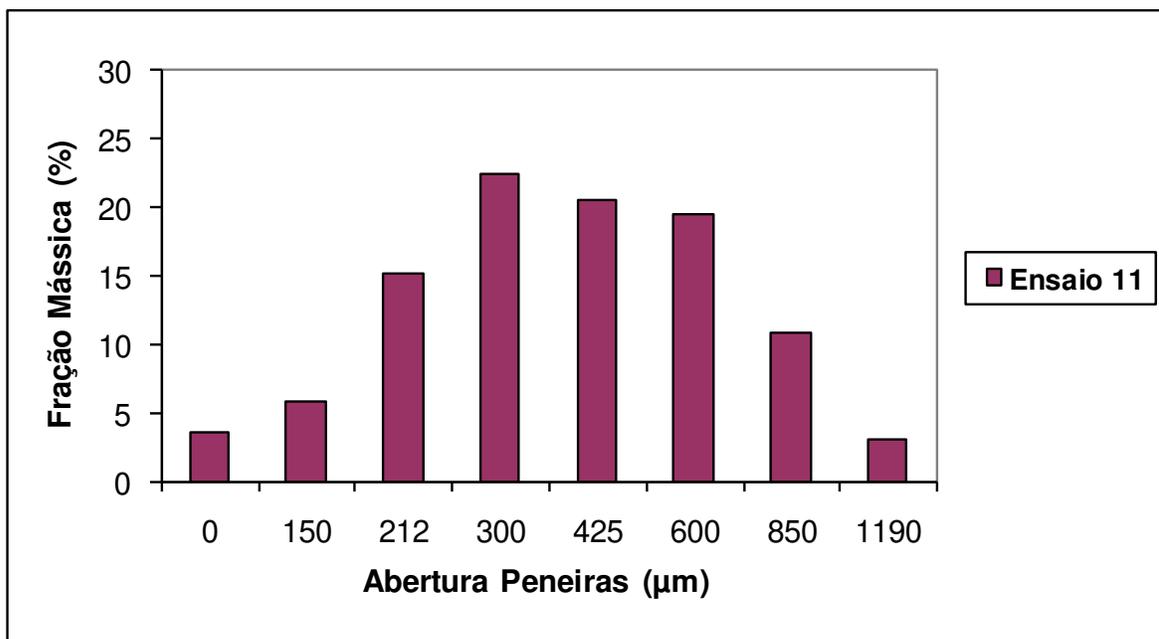


Figura 9.1.2.1.11. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 11: $P_v = 1,4\text{bar}$; $T_a = 95^\circ\text{C}$; $V_s = 550\text{ g/min}$; $R_d = 32\text{ rpm}$).

9.1.2.2. Distribuição do tamanho das partículas dos achocolatados aglomerados, formulados com açúcar moído.

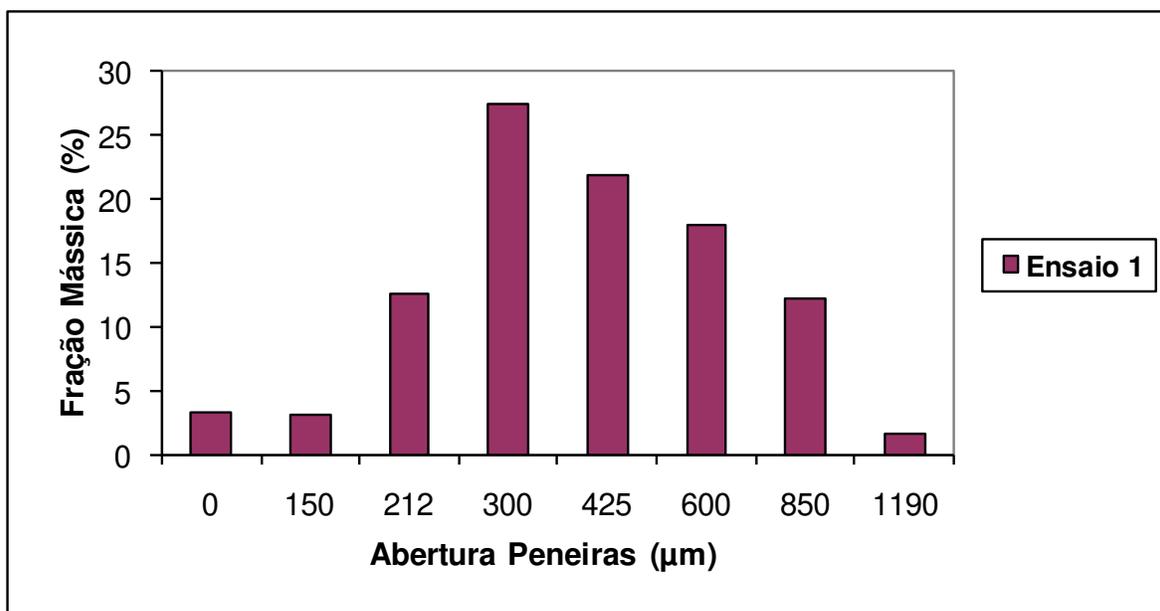


Figura 9.1.2.2.1. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 1: $P_v = 1,0\text{bar}$; $T_a = 90^\circ\text{C}$; $V_s = 400\text{ g/min}$; $R_d = 12\text{ rpm}$).

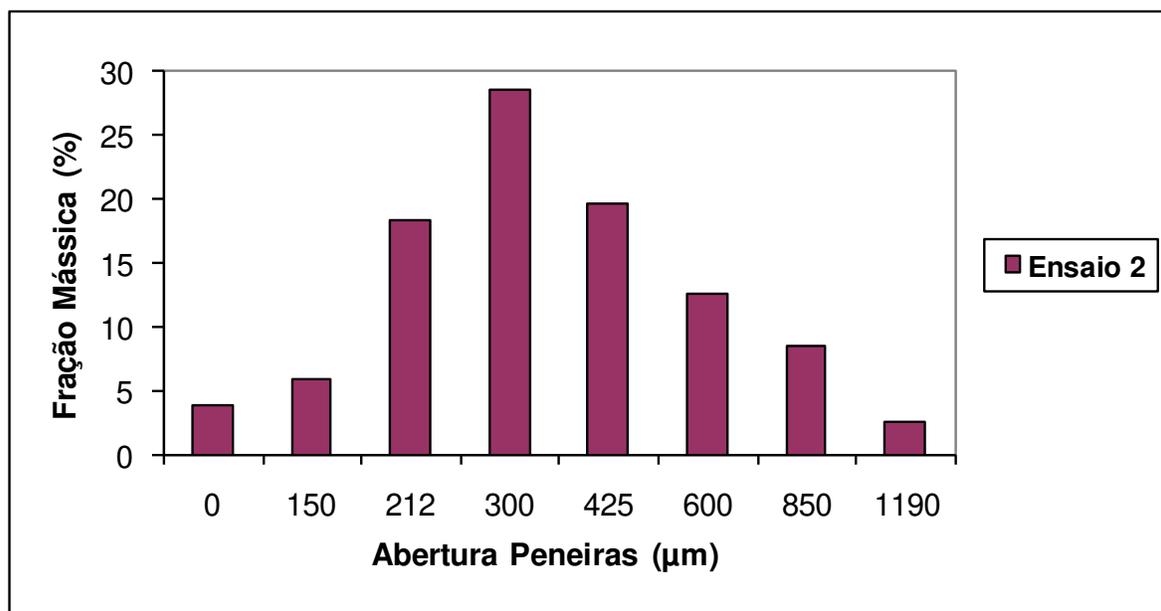


Figura 9.1.2.2.2. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras(ensaio 2: $P_v = 1,8\text{bar}$; $T_a = 90^\circ\text{C}$; $V_s = 400\text{ g/min}$; $R_d = 52\text{ rpm}$).

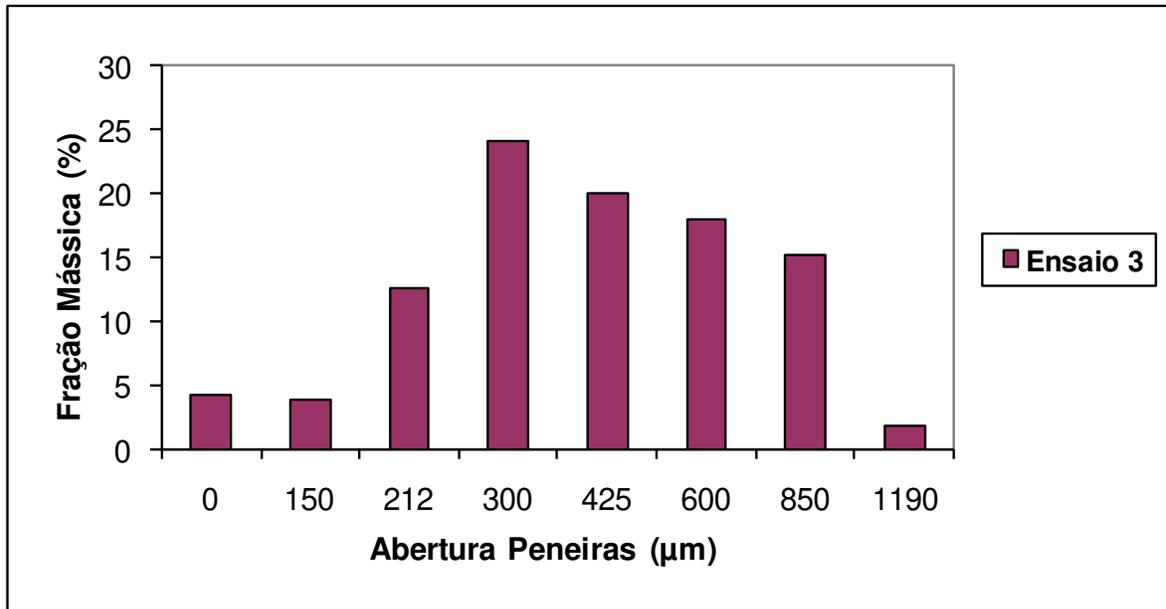


Figura 9.1.2.2.3. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 3: $P_v = 1,0\text{bar}$; $T_a = 100^\circ\text{C}$; $V_s = 400\text{ g/min}$; $R_d = 52\text{ rpm}$).

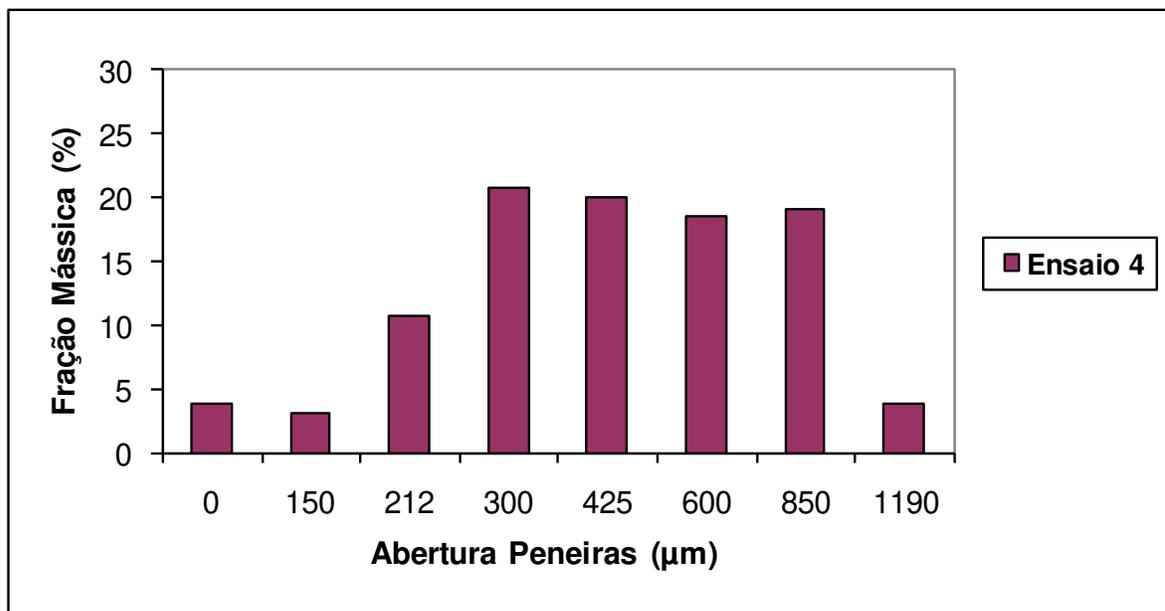


Figura 9.1.2.2.4 Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 4: $P_v = 1,8\text{bar}$; $T_a = 100^\circ\text{C}$; $V_s = 400\text{ g/min}$; $R_d = 12\text{ rpm}$).

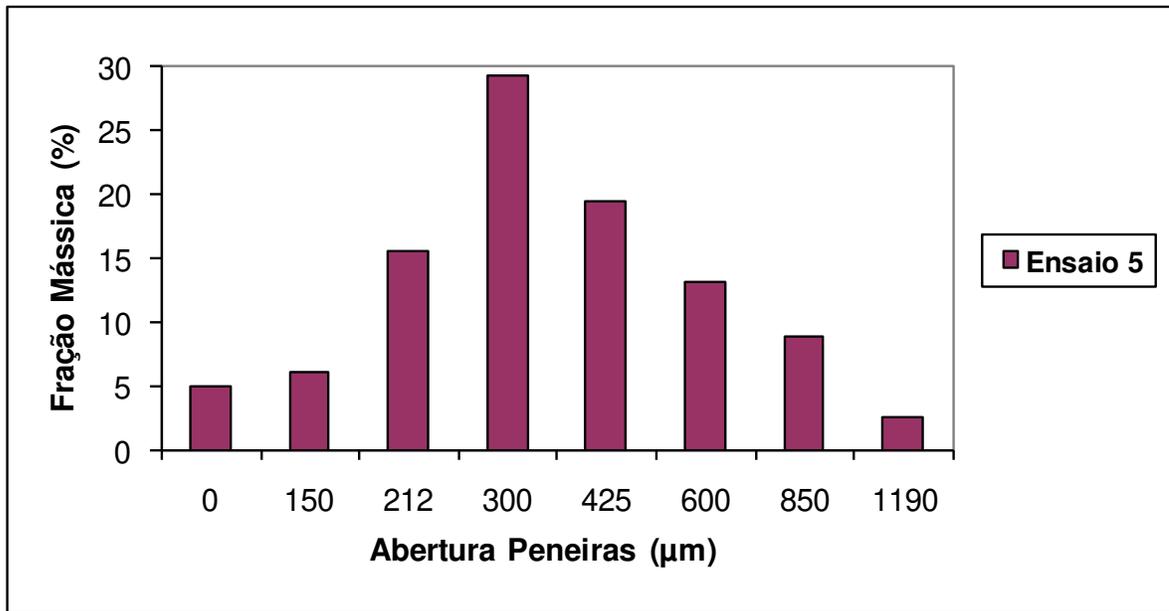


Figura 9.1.2.2.5. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 5: $P_v = 1,0\text{bar}$; $T_a = 90^\circ\text{C}$; $V_s = 700\text{ g/min}$; $R_d = 52\text{ rpm}$).

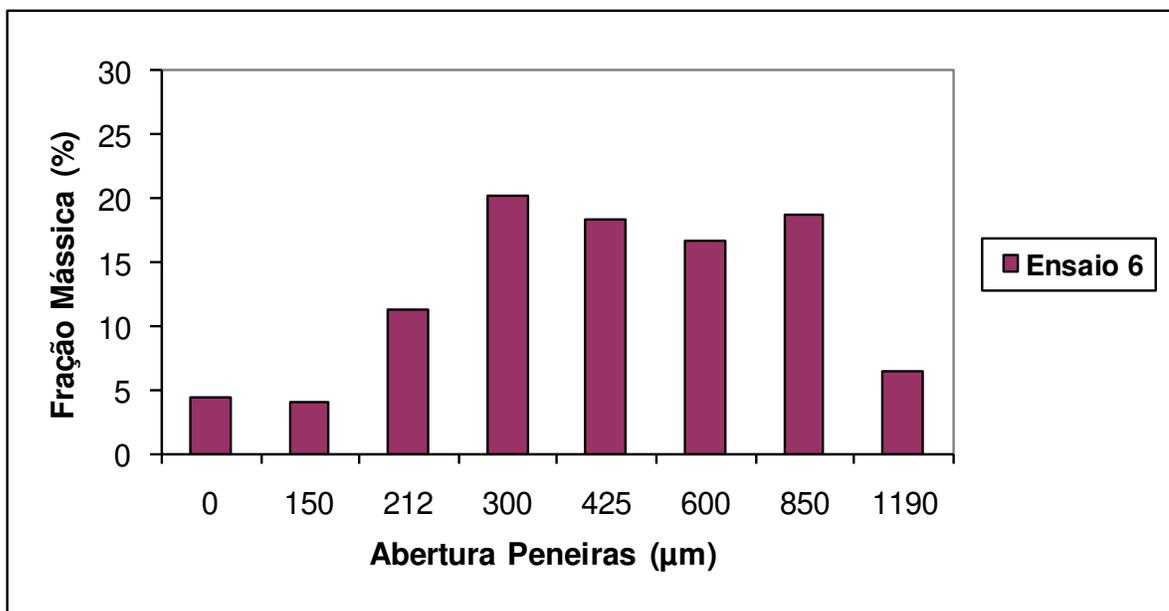


Figura 9.1.2.2.6 Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 6: $P_v = 1,8\text{bar}$; $T_a = 90^\circ\text{C}$; $V_s = 700\text{ g/min}$; $R_d = 12\text{ rpm}$).

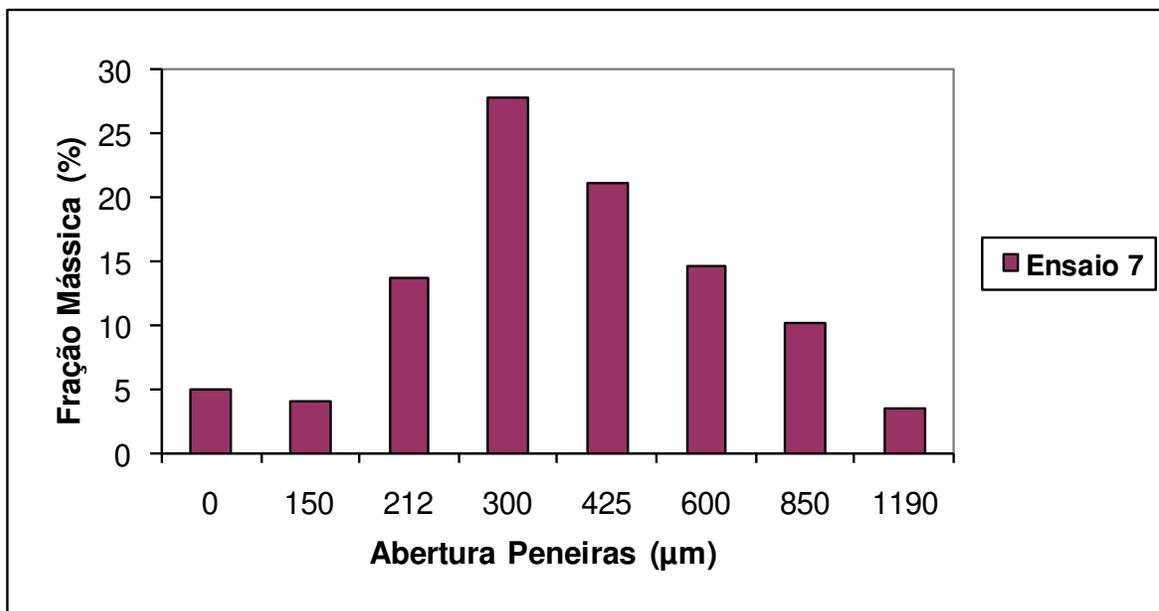


Figura 9.1.2.2.7. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 7: $P_v = 1,0\text{bar}$; $T_a = 100^\circ\text{C}$; $V_s = 700\text{ g/min}$; $R_d = 12\text{ rpm}$).

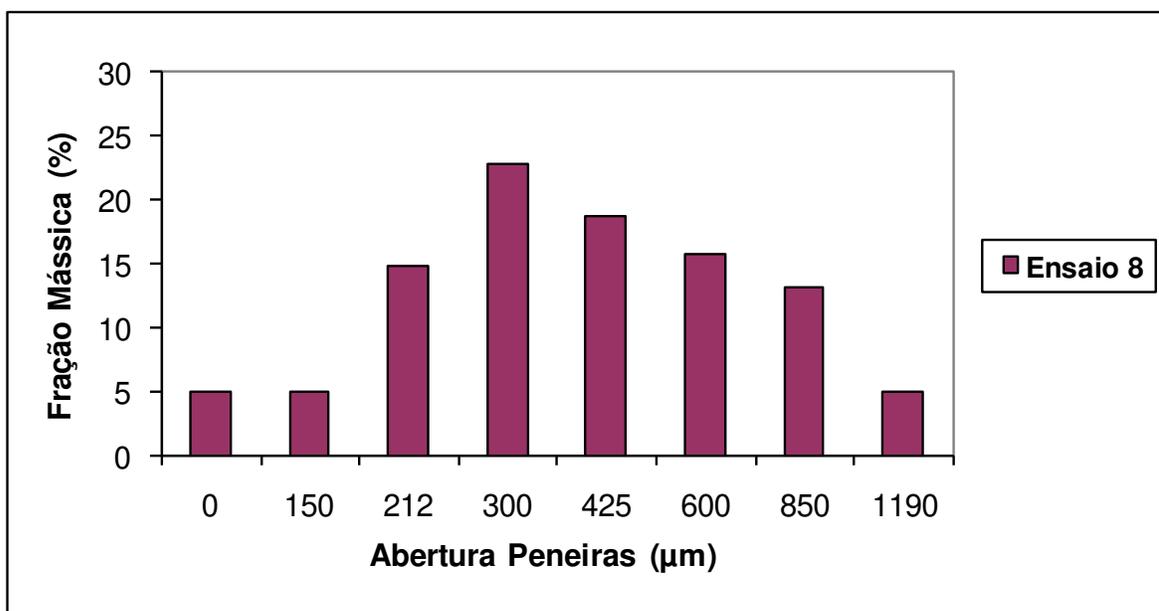


Figura 9.1.2.2.8. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 8: $P_v = 1,8\text{bar}$; $T_a = 100^\circ\text{C}$; $V_s = 700\text{ g/min}$; $R_d = 52\text{ rpm}$).

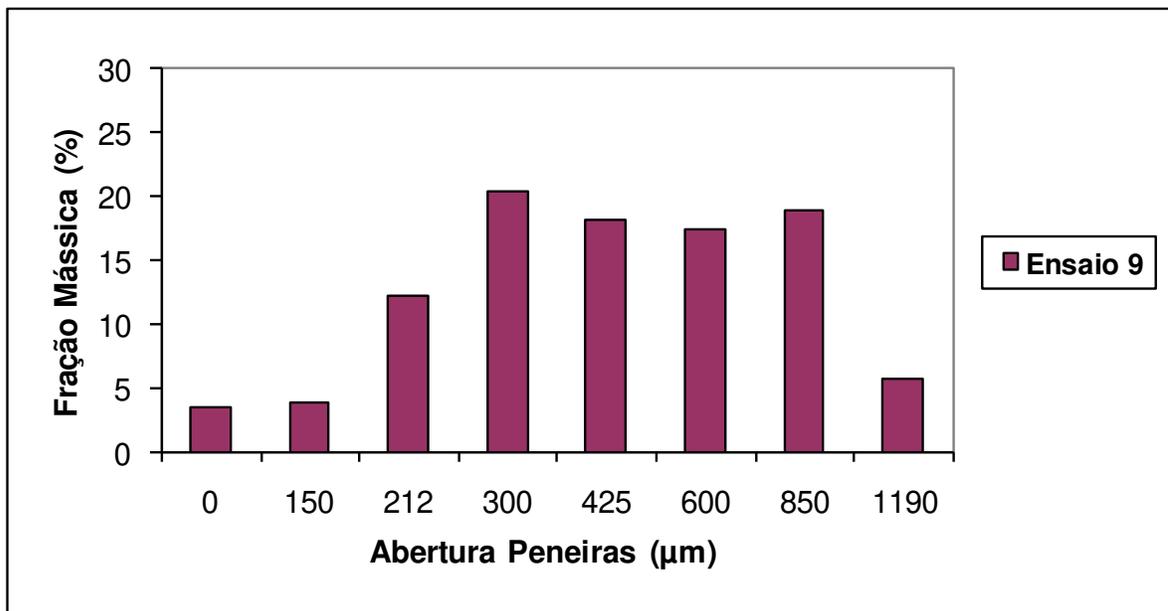


Figura 9.1.2.2.9. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 9: $P_v = 1,4\text{bar}$; $T_a = 95^\circ\text{C}$; $V_s = 550\text{ g/min}$; $R_d = 32\text{ rpm}$).

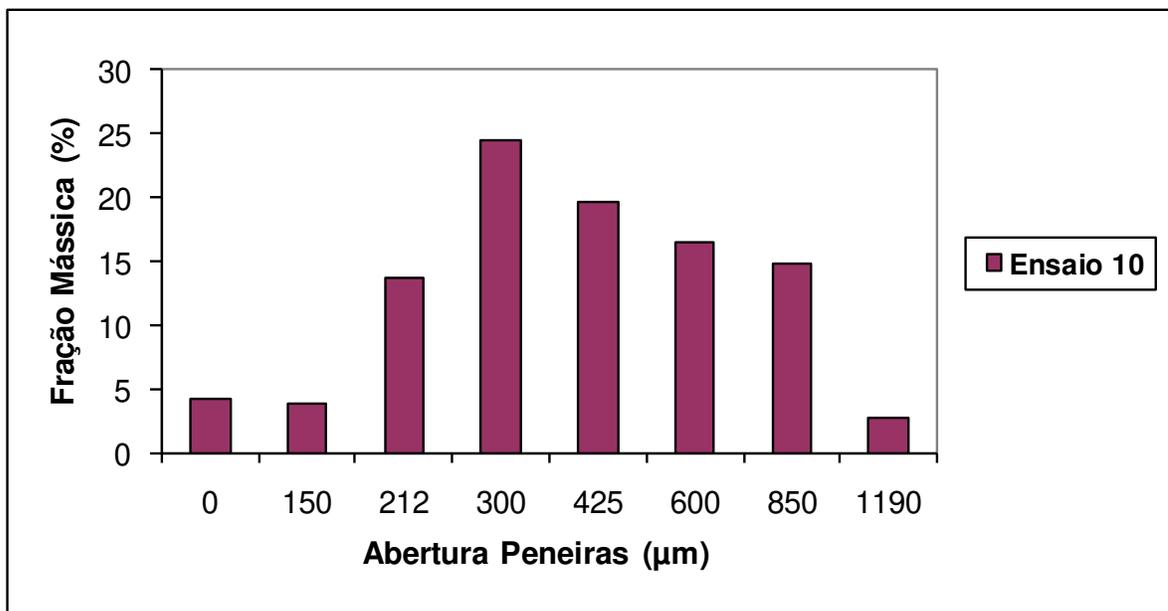


Figura 9.1.2.2.10. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 10: $P_v = 1,4\text{bar}$; $T_a = 95^\circ\text{C}$; $V_s = 550\text{ g/min}$; $R_d = 32\text{ rpm}$).

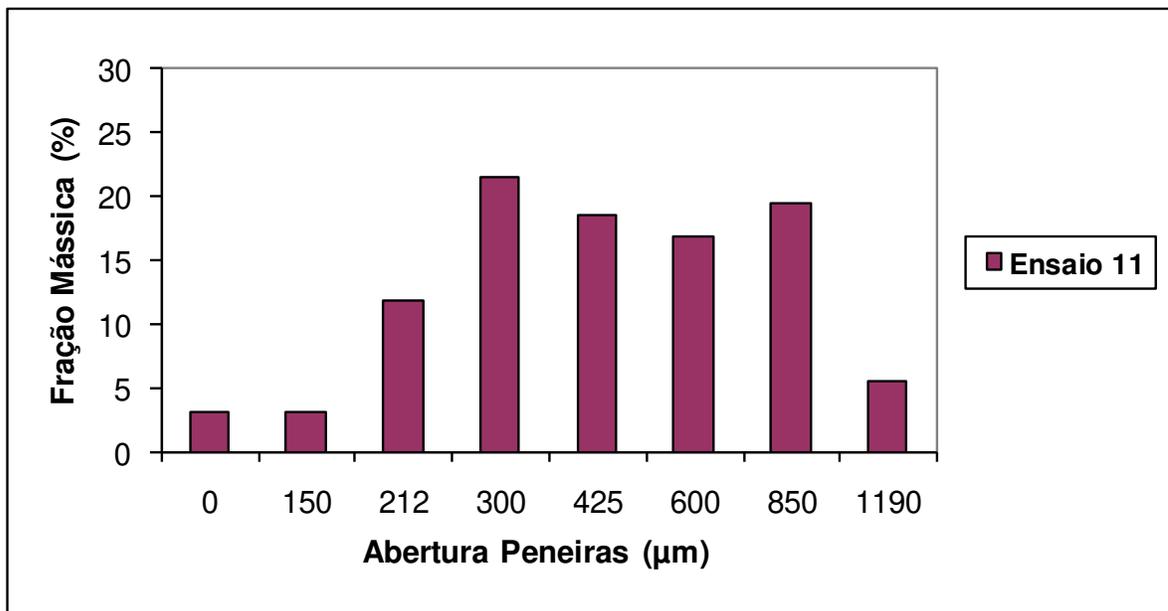


Figura 9.1.2.2.11. Porcentagens de achocolatado aglomerado retidas em peneiras (ensaio 11: $P_v = 1,4\text{bar}$; $T_a = 95^\circ\text{C}$; $V_s = 550\text{ g/min}$; $R_d = 32\text{ rpm}$).

CAPÍTULO 9. ANEXO 2

9.2. INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE PARTÍCULAS NO VALOR MÉDIO DOS PARÂMETROS PERÍMETRO, PERÍMETRO DO POLÍGONO CONVEXO, DIÂMETROS DE FERET (MÍNIMO E MÁXIMO), COMPACIDADE, CIRCULARIDADE, RUGOSIDADE E ELONGAÇÃO E OS DESVIOS PADRÃO ENTRE AS MEDIDAS.

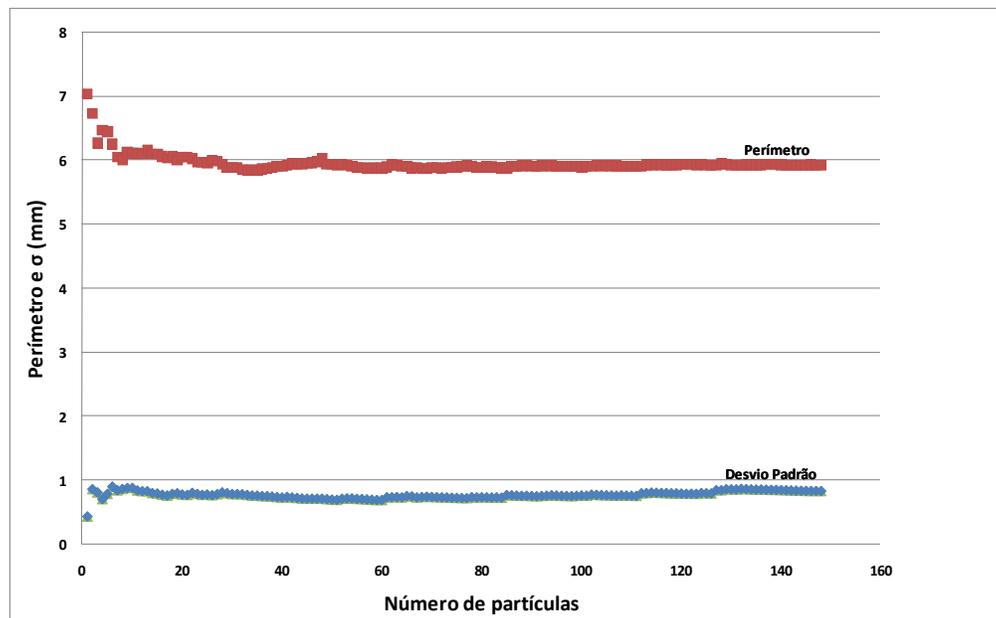


Figura 9.2.1. Influência do número de partículas no descritor de tamanho (perímetro) e nos desvios padrão (σ) em achocolatados aglomerados com vapor.

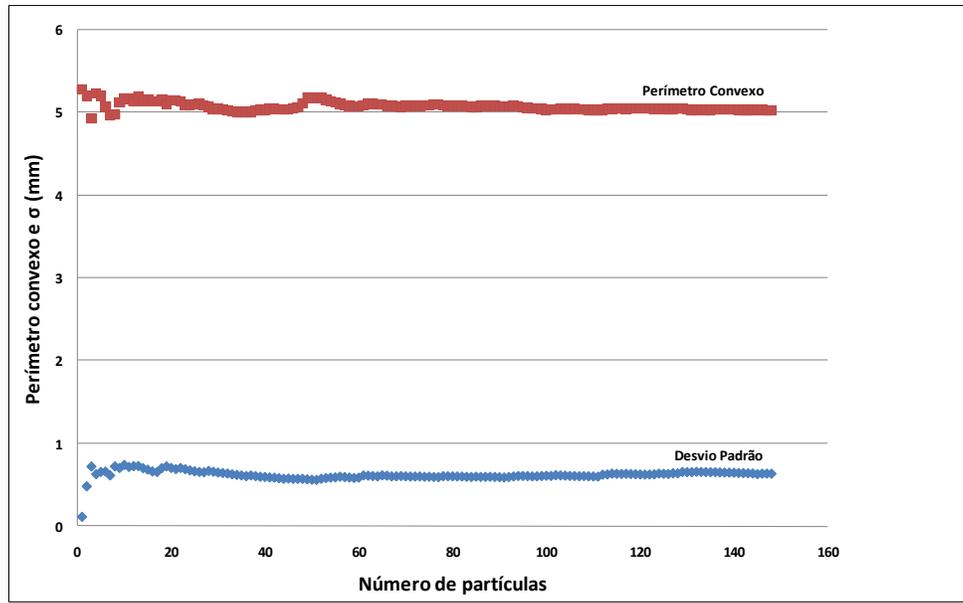


Figura 9.2.2. Influência do número de partículas no descritor de tamanho (perímetro do polígono convexo) e nos desvios padrão (σ) em achocolatados aglomerados com vapor.

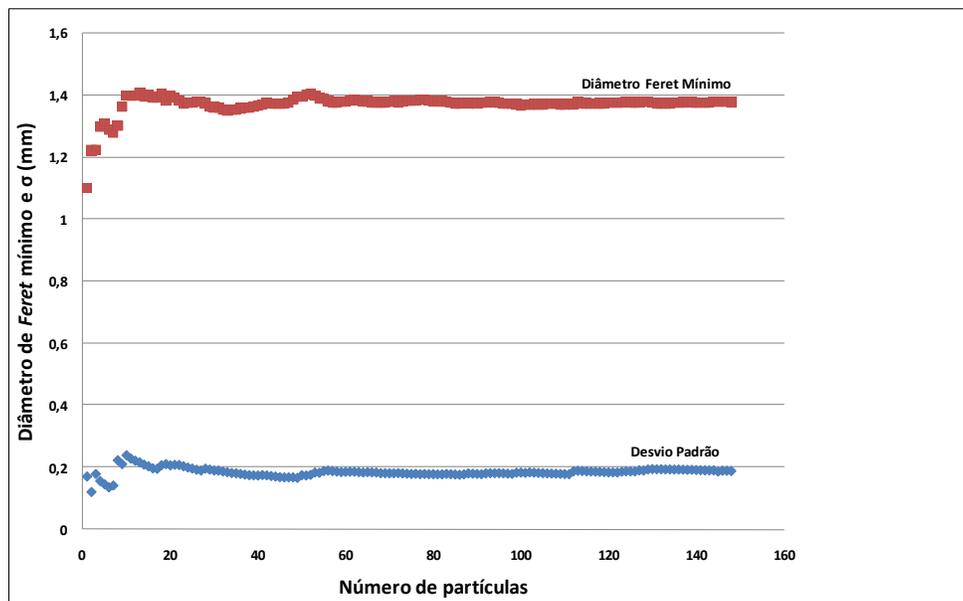


Figura 9.2.3. Influência do número de partículas no descritor de tamanho (diâmetro de *Feret* mínimo) e nos desvios padrão (σ) em achocolatados aglomerados com vapor.

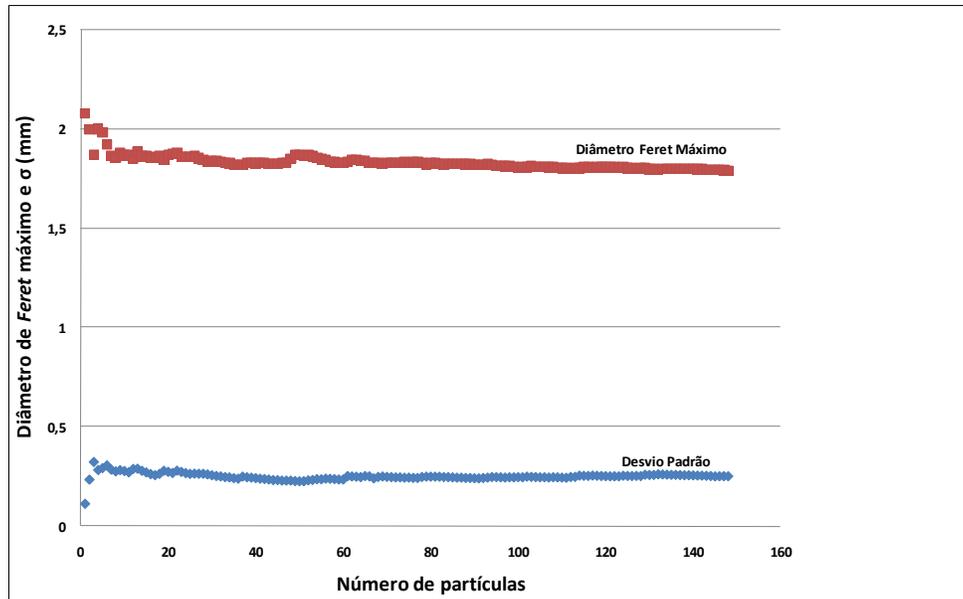


Figura 9.2.4. Influência do número de partículas no descritor de tamanho (diâmetro de *Feret* máximo) e nos desvios padrão (σ) em achocolatados aglomerados com vapor.

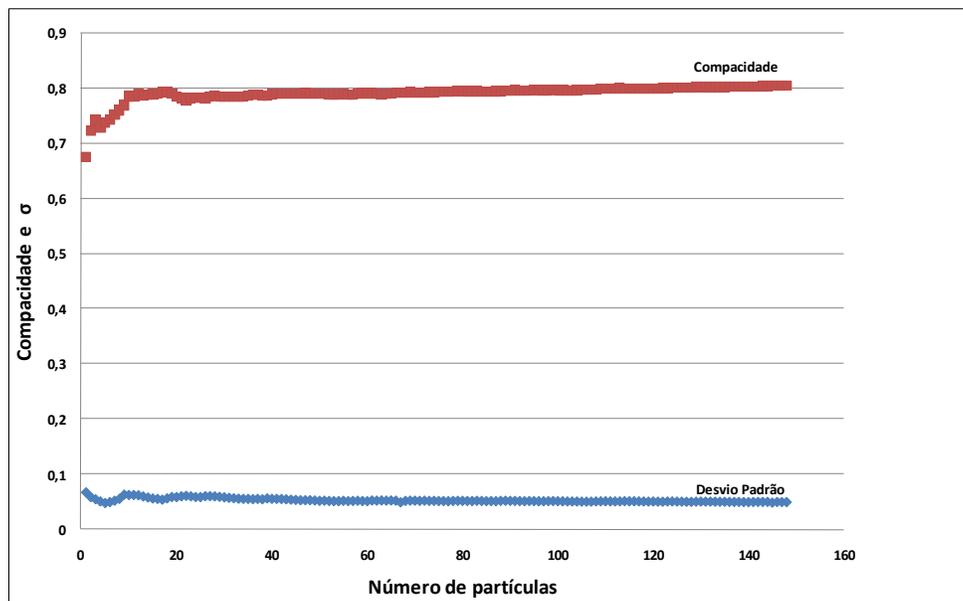


Figura 9.2.5. Influência do número de partículas no descritor de forma (compacidade) e nos desvios padrão (σ) em achocolatados aglomerados com vapor.

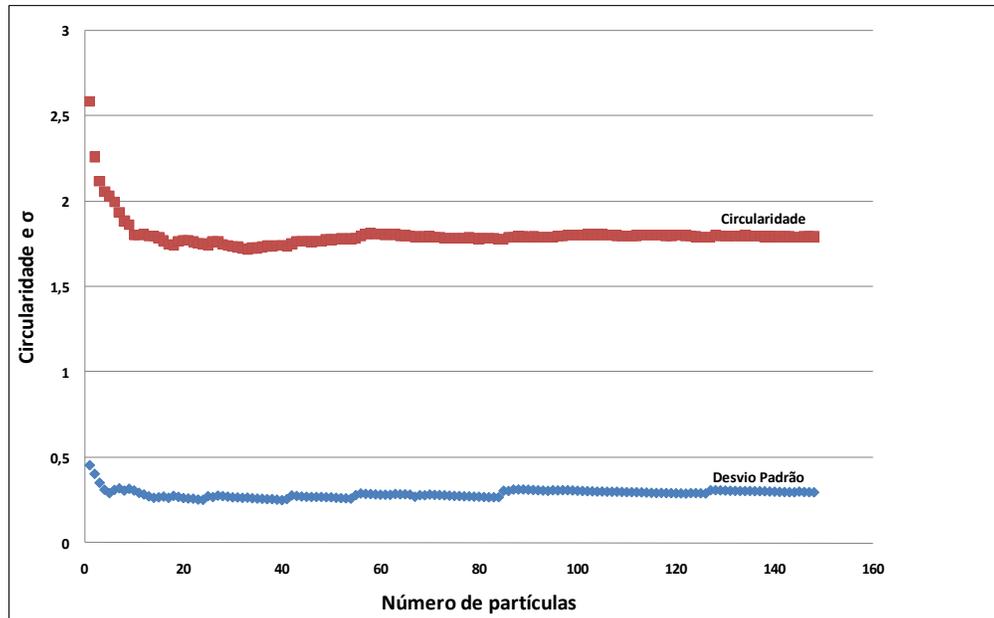


Figura 9.2.6. Influência do número de partículas no descritor de forma (circularidade) e nos desvios padrão (σ) em achocolatados aglomerados com vapor.

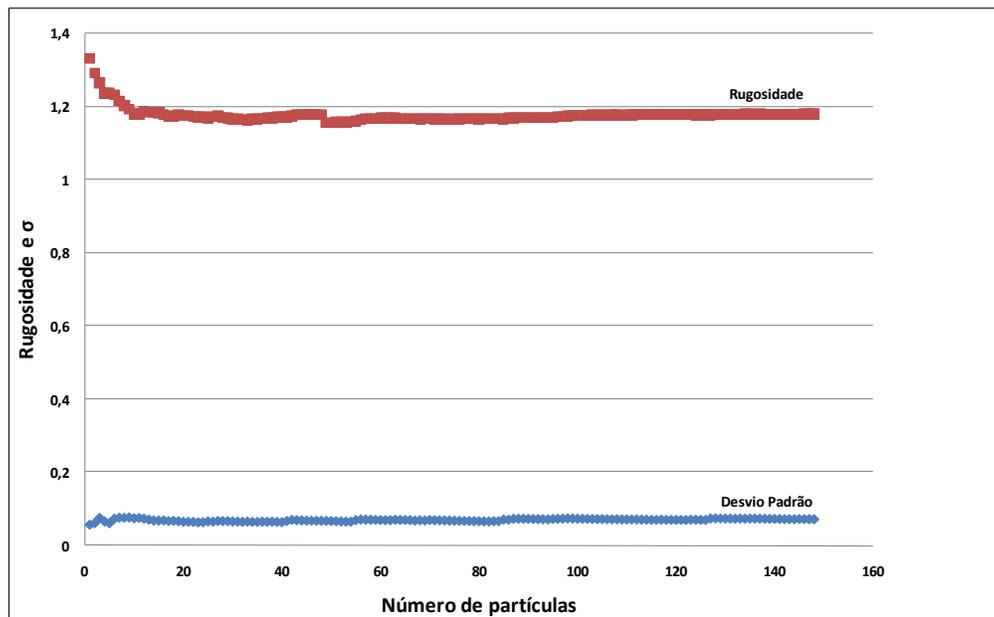


Figura 9.2.7. Influência do número de partículas no descritor de forma (rugosidade) e nos desvios padrão (σ) em achocolatados aglomerados com vapor.

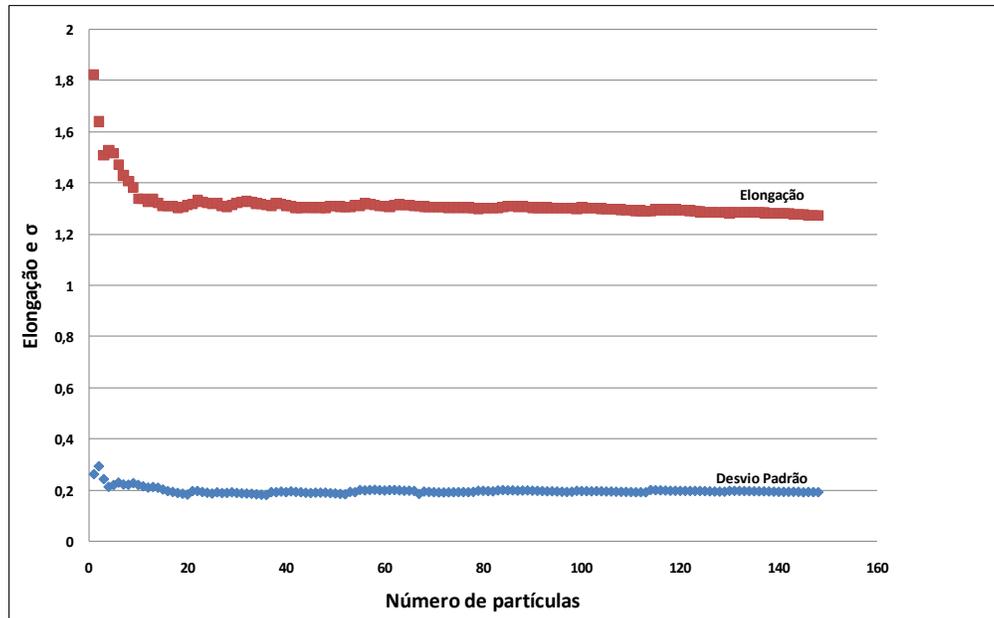


Figura 9.2.8. Influência do número de partículas no descritor de tamanho (elongação) e nos desvios padrão (σ) em achocolatados aglomerados com vapor.

CAPÍTULO 9. ANEXO 3

9.3.1. MICROESTRUTURAS DOS ACHOCOLATADOS EM PÓ AGLOMERADOS COM VAPOR, ACONDICIONADOS NAS TEMPERATURAS DE 25 °C E 35 °C, DURANTE O ESTUDO DE ESTABILIDADE (AUMENTO DE 2000X)

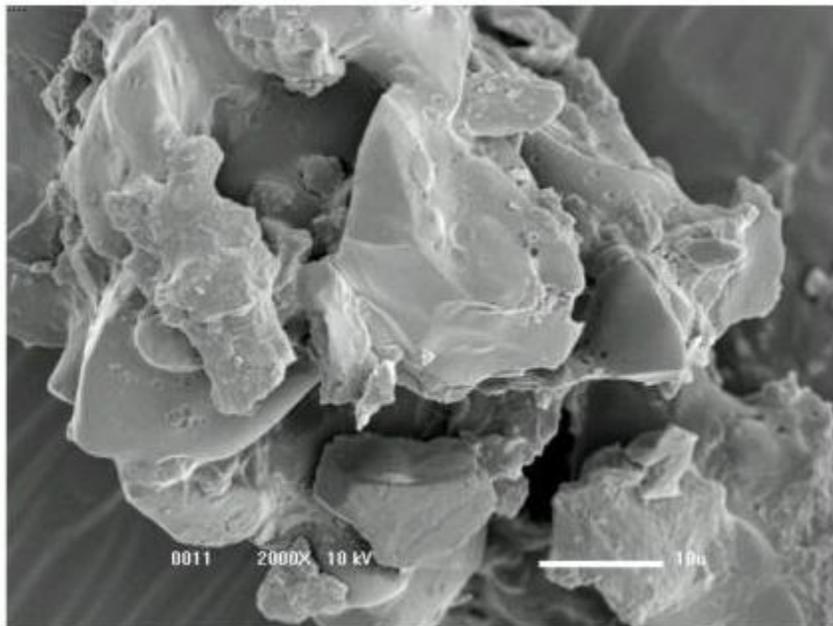


Figura 9.3.1.1. Morfologia achocolatado em pó aglomerado (tempo 0)

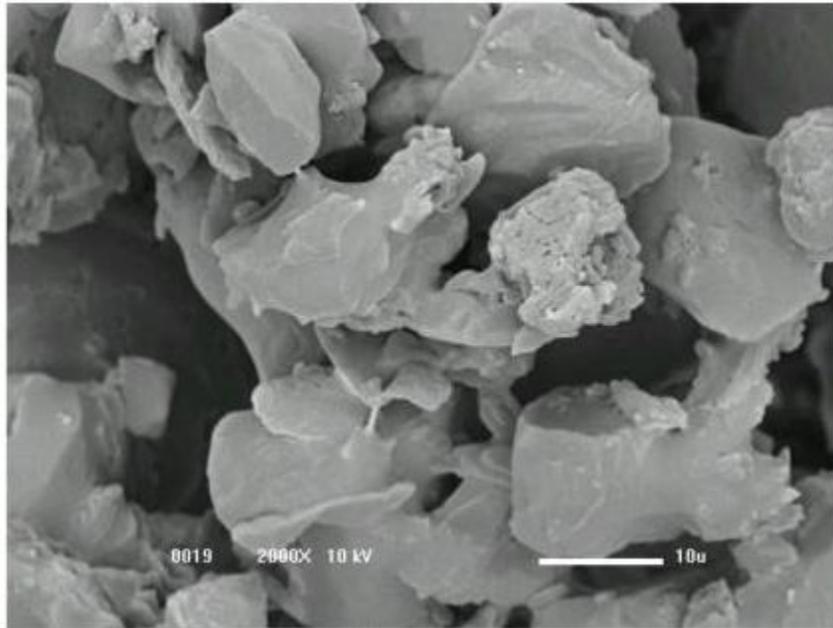


Figura 9.3.1.2. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 25 °C (tempo 21 dias)

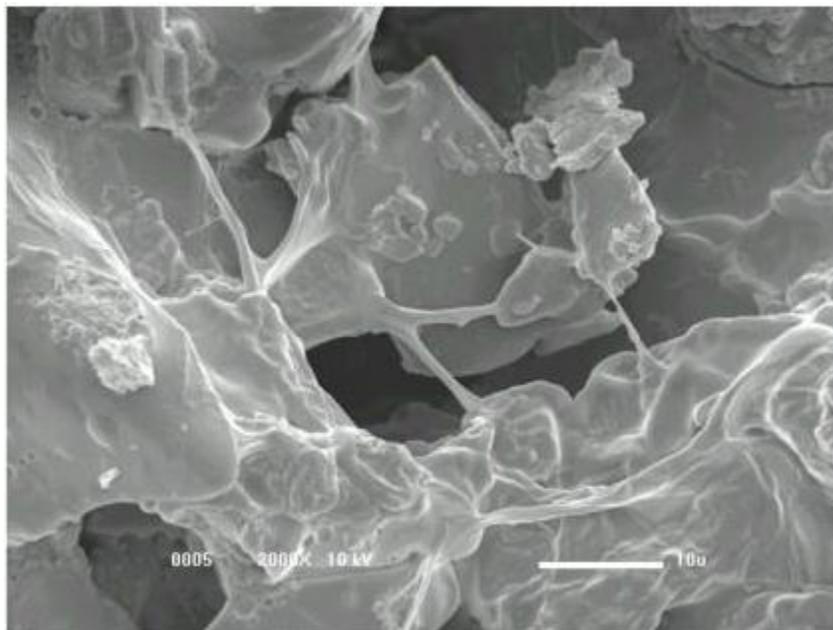


Figura 9.3.1.3. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 25 °C (tempo 42 dias)

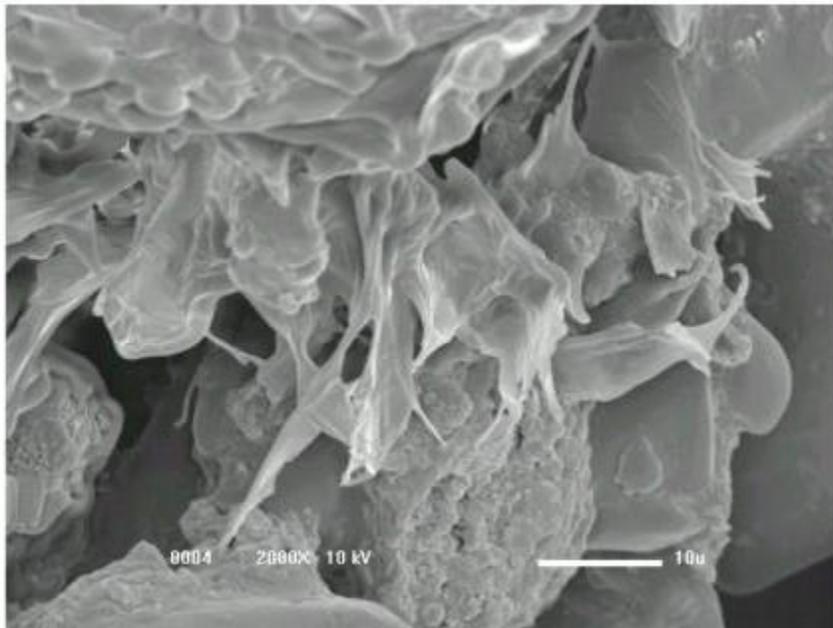


Figura 9.3.1.4. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 25 °C (tempo 63 dias)

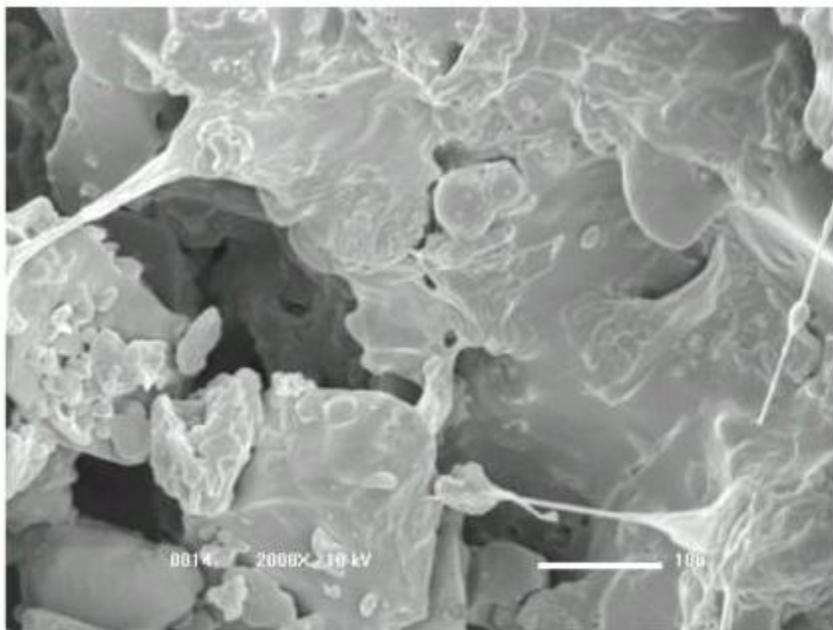


Figura 9.3.1.5. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 25 °C (tempo 84 dias)



Figura 9.3.1.6. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 25 °C (tempo 105 dias)

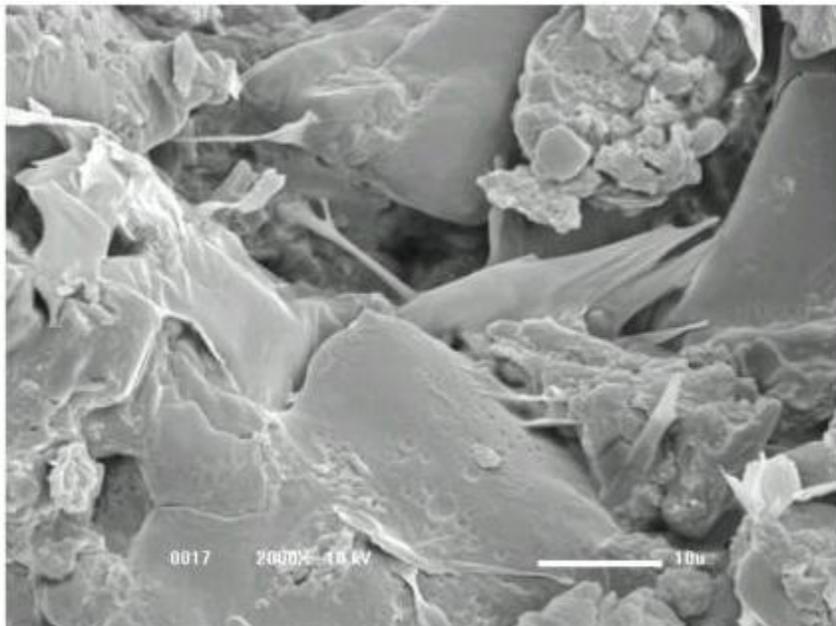


Figura 9.3.1.7. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 25 °C (tempo 126 dias)

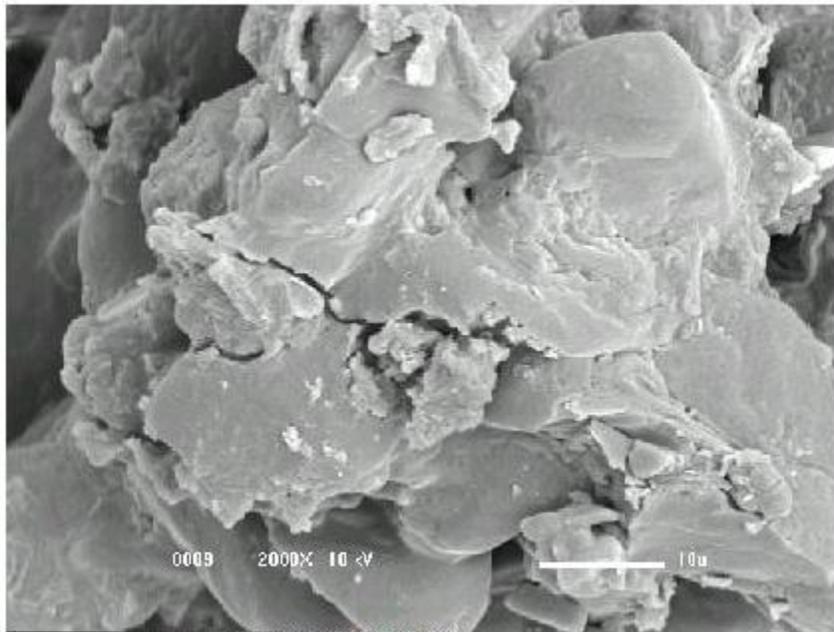


Figura 9.3.1.8. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 25 °C (tempo 147 dias)

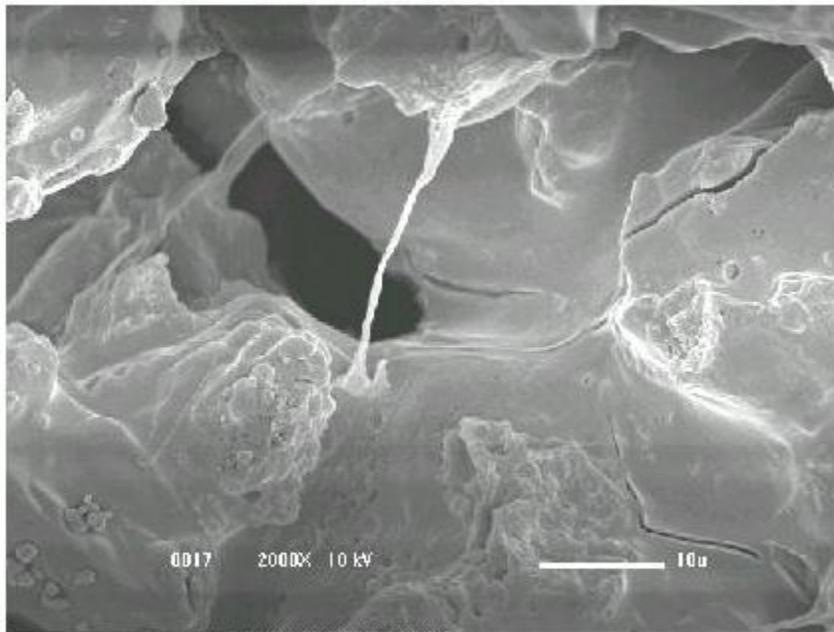


Figura 9.3.1.9. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 25 °C (tempo 168 dias)

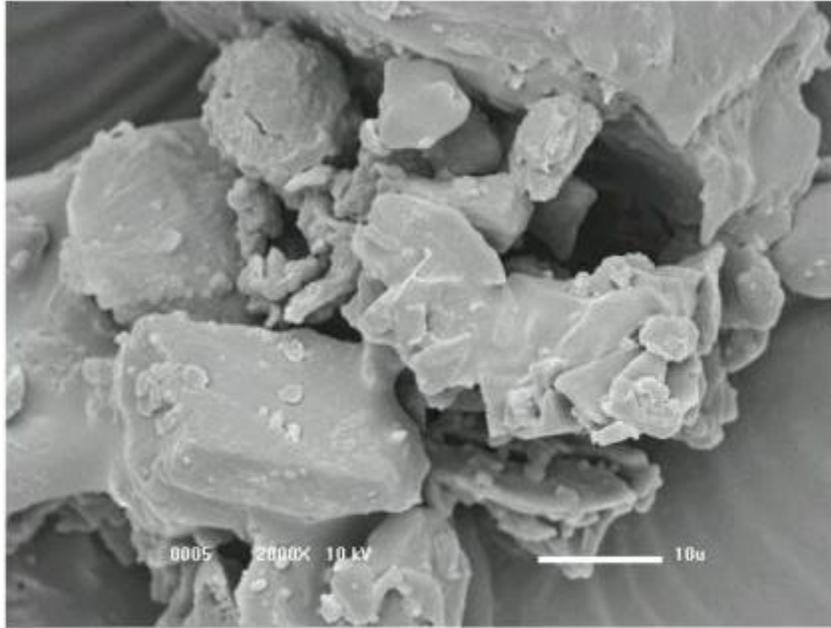


Figura 9.3.1.10. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 35 °C (tempo 21 dias)

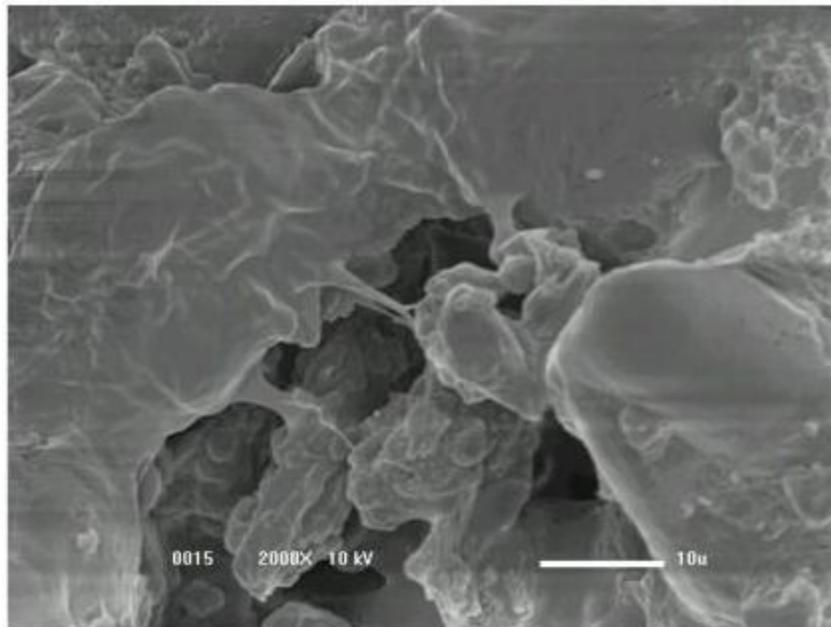


Figura 9.3.1.11. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 35 °C (tempo 42 dias)

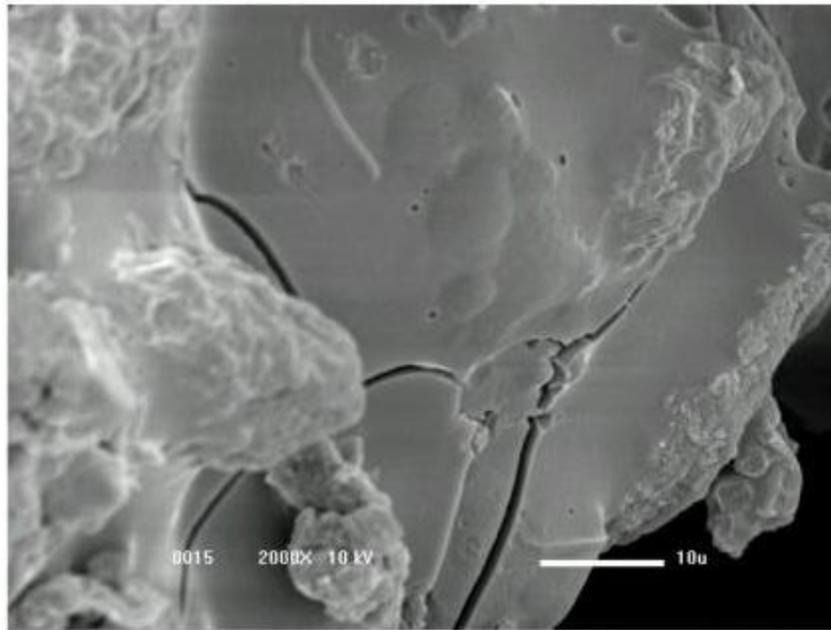


Figura 9.3.1.12. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 35 °C (tempo 63 dias)

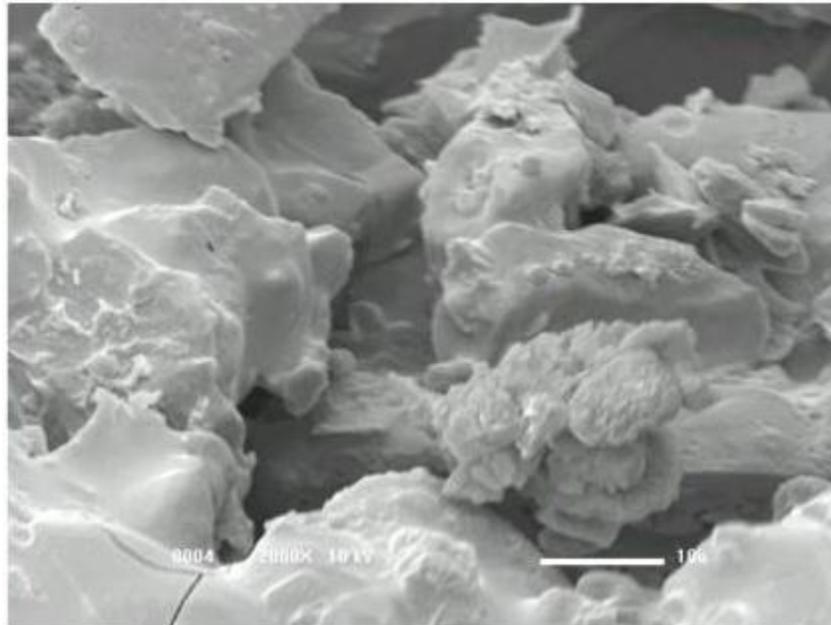


Figura 9.3.1.13. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 35 °C (tempo 84 dias)

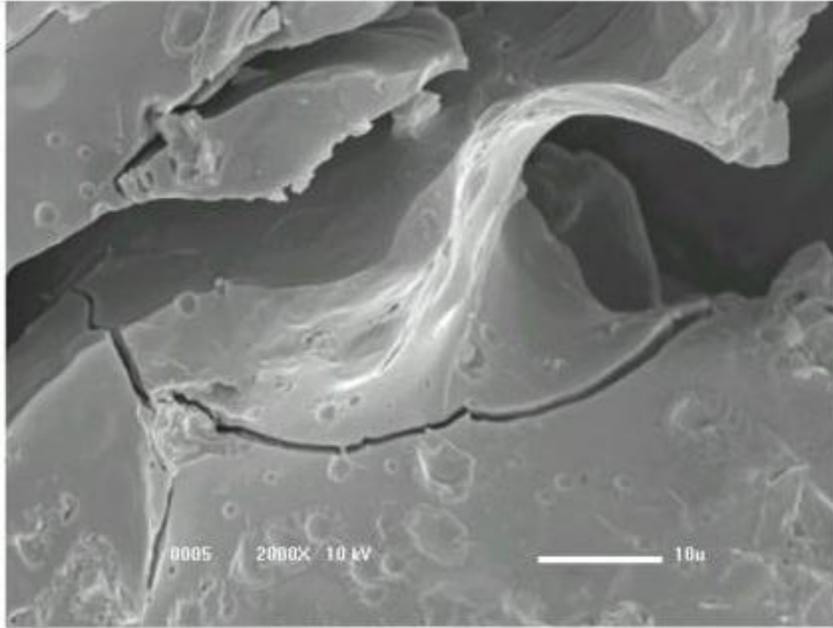


Figura 9.3.1.14. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 35 °C (tempo 105 dias)

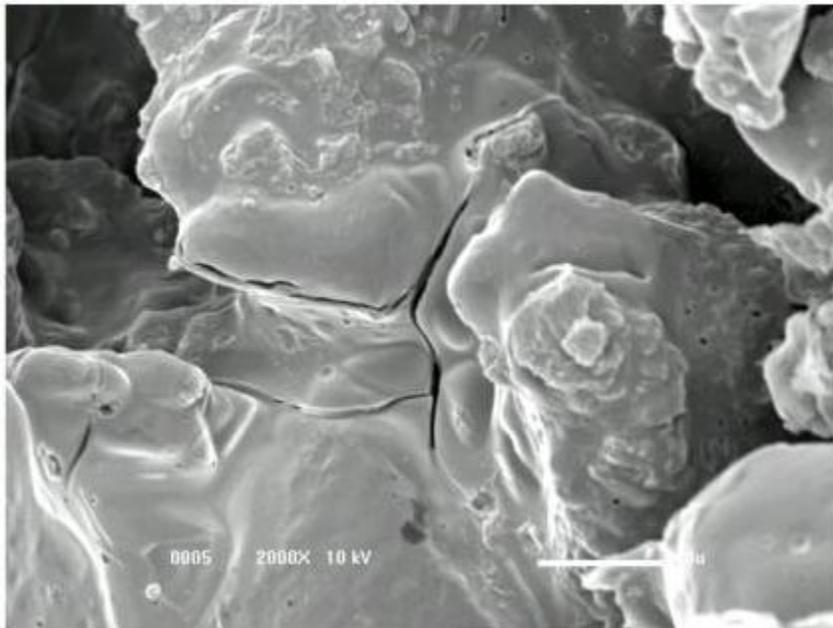


Figura 9.3.1.15. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 35 °C (tempo 126 dias)

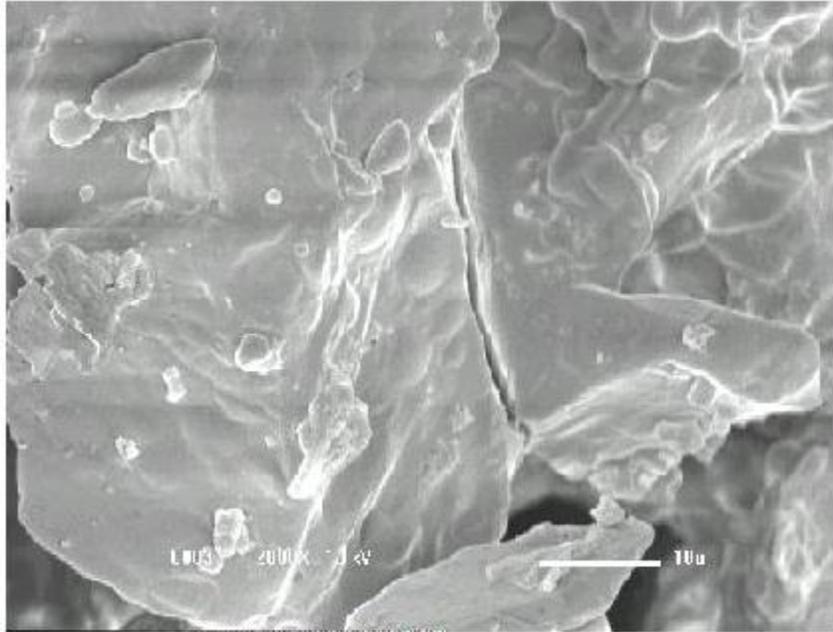


Figura 9.3.1.16. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 35 °C (tempo 147 dias)

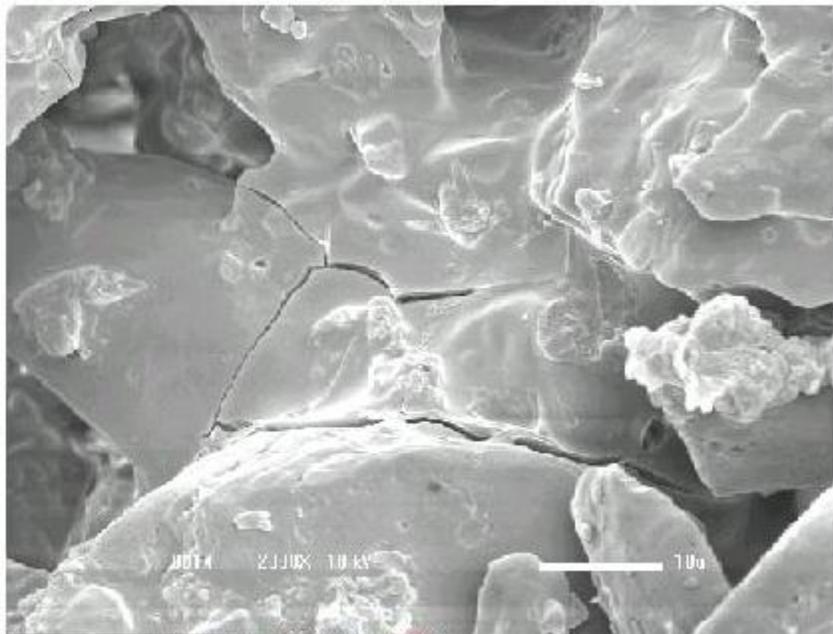


Figura 9.3.1.17. Morfologia achocolatado em pó aglomerado acondicionado a 35 °C (tempo 168 dias)

9.3.2. MICROESTRUTURAS DOS ACHOCOLATADOS EM PÓ LECITINADOS, ACONDICIONADOS NAS TEMPERATURAS DE 25 °C E 35 °C, DURANTE O ESTUDO DE ESTABILIDADE (AUMENTO DE 2000X)

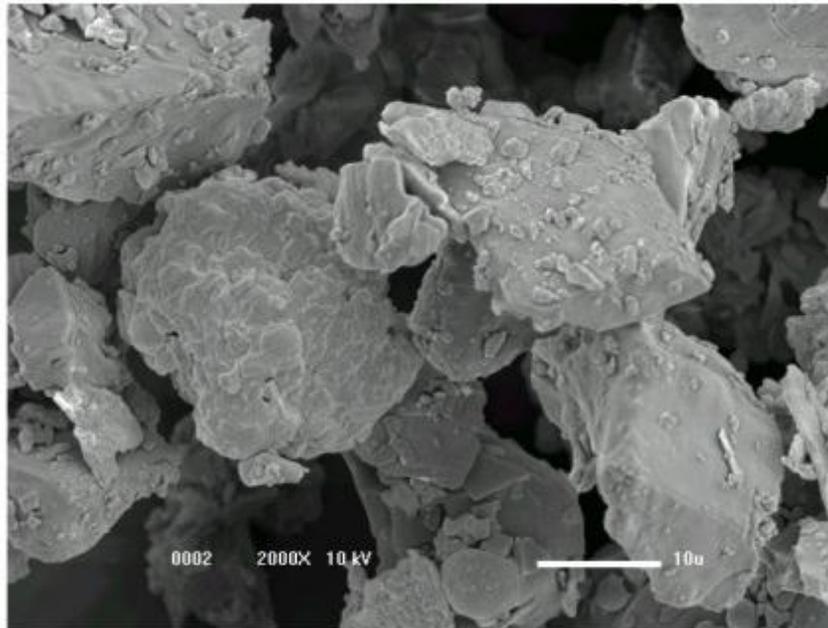


Figura 9.3.2.1. Morfologia achocolatado em pó lecitinado (tempo 0)

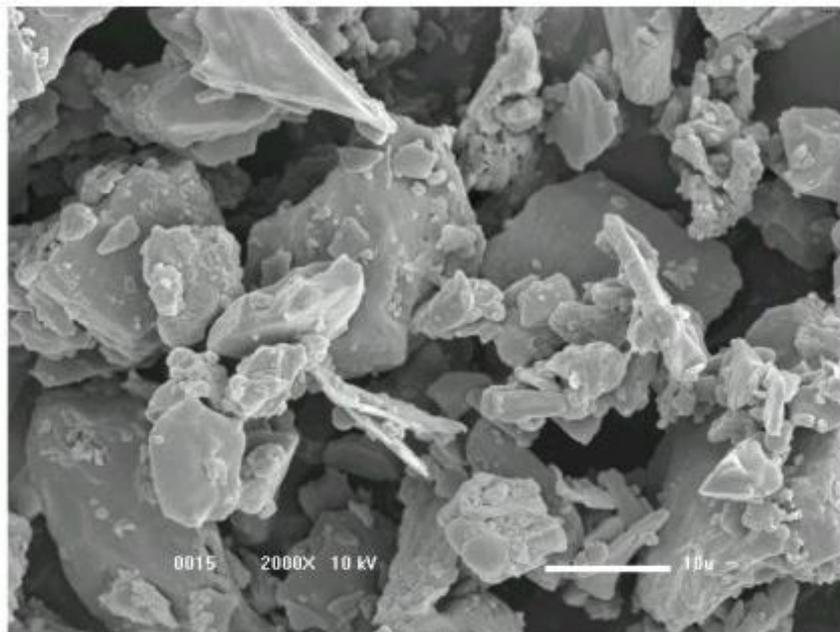


Figura 9.3.2.2. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 25 °C (tempo 21 dias)

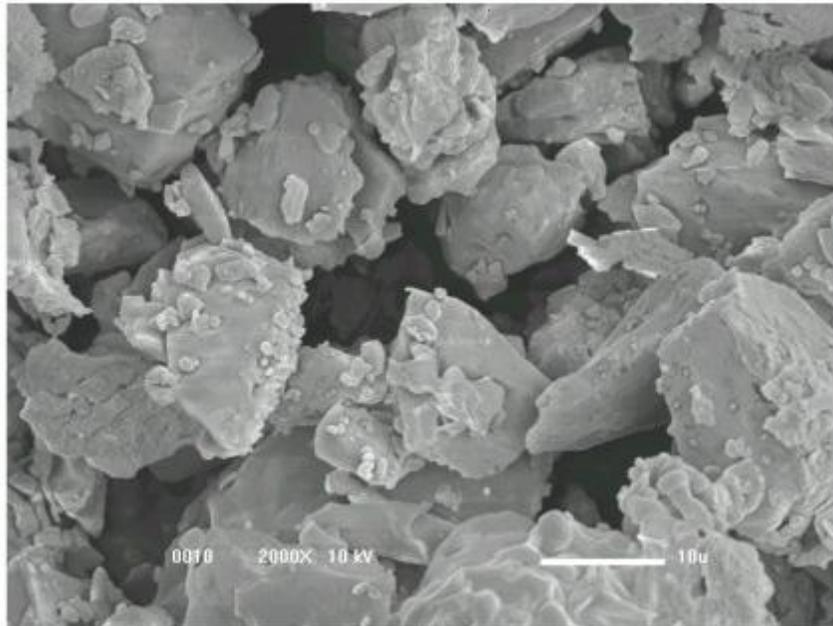


Figura 9.3.2.3. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 25 °C (tempo 42 dias)

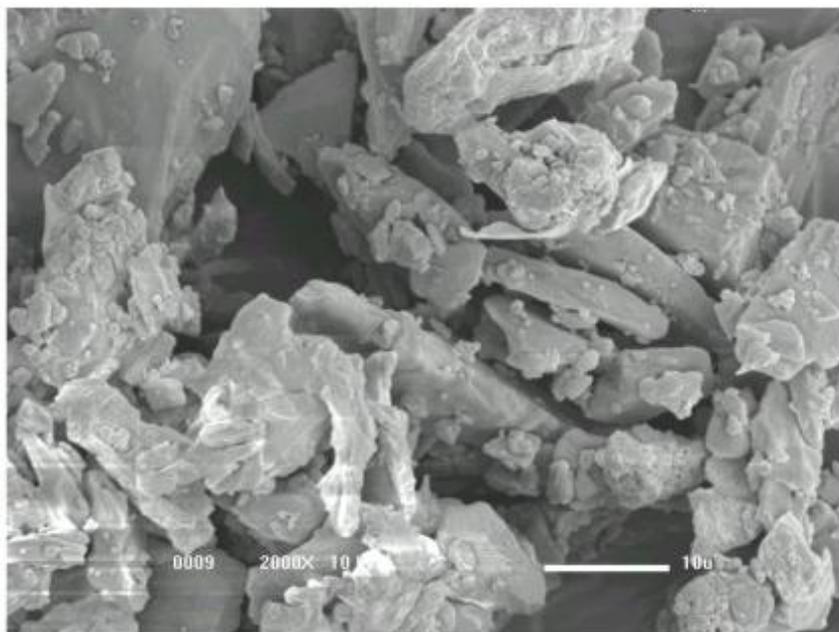


Figura 9.3.2.4. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 25 °C (tempo 63 dias)

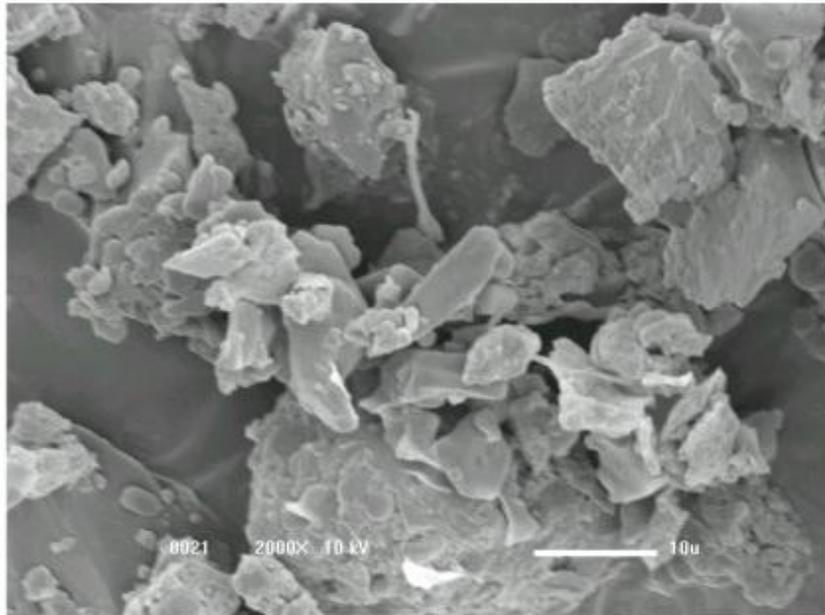


Figura 9.3.2.5. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 25 °C (tempo 84 dias)

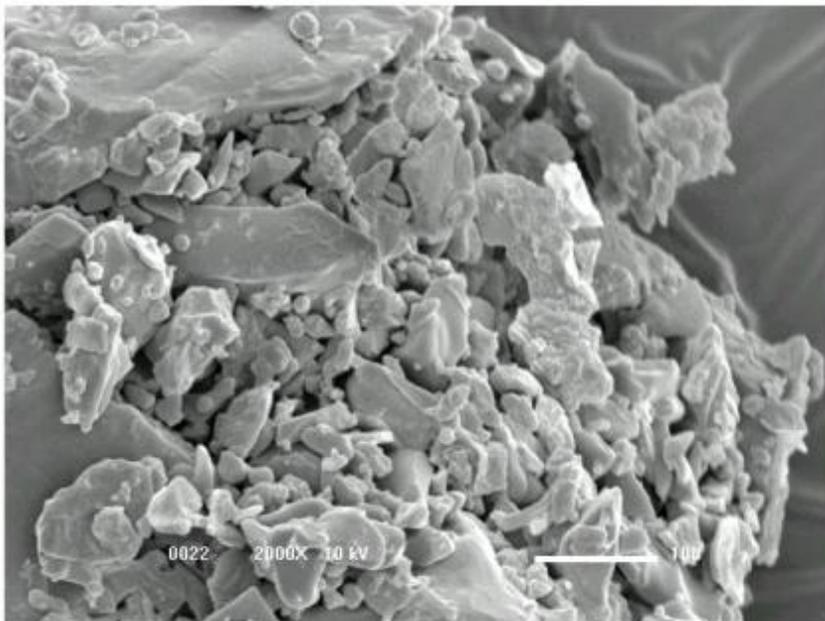


Figura 9.3.2.6. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 25 °C (tempo 105 dias)

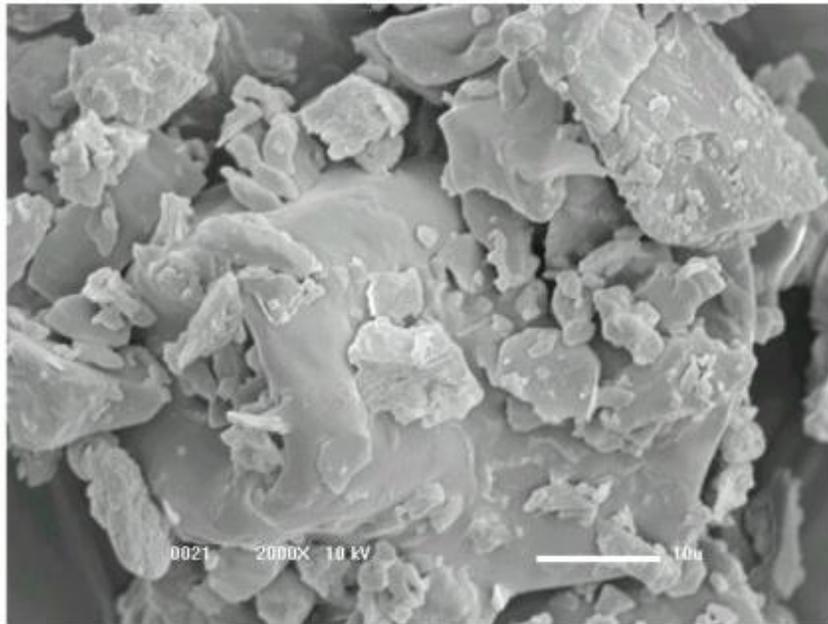


Figura 9.3.2.7. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 25 °C (tempo 126 dias)

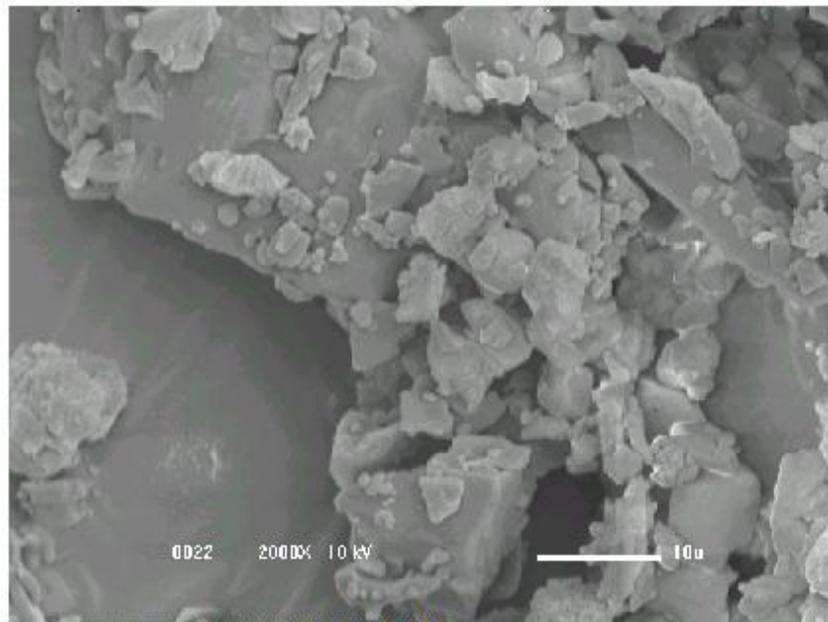


Figura 9.3.2.8. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 25 °C (tempo 147 dias)

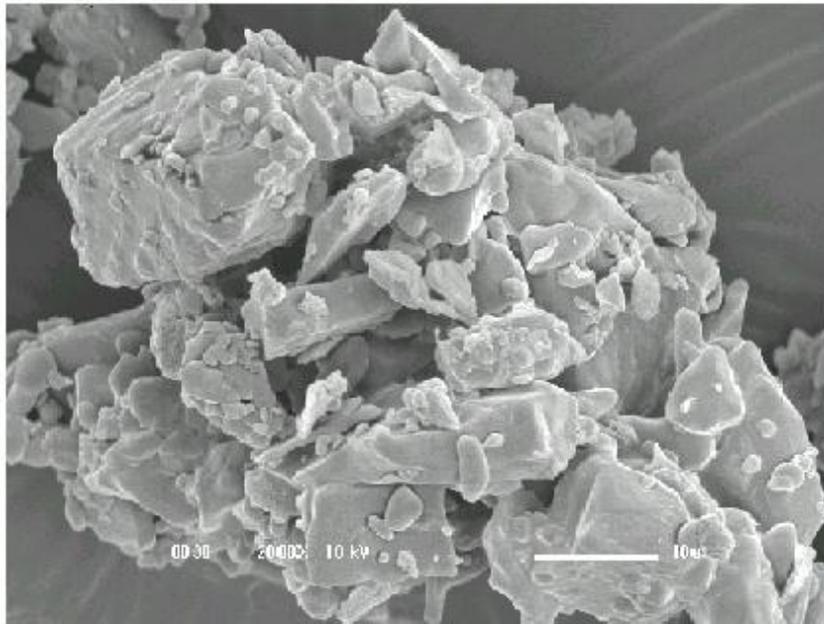


Figura 9.3.2.9. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 25 °C (tempo 168 dias)

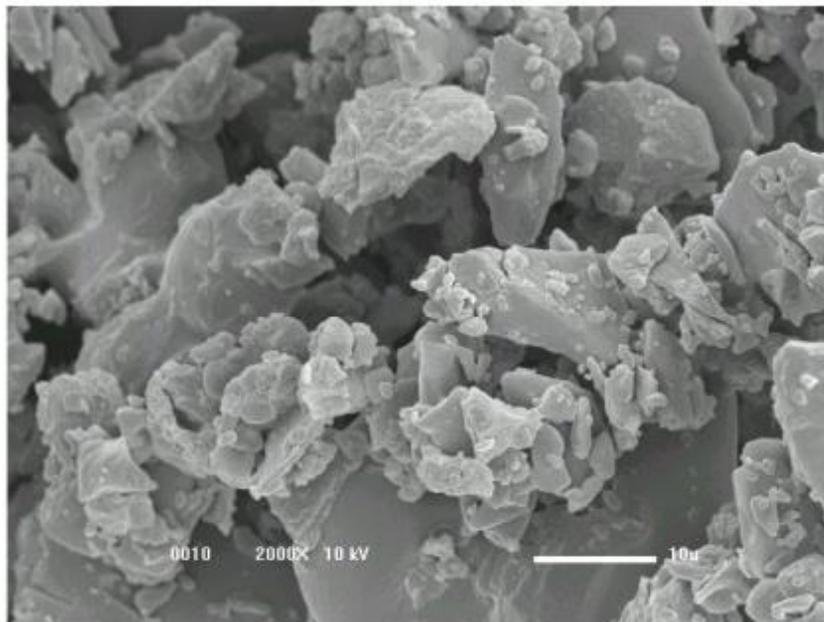


Figura 9.3.2.10. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 35 °C (tempo 21 dias)

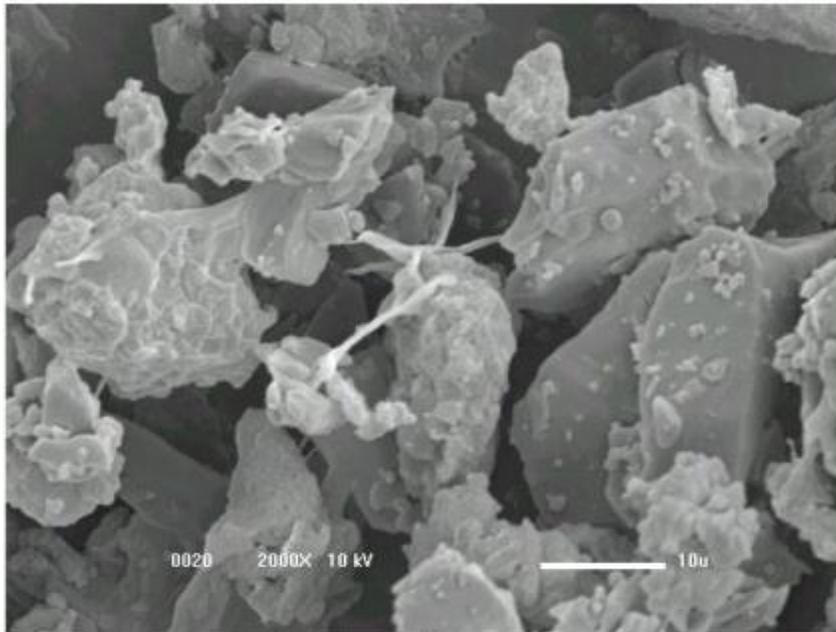


Figura 9.3.2.11. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 35 °C (tempo 42 dias)

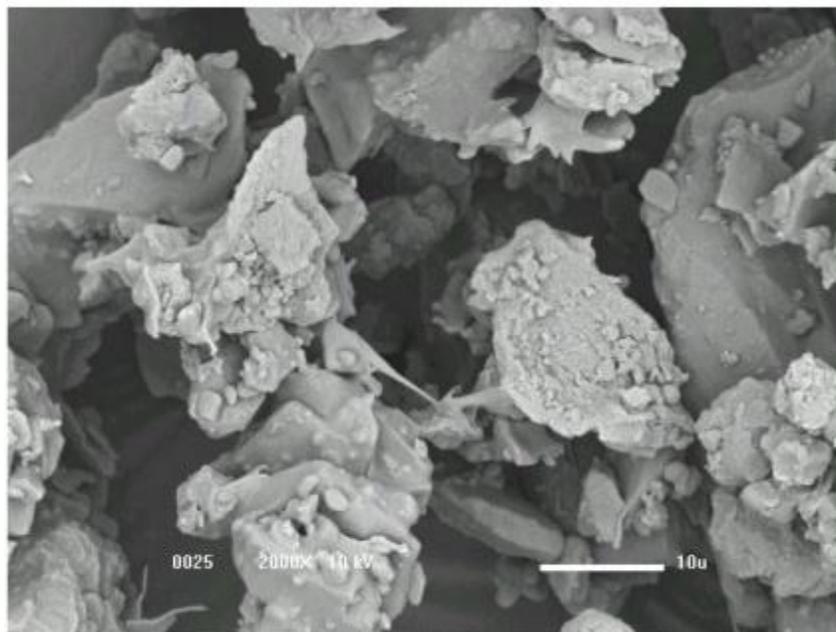


Figura 9.3.2.12. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 35 °C (tempo 63 dias)

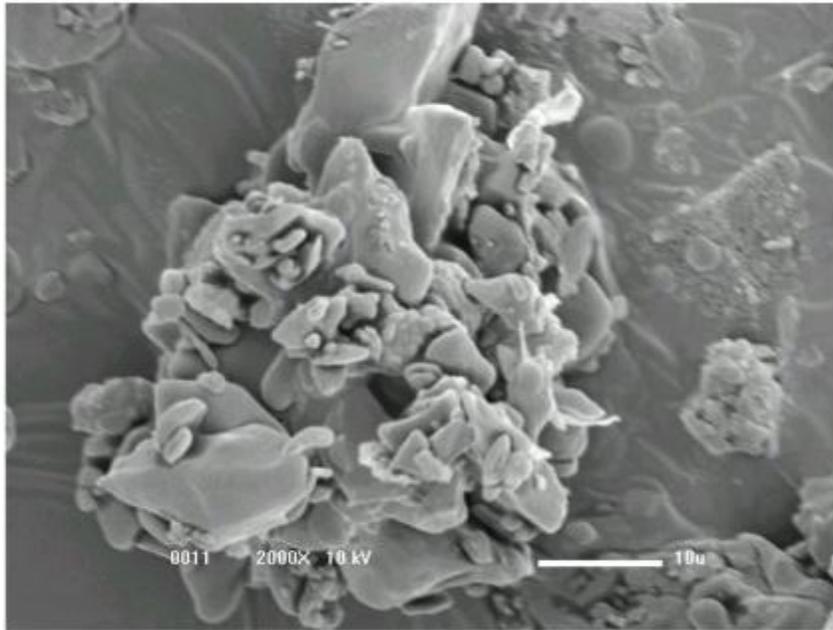


Figura 9.3.2.13. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 35 °C (tempo 84 dias)

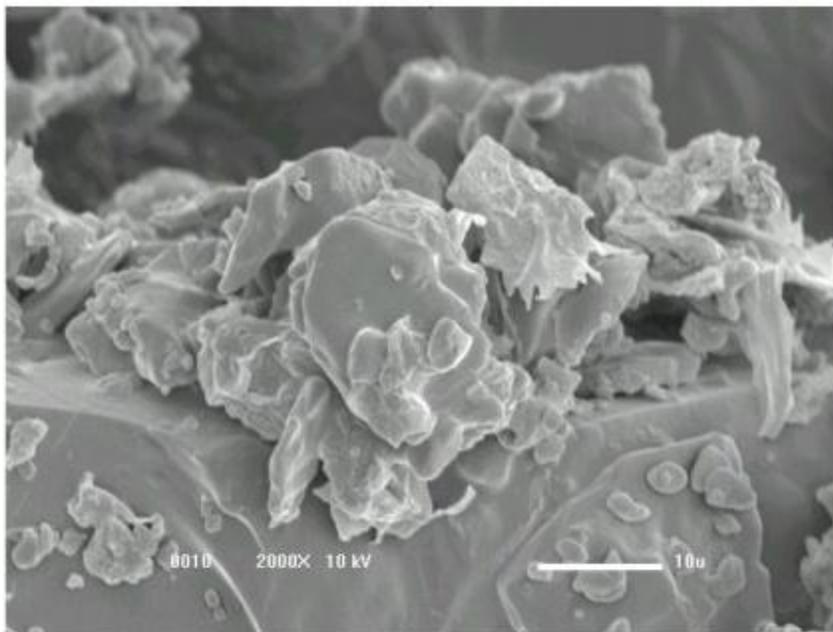


Figura 9.3.2.14. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 35 °C (tempo 105 dias)

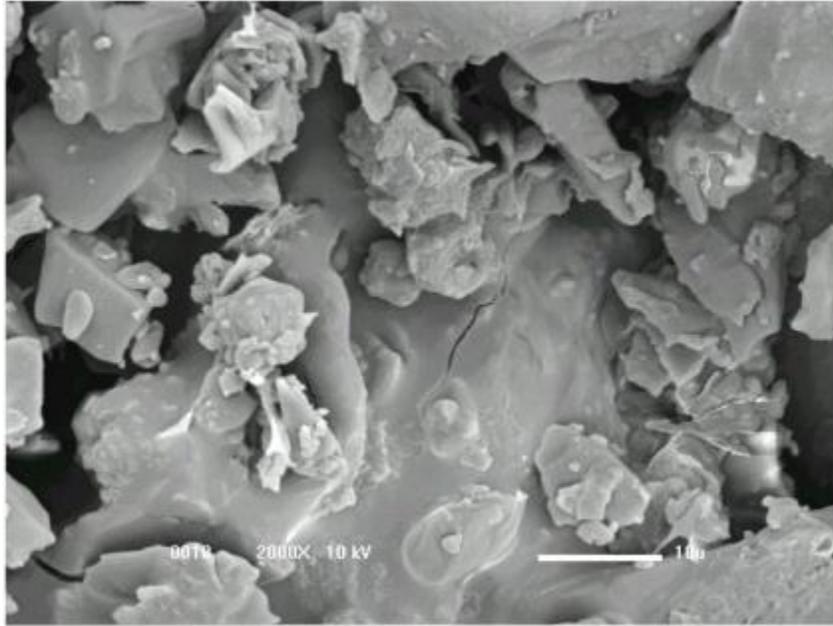


Figura 9.3.2.15. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 35 °C (tempo 126 dias)

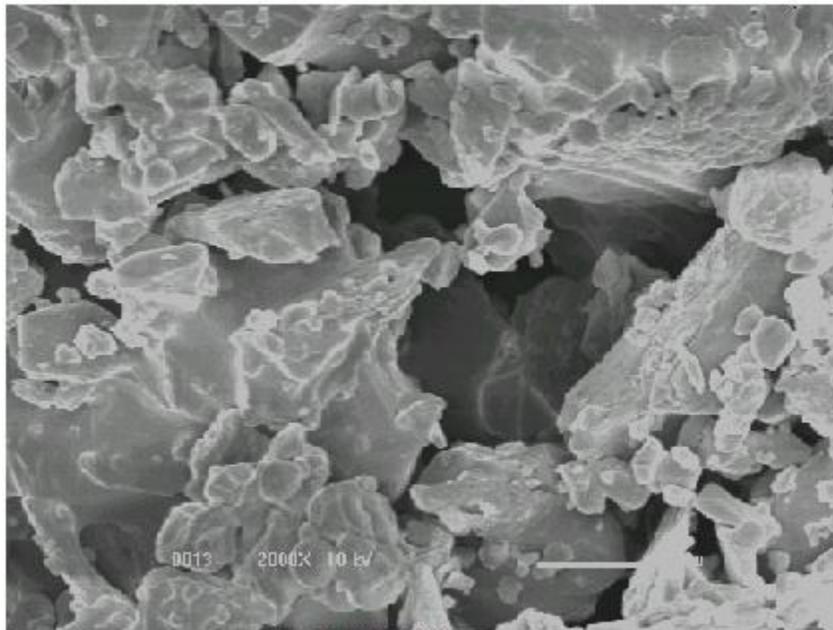


Figura 9.3.2.16. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 35 °C (tempo 147 dias)

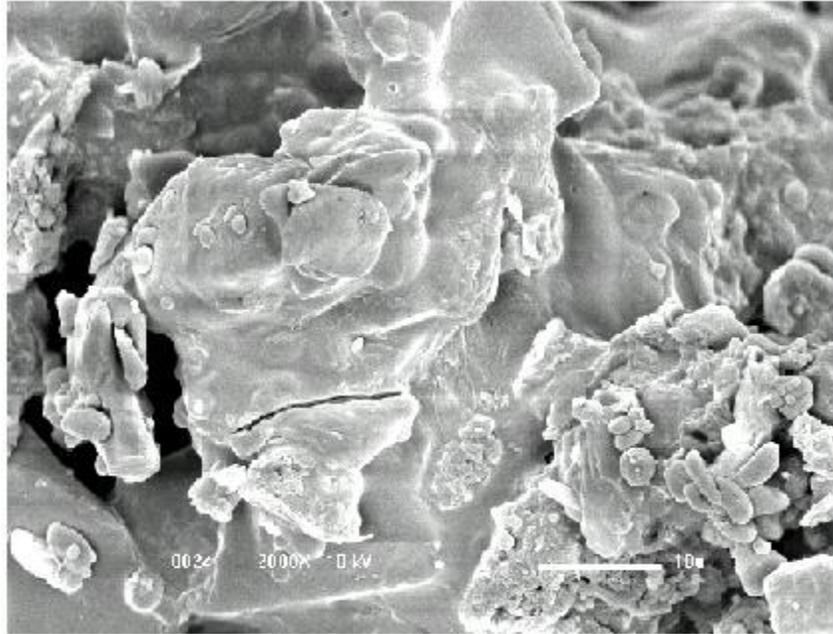


Figura 9.3.2.17. Morfologia achocolatado em pó lecitinado acondicionado a 35 °C (tempo 168 dias)