



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**ANÁLISE DA INCRUSTAÇÃO DA
 β -LACTOGLOBULINA E DA OVOALBUMINA NA
SUPERFÍCIE AQUECIDA DE UM TUBO**

Daniela Helena Pelegrine Guimarães
Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto
Orientador

Tese apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia de Alimentos, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Campinas, 2003

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

G947a Guimarães, Daniela Helena Pelegrine
 Análise da incrustação da β -lactoglobulina e da ovoalbumina
 na superfície aquecida de um tubo / Daniela Helena Pelegrine
 Guimarães. – Campinas, SP:[s.n.], 2003.

 Orientador: Carlos Alberto Gasparetto
 Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia de Alimentos.

 1.Lactoglobulina. 2.Ovoalbumina. 3.Deposição.
 4.Solubilidade. 5.Modelagem. I.Gasparetto, Carlos Alberto.
 II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia
 de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto
Departamento de Engenharia de Alimentos - UNICAMP

Prof. Dr. Satoshi Tobinaga
Departamento de Engenharia de Alimentos - UNICAMP

Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto
Departamento de Engenharia de Alimentos - UNICAMP

Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes
Departamento de Engenharia Mecânica – USP/São Carlos

Prof^a. Dr^a. Araújo Augusta Bernardez Pécora
Departamento de Engenharia Térmica de Fluidos - UNICAMP

Prof^a. Dr^a. Maria Cristina Antun Maia
Departamento de Engenharia Bioquímica – UFRJ

Prof. Dr. Marcelo Cristianini
Departamento de Tecnologia de Alimentos - UNICAMP

Ao meu
marido Valdir
e aos meus
filhos André e Livia

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo;

Ao prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto, pela orientação da tese, dedicação, paciência, incentivo, amizade e pelos momentos de descontração;

Aos membros da banca examinadora, prof. Dr. Satoshi Tobinaga, prof. Dr. Luiz Antonio Viotto, prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes, prof^a. Dra. Maria Cristina A. Maia, prof^a. Dra. Araújo Augusta B. Pécora e prof. Dr. Marcelo Cristianini, pela correção da tese e pela contribuição no aperfeiçoamento deste trabalho;

À CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro, através da concessão de bolsa de estudos;

À New Zeland Indústria e Comércio de Produtos Lácteos Ltda pelo fornecimento das amostras do isolado protéico do soro de leite;

À HL Brasil Indústria e Comércio Ltda, em especial à Engenheira Cecília Dantas Vicente, pelo fornecimento das amostras de clara de ovo em pó;

Ao NEPA (Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação), em especial à Edma pela permissão na utilização da centrífuga;

Ao prof. Dr. Maurício Araújo Zanardi (FEG-UNESP) pela enorme ajuda na elaboração do algoritmo, pela paciência e prestabilidade em todos os momentos;

À ex-técnica do Laboratório de Medidas Físicas Ângela Grandim pela eficiência e amizade;

Aos colegas do Laboratório de Medidas Físicas Suzy, Éder, Patty, Denise, Ânoar, Sueli, Róbson e Fernando por constituírem um ambiente de trabalho amigo e agradável;

A todos os colegas de minha turma, pelas novas amizades que fiz;

À todas as funcionárias do CCI (FEG-UNESP), pela assistência dada aos meus filhos durante os momentos em que eu estive ausente;

Aos meus filhos André e Livia, pela alegria que trouxeram em nossas vidas, tornando o nosso mundo mais feliz, bonito e cheio de vida;

Ao Valdir pelo constante incentivo na continuidade dos meus estudos, pelo amor, carinho e colaboração, sem os quais tudo seria mais difícil;

A todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho;

Aos meus pais Rino e Dalva, sem limites de gratidão.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiv
NOMENCLATURA.....	xv
RESUMO	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 GENERALIDADES.....	6
2.1.1 Características gerais do ovo	6
2.1.1.1 Proteínas do ovo.....	7
2.1.1.2 Produtos derivados do ovo	9
2.1.1.3 Efeitos da pasteurização nas características funcionais das proteínas do ovo.....	11
2.1.2 Características do leite.....	13
2.1.2.1 Proteínas do leite.....	13
a) Caseína.....	14
b) Proteínas do soro.....	16
2.1.2.2 Efeitos da pasteurização nas características funcionais das proteínas do leite	19
2.2 INCRUSTAÇÕES EM SUPERFÍCIES AQUECIDAS DE EQUIPAMENTOS DE TROCA TÉRMICA.....	22
2.2.1 Incrustação	22
2.2.2 Fatores que afetam a formação do depósito	24
2.3 CINÉTICA DA INCRUSTAÇÃO.....	29
2.4 SOLUBILIDADE PROTÉICA.....	32
2.4.1 Definição	32
2.4.2 Importância da solubilidade na funcionalidade protéica	32
2.4.3 Fatores que afetam a solubilidade protéica	33
a) Influência do pH.....	33
b) Influência da temperatura.....	35
c) Influência da força iônica.....	36
3. MATERIAIS E METODOLOGIA	37
3.1 MODELO MATEMÁTICO.....	37
3.1.1 Perfil de concentração.....	37
3.1.2 Perfil de temperatura na direção axial.....	42
3.1.3 Velocidade média.....	47
3.1.4 Coeficiente de transferência convectiva de calor.....	48
3.1.5 Coeficiente de transferência de massa	51
3.2 PROPRIEDADES TERMO-FÍSICAS DO LEITE E DO OVO	54
3.2.1 Condutividade térmica.....	54
3.2.2 Calor específico.....	55

3.2.3	Massa específica.....	56
3.2.4	Viscosidade.....	57
3.2.5	Coeficiente de difusividade binária.....	59
3.3	DADOS DE ENTRADA PARA A SIMULAÇÃO.....	60
3.3.1	Massa molecular das proteínas.....	61
3.3.2	Concentração molar protéica inicial do fluido.....	61
3.3.3	Densidade molar do sistema binário.....	62
3.3.4	Dados do trocador.....	63
3.4	METODOLOGIA UTILIZADA.....	64
3.4.1	β -lactoglobulina.....	64
3.4.2	Ovoalbumina.....	64
3.4.3	Análises Físico-Químicas.....	64
3.4.4	Determinação da solubilidade protéica.....	65
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS.....	68
4.2	MEDIDAS DA SOLUBILIDADE PROTÉICA.....	68
4.3	GRÁFICOS DA SIMULAÇÃO.....	78
4.3.1	β -lactoglobulina.....	78
4.3.1.1	Variação da concentração protéica para tubo com diâmetro interno de 0,04 m	78
4.3.1.2	Variação do raio da interface líquido-sólido para tubo com diâmetro de 0,04 m.....	83
4.3.1.3	Variação do raio da interface líquido-sólido com o tempo na entrada do tubo com diâmetro inicial de 0,04 m.....	89
4.3.1.4	Variação da concentração protéica e do raio da interface líquido-sólido para tubo com diâmetro inicial de 0,02 m.....	91
4.3.2	Ovoalbumina.....	94
4.3.2.1	Variação da concentração protéica para tubo com diâmetro interno de 0,04 m.....	94
4.3.2.2	Variação do raio da interface líquido-sólido para tubo com diâmetro inicial de 0,04 m.....	98
4.3.2.3	Variação do raio da interface líquido-sólido com o tempo na entrada do tubo com diâmetro inicial de 0,04 m.....	103
4.3.2.4	Variação da concentração protéica e do raio da interface líquido-sólido para tubo com diâmetro inicial de 0,02 m.....	105
5.	CONCLUSÕES.....	108
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	110
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111
	APÊNDICE.....	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fluxograma para a obtenção do ovo líquido.....	10
Figura 2.2 –Dinâmica da resistência das incrustações.....	30
Figura 3.1 –Trocador de calor concêntrico de tubo duplo.....	37
Figura 3.2 –Cilindro infinitesimal para balanço de massa.....	39
Figura 3.3 –Distribuição de temperaturas em um trocador de calor de correntes paralelas e passe simples.....	42
Figura 3.4 –Fluxograma do programa computacional.....	53
Figura 3.5 –Diagrama esquemático para adequar a solução às condições de temperatura e pH desejados.....	66
Figura 4.1 –Efeito do pH na solubilidade das proteínas do soro de leite nas diversas temperaturas estudadas.....	71
Figura 4.2 –Efeito da temperatura na solubilidade das proteínas do soro de leite nos diversos pHs estudados.....	72
Figura 4.3 –Efeito do pH na solubilidade das proteínas da clara de ovo nas diversas temperaturas estudadas.....	74
Figura 4.4 –Efeito da temperatura na solubilidade das proteínas da clara do ovo nos diversos pHs estudados.....	74
Figura 4.5 –Superfície de resposta mostrando a influência do pH e da temperatura na solubilidade das proteínas presentes no isolado protéico do soro do leite	76
Figura 4.6 –Superfície de resposta mostrando a influência do pH e da temperatura na solubilidade das proteínas presentes na clara de ovo em pó.....	77
Figura 4.7 –Concentração da β -Lactoglobulina a 40°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.....	79
Figura 4.8 –Concentração da β -Lactoglobulina a 40°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial do tubo.....	79
Figura 4.9 –Concentração da β -Lactoglobulina a 50°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.....	80
Figura 4.10 –Concentração da β -Lactoglobulina a 50°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial do tubo.....	80
Figura 4.11 –Concentração da β -Lactoglobulina a 60°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.....	81
Figura 4.12 –Concentração da β -Lactoglobulina a 60°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial do tubo.....	81
Figura 4.13 –Concentração da β -Lactoglobulina a 70°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.....	82
Figura 4.14 –Concentração da β -Lactoglobulina a 70°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial do tubo.....	82
Figura 4.15 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 40°C e $Re \approx 10.000$, em função da posição axial.....	83
Figura 4.16 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 40°C e $Re \approx 20.000$, em função da posição axial.....	84
Figura 4.17 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 50°C e $Re \approx 10.000$, em função da posição axial.....	84

Figura 4.18 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 50°C e $Re \approx 20.000$, em função da posição axial.....	85
Figura 4.19 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 60°C e $Re \approx 10.000$, em função da posição axial.....	85
Figura 4.20 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 60°C e $Re \approx 20.000$, em função da posição axial.....	86
Figura 4.21 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 70°C e $Re \approx 10.000$, em função da posição axial.....	86
Figura 4.22 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 70°C e $Re \approx 20.000$, em função da posição axial.....	87
Figura 4.23 – Raio da interface líquido-sólido em função do tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina ($Re \approx 10.000$).....	90
Figura 4.24 – Raio da interface líquido-sólido em função do tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina ($Re \approx 20.000$)	90
Figura 4.25 – Concentração da β -lactoglobulina em função da posição axial do tubo a 60°C e $Re \approx 20.000$ (diâmetro interno do tubo = 0,02m).....	91
Figura 4.26 – Raio da interface líquido-sólido em função da posição axial do tubo devido ao escoamento do leite a 60°C e $Re \approx 20.000$ (diâmetro do tubo = 0,02m).....	92
Figura 4.27 – Raio da interface líquido-sólido em função do tempo na entrada do tubo devido ao escoamento do leite a 60°C e $Re \approx 20.000$	93
Figura 4.28 – Concentração da ovoalbumina a 40°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.....	94
Figura 4.29 – Concentração da ovoalbumina a 40°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial do tubo.....	95
Figura 4.30 – Concentração da ovoalbumina a 50°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.....	95
Figura 4.31 – Concentração da ovoalbumina a 50°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial do tubo.....	96
Figura 4.32 –Concentração da ovoalbuminaa 60°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.....	96
Figura 4.33 – Concentração da ovoalbumina a 60°C e $Re \approx 20000$ em função da posição axial do tubo.....	97
Figura 4.34 – Concentração da ovoalbumina a 70°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.....	97
Figura 4.35 – Concentração da ovoalbumina a 70°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial do tubo.....	98
Figura 4.36 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara de ovo a 40°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial.....	99
Figura 4.37 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara de ovo a 40°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial.....	99
Figura 4.38 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara de ovo a 50°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial.....	100

Figura 4.39 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara de ovo a 50°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial.....	100
Figura 4.40 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara de ovo a 60°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial.....	101
Figura 4.41 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara de ovo a 60°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial.....	101
Figura 4.42 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara de ovo a 70°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial.....	102
Figura 4.43 – Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara de ovo a 70°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial.....	102
Figura 4.44 – Raio da interface líquido-sólido em função do tempo na entrada do tubo devido à incrustação da ovoalbumina ($Re \approx 10.000$).....	104
Figura 4.45 – Raio da interface líquido-sólido em função do tempo na entrada do tubo devido à incrustação da ovoalbumina ($Re \approx 20.000$).....	104
Figura 4.46 – Concentração da ovoalbumina em função da posição axial do tubo a 60°C e $Re \approx 20.000$ (diâmetro interno do tubo = 0,02m).....	105
Figura 4.47 – Raio da interface líquido-sólido em função da posição axial, devido ao escoamento da clara de ovo a 60°C e $Re \approx 20.000$ (diâmetro do tubo = 0,02 m).	106
Figura 4.48 – Raio da interface líquido-sólido em função do tempo na entrada do tubo devido ao escoamento da clara de ovo a 60°C e $Re \approx 20.000$	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Composição da clara e da gema do ovo.....	7
Tabela 2.2- Características das proteínas da clara do ovo de galinha.....	8
Tabela 2.3- Proteínas da gema do ovo de galinha	8
Tabela 2.4- Condições propostas para a pasteurização dos derivados do ovo.....	12
Tabela 2.5- Concentração aproximada da caseína para os vários tipos de leite.....	15
Tabela 2.6- Aplicações da caseína na indústria de alimentos.....	16
Tabela 2.7- Composição dos produtos derivados do leite.....	17
Tabela 2.8- Concentração de proteínas no soro de leite.....	17
Tabela 2.9- Aplicações das proteínas do soro de leite na indústria alimentícia.....	19
Tabela 2.10- Valores dos fluxos na ultrafiltração dos derivados do leite.....	21
Tabela 2.11- Performance dos trocadores de calor.....	27
Tabela 3.1- Valores da regressão linear da equação 3.27.....	58
Tabela 3.2- Dimensões dos tubos utilizados na simulação da incrustação.....	63
Tabela 4.1- Composição centesimal do soro de leite (WPI) e da clara de ovo em pó.....	68
Tabela 4.2- Valores da solubilidade protéica do soro de leite.....	69
Tabela 4.3- Valores da solubilidade protéica da clara de ovo.....	70
Tabela 4.4- Quadro de análise de variância (WPI).....	76
Tabela 4.5- Quadro de análise de variância (clara de ovo em pó).....	77

NOMENCLATURA

$A_{0,1,2}$	– constantes da equação 3.27.....	adimensional
A	– área.....	$[m^2]$
A_c	– área da superfície limpa (equação 3.11).....	$[m^2]$
A_e	– área externa da superfície de troca de calor (eq.3.08).....	$[m^2]$
A_i	– área interna da superfície de troca de calor (eq. 3.08)....	$[m^2]$
$B_{0,1,2}$	– constantes da equação 3.27.....	adimensional
$C_{0,1,2}$	– constantes da equação 3.27.....	adimensional
$\overline{C}_A$	– concentração média da espécie A na solução	$[Kmol/m^3]$
C'_{A0}	– concentração de saturação na interface líquido-sólido...	$[Kmol/m^3]$
c_{pf}	– calor específico do fluido a pressão constante.....	$[J/Kg.^{\circ}C]$
c_{pq}	– calor específico do fluido quente a pressão constante....	$[J/Kg.^{\circ}C]$
CP	– concentração protéica na amostra (equação 3.37).....	$[%]$
dA	– área de transferência de calor do sistema infinitesimal...	$[m^2]$
d_c	– diâmetro do tubo limpo (equação 3.11).....	$[m]$
d_f	– diâmetro do tubo com incrustação (equação 3.11).....	$[m]$
d_p	– diâmetro da partícula protéica (equação 3.32).....	$[m]$
d_{qZ}	– calor transferido na área infinitesimal, na direção axial.	$[W/m^2]$
dT_f	– diferença de temperatura do fluido frio (equação 3.04)..	$[^{\circ}C]$
dT_q	– diferença de temperatura do fluido quente (eq. 3.04).....	$[^{\circ}C]$
D	– diâmetro interno do tubo.....	$[m]$
D_{AB}	– difusividade binária.....	$[m^2/s]$
D_e	– diâmetro interno do tubo externo (equação 3.17).....	$[m]$
D_H	– diâmetro hidráulico da região anular (equação 3.17).....	$[m]$
D_i	– diâmetro externo do tubo interno (equação 3.17).....	$[m]$
f	– fator de atrito de Petukhov (equação 3.15).....	adimensional
$F.C.$	– coeficiente de incrustação.....	adimensional
h	– coeficiente de película	$[W/m^2.^{\circ}C]$
h_e	– coeficiente de película do espaço anular entre os tubos..	$[W/m^2.^{\circ}C]$
h_i	– coeficiente de película do lado interno da superfície de transferência de calor (equação 3.08).....	$[W/m^2.^{\circ}C]$
k	– condutividade térmica do fluido	$[W/m.^{\circ}C]$

k_f	condutividade térmica da incrustação.....	[W/m.°C]
k_m	condutividade térmica do material do trocador.....	[W/m.°C]
k_{xA}	coeficiente local de transferência de massa	[Kmol/m ² .s]
L	comprimento do tubo	[m]
m	índice de consistência de um fluido não Newtoniano.....	[Pa.s ⁿ]
M_A	massa molecular da espécie A (proteína)	[Kg/Kmol]
M_B	massa molecular do solvente B (equação 3.31).....	[Kg/Kmol]
M_f	massa molecular do fluido.....	[Kg/Kmol]
N_{Av}	número de Avogadro.....	adimensional
n	índice de comportamento do fluido não Newtoniano.....	adimensional
Nu_D	número de Nusselt.....	adimensional
P	massa da amostra (equação 3.37).....	[mg]
PS	teor de proteína solúvel (equações 3.37 e 3.38).....	%
Pr	número de Prandt.....	adimensional
Q	vazão volumétrica de escoamento do fluido.....	[m ³ /s]
r	raio dos tubos que compõe o trocador de calor.....	[m]
r_e	raio externo da superfície de troca de calor (eq. 3.08)....	[m]
r_i	raio interno da superfície de troca de calor (eq. 3.08).....	[m]
r_i	coordenada da interface líquido-sólido (equação 4.05)..	[m]
R	coordenada local da interface líquido-sólido.....	[m]
R_0	raio interno do tubo.....	[m]
R_i	resistência térmica da superfície interna do trocador.....	[W/°C] ⁻¹
R_e	resistência térmica da superfície externa do trocador.....	[W/°C] ⁻¹
R_m	resistência térmica do material do trocador.....	[W/°C] ⁻¹
R_d	resistência térmica da incrustação.....	[m ² .°C/W]
Re	número de Reynolds.....	adimensional
S	teor de sólidos totais presentes no fluido.....	[%]
T	Temperatura.....	[°C]
T_f	temperatura do fluido frio (equação 3.05).....	[°C]
T_q	temperatura do fluido quente (equação 3.05).....	[°C]
T_0	temperatura da interface sólido-líquido.....	[°C]
T_p	temperatura na superfície interna do cilindro interno.....	[°C]
T_{pe}	temperatura na superfície externa do cilindro interno....	[°C]
T_s	temperatura de saturação do líquido.....	[°C]
t	tempo.....	[s]

t_i	intervalo de tempo (equação 4.06).....	[s]
U	coeficiente global de transferência de calor.....	[W/m ² .°C]
U_c	coeficiente global de transferência de calor do tubo limpo.....	[W/m ² .°C]
U_d	coeficiente global de transferência de calor de projeto...	[W/m ² .°C]
v	velocidade de escoamento.....	[m/s]
$\overline{v_z}$	velocidade média de escoamento na direção axial.....	[m/s]
V	volume molar das partículas absorvidas (equação 3.32)..	[cm ³ /Kg]
W_f	vazão mássica do fluido frio.....	[Kg/s]
W_q	vazão mássica do fluido quente.....	[Kg/s]
x_p	fração mássica protéica.....	adimensional
x_s	fração mássica do teor de sólidos presentes no fluido....	adimensional
x_w	fração mássica de água.....	adimensional
X_f	espessura da incrustação.....	[m]
Z	coordenada de comprimento.....	[m]
Z_i	posição axial do tubo (equação 4.03).....	[m]

LETRAS GREGAS

α	razão entre as posições axiais (equação 4.03).....	adimensional
δ	razão entre as concentrações protéicas (equação 4.04)....	adimensional
ε	razão entre as posições radiais (equação 4.05).....	adimensional
ϕ_d	taxa de deposição da camada incrustada (equação 2.01)..	[Kmol/s]
ϕ_r	taxa de remoção da camada incrustada (equação 2.01)....	[Kmol/s]
ϕ_B	fator de associação do solvente.....	adimensional
μ	viscosidade de um fluido Newtoniano.....	[Pa.s]
μ_{ap}	viscosidade aparente de um fluido não Newtoniano.....	[Pa.s]
μ_B	viscosidade do solvente B (equação 3.31).....	[cP]
θ	razão entre os intervalos de tempo (equação 4.06).....	adimensional
ρ	massa específica do fluido.....	[Kg/m ³]
$\overline{\rho}$	massa específica média da solução.....	[Kg/m ³]
$\overline{\rho}_A$	densidade média da camada incrustada.....	[Kg/m ³]
ρ_{Ai}	concentração protéica mássica inicial (equação 3.38).....	[Kg/m ³]

ξ -	densidade molar do sistema binário.....	[Kg/m ³]
ψ -	concentração protéica no sobrenadante (equação 3.37)....	[mg/ml]

NOMENCLATURA UTILIZADA NO PROGRAMA COMPUTACIONAL

akm-	condutividade térmica do fluido.....	[W/m.°C]
akmag-	condutividade térmica da água.....	[W/m.°C]
areaext-	área total do tubo.....	[m ²]
c-	densidade molar do sistema binário.....	[Kmol/m ³]
cabmo-	concentração protéica do fluido na entrada do tubo.....	[Kmol/m ³]
cam-	concentração protéica média do fluido.....	[Kmol/m ³]
caol-	concentração de saturação na interface sólido-líquido...	[Kmol/m ³]
cpm-	calor específico do fluido.....	[J/Kg.°C]
cpmag-	calor específico da água.....	[J/Kg.°C]
dab-	difusividade binária.....	[m ² /s]
dareaint-	variação da area do cilindro interno.....	[m ²]
dq-	calor transferido na área infinitesimal, na direção axial.	[W/m ²]
dt-	intervalo de tempo para a integração.....	[s]
dz-	comprimento do cilindro infinitesimal.....	[m]
f-	fator de atrito no cálculo do número de Nusselt.....	adimensional
h-	coeficiente de película do tubo interno.....	[W/m ² .°C]
hext-	coeficiente de película do espaço anular entre os tubos..	[W/m ² .°C]
kxa-	coeficiente local de transferência de massa.....	[Kmol/m ² .s]
ma-	massa molecular da proteína.....	[Kg/Kmol]
mf-	massa molecular do fluido.....	[Kg/Kmol]
n-	número de divisões ao longo do tubo.....	adimensional
pr-	número de Prandtl do fluido.....	adimensional
prag-	número de Prandtl da água.....	adimensional
r-	raio do tubo interno.....	[m]
ro-	raio do tubo interno no tempo inicial.....	[m]
re-	número de Reynolds do fluido.....	--
reaco-	resistência térmica do material do trocador.....	[W/°C] ⁻¹
reag-	número de Reynolds da água.....	adimensional
rd-	resistência térmica da camada incrustada.....	[W/°C] ⁻¹
rein-	resistência térmica da superfície interna do tubo.....	[W/°C] ⁻¹
rext-	resistência térmica da superfície externa do tubo.....	[W/°C] ⁻¹
rhom-	densidade do fluido.....	[Kg/m ³]
rhoam-	densidade média da camada incrustada.....	[Kg/m ³]

rhomag-	densidade da água.....	[Kg/m ³]
sc-	número de Schmidt.....	adimensional
tag-	temperatura da água.....	[°C]
tagi-	temperatura de entrada da água.....	[°C]
tbm-	temperatura do fluido.....	[°C]
tbmo-	temperatura de entrada do fluido.....	[°C]
to-	temperatura da parede interna do tubo interior.....	[°C]
u-	coeficiente global de transferência de calor.....	[W/m ² .°C]
vzm-	velocidade média de escoamento do fluido.....	[m/s]
vzmag-	velocidade média de escoamento da água.....	[m/s]
visca-	viscosidade do fluido.....	[Pa.s]
viscmag-	viscosidade da água.....	[Pa.s]
w-	vazão mássica de entrada do fluido.....	[Kg/s]
wag-	vazão mássica de entrada do fluido.....	[Kg/s]

ANÁLISE DA INCRUSTAÇÃO DA β -LACTOGLOBULINA E DA OVOALBUMINA NA SUPERFÍCIE AQUECIDA DE UM TUBO

Autora: Daniela Helena Pelegrine Guimarães

Tese de Doutorado

Departamento de Engenharia de Alimentos FEA/UNICAMP – 2003

RESUMO

Este é um trabalho sobre a incrustação de proteínas de origem animal, β -lactoglobulina e ovoalbumina, sobre superfícies cilíndricas aquecidas, comuns nos equipamentos de tratamento térmico e de concentração por evaporação. A incrustação é um fenômeno de transferência de massa que é uma função da solubilidade dessas proteínas. Para descrever a cinética da incrustação foi desenvolvido um algoritmo de cálculo que teve como subsídio a solubilidade das proteínas. A solubilidade foi determinada experimentalmente na faixa de 40-60°C, incluindo a dependência do pH na faixa de 3,5 a 7,8 para a β -lactoglobulina e 6,0 a 9,0 para a ovoalbumina. O algoritmo foi desenvolvido para aplicação no interior de tubos cilíndricos permitindo um modelo matemático unidimensional, mais simples devido à simetria. O sistema de equações foi resolvido pelo método de diferenças finitas com a aplicação de um algoritmo desenvolvido na linguagem Fortran 77. Os resultados mostram que a solubilidade protéica depende da temperatura e do pH da solução e que a cinética de incrustação é dependente da temperatura do fluido e da sua vazão mássica. O tempo necessário para o decréscimo de 30% no raio interno do tubo foi menor para maiores valores de temperatura e vazão. A deposição das proteínas foi mais acentuada na região de entrada do tubo.

Palavras-chave: β -lactoglobulina, ovoalbumina, incrustação em tubos, solubilidade, cinética, modelagem.

ANALYSIS OF β -LACTOGLOBULIN AND OVALBUMIN FOULING ON A TUBE HEATED SURFACE

Author: Daniela Helena Pelegrine Guimarães

Ph D Thesis

DEA/FEA/UNICAMP – 2003

SUMMARY

This is a research work on β -lactoglobulin and ovalbumin fouling over cylindrical heated surfaces, present on heat transfer equipments and evaporators. Fouling is a mass transfer phenomenon which is a function of protein solubility. To describe fouling kinetics an algorithm was developed based on the protein solubility. The protein solubility was determined experimentally in the range of 40-60°C, including dependence with pH in the range of 3.5-7.8 for β -lactoglobulin and 6.0-9.0 for ovalbumin. The algorithm was developed for cylindrical tubes thus leading to a less complex one-dimensional mathematical model, due to symmetry. The system of equations was solved by the finite differences method with an algorithm developed in Fortran 77 language. Experimental results showed that protein solubility depends on the solution temperature and pH and the fouling kinetics was dependent on the fluid temperature and flow rate. The time needed for 30% decrease on the tube internal radius was smaller for higher values of both temperatures and flow rate. Protein deposition was more intense in the tube entrance.

Key-words: β -lactoglobulin, ovalbumin, tube fouling, solubility, kinetics, modeling.

1. INTRODUÇÃO

A formação de incrustações nas superfícies dos trocadores de calor e evaporadores constitui um dos problemas de maior importância, tanto no projeto quanto na operação desses equipamentos, implicando no comprometimento do desempenho térmico, na sobrecarga de bombas, no desligamento periódico para limpeza e até mesmo na substituição dos mesmos. **AFGAN & CARVALHO** (1998) avaliaram a eficiência dos trocadores de calor através do reconhecimento das situações que levam à perda de eficiência destes e concluíram que a detecção e quantificação dos depósitos incrustantes nas paredes podem ser usadas como técnicas para avaliação do desempenho de um trocador de calor.

O fenômeno de incrustação é mais crítico na indústria alimentícia do que nas outras indústrias. Na indústria petroquímica, por exemplo, a limpeza dos equipamentos é feita, em muitos casos, anualmente enquanto que na indústria alimentícia se torna necessária a limpeza diária.

Segundo **PETERMEIER et alii** (2002), a incrustação nas paredes dos trocadores de calor dá origem a três grandes problemas: primeiramente, a eficiência do processo de troca térmica é reduzida com o aumento da perda de carga e da resistência à transferência de calor, já que o material depositado causa distúrbios no escoamento do produto e na transferência de calor, prejudicando a qualidade do produto. Além disso, a necessidade da remoção do depósito reduz o intervalo de tempo para a limpeza cíclica, resultando em um aumento no custo de produção e, por último, o material incrustado oferece condições para o crescimento de microorganismos indesejáveis. Como consequência, a limpeza diária é uma prática comum na indústria de laticínios e necessária para a higiene e qualidade requeridas na fabricação do produto, sendo que às vezes pode ser necessária mais de uma limpeza por dia.

Como citado anteriormente, na indústria alimentícia, a limpeza dos equipamentos de troca térmica, devido às incrustações, é feita constantemente, o que implica num incremento dos custos de operação devido à redução do tempo operacional. SANDU & SINGH (citados por **GEORGIADIS *et alii***, 1998a) fizeram uma estimativa dos custos decorrentes do efeito da incrustação do leite em pasteurizador, chegando à conclusão de que esses custos, nos Estados Unidos, atingem cerca de 140 milhões de dólares ao ano. Na Europa, os custos adicionais na indústria de laticínios, devido à incrustação em trocadores de calor, atingem 260 milhões de euros por ano (**PETERMEIER *et alii***, 2002).

Na área de processamento de alimentos os estudos sobre incrustação térmica restringem-se quase que exclusivamente ao caso do leite e seus derivados. **BELMAR & FRYER** (1993) determinaram a seqüência dos eventos na incrustação de superfícies de aço inoxidável a 96°C submetidas ao escoamento turbulento de concentrado protéico do soro do leite. Os autores chegaram à conclusão de que a primeira camada de depósito, formada após 4 segundos de contato entre o fluido e a superfície aquecida, consistiu principalmente de proteínas e, após 150 segundos houve formação de agregados na mesma superfície que, após análise de espectroscopia por raio X, foram identificados como proteínas e cálcio.

KESSLER *et alii* (citados por **RAO**, 2002) investigaram o efeito dos componentes de baixa massa molecular presentes no leite (tais como sais minerais e lactose) na incrustação em membranas durante o processo de ultrafiltração e concluíram que, na ausência de proteínas, todos os componentes de baixa massa molecular dissolvidos, normalmente presentes no leite, passaram pela membrana sem causar nenhum tipo de deposição. Entretanto, quando um depósito protéico esteve presente na membrana, o cálcio teve um efeito considerável na resistência do depósito e, conseqüentemente, no fluxo. Os autores observaram que o cálcio produziu endurecimento considerável na camada incrustada, causando um aumento na pressão da membrana de ultrafiltração.

Diversos autores afirmam que na indústria alimentícia de produtos de origem animal, o fenômeno da incrustação ocorre como resultado da agregação das proteínas e

minerais em temperaturas elevadas (**LUND & BIXBY**, 1975, **LING & LUND**, 1978, **LALANDE *et alii***, 1984, **BELMAR *et alii***, 1993; **FRYER**, 1997; **VISSER & JEURNINK**, 1997; **SAWYER & KONTOPIDIS**, 2000; **BAZINET *et alii***, 2001; **BIRD & BARTLETT**, 2002). Segundo **MURRAY & DESHAIRES** (2000), a formação de tais agregados pode levar à redução na eficiência da produtividade e qualidade do equipamento além do risco de segurança, já que o material aderido às paredes reduz os coeficientes de transferência de calor e massa, causa a corrosão na superfície metálica e permite a adesão de microorganismos extremamente difíceis de serem removidos.

Daí a importância de um estudo detalhado sobre o fenômeno da incrustação de proteínas de origem animal na superfície dos evaporadores e trocadores de calor, principalmente aqueles de aço inoxidável.

Os mecanismos de incrustação descritos por **PATERSON & FRYER** (1988) e **BELMAR *et alii*** (1993) servem de modelo para descrever o fenômeno de incrustação de qualquer proteína. Esses autores afirmam que, no caso do leite, a incrustação resulta da deposição da proteína, à qual foi previamente desnaturada e agregada nas regiões mais quentes da superfície de troca térmica. Segundo **EDWARDS *et alii*** (1985), as taxas de incrustação mais reduzidas foram alcançadas quando as proteínas foram desnaturadas antes de entrar em contato com a superfície metálica das paredes do trocador de calor, ou ainda quando se utilizou um trocador de calor rotativo espiral, que fez com que a incrustação imediata fosse evitada. Ademais, **VOJDANI** (1996) afirma que quando a temperatura da solução protéica ultrapassa um certo nível (geralmente acima de 50°C), a proteína é desnaturada. Proteínas são desnaturadas pelo efeito da temperatura nas ligações não-covalentes envolvidas na estabilização das estruturas secundária e terciária, como por exemplo as ligações hidrofóbicas, eletrostáticas e de hidrogênio. Quando as estruturas secundária e terciária de uma proteína são desdobradas, os grupos hidrofóbicos interagem, reduzindo as ligações proteína-água. Tais interações hidrofóbicas provocam agregações, seguidas de coagulação e precipitação. Em outras palavras, a desnaturação torna a proteína menos solúvel quando comparada à sua forma nativa, levando à agregação, que é praticamente irreversível mesmo depois de cessado o aquecimento. Isso favorece a

incrustação ou mesmo sua deposição mecânica, que é comumente tratada também como uma forma de incrustação. Essa deposição é uma ocorrência constante nos trocadores a placas, onde as passagens são estreitas e a consequência é a parada para limpeza, pois um aumento na pressão de recalque não é admissível nesses equipamentos.

BELMAR *et alii* (1993) afirmam que, ainda que os processos que dão origem aos depósitos incrustantes sejam complexos, a taxa de incrustação pode ser controlada ao longo de uma faixa de temperatura e condições de escoamento pelo controle na taxa de deposição. Segundo os autores, assim como nas outras indústrias, na indústria alimentícia (especificamente no processamento de produtos laticínios) o processo que comanda o fenômeno de incrustação não é a reação por ele responsável, mas sim a taxa de transferência das espécies combinadas à superfície de troca térmica. **LING & LUND** (1978) também chegaram à essas conclusões quando analisaram o processo de incrustação pela ovoalbumina nas superfícies de troca térmica e obtiveram o valor da energia de ativação $40 \pm 6 \text{ Kcal/mol}$. Esse baixo valor da energia de ativação para o processo de incrustação (em comparação com o valor da energia de ativação para a desnaturação da ovoalbumina, que vale aproximadamente 132 Kcal/mol) levou os autores a concluir que a taxa de incrustação foi controlada pela deposição da proteína na superfície metálica do trocador de calor, e não pela reação de desnaturação protéica.

Das observações acima pode-se concluir a viabilidade da análise da incrustação das proteínas de origem animal através da perda de solubilidade destas, quando expostas a elevadas temperaturas. Neste trabalho foram estudados os casos de incrustação com dois tipos de proteínas: aquelas presentes na clara do ovo (ovalbumina) e no soro de leite bovino (β -lactoglobulina).

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi o de calcular a incrustação de proteínas de origem animal em equipamentos de troca térmica. Este cálculo foi feito analiticamente, através do desenvolvimento de um algoritmo, onde foram introduzidas as equações de transferência de calor e massa.

Para operar a solução dessas equações, tornou-se necessário proceder à determinação das curvas de solubilidade das proteínas a várias temperaturas. Desta maneira tornou-se possível definir modelos de solubilidade, que foram úteis para se determinar o mecanismo da incrustação das proteínas estudadas.

O presente trabalho também teve como objetivo determinar a influência da temperatura e do pH na solubilidade das proteínas presentes na clara do ovo e no soro do leite de vaca. Para isto foram construídos os gráficos de superfície de resposta mostrando a influência do pH e da temperatura na solubilidade dessas proteínas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GENERALIDADES

2.1.1 Características gerais do ovo

Os ovos são ingredientes de grande utilidade na indústria de alimentos, sendo essencial na fabricação de produtos de várias espécies, tais como maionese, doces, produtos de panificação e confeitaria, sorvetes e massas. Quando batidos, formam uma película que ajuda a incorporação de ar em sistemas de bolos, merengues e suflês, fornecendo as características desejáveis de textura e ajudando na aparência desses alimentos. Além disso, o ovo é o único alimento que apresenta características polifuncionais, com propriedades de coagulação, formação de espuma, gelatinização e emulsificação (MINE, 1995).

Em 1994, a produção nacional de ovos foi estimada em cerca de 27,7 bilhões de unidades, sendo que deste total, apenas 5% eram submetidas a algum tipo de processamento industrial, como a pasteurização, congelamento ou desidratação (FIBGE, 1996). O Brasil apresenta, portanto, um grande potencial para a industrialização e exportação de produtos derivados de ovos. Segundo a FAO (1998), o Brasil exportou cerca de 2.000 toneladas de derivados de ovos no ano de 1998.

Nos tempos modernos, a importância na comercialização dos produtos derivados do ovo tem sido grande no mercado internacional (STADELMAN, 1995). Devido às suas propriedades funcionais únicas, tais como gelatinização e formação de espuma, as proteínas da clara do ovo de galinha têm sido extensivamente usadas como ingredientes em alimentos processados, sendo ingredientes desejáveis em muitos alimentos, tais como nos produtos de padaria, merengues, biscoitos e derivados de carne (MINE, 1995; WONG *et alii*, 1996a). A clara do ovo (ou albúmen) é bastante rica em água e proteínas (destacando-se a

ovoalbumina, a conalbumina e os ovomucóides) e pobre em gordura (**MADRID *et alii***,1996). A tabela a seguir apresenta alguns dados da composição média da clara e da gema do ovo de galinha.

Tabela 2.1 – Composição da clara e da gema do ovo.

COMPONENTE	CLARA	GEMA
água (%)	87,0-88,0	51,0 – 52,0
gordura (%)	0,1 – 0,2	30,0 – 34,0
proteína (%)	10,6 – 10,9	16,0 – 17,0
carboidratos (%)	0,8 – 1,5	1,0 – 1,5
sais minerais (%)	0,6 – 0,9	1,5 – 2,0

Fonte: **MADRID *et alii*** (1996).

A gema do ovo é outro ingrediente de grande importância industrial, sendo fundamental na fabricação de produtos de panificação, confeitaria, sorvetes, massas e maionese. Sua principal função é atuar como um emulsificante, devido à sua capacidade de reduzir a tensão interfacial entre as fases aquosa e oléica, estabilizando as gotículas dispersas contra possíveis aglomerações. Constituindo cerca de 30% do peso total do ovo, a gema é um sistema complexo com 50% de umidade, sendo que a matéria sólida apresenta como principais elementos os lipídeos e as proteínas (tabela 2.1).

2.1.1.1 Proteínas do ovo

As proteínas do ovo estão na clara e na gema, que equivalem a cerca de 59 e 30%, respectivamente, do peso total do ovo. A casca, que contém pequenas quantidades de proteínas na sua película, equivale a 10% do peso total do ovo.

A clara consiste em uma solução de proteínas muito diferentes entre si, das quais a mais importante é a ovalbumina, que constitui 50% das proteínas da clara, podendo coagular por aquecimento (**BOBBIO & BOBBIO**, 1992). Segundo **JUDGE *et alii*** (1996),

a ovalbumina é solúvel em água e precipita-se com o uso de elevadas concentrações de sulfato de amônio. Além disso, a ovalbumina contribui para as propriedades de gelificação e formação de espuma em sistemas de alimentos em que o ovo é utilizado como ingrediente. As principais proteínas constituintes da clara do ovo, assim como as suas principais características, estão listadas na tabela 2.2 a seguir.

Tabela 2.2 – Características das proteínas da clara do ovo de galinha.

PROTEÍNA	P.M.	P.I. ^a	T _d ^b (°C)	PROPRIEDADES
ovalbumina	45.000	4,5	84,0	resiste ao calor.
conalbumina (ovotransferrina)	77.700	6,1	61,0	sensível ao calor; liga-se ao Fe ⁺³ , Al ⁺³ , Cu ⁺² , Zn ⁺² .
ovomucóide	28.000	4,1	77,0	sensível ao calor; inibidora da tripsina.
lisozima	15.000	10,7	75,0	sensível ao calor; efeito lisante em bactérias.
ovomucina	53.000	4,5-5,5	--	resistente ao calor; insolúvel em água; forma gel.
avidina	68.300	10,0	--	sensível ao calor; liga-se fortemente à biotina.
globulina	40.000	5,5-5,8	92,5	sensível ao calor; estabilizante de espuma.

a – ponto isoelétrico; b- temperatura de desnaturação.

Fontes: **KILARA** (1984); **BOBBIO & BOBBIO** (1992).

A gema é uma dispersão de fosfo e lipoproteínas globulares; sua coloração é devido, principalmente, à presença de carotenóides. A tabela 2.3 a seguir lista as proteínas características da gema do ovo.

Tabela 2.3 – Proteínas da gema do ovo de galinha.

PROTEÍNA	P.M. .	P.I. ^a	T _d ^b (°C)	PROPRIEDADES
fosfovitina	40.000	--	69	combina-se com o Fe ⁺³ ; complexa-se com a lipovitelina.
lipovitelina	200.000	--	75	combina-se com lipídios (lecitina).
livetinas				
α	80.000	4.8-5.0	72	combinam-se com grupos de carboidratos.
β	45.000	4.8-5.0	81	
γ	150.000	4.8-5.0	61	

Fonte: **DIXON & COTTERILL** (1981); **BOBBIO & BOBBIO** (1992).

2.1.1.2 Produtos derivados do ovo

Consideram-se produtos derivados do ovo aqueles constituídos total ou parcialmente por ovo de galinha, desprovidos de casca e destinados a servir de matéria-prima para a elaboração de produtos alimentícios (**MADRID *et alii***, 1996). É prática comum na indústria de alimentos utilizar derivados de ovos já submetidos a diversos tratamentos, como a desidratação, congelamento ou pasteurização, os quais proporcionam uma maior vida-de-prateleira associada a um produto homogêneo e mais seguro do ponto de vista microbiológico, além de permitir uma maior facilidade de manuseio, estocagem e transporte. Segundo **COTTERILL** (1995), somente nos Estados Unidos, mais de 800 mil toneladas de novos produtos comerciais derivados do ovo foram processados em 1992 nas formas líquidas, congeladas e desidratada, o equivalente a aproximadamente 25% da produção total de ovo. Porém, o autor afirma que a maior tendência do produto é ser transportado na forma líquida evitando o congelamento, causador da gelatinização irreversível da gema. Os derivados líquidos do ovo podem ser constituídos pelo conteúdo inteiro do ovo, pela clara separada da gema, ou ainda pela gema isolada.

O maior problema na indústria processadora de ovos é a bactéria *Salmonella*, onipresente em todos os seus produtos derivados (**ROMANOFF & ROMANOFF**, 1963; **SCALZO *et alii***, 1969; **COTTERILL**, 1995; **PUNIDADAS & KELLAR**, 1999). Por essa razão, desde 1966 a pasteurização tornou-se obrigatória na fabricação de todos esses produtos e desde então, diversos estudos a respeito da pasteurização e das suas condições ótimas foram conduzidos, assim como os seus efeitos nas propriedades funcionais dos produtos derivados do ovo. Atualmente, a exigência feita pela U.S.D.A. (United States Department of Agriculture) é de que os líquidos derivados dos ovos sejam aquecidos a até pelo menos 60°C e durante, pelo menos, três minutos e meio. Já os pesquisadores ingleses alegam que tal tratamento térmico seja insuficiente para assegurar produtos satisfatórios do ponto de vista microbiológico, recomendando que a pasteurização seja realizada a 64°C durante dois minutos e meio (**CUNNINGHAM**, 1995). Em suma, a obtenção do ovo líquido segue o fluxograma descrito na figura 2.1, a seguir.

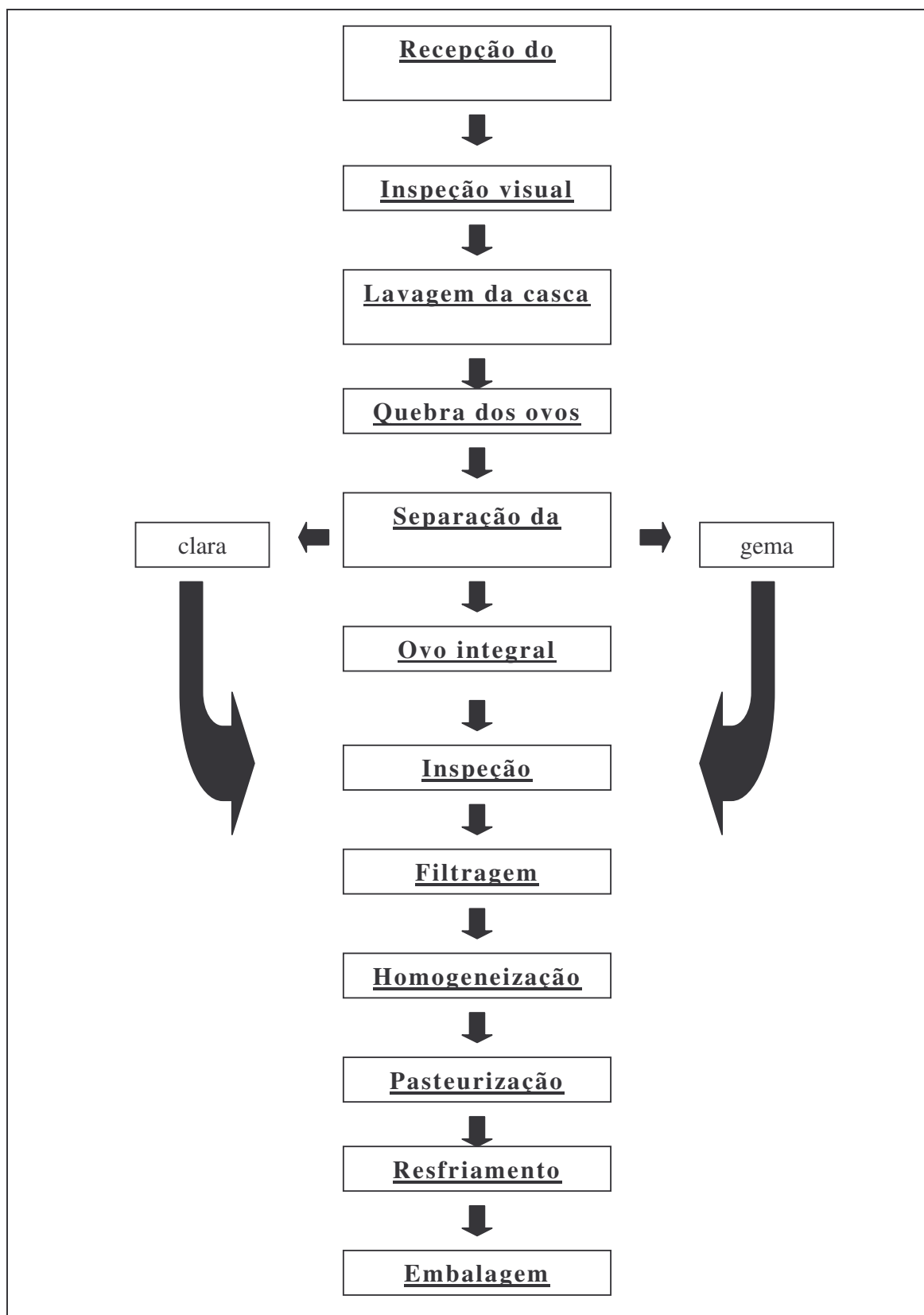


Figura 2.1 – Fluxograma para a obtenção do ovo líquido. (Fonte: Sohovos Industrial Ltda).

2.1.1.3 Efeitos da pasteurização nas características funcionais das proteínas do ovo

Exige-se sempre a pasteurização de todos os derivados do ovo para a eliminação dos microorganismos patogênicos. Porém, a temperatura de pasteurização deve ser cuidadosamente escolhida, para que não ocorra a precipitação das proteínas. Além disso, a aplicação inadequada de calor nos produtos derivados do ovo pode causar danos na funcionalidade destes, como por exemplo, na capacidade de formação de espuma, nas propriedades coagulantes e no poder emulsificante.

PUNIDADAS & KELLAR (1999) afirmam que a pasteurização não causa mudanças significativas no valor nutritivo, sabor ou na cor do ovo e dos seus produtos derivados, porém as suas propriedades funcionais podem ser seriamente alteradas. Por isso, o mínimo calor requerido para destruir os microorganismos patogênicos presentes (em especial a *Salmonella*) deve ser usado na pasteurização do ovo líquido e de seus derivados.

Segundo **CUNNINGHAM** (1995), a pasteurização à temperaturas no intervalo de 54 a 60°C prejudica a capacidade de formação de espuma da clara do ovo; o autor também afirma que quando a clara do ovo é aquecida a 56,7-57,2°C em pH alcalino (em torno de 9,0), a sua viscosidade tende a aumentar e coagula rapidamente à 60°C. Tais mudanças são caracterizadas pela formação de grumos densos com diâmetro de aproximadamente 0,1 µm, os quais tornam-se mais numerosos e densos com o aumento do tempo de aquecimento.

Em relação ao ovo inteiro, quando a pasteurização for à temperatura de 56 a 66°C, ocorre a desnaturação das proteínas, caracterizada pela alteração na viscosidade. Acima desta faixa de temperatura ocorre precipitação fracionária das proteínas, que coagulam-se rapidamente acima de 73°C (**CUNNINGHAM**, 1995).

Os resultados obtidos em eletroforese e cromatografia das proteínas da gema do ovo demonstraram-se diferentes devido ao aquecimento e foram relatados por **DIXON &**

COTTERIL (1981). As temperaturas testadas por esses autores oscilaram entre aquelas normalmente utilizadas para a pasteurização até aquelas causadoras da coagulação, e a conclusão foi de que as temperaturas de pasteurização (entre 61 e 63,3°C) pouco influenciaram na eletroforese, sendo somente as γ -livetinas muito pouco afetadas. Porém, com o aumento da temperatura (até aproximadamente 73°C), tais proteínas foram progressivamente alteradas, chegando até mesmo a desaparecer completamente do eletroforetograma. As frações de lipovitelina e fosfovitina foram similarmente afetadas com o aumento da temperatura.

WOODARD & COTTERILL (1983) realizaram análises semelhantes com o ovo inteiro a temperaturas de 57 a 87°C durante 3 minutos e meio e chegaram à conclusão de que as livetinas e as globulinas foram as mais termo-sensíveis, enquanto que a conalbumina e ovalbumina foram as mais termo-estáveis. Um estudo similar sobre a agregação das proteínas da clara do ovo foi relatado por **MATSUDA *et alii*** (1981), utilizando uma faixa de temperaturas de 54 a 90°C por períodos de tempo variando entre 1 a 180 minutos e chegaram à conclusão de que, até os 70°C, as ovalbuminas e globulinas (em pHs 7,0 e 9,0) não agregaram, mesmo quando aquecidas durante 120 minutos; a conalbumina e ovomucóide também não agregaram quando a clara do ovo foi aquecida até 60°C e pH 9,0 e 76°C, tanto em pH 7,0 quanto em pH 9,0. As condições obrigatórias para a pasteurização dos diversos produtos derivados do ovo, nos Estados Unidos, estão listadas na tabela a seguir.

Tabela 2.4 – Condições propostas para a pasteurização dos derivados do ovo.

PRODUTO	TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	
		velocidade máxima	velocidade média
gema pura ovo inteiro	61,1	1,75	3,5
	60,0	3,10	6,2
gema salgada ovo inteiro salgado (10%)	63,3	1,75	3,5
	62,2	3,10	6,2
clara	56,7	1,75	3,5
	55,6	3,10	6,2

Fonte: USDA (citado por **PUNIDADAS & KELLAR**, 1999).

2.1.2 Características do leite

O leite é uma mistura complexa, constituída por uma emulsão composta por gordura e uma dispersão coloidal de proteínas, juntamente com a lactose em solução. Tais constituintes são complementados por minerais (principalmente o cálcio e o fósforo), vitaminas, enzimas e certos compostos orgânicos. A cor opaca característica do leite é devido, principalmente, à dispersão das proteínas e aos sais de cálcio (KON, 1972).

Sob condições naturais, ou seja, no processo de amamentação, quando o leite passa diretamente da mãe aos descendentes, o problema de perecibilidade não surge. Por outro lado, quando utilizado para comercialização, o leite é bastante perecível, ou seja, seu estado líquido e sua composição nutritiva o torna propenso à danificação por microorganismos, tanto aqueles originalmente nele presentes quanto os introduzidos na manipulação do produto. Além disso, o leite originalmente pode conter microorganismos que são prejudiciais ao homem, ou mesmo adquirir germes nocivos durante a sua manipulação.

Essa rápida decomposição do leite “in natura” levou os pesquisadores ao desenvolvimento dos meios de preservação dos seus nutrientes, para que fossem encontradas várias maneiras de manter o leite microbiologicamente e fisicamente seguro e estável. Dentre elas, a pasteurização ocupa posição de destaque, sendo considerada não apenas um procedimento de conservação interessante para o comércio, mas também de higiene, capaz de garantir a segurança dos consumidores contra o contágio de doenças transmitidas pelo leite contaminado, além de alterar o mínimo possível a estrutura física do leite, seu equilíbrio químico e suas vitaminas (VEISSEYRE, 1988).

2.1.2.1 Proteínas do leite

O leite é uma secreção polifásica das glândulas mamárias, contendo 3,9% de gordura, 3,3% de proteínas, 5,0% de lactose e 0,7% de minerais. As proteínas do leite

incluem as α_{s1} , α_{s2} , β e K-caseínas, β -lactoglobulina (β LG), α -lactoalbumina (α LA), lactoferrina, albumina do soro bovino, imunoglobulinas e β_2 -microglobulina (EIGEL *et alii*, citados por WONG *et alii*, 1996b). As caseínas constituem cerca de 80% do total das proteínas do leite, ainda que a proporção possa variar, de acordo com o estágio de lactação. O soro, que contém cerca de 93,0% de água e apenas 0,6 % de proteínas pode ser concentrado para produzir inúmeros ingredientes, denominados de concentrados protéicos, e tais ingredientes podem ser classificados levando-se em conta a composição destes (HUFFMAN, 1996).

Segundo WONG *et alii* (1996b), das proteínas lácteas citadas anteriormente, as principais são as caseínas, β -lactoglobulina e α -lactoalbumina, às quais constituem os principais componentes protéicos no leite.

Segundo MURRAY & DESHAIRES (2000), a absorção das proteínas em interfaces tem um grande papel em diversos processos biológicos e tecnológicos e as proteínas do leite são freqüentemente usadas como agentes emulsificantes, estabilizantes e espumantes na fabricação de colóides. Por isso, diversos produtos alimentícios contém caseinatos e proteínas do soro de leite como ingredientes para sua fabricação.

a) Caseína:

A caseína, o maior componente protéico do leite de vaca, está classificada como uma fosfoproteína, precipitada à 20°C e pH 4,6, apresentando propriedades físico-químicas funcionais e nutritivas, às quais a tornam útil universalmente, ocupando um papel importante na estabilidade dos produtos laticínios (SOUTHWARD, citado por KONSTANCE & STRANGE, 1991; GUTIERREZ *et alii*, 1993). Segundo GUTIERREZ *et alii* (1993), a caseína presente no leite encontra-se principalmente na forma de partículas esféricas coloidais com diâmetro médio em torno de 150 nm, denominadas de micélios de caseína; tais micélios consistem de um grande número de sub-

unidades esféricas, denominadas de submicélios, de diâmetro médio em torno de 20 nm. **BOBBIO & BOBBIO** (1992) afirmam que os micélios de caseína juntamente com a gordura é que dão a cor branca característica do leite e que a caseína é precipitada pela renina e por ácidos, porém não coagula pelo calor. As caseínas são insolúveis em água e, quando dissolvidos na presença de compostos alcalinos, formarão sais solúveis em água, denominados caseinatos. Os caseinatos podem ser formados na presença do hidróxido de sódio, hidróxido de amônio e hidróxido de potássio, sendo o caseinato de sódio o mais utilizado no processamento de alimentos. Embora possa ser utilizado na fabricação diversos produtos alimentícios e de confecção, a utilização mais intensa dos caseinatos é na fabricação de queijos.

A tabela 2.5 mostra a concentração média de caseína, em gramas por litro, para cada tipo de leite.

Tabela 2.5 - Concentração aproximada da caseína para os vários tipos de leite.

caseína	TIPO DE LEITE			
	leite humano	leite de vaca	leite de ovelha	leite de cabra
α_s -caseína (g/l)	< 0,3	14	25	2 a 9
β -caseína (g/l)	1,8	11	25	18
k-caseína (g/l)	0,6	4	10	4

Fonte: **WONG et alii** (1996b).

Elevadas concentrações de caseína apresentam capacidade excepcional de ligar-se à água e de emulsionar gorduras, além de ser viscosa e solúvel em condições neutras e alcalinas. Segundo **KONSTANCE & STRANGE** (1991), tais proteínas são utilizadas em uma variedade de produtos, incluindo os derivados cárneos.

A caseína apresenta várias propriedades funcionais desejáveis, sendo por isso extensivamente utilizada na indústria alimentícia. Por exemplo, devido à sua estrutura anfifática e flexível, a caseína apresenta excelente solubilidade e capacidade de formar

filmes; a proteína interage com outros componentes em solução para permanecer solúvel ou para formar filmes protéicos em interfaces, possibilitando a formação de espumas e emulsões. A tabela 2.6 apresenta a utilidade da caseína e dos seus derivados.

Tabela 2.6 – Aplicações da caseína na indústria de alimentos.

PRODUTO	DERIVADO DA CASEÍNA	% NO ALIMENTO	EFEITO
cereais	caseína	63,0-64,0	nutritivo
biscoitos	caseinato de cálcio	20,0	nutritivo
queijo natural	caseína ácida	4,0-5,0	estrutural
sorvetes lácteos	caseinato de sódio	4,0	consistência, sabor/aroma
sorvete de frutas	caseinato de sódio	3,0	formação de espuma
mousse	caseinato de sódio	2,0-5,0	emulsificante
macarrão	caseína	9,0	nutritivo
recheio para tortas	caseinato de sódio	<3,0	estabilizador
iogurte de frutas	caseinato de sódio	1,0-1,5	estabilizador consistência

Fonte: FOX (1989).

Segundo VISSER & JEURNINK (1997), a presença da caseína nos depósitos incrustantes presentes nas paredes dos pasteurizadores é de menor importância e pode ser consequência de interações com a β -lactoglobulina. Entretanto, a fração de caseína nos depósitos aumenta a temperaturas acima de 100°C.

b) Proteínas do soro:

O soro do leite é obtido através do processamento do queijo, onde a caseína é insolubilizada no seu ponto isoelétrico pela ação da renina, sendo o líquido remanescente chamado de soro doce. Pode também ser obtido por precipitação ácida, sendo chamado de soro ácido. Os tipos de soro obtidos por esses dois diferentes processos apresentam composições diferentes.

A tabela 2.7 apresenta algumas características dos dois tipos de soro de leite, assim como do leite integral e de alguns dos seus derivados.

Tabela 2.7 – Composição dos produtos derivados do leite.

COMPONENTE	SORO DOCE	SORO ÁCIDO	LEITE INTEGRAL	LEITE DESNATADO	MANTEIGA
gordura (%)	0,15	0,13	3,70	0,07	70,00
proteína (%)	0,90	0,70	3,40	3,40	3,00
lactose (%)	3,50	4,00	4,70	4,70	4,00
cálcio total (mM)	9,80	22,00	27,00	26,00	21,00
cálcio iônico (mM)	2,80	17,80	1,80	1,70	1,90
viscosidade ^b	1,19	1,08	1,46	1,33	1,43

^bViscosidade Cinemática - (m²s⁻¹)x10⁻⁶ à temperatura de 25°C.

Fonte: **RAO** (2002).

O soro do leite de vaca é um líquido que contém de 4 a 6 gramas de proteínas por litro. Tais proteínas apresentam propriedades funcionais e nutricionais excelentes devido ao seu conteúdo em aminoácidos sulfurados, em lisina e em triptofano. Na tabela 2.8 são apresentadas as concentrações das principais proteínas que compõe o soro do leite.

Tabela 2.8 – Concentração de proteínas no soro de leite.

PROTEÍNA	CONCENTRAÇÃO (g/l)
β-lactoglobulina	3,50
α-lactoalbumina	0,84
albumina do soro bovino	0,35
imunoglobulina	0,70
proteose-peptona	1,40

Fonte: **BOBBIO & BOBBIO** (1992).

As proteínas listadas na tabela 2.8 são proteínas compactas e globulares, desnaturando-se rapidamente à temperaturas acima de 70°C, exceto as proteose-peptonas que, devido ao fato de possuírem mais cistina e menos prolina, apresentam uma estrutura altamente organizada.

A β -lactoglobulina constitui 50% das proteínas totais do soro, sendo a mais abundante delas, cuja concentração varia, em média, de 2 a 4 g/l. Contém em sua estrutura duas pontes dissulfídicas (S-S) e um grupo sulfidril (-SH); as ligações sulfidrilas e dissulfídicas afetam muito a solubilidade destas proteínas, influenciando suas propriedades funcionais. Seus grupos sulfidrilas reativos ligam compostos hidrofóbicos, os quais favorecem a gelificação, formação de espuma e emulsificação. A proteína é bastante sensível ao pH e à temperatura e pode ser precipitada apenas sob aquecimento, o que denomina-se precipitação à quente. É solúvel no seu ponto isoelétrico em estado nativo, sendo sensível ao cálcio apenas quando desnaturada. À temperatura de 70°C os grupos sulfidrilas livres da β -lactoglobulina são expostos, possibilitando a formação de novas pontes dissulfídicas dentro e entre as moléculas, fazendo com que a proteína se desnature em temperaturas próximas à essa.

O que difere essas proteínas das caseínas é que as últimas não são sensíveis ao calor, precipitando-se somente por acidificação do leite, enquanto que as proteínas do soro do leite são altamente termo-sensíveis e não precipitam no seu ponto isoelétrico. Quando não desnaturadas, as proteínas do soro do leite são altamente solúveis, boas formadoras de espumas e emulsões, além de formar géis a 85°C (**KINSELLA, 1984; WIT & KLARENBECK, 1984**).

Segundo **HUFFMAN (1996)**, após a secagem do soro por atomização, sua composição é de, aproximadamente, 10% de cinzas, 1% de gordura, 76% de lactose e 13% de proteínas, podendo ser concentrado a 35, 50, 70 e 80% de proteínas. O produto obtido após essa última concentração é denominado de concentrado protéico do soro de leite (WPC-Whey Protein Concentrated); concentrados protéicos com mais de 90% de proteínas

são denominados de isolados protéicos do soro de leite (WPI-Whey Protein Isolated). A tabela 2.9 apresenta as diversas utilidades das proteínas do soro de leite e dos seus derivados.

Tabela 2.9 – Aplicações das proteínas do soro de leite na indústria alimentícia.

PRODUTO	PRODUTO DERIVADO	EFEITOS
sobremesas	WPC 35%	emulsificante
laticínios	WPC 35%	viscosidade
produtos cárneos	WPC 85%	ligações com água e gordura
produtos de panificação	WPC 65%	incorporação de calor
produtos têxteis	WPC + caseína	expansão térmica
fórmulas infantis	WPC + Aditivos	anti-alérgicos

Fonte: **FOX** (1989).

O fenômeno de incrustação em trocadores de calor pelo leite tem sido estudado por diversos autores, e o resultado mais importante desses estudos foi a grande participação das proteínas do soro, especialmente da β -lactoglobulina, no processo. Infelizmente, do ponto de vista químico, o leite é um fluido muito complexo que não contém apenas proteínas, mas também açúcar, gordura, minerais, etc. Além disso, a utilização do leite nos experimentos de incrustação atribui um agravante maior por causa da sua variabilidade como um material biológico. Por essas razões, numerosos autores decidiram-se pelo uso do concentrado protéico do soro de leite (WPC) como um fluido modelo para que se obtenha repetibilidade nos experimentos de incrustação do leite (**DELPLACE et alli, 1997**).

2.1.2.2 Efeitos da pasteurização nas características funcionais das proteínas do leite

Como mencionado anteriormente, o leite deve ser pasteurizado para a manutenção de suas características físicas e microbiológicas. Porém, o leite é uma mistura termicamente instável e, conseqüentemente, os depósitos incrustantes se formam rapidamente sobre a

superfície do trocador de calor durante os processos de pasteurização e esterilização (CHANGANI *et alii*, 1997). Segundo VAN BOEKEL & WALSTRA (1995), durante o processo de pasteurização numerosas reações podem ocorrer dependendo da temperatura e do tempo de aplicação do calor, levando à formação de depósitos incrustantes sobre a superfície de troca térmica. TISSIER *et alii* (citados por PASSOS 1992) afirmam que na pasteurização do leite, os depósitos encontrados são constituídos principalmente por proteínas desnaturadas, gorduras e sais minerais. Como exemplo pode-se citar as proteínas do soro do leite bovino que, devido às estruturas secundárias e terciárias bastante desenvolvidas, são bastante susceptíveis à desnaturação se o leite for aquecido além de uma certa temperatura (geralmente acima de 70°C). TONG *et alii* (1988) analisaram a composição química do depósito incrustado em membranas durante a ultrafiltração do leite e concluíram que 95% deste material é composto por proteínas do soro do leite (α -lactoalbumina e β -lactoglobulina). Ainda que a desnaturação protéica possa ser induzida por uma variedade de agentes, a desnaturação térmica é a de maior significância, no ponto de vista industrial (JELEN & RATTRAY, 1995).

Uma das conseqüências mais importantes da desnaturação protéica do leite é a perda da solubilidade das suas proteínas desnaturadas. JELEN & RATTRAY (1995) afirmam que o desdobramento térmico das proteínas globulares tende a aumentar as interações intermoleculares, levando à perda de solubilidade. Conseqüentemente, essa perda de solubilidade protéica pode ser utilizada para calcular a extensão com que a proteína foi desnaturada.

RAO (2002) analisou o declínio no fluxo durante a ultrafiltração do leite e dos seus derivados (soros doce e ácido, leite integral, leite desnatado e manteiga) devido à incrustação nas membranas. Para o experimento, foi utilizada uma unidade de ultrafiltração PCI (Paterson Candy International, Hants, UK), ajustada à membranas ES625 com área de 0,8 m², peso molecular de 25.000 e 99% de retenção para as proteínas do soro (especificações do fabricante). Para medir a amplitude do depósito na membrana após a ultrafiltração, foi calculado o coeficiente de incrustação (F.C.) definido como a razão entre

os fluxos de água que passam pela membrana após e antes do processo de ultrafiltração. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 2.10.

Tabela 2.10 – Valores dos fluxos na ultrafiltração dos derivados do leite.

	SORO DOCE	SORO ÁCIDO	LEITE INTEGRAL	LEITE DESNATADO	MANTEIGA
pH	6,0-6,3	4,6-4,8	6,6-6,7	6,6-6,7	6,6-6,8
fluxo inicial ($1 \text{ m}^2\text{h}^{-1}$)	95-100	75-80	42-45	44-46	44-46
fluxo após 1 hora ($1 \text{ m}^2\text{h}^{-1}$)	65-70	42-45	38-40	42-44	42-44
redução do fluxo (%)	25-30	53-55	<5	<5	<5
coeficiente de incrustação	0,66-0,70	0,82-0,88	0,70-0,71	0,70-0,75	0,65-0,68

Fonte: **RAO** (2002).

O autor afirma que os fluxos iniciais mais elevados para os soros doce e ácido devem-se a numerosos fatores, tais como a ausência da caseína e menor teor de sólidos totais, minerais e gordura. Entretanto, a redução subsequente do fluxo após o período de uma hora foi bem maior para esses produtos. Isso sugere que uma maior concentração protéica nos produtos do leite (leite integral, leite desnatado e manteiga) promove uma polarização entre as moléculas, fazendo com que o fluxo inicial seja inferior aos dos soros doce e ácido. Para estes últimos produtos a incrustação resultou de uma absorção gradual das proteínas na membrana e do bloqueio dos seus poros pela precipitação do fosfato de cálcio. Já para os produtos do leite, a formação de uma camada fortemente polarizada logo no início da operação resultou em menores fluxos iniciais e, qualquer outra incrustação futura devido à precipitação do fosfato de cálcio ou à absorção das proteínas do soro na superfície, aumentou o coeficiente de incrustação, mas não teve nenhum efeito na taxa de alimentação da membrana uma hora após iniciado o processo de ultrafiltração.

2.2 INCRUSTAÇÕES EM SUPERFÍCIES AQUECIDAS DE EQUIPAMENTOS DE TROCA TÉRMICA

2.2.1 Incrustação

Quando alimentos fluidos são aquecidos, a deposição de materiais termicamente instáveis na superfície dos trocadores de calor são de grande importância prática. Este fenômeno é denominado incrustação, caracterizado pela diminuição do desempenho termo-hidráulico do equipamento, ao diminuir a transferência de calor e aumentar a queda de pressão do mesmo (REITZER, 1964; LING & LUND, 1978; HOLMAN, 1983; CALVO & RAFAEL, 1995; STEINHAGEN & ZHAO, 1997). Em outras palavras, a incrustação, relacionada à transferência de calor, é qualquer tipo de depósito indesejável em superfícies de equipamentos de troca térmica, que aumenta a resistência à transferência de calor (TABOREK *et alii*, 1972).

Segundo LUND & BIXBY (1975), o problema da incrustação manifesta-se economicamente através da perda de eficiência do trocador de calor, do aumento do tempo e dos materiais requeridos para limpeza da superfície incrustada e, nutricionalmente, através das perdas de produto e de seus nutrientes (tais como proteínas e minerais) na camada incrustada.

A incrustação, definida como deposição produzida por um fluido biológico em uma superfície, causa diversos problemas na indústria alimentícia, especialmente quando os fluidos são expostos à uma operação unitária envolvendo aquecimento. A incrustação resulta em problemas de limpeza, reduz a disponibilidade do equipamento processador e aumenta os custos de processo. Como as operações unitárias envolvendo aquecimento são frequentemente usadas na indústria leiteira, as investigações do processo de incrustação nos sistemas alimentícios foram bastante focalizadas no fenômeno de incrustação de trocadores

de calor pelo leite integral (**HEGG *et alii*, 1985**). Poucos estudos na quantificação dos derivados do leite eram, até então, disponíveis na literatura. Atualmente, o concentrado protéico do soro de leite tem sido o principal produto utilizado nas análises da incrustação nas paredes dos trocadores de calor, para as indústrias de laticínios.

Segundo **VISSER & JEURNINK** (1997) existe uma ligação direta entre incrustação e desnaturação das proteínas quando os fluidos derivados do leite são processados a uma temperatura acima de 70°C, onde as proteínas do soro se desdobram de uma maneira irreversível, expondo os grupos sulfidríla (SH-) livres até que se tornem insolúveis e formam agregados ou géis.

Segundo **GOTHAM *et alii*** (1989), a incrustação nem sempre apresenta-se como resultado de uma reação heterogênea na superfície aquecida, podendo também resultar de uma reação homogênea ao longo do corpo do fluido. Esses autores realizaram uma série de experimentos para analisar a incrustação de concentrados protéicos do soro de leite, utilizando um trocador de calor tipo tubular e chegaram à conclusão de que existem duas regiões distintas de incrustação: (i) uma onde somente a região da parede é quente para desnaturação e agregação, e (ii) outra, onde tanto a parede quanto o fluido são quentes o suficiente; nesse caso, a incrustação depende mais da temperatura do fluido do que da temperatura da parede do trocador de calor, comprovando que o processo não é controlado por uma reação de superfície.

O fenômeno da incrustação tem sido reconhecido como um problema quase que universal, tanto no projeto quanto na operação dos equipamentos, afetando-os de duas maneiras distintas. Na primeira, a camada incrustante possui baixa condutividade térmica, aumentando a resistência à transferência de calor e reduzindo a eficácia dos trocadores de calor; na segunda, conforme ocorre a deposição do material incrustante, a área transversal do trocador de calor é reduzida, causando um aumento na perda de carga ao longo do equipamento (**UNIVERSITY OF SURREY, 1999**).

Segundo **TABOREK *et alii*** (1972), a incrustação pode assumir diversas formas básicas juntamente com suas respectivas interações, bem como ser afetada por um grande número de variáveis operacionais e de construção do equipamento. Além disso, todos esses parâmetros são controlados por um conjunto específico de relações físico-químicas e reagirão diferentemente, dependendo das condições de operação. Desta maneira, os autores agruparam os processos e fatores que afetam a formação dos depósitos da seguinte maneira:

2.2.2 Fatores que afetam a formação do depósito

a) Mecanismo de incrustação:

De acordo com os mecanismos de transferência de massa responsáveis pela geração do depósito, a incrustação classifica-se em:

❶ **Cristalização:** caracteriza-se pela deposição de uma camada sólida na superfície do trocador de calor, resultando principalmente da presença de sais inorgânicos e açúcares dissolvidos na solução corrente, à qual torna-se supersaturada sob as condições do processo. A seguir ocorre a propagação e crescimento dos cristais, onde novas partículas a eles são agregadas, até que deixem a solução. Os casos típicos desse tipo de incrustação ocorrem quando o carbonato de cálcio, sulfato de cálcio e sílica são depositados (**UNIVERSITY OF SURREY**, 1999);

❷ **Sedimentação ou deposição das partículas:** o acúmulo das partículas suspensas presentes no fluido, nas superfícies dos trocadores de calor, é um fenômeno de incrustação muito comum, uma vez que tais partículas normalmente estão presentes nos fluidos a serem processados (**HEWITT *et alii***, 1994). É freqüentemente sobreposta à cristalização com possível ação catalítica em processos de incrustação por reação química;

❸ **Reação química e polimerização:** envolve depósitos que são formados como resultado de reações químicas em superfícies de troca térmica (ou seja, os componentes do material incrustado não existiam na solução que alimenta o equipamento). A superfície do

trocador de calor em si não reage, ainda que ela possa agir como um catalisador da reação química. Esse tipo de incrustação é um problema comum em indústrias químicas, refinarias de óleo e plantas leiteiras (UNIVERSITY OF SURREY, 1999);

④ Carbonização: são depósitos de hidrocarbonetos, formando uma crosta dura que se origina normalmente à altas temperaturas;

⑤ Crescimento de material orgânico: ocorre, principalmente, devido à presença de algas em água. Esse tipo de incrustação também pode ser denominado “incrustação biológica”, definida como o desenvolvimento e deposição de filmes orgânicos consistindo de microorganismos e seus produtos (incrustação microbiana) ou da fixação e crescimento de macroorganismos, tais como percevejo ou mexilhão (incrustação macrobiana) (UNIVERSITY OF SURREY, 1999);

⑥ Corrosão: ocorre quando o material do trocador de calor reage com o fluido para formar produtos corrosivos na superfície de troca térmica. Este efeito é favorecido pela rugosidade da superfície.

Segundo HEWITT *et alii* (1994), geralmente mais de um dos mecanismos acima descritos podem estar presentes em um processo de incrustação nos trocadores de calor.

b) Processos de transferência de calor e tipos de incrustação associados:

Cada um dos mecanismos anteriormente descritos se desenvolverão e agirão sobre a superfície de maneira particular, dependendo do processo de troca térmica envolvido.

① Evaporação: evaporadores, geradores de vapor, fervedores (contínuos ou em batelada), que favorecem principalmente a cristalização;

② Condensação: podem ocorrer corrosão, sedimentação e reação química;

③ Aquecimento sem mudança de fase: cristalização (sais de solubilidade inversa) e reação química;

④ Resfriamento sem mudança de fase: cristalização (sais de solubilidade direta), depósitos de partículas e reações químicas.

c) Efeitos das variáveis de operação:

HEWITT *et alii* (1994) identificaram alguns fatores operacionais responsáveis pelo aumento da taxa de incrustação em superfícies aquecidas. Segundo os autores, os principais fatores são:

❶ Velocidade de escoamento: geralmente, aumentando a velocidade de escoamento, a ação cisalhante na interface fluido-depósito também aumenta, podendo resultar na remoção da camada incrustada. Por outro lado, se a deposição envolve transferência de massa ou difusão, maiores velocidades de escoamento acarretarão em um aumento da difusão até a superfície;

❷ Temperatura: em geral, temperaturas mais elevadas favorecem as reações químicas características da incrustação, o crescimento de microorganismos responsáveis pela incrustação microbiana e a cristalização, devido à supersaturação da solução;

❸ Concentração do material incrustante: em geral, a incrustação será favorecida quando os materiais incrustantes estão presentes na solução em concentrações mais elevadas, o que favorece a difusão ao longo do gradiente de concentração até a superfície, além de possível aumento na taxa de reação.

d) Efeitos da estrutura do equipamento:

❶ Tipo de material: corrosão e possível ação catalítica;

❷ Superfície: rugosidade, tamanho e densidade de cavidades podem afetar a nucleação cristalina, sedimentação e aderência dos depósitos.

e) Efeito da geometria do desenho do equipamento e sistema de circulação dos fluidos:

Existem diferenças consideráveis devido a esses fatores. Os equipamentos podem

apresentar incrustações de diferentes naturezas, que ocorrem em geometrias diferentes, tais como:

- ❶ escoamento no interior de tubos;
- ❷ escoamento na carcaça;
- ❸ efeito das aletas;
- ❹ trocadores de placas;
- ❺ tubos flexíveis (não lisos).

A tabela a seguir mostra uma comparação dos vários tipos de trocador de calor.

Tabela 2.11 – Performance dos trocadores de calor (1=mais adequado).

	Tubo e Carcaça	Placas Paralelas	Tubo Duplo	Cartucho	Espiral	Superfície Fragmentada
compactividade	2	1	4	2	2	2
minimização da incrustação	2	3	2	1	2	1
facilidade de abrir	3	1	1	1	2	1
facilidade na limpeza	3	3	2	1	4	2
custo na substituição	2	4	1	1	2	1
custo na manutenção	2	4	1	1	2	3
resultado da limpeza	2	4	1	1	2	1
manutenção/custo inicial	2	4	1	1	2	1
preço de compra	3	1	4	3	3	5

Fonte: University of Surrey (1999).

Os mecanismos de incrustação citados acima, geralmente seguem cinco passos consecutivos, descritos a seguir:

- ❶ Período de iniciação ou indução: quando um trocador de calor limpo ou novo é posto

em funcionamento, os coeficientes de transferência de calor (inicialmente elevados) podem permanecer inalterados por algum tempo. Tal período pode variar de poucos segundos a, até mesmo, vários dias. A iniciação está relacionada ao processo de nucleação sobre a superfície limpa de transferência de calor, ou seja, durante o período de indução a superfície é condicionada para a deposição da incrustação. Dos diversos modelos estudados pode-se concluir que existe um período de indução de 30 minutos antes que uma notável formação do depósito ocorra quando o leite é aquecido em trocadores de calor tubulares e este período de indução pode ser consequência de uma reação ou de uma série de reações que ocorrem na interface sólido-líquido ou mesmo no fluido, relacionadas com a absorção das proteínas que inicialmente formam uma camada homogênea composta por moléculas individuais na forma de um gel bidimensional. Somente após esse período de indução (quando tal camada já está formada) é que ocorre a deposição das partículas de fosfato de cálcio e a formação de camadas protéicas subsequentes. Em suma, o período de indução significa o tempo requerido para a formação de complexos insolúveis de fosfato de cálcio ou de agregados protéicos na solução, antes de ocorrer a absorção nas superfícies de aço-inox (**VISSER & JEURNINK**, 1997). Segundo **DEL MAR** (1996), para qualquer tipo de incrustação, o período de indução diminui quando a superfície é rugosa e tal rugosidade proporciona um lugar adicional para a nucleação e adsorção. **VISSER & JEURNINK** (1997) afirmam que o período de indução também é influenciado pela geometria do trocador de calor, sendo que no de placas paralelas as passagens são mais estreitas do que nos tubulares, o que resulta num período de indução bem menor devido à presença de regiões de pouco cisalhamento, tais como os pontos de contato entre as placas, ao redor das quais a deposição pode começar imediatamente;

② Transporte de massa: para formar um depósito na superfície de troca térmica, pelo menos um componente do fluido tem que ser transportado para a mesma;

③ Formação do depósito ou ligação: após o transporte do material incrustante até a superfície de troca térmica, o mesmo deve aderir-se à superfície ou reagir para formar o depósito da substância incrustante;

④ Remoção ou “auto-retardação”: o escoamento atua sobre o depósito da incrustação, propiciando sua remoção, erosão ou quebra. Dependendo da resistência do depósito, a remoção ocorre imediatamente após a primeira deposição;

⑤ Envelhecimento: o envelhecimento da incrustação inicia-se imediatamente após o material ser depositado sobre a superfície de transferência de calor, incluindo mudanças na sua estrutura química e física. Todo depósito está sujeito a esse estágio, podendo aumentar a sua resistência através, por exemplo, da polimerização, recristalização ou desidratação.

2.3 CINÉTICA DA INCRUSTAÇÃO

Dentre os diversos modelos cinéticos de incrustação existentes na literatura técnica, o modelo proposto por KERN & SEATON (citado por AMSTALDEN, 1996) é o mais conhecido e utilizado pela maioria dos pesquisadores, apresentando a seguinte proposta:

$$(\text{taxa líquida de incrustação}) = (\text{taxa de formação}) - (\text{taxa de remoção})$$

ou seja,

$$\frac{d\left(\frac{X_f}{k_f}\right)}{dt} = F(\phi_d) - F(\phi_r) \quad (2.01)$$

onde:

X_f = espessura da incrustação;

k_f = condutividade térmica da camada incrustada;

$F(\phi_d)$ = função da taxa de deposição;

$F(\phi_r)$ = função da taxa de remoção.

A idéia básica do modelo apresentado pela equação 2.01 é de que a incrustação líquida é a diferença entre dois processos simultâneos, o de deposição e o de remoção. Os autores ainda consideram que a taxa de deposição (ϕ_d) permanece constante com o tempo, e que a taxa de remoção (ϕ_r) é diretamente proporcional a $d(X_f/k_f)$, podendo a taxa líquida da incrustação aumentar com o tempo. Porém, o comportamento da derivada $d(X_f/k_f)$ é aproximadamente assintótico, tendendo a um valor constante. A figura 2.2 mostra diferentes curvas das resistências de incrustações formadas em função do tempo.

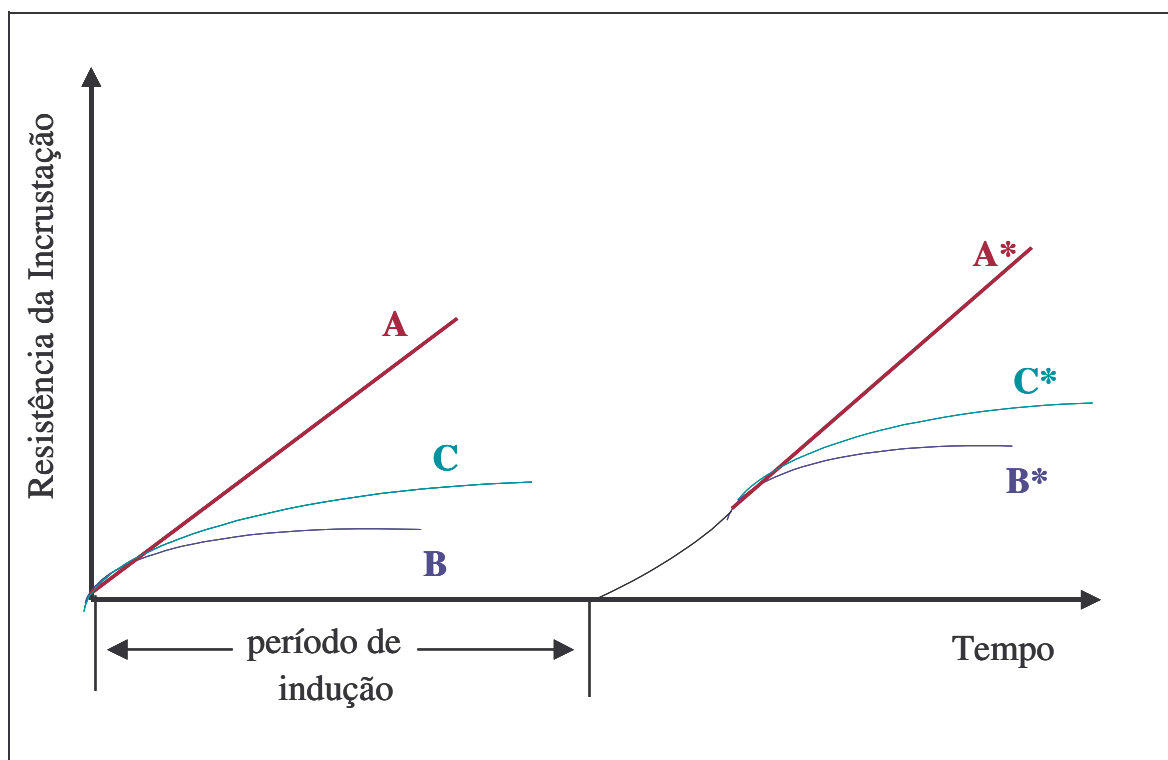


Figura 2.2 – Dinâmica da resistência das incrustações.

A partir da figura 2.2, **TABOREK et alii** (1972) fizeram as seguintes observações:

a) A curva A é chamada de “incrustação linear”, ilustrando uma situação onde a taxa de remoção é desprezível ou as taxas de deposição e remoção são constantes, sendo a taxa de deposição predominante. Sistemas industriais que apresentam esse comportamento se tornam completamente obstruídos após certo tempo se não forem desativados para limpeza;

b) A curva B é chamada de “incrustação assintótica” e mostra uma taxa de remoção crescente com o aumento da camada incrustada até que, eventualmente, se iguale à taxa de deposição, sugerindo que a força de coesão dos depósitos está decrescendo, ou que outro mecanismo está reduzindo a estabilidade da camada. Sistemas que mostram esse comportamento podem trabalhar nessas condições sem paradas para limpeza;

c) A curva C apresenta comportamento intermediário aos acima descritos;

d) As curvas A*, B* e C* caracterizam sistemas nos quais existe um período de indução, nucleação ou incubação, durante o qual o aparecimento de incrustações pode ser desprezado. A resistência das incrustações permanece próxima a zero enquanto que apenas microscópicos sítios de nucleação são observados. Porém, a um determinado ponto do processo, os sítios de nucleação se tornam tão numerosos, que começam a se combinar em uma camada contínua fazendo com que as incrustações cresçam rapidamente. A partir desse “ponto crítico”, o crescimento da incrustação pode assumir qualquer um dos comportamentos anteriormente citados, dependendo da natureza do depósito e este é denominado de período de incrustação. Segundo **CHANGANI et alii** (1997), durante o período de indução as condições do sistema não variam significativamente e no período de incrustação é que ocorre o aumento na perda de carga e a diminuição do coeficiente de transferência de calor.

Em muitos processos industriais de transferência de calor a duração do período de indução é de grande importância, uma vez que quando o processo entra no período linear o equipamento se torna rapidamente inoperante.

2.4 SOLUBILIDADE PROTÉICA

2.4.1 Definição

A solubilidade protéica é difícil de ser definida, já que as proteínas em meio aquoso podem formar uma solução verdadeira, uma solução coloidal ou mesmo uma suspensão estável de partículas insolúveis (**BORDERÍAS & MONTERO**, 1988). Segundo **VOJDANI** (1996), solubilidade protéica é, termodinamicamente, a concentração de proteína no solvente em um sistema simples ou de duas fases (solução de proteína em fases líquido-líquido ou em fases líquido-sólido) em estado de equilíbrio. **MORRISSEY *et alii*** (1982) definiram a solubilidade protéica como sendo um parâmetro operacional determinado pela retenção de proteína no sobrenadante após centrifugação da solução por determinado período de tempo e sob determinada força centrífuga. Matematicamente, o grau de solubilidade de uma proteína é a quantidade de proteína presente na fase líquida em relação à quantidade total de proteína nas fases líquido e sólida em equilíbrio.

2.4.2 Importância da solubilidade na funcionalidade protéica

A importância primária da solubilidade protéica está no fato de que esta influencia muitas outras propriedades funcionais, tais como a gelatinização, emulsificação e formação de espuma. Ou seja, o fator primordial para que as proteínas exibam características gelatinizantes, espumantes e emulsificantes é que tais proteínas sejam solúveis (**NAKAI & CHAN**, 1985; **CÂNDIDO**, 1998). Em outras palavras, uma diminuição na solubilidade protéica afeta de maneira desfavorável a sua funcionalidade (**HALLING**, citado por **VOJDANI**, 1996). Por exemplo, a gelatinização e a viscosidade resultam das propriedades hidrodinâmicas das proteínas, que por sua vez são afetadas pelo tamanho e forma da proteína e são independentes da composição e distribuição dos aminoácidos. **CÂNDIDO** (1998), na obtenção de concentrados e hidrolisados protéicos de Tilápia do Nilo, concluiu

que a solubilidade da proteína em um sistema de multicomponentes é de grande importância na escolha de métodos para a produção de isolados protéicos, fracionamento de proteínas e purificação. Daí a importância de um estudo detalhado da solubilidade das proteínas de origem animal que, por sua vez, é influenciada por vários fatores tais como o pH, temperatura e força iônica.

De um modo geral, pode-se dizer que a solubilidade de uma proteína é influenciada pela maior ou menor afinidade das suas moléculas pelo solvente. No caso dos alimentos tal solvente é a água, e daí o fato de a solubilidade ser classificada como uma propriedade hidrofílica.

Dentre os vários termos utilizados para designar a solubilidade protéica, encontram-se: proteínas solúveis em água (WPS), proteínas dispersas em água (WDP), índice de dispersibilidade da proteína (PDI) e índice de solubilidade do nitrogênio (NSI). **MORR *et alii*** (1985) desenvolveram uma metodologia padronizada para determinação da solubilidade protéica pela modificação do NSI, visando sua aplicação a inúmeros produtos protéicos e à eliminação dos erros quando o método é usado por diferentes laboratórios.

2.4.3 Fatores que afetam a solubilidade protéica

As referências mais recentes relatam como os principais fatores responsáveis pela solubilidade protéica o pH, temperatura e força iônica da solução. A seguir será descrita detalhadamente a influência de cada fator na solubilidade de um produto protéico.

a) Influência do pH

O pH afeta a natureza e a distribuição de cargas de uma proteína. Em geral, as proteínas são mais solúveis em pHs baixos (ácidos) ou elevados (alcalinos) por causa do

excesso de cargas do mesmo sinal, produzindo repulsão entre as moléculas e, conseqüentemente, contribuindo para sua maior solubilidade.

De acordo com as observações de vários autores (**KAKALIS & REGENSTEIN**, 1986; **WIT**, 1989; **VOJDANI**, 1996; **WONG *et alii***, 1996a; **MANN & MALIK**, 1996; **CHEFTEL *et alii***, citados por **CARNEIRO**, 1997), quando uma solução protéica está no seu ponto isoelétrico (pI), ou seja, quando a proteína num sistema aquoso apresenta carga líquida nula, as interações proteína-proteína aumentam, pois as forças eletrostáticas moleculares estão num mínimo; conseqüentemente, menos água interage com as moléculas de proteína, condição favorável para que as moléculas de proteína se aproximem, agreguem e precipitem. Ou seja, quanto mais próximo for o pH de uma solução protéica do seu ponto isoelétrico (pI), mais baixa será a solubilidade da mesma. Segundo **CARNEIRO** (1997), como as proteínas em pH outro que não o isoelétrico apresentam cargas (positivas ou negativas), as moléculas de água reagem com essas cargas, aumentando a solubilidade protéica. Para um grande número de proteínas, o pI situa-se em valores de pH entre 3,5 e 6,5.

Segundo **KINSELLA** (1984), as proteínas do soro do leite bovino são bastante solúveis ao longo de uma faixa de pH muito ampla, podendo variar de 24 a 93% em pH 6,0 e de 65 a 100% em pH 7,0. Segundo o autor, essa excelente solubilidade das proteínas do soro de leite é devido à sua estrutura globular.

MUTILANGI & KILARA (1985) estudaram a solubilidade de um concentrado de soro de leite de vaca termicamente tratado e chegaram à conclusão de que em pH igual a 4,6 (perto do ponto isoelétrico das proteínas do soro de leite) a solubilidade foi mínima (40%). Os autores observaram uma relação linear entre pH e solubilidade para valores de pH situados na faixa de 4,6 a 6,5, enquanto que em pH acima de 6,5 a curva tendeu a um patamar máximo (solubilidade em torno de 91%).

MORR *et alii* (1985) determinaram a solubilidade do concentrado protéico do soro do leite de vaca, utilizando o método de micro-Kjeldahl para diferentes pHs, observando

que, em pH 3,0 o valor da solubilidade situa-se na faixa de 84,10 a 85,65%, enquanto que em pH 7,0 os valores de solubilidade encontrados foram na faixa de 90,4 a 93,4%.

MANN & MALIK (1996) estudaram a influência do pH nas propriedades funcionais dos complexos do soro protéico da carboximetilcelulose (WPC-CMC) e chegaram à conclusão que, em relação à solubilidade, esta foi dependente do pH, sendo mais solúvel em condições de neutralidade (pH 7,0) do que em pH igual a 3,5.

VOJDANI (1996) afirma que a β -lactoglobulina é aproximadamente 90% solúvel no seu ponto isoelétrico (pH 5,1) em solução salina de 1,0 mg/ml em água e a α -lactoalbumina é 68% solúvel no seu ponto isoelétrico (pH 5,0) na mesma concentração.

b) Influência da temperatura

A temperatura também é um fator que muito influencia na solubilidade protéica, já que quando esta aumenta suficientemente por um determinado período, a proteína é desnaturada devido à exposição dos grupos sulfidril (SH-), inicialmente no interior das moléculas protéicas (**SOOD *et alii***, 1976; **MINE**, 1996; **KIM**, 1998; **LANGENDORFF *et alii***, 1999).

Numa proteína, os aminoácidos estão ligados linearmente por meio de ligações covalentes (estrutura primária). Por estabelecimento de ligações extras mais fracas entre as cadeias laterais, tais como as ligações iônicas, ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals, originam as estruturas secundárias e terciárias. Como estas estruturas são mantidas por interações fracas, são facilmente quebradas quando expostas ao calor e a perda da estrutura tridimensional é chamada de desnaturação. O desenrolar das proteínas expõe os aminoácidos, permitindo novos rearranjos através da formação de ligações mais fracas e gerando estruturas em zig-zag, sendo este processo designado por coagulação.

As caseínas não são significativamente afetadas por severos aquecimentos,

enquanto as proteínas do soro do leite são relativamente termolábeis, desnaturando-se completamente à 90°C por 10 minutos. A ordem decrescente da susceptibilidade das proteínas do soro do leite de vaca à desnaturação térmica é: imunoglobulinas > albumina do soro bovino > β -lactoglobulina > α -lactoalbumina (MUTILANGI & KILARA, 1985).

c) Influência da força iônica

A força iônica de uma solução protéica está diretamente relacionada à concentração de íons, assim como à valência dos sais neutros nela presentes. Segundo **KAKALIS & REGENSTEIN** (1986), os sais podem afetar as interações eletrostáticas entre as moléculas protéicas, contribuindo com a força iônica. Para as globulinas e algumas albuminas, a solubilidade aumenta à medida em que a concentração de sais neutros aumenta (salting in). No entanto, após certa concentração do mesmo sal ocorre a competição entre a proteína e os íons salinos pela água, acarretando uma diminuição da solubilidade protéica (salting out). Em baixas concentrações de sais (baixa força iônica) a solubilidade em geral aumenta, porque os íons salinos em baixa concentração tendem a associar às proteínas, contribuindo para uma maior hidratação, ou seja, para uma maior solubilidade protéica (salting in). Ao contrário, a elevadas concentrações salinas, os íons formam sua própria capa de hidratação e competem com a proteína pela água, ocasionando perda de água de hidratação das moléculas protéicas, atração mútua entre as mesmas e formação de precipitados.

De acordo com as observações feitas por **MULVIHILL & FOX** (1988), quando as proteínas do soro de leite estão à uma baixa força iônica, estas são solúveis dentro de uma ampla faixa de pH. Porém, os autores afirmam que o fato de tais proteínas apresentarem estruturas globulares, a solubilidade das mesmas decresce a altas concentrações de sal, devido ao fenômeno de “salting out”, sendo também susceptíveis à desnaturação térmica em temperaturas superiores à 70°C.

No processo de incrustação das superfícies aquecidas, é de primordial importância

obter estes dados de solubilidade, porque eles poderão ser usados para definir os níveis de concentração na interface líquido-sólido.

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1 MODELO MATEMÁTICO

3.1.1 Perfil de concentração

Seja o trocador de calor, mostrado na figura 3.1, constituído por um tubo de raio interno R_0 e comprimento L , e outro tubo concêntrico. No tubo interno escoia o fluido frio (leite ou clara de ovo) à uma vazão mássica W_f e temperatura inicial T_{f0} . Na região anular escoia água (fluido quente), em corrente paralela com o fluido quente, à uma vazão mássica W_q e temperatura inicial T_{q0} .

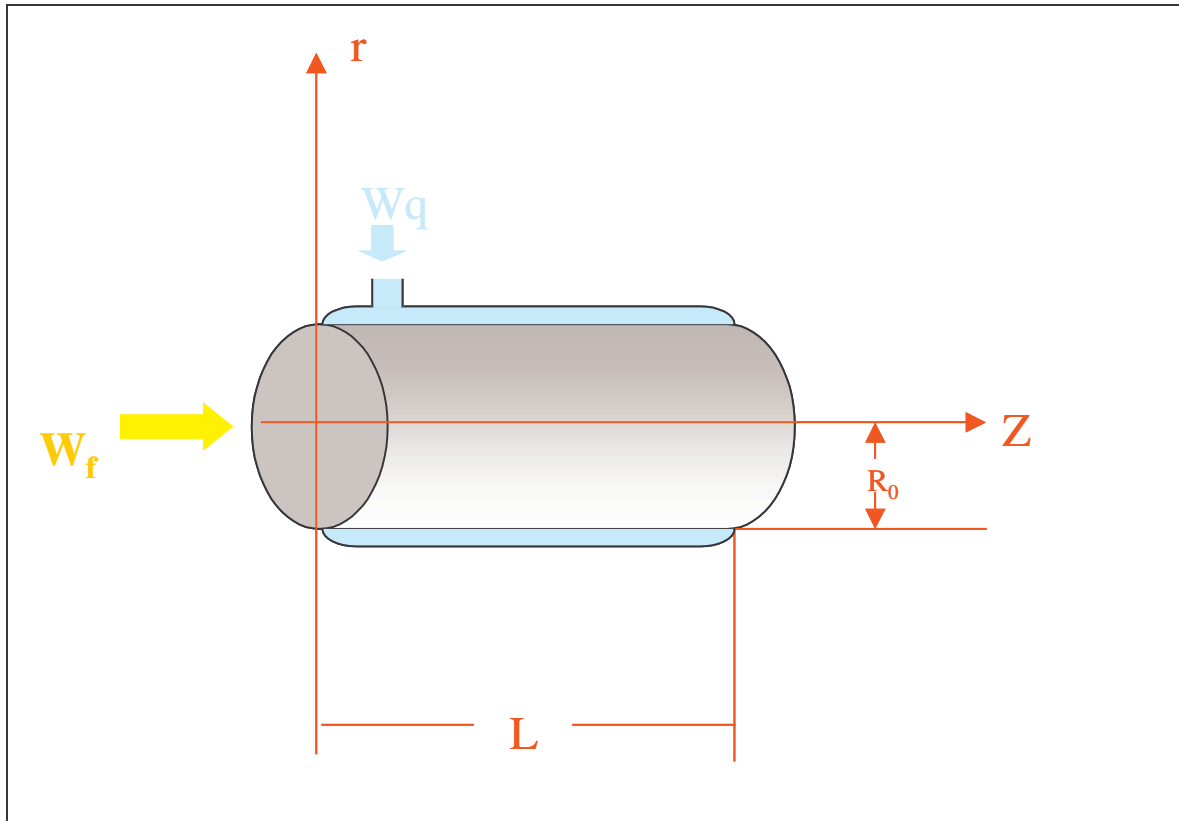


Figura 3.1 – Trocador de calor concêntrico de tubo duplo.

O trocador de calor de correntes paralelas foi escolhido para maior facilidade na elaboração do algoritmo e para uma melhor visualização do perfil de temperatura pois, neste caso, a temperatura final do fluido mais frio nunca alcançará a temperatura de descarga do fluido mais quente, ao passo que, para o trocador de correntes opostas, a temperatura final do fluido frio pode exceder a temperatura de descarga do fluido mais quente.

Para o desenvolvimento do modelo matemático, as seguintes hipóteses foram consideradas:

- (a) o fluido é um sistema binário de proteína (espécie A) em leite/clara de ovo (espécie B), onde apenas a espécie A tem afinidade à incrustação;
- (b) a deposição é um processo que ocorre a baixas taxas de transferência de massa;
- (c) não há produção da espécie A no processo;
- (d) os fluidos frio e quente entram no tubo à vazões mássicas W_f e W_q , respectivamente, e

são consideradas constantes ao longo de todo o tubo (regime permanente);

(e) o escoamento é incompressível;

(f) desprezam-se os processos de remoção do material incrustado.

Utilizando as coordenadas cilíndricas como descrito na figura 3.1, define-se a coordenada da interface líquido-sólido R onde $R=f(Z,t)$.

Foi desenvolvido por **SANDU & LUND** (1982) um procedimento numérico para a resolução das equações diferenciais, relacionando o balanço de massa com o tempo à uma posição Z do tubo. Em um dado tempo ($t=cte$), o balanço de massa para um cilindro infinitesimal de comprimento dZ (figura 3.2) pode ser escrito, quando o decréscimo da concentração de A na solução é resultado do transporte de massa ao longo da superfície do cilindro. O cilindro elementar está localizado a uma distância Z e tem um raio R , função de Z .

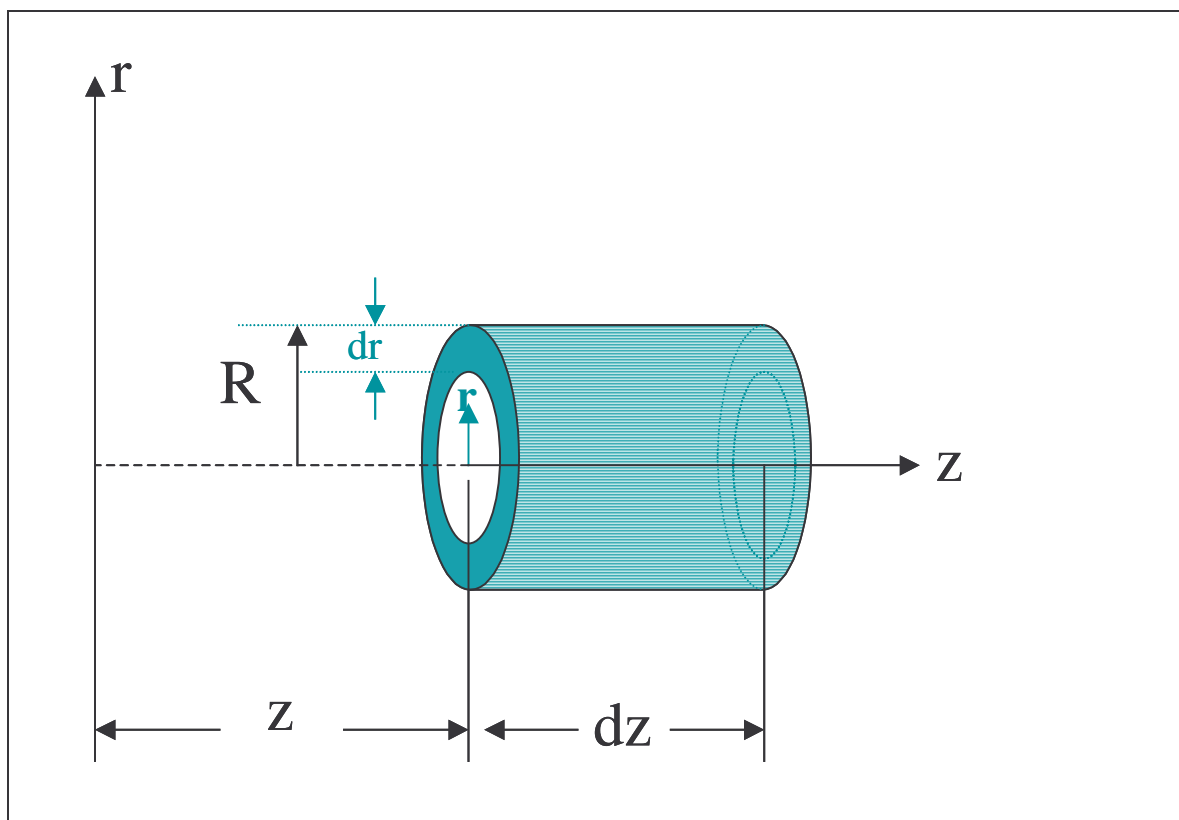


Figura 3.2 – Cilindro infinito para balanço de massa.

Assim:

$$d\overline{C}_A = \frac{2\pi}{W_f \cdot \xi} \left\{ \overline{\rho} \cdot k_{xA} \cdot (\overline{C}_A - C_{A0}^*) \right\} \cdot R \cdot dZ \quad (3.01)$$

onde:

W_f = vazão mássica do fluido [Kg/s];

$\overline{C}_A$ = concentração molar média da proteína na solução [Kmol/m³];

C_{A0}^* = concentração protéica de saturação na interface sólido-líquido [Kmol/m³];

ξ = densidade molar do sistema binário [Kmol/m³];

$\overline{\rho}$ = densidade média da solução [Kg/m³];

R = raio do tubo [m];

k_{xA} = coeficiente local de transferência de massa da proteína [Kmol/m².s].

A única condição de contorno necessária é:

$$\text{em } Z = 0 \rightarrow \overline{C}_A = \overline{C}_{A0}.$$

A dedução da equação 3.01 encontra-se no Apêndice, no final do trabalho. Para Z constante, um balanço de massa local da espécie A num cilindro infinitesimal de comprimento dZ pode ser escrito quando sua espessura dR é resultante do transporte de massa num intervalo dt (figura 3.2). Desta maneira:

$$-dR = \frac{M_A}{\xi \cdot \rho_A} \cdot k_{xA} \cdot (\overline{C_A} - C_{A0}) \cdot dt \quad (3.02)$$

onde:

M_A = massa molecular da proteína [Kg/Kmol];

$\overline{\rho_A}$ = densidade média da camada incrustada [Kg/m³].

O sinal negativo do primeiro termo da equação (3.02) significa que dR representa um decréscimo da coordenada da interface líquido-sólido R, para um intervalo de tempo dt. A densidade média da camada incrustada foi considerada constante, cujo valor foi adquirido de acordo com os experimentos de **SARKAR *et alii*** (1987) que, analisando o fenômeno de incrustação em uma superfície cilíndrica aquecida quando o leite escoava no seu interior, obtiveram um valor médio para tal densidade de 1.388,9 Kg/m³. Este valor também foi utilizado na simulação da incrustação da clara do ovo, devido à indisponibilidade de tais dados na literatura para o produto.

A condição de contorno necessária para resolver a equação (3.02) é:

$$\text{em } t = 0 \rightarrow R = R_0.$$

A equação (3.02) fornece uma relação de R com o tempo t. Para integrá-la é preciso conhecer as relações que descrevem os parâmetros que são função de R: C_{A0} e k_{xA} .

Como, C_{A0} é função da temperatura da interface (T₀), esta será determinada experimentalmente. Assim:

$$C_{A0} = f(T_0) \quad (3.03)$$

O valor de C_{A0} para cada caso será determinado de acordo com as curvas de solubilidade, cujo procedimento será descrito a seguir.

Ainda que qualquer tipo de incrustação consista de uma série de passos envolvendo reações e transferência de massa e que tal fenômeno ocorra como resultado de uma reação química, o processo que comanda o fenômeno de incrustação é o de transferência de massa do depósito incrustante à superfície do trocador de calor (**BELMAR & FRYER, 1993**). Isto justifica a aplicabilidade das equações (3.01) e (3.02) no algoritmo da incrustação protética.

3.1.2 Perfil de temperatura na direção axial

As temperaturas dos fluidos em um trocador de calor geralmente não são constantes e variam de ponto a ponto, à medida que o calor é transferido do fluido quente para o frio. Mesmo para uma resistência térmica constante, a razão de escoamento de calor varia ao longo do caminho de troca, porque o seu valor depende da diferença de temperatura entre os fluidos quente e frio, na seção considerada. O trocador de calor em questão trata-se de um trocador do tipo tubo duplo concêntrico de correntes paralelas, onde os fluidos frio e quente (a água, no presente caso) entram à temperatura T_{f0} e T_{q0} , respectivamente. As mudanças nas temperaturas dos fluidos estão ilustradas na figura a seguir.

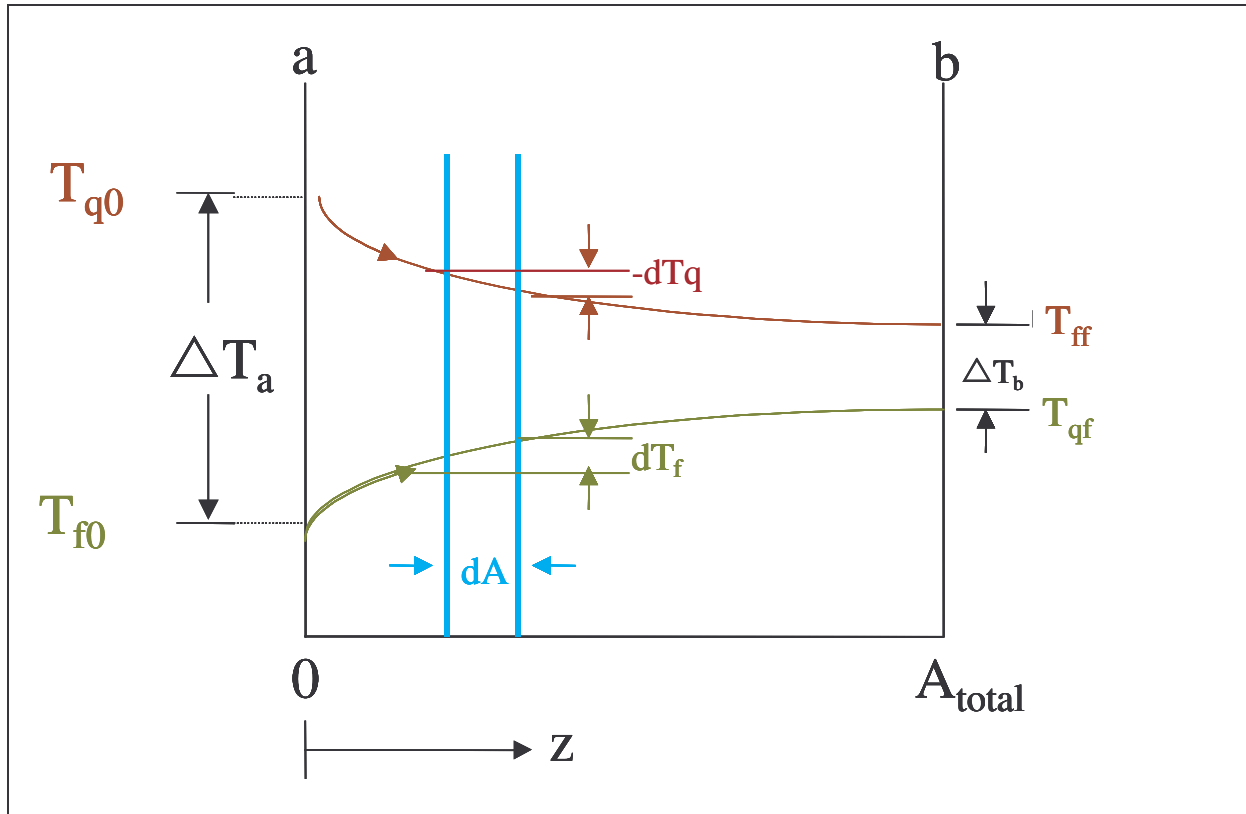


Figura 3.3–Distribuição de temperaturas em um trocador de calor de correntes paralelas e passe simples.

Considerando um balanço de energia feito num sistema infinitesimal determinou-se o perfil de temperatura dos fluidos quente e frio no interior do trocador de calor. Para o trocador de calor de correntes paralelas mostrado na figura 3.3, o calor transferido através de um elemento de área dA pode ser escrito:

$$dq_z = W_f \cdot c_{pf} \cdot dT_f = -W_q \cdot c_{pq} \cdot dT_q \quad (3.04)$$

onde:

dq_z = calor transferido na área infinitesimal, na direção axial $[W/m^2]$;

dA = área de transferência de calor do sistema infinitesimal [m^2];

W_q, W_f = vazão mássica dos fluidos quente e frio, respectivamente [Kg/s];

c_{pq}, c_{pf} = calor específico dos fluidos quente e frio, respectivamente [$J/Kg \cdot ^\circ C$];

dT_q, dT_f = diferença de temperatura dos fluidos quente e frio, respectivamente [$^\circ C$];

O calor transferido na direção axial também pode ser dado por:

$$dq_z = U \cdot (T_q - T_f) \cdot dA \quad (3.05)$$

onde:

U = coeficiente global de transferência de calor [$W/m^2 \cdot ^\circ C$];

T_q = temperatura do fluido quente [$^\circ C$];

T_f = temperatura do fluido frio [$^\circ C$].

Resolvendo o sistema composto pelas equações 3.04 e 3.05, obtém-se os seguintes perfis de temperatura dos fluidos quente e frio.

$$T_f = T_{f0} + \frac{dq_z}{W_f \cdot c_{pf}} \quad (3.06)$$

$$T_q = T_f + T_{q0} - T_{f0} + (T_{q0} - T_{f0}) \cdot \left(-U \cdot \left(\frac{1}{W_q \cdot c_{pq}} + \frac{1}{W_f \cdot c_{pf}} \right) \cdot dA \right) \quad (3.07)$$

O coeficiente global de transferência de calor foi calculado da seguinte maneira:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{A_i \cdot \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k_m \cdot L} + \frac{A_i}{A_e} \cdot \frac{1}{h_e}} \quad (3.08)$$

onde:

h_i = coeficiente de película do lado interno da superfície de troca térmica [W/m².°C];

h_e = coeficiente de película do espaço anular entre os tubos [W/m².°C];

A_i = área interna da superfície de troca de calor [m²];

A_e = área externa da superfície de troca de calor [m²];

r_i = raio interno da superfície de troca de calor [m];

r_e = raio externo da superfície de troca de calor [m];

k_m = condutividade térmica do material do trocador [W/m.°C].

A temperatura das superfícies interna e externa do cilindro interno foi calculada fazendo-se um balanço de energia nas duas superfícies. Desta forma, o balanço de energia resultou em:

$$\frac{T_f - T_p}{R_i} = \frac{T_p - T_{pe}}{R_m} = \frac{T_{pe} - T_q}{R_e} \quad (3.09)$$

onde:

T_p = temperatura da superfície interna do cilindro interno [°C];

T_{pe} = temperatura da superfície externa do cilindro interno [°C];;

R_i = resistência térmica da superfície interna do tubo = $\frac{1}{h_i \cdot A_i}$ [m².°C/W];

R_e = resistência da superfície externa do tubo = $\frac{1}{h_e \cdot A_e}$ [m².°C/W];

R_m = resistência térmica do material do trocador = $\frac{\ln(r_e/r_i)}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot L}$ [m².°C/W].

O valor de U obtido pela equação (3.08) é considerado como o coeficiente global limpo e designado por U_c . O coeficiente que inclui a resistência da incrustação denomina-se coeficiente global de projeto ou de operação, e é designado por U_d . O valor da área correspondendo a U_d fornece a base para o projeto construtivo do equipamento. A relação entre esses dois coeficientes é dada por:

$$\frac{1}{U_d} = \frac{1}{U_c} + R_d \quad (3.10)$$

onde:

U_c = coeficiente global de transferência de calor do tubo limpo [W/m².°C];

U_d = coeficiente global de transferência de calor de projeto [W/m².°C];

R_d = resistência térmica da incrustação [m².°C/W].

A resistência térmica da incrustação foi calculada a partir da equação dada por **MARNER & SUIITOR** (1987), onde:

$$\frac{R_d}{A_c} = \frac{\ln(d_c/d_f)}{2 \cdot \pi \cdot k_f \cdot L} \quad (3.11)$$

onde:

R_d = resistência térmica da incrustação [$\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{W}$];

A_c = área da superfície limpa [m^2];

d_c = diâmetro do tubo limpo [m];

d_f = diâmetro do tubo com incrustação [m];

k_f = condutividade térmica da incrustação [$\text{W}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$];

L = comprimento do tubo [m].

A condutividade térmica da incrustação da equação anterior foi considerada constante, cujo valor novamente foi adquirido de acordo com os experimentos de **SARKAR *et alii*** (1987), que obtiveram um valor médio em torno de 0,00433 W/m.°C.

3.1.3 Velocidade média

A velocidade média foi calculada pela equação da continuidade. Uma vez que a velocidade varia ao longo da seção reta e não existe uma corrente livre bem definida, é necessário utilizar uma velocidade média $\overline{v_z}$ ao trabalhar com escoamentos internos. Essa velocidade é definida de tal maneira que, quando multiplicada pela densidade do fluido ρ e pela área da seção reta do tubo ($\pi \cdot R^2$), obtém-se a vazão mássica do escoamento através do tubo. Dessa maneira:

$$\overline{v_z} = \frac{W_f}{\rho \cdot \pi \cdot R^2} \quad (3.12)$$

onde:

$\overline{v_z}$ = velocidade média de escoamento na direção axial [m/s];

W_f = vazão mássica do fluido [Kg/s];

ρ = densidade do fluido [Kg/m³];

R = raio do tubo [m].

O número de Reynolds é baseado no diâmetro do tubo e na sua velocidade média, na forma:

$$Re = \frac{\overline{\rho} \cdot \overline{v_z} \cdot D}{\mu_{ap}} \quad (3.13)$$

onde:

$\overline{\rho}$ = densidade média da solução [Kg/m³];

$\overline{v_z}$ = velocidade média de escoamento na direção axial [m/s];

D = diâmetro interno do tubo por onde escoar o fluido [m];

μ_{ap} = viscosidade dinâmica aparente do fluido [Pa.s].

Considerando que os tubos são lisos, de acordo com **SISSOM & PITTS** (1988), o

número de Reynolds assim calculado deve ser interpretado como:

- Escoamento Laminar: $Re \leq 2100$;
- Escoamento de Transição: $2100 \leq Re \leq 10000$.
- Escoamento Turbulento: $Re \geq 10000$;

Os parâmetros k_{xA} e h das equações anteriores podem ser obtidos conhecendo-se a velocidade média de escoamento juntamente com os perfis de temperatura e concentração. Não foi necessário, neste caso, calcular o perfil de velocidade, já que o cálculo do coeficiente de transferência de calor baseia-se no Número de Reynolds que, por sua vez, é calculado de acordo com a velocidade média de escoamento.

3.1.4 Coeficiente de transferência convectiva de calor

O coeficiente de transferência de calor por convecção, para o tubo interno, foi calculado através do Número de Nusselt, pela correlação de Petukhov (citada por **INCROPERA & DE WITT**, 1998), que possui a seguinte equação de correlação:

$$Nu_D = \frac{(f/8) \cdot Re \cdot Pr}{1,07 + 12,7 \cdot (f/8)^{1/2} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} = \frac{h_i \cdot D_i}{k} \quad (3.14)$$

onde:

f = fator de atrito;

Re = número de Reynolds;

$$\text{Pr} = \text{número de Prandt} = \frac{c_{pf} \cdot \mu_{ap}}{k};$$

h_i = coeficiente de película na superfície interna [W/m².°C];

D_i = diâmetro interno do tubo [m];

k = condutividade térmica do fluido [W/m.°C].

A equação (3.14) é utilizada nos casos de escoamento turbulento completamente desenvolvido, nas seguintes condições:

$$0,5 < \text{Pr} < 2.000;$$

$$10.000 \leq \text{Re} \leq 5.000.000;$$

$$(L/D) \geq 10.$$

O fator de atrito, para o caso de tubos lisos, pode ser calculado de acordo com a equação de Petukhov (citada por **INCROPERA & DE WITT**, 1998):

$$f = (0,79 \cdot \ln \text{Re} - 1,64)^{-2} \quad (3.15)$$

Para a água que escoar na região anular entre os tubos concêntricos, o valor do coeficiente de transferência de calor por convecção foi calculado utilizando-se a equação de Dittus-Boelter (citada por **INCROPERA & DE WITT**, 1998):

$$Nu_D = 0,023 \cdot \text{Re}^{4/5} \cdot \text{Pr}^{0,4} = \frac{h_e \cdot D_H}{k} \quad (3.16)$$

onde:

Re = número de Reynolds;

Pr = número de Prandt;

h_e = coeficiente de película na superfície externa [$W/m^2 \cdot ^\circ C$];

D_H = diâmetro hidráulico da região anular [m];

k = condutividade térmica do fluido [$W/m \cdot ^\circ C$].

O diâmetro hidráulico, utilizado para os cálculos dos números de Nusselt e de Reynolds referentes à região anular entre os tubos concêntricos, foi calculado por:

$$D_H = D_e - D_i \quad (3.17)$$

onde:

D_H = diâmetro hidráulico da região anular entre os tubos [m];

D_i = diâmetro externo do tubo interno [m];

D_e = diâmetro interno do tubo externo [m].

A equação (3.16) pode ser utilizada para escoamentos turbulentos completamente desenvolvidos, nas seguintes condições:

$0,7 < Pr < 160$;

$Re \geq 10.000$;

$(L/D_H) \geq 10$.

3.1.5 Coeficiente de transferência de massa

Pela analogia de Chilton-Colburn (citada por **BIRD *et alii***, 1960) entre transferência de calor e massa, obtém-se:

$$\frac{k_{xA}}{\xi \cdot v_z} \left(\frac{\mu_{ap}}{\rho \cdot D_{AB}} \right)^{2/3} = \frac{h}{\rho \cdot c_p \cdot v_z} \left(\frac{c_p \cdot \mu_{ap}}{k} \right)^{2/3} \quad (3.18)$$

onde:

h = coeficiente de transferência de calor por convecção (coef. de película) [W/m².°C];

c_{pf} = calor específico do fluido [J/Kg.°C];

D_{AB} = difusividade binária [m²/s];

k = condutividade térmica do fluido [W/m.°C].

A equação (3.18) fornece o parâmetro k_{xA} das equações (3.01) e (3.02). Uma solução numérica pode ser computada a partir dos seguintes cálculos:

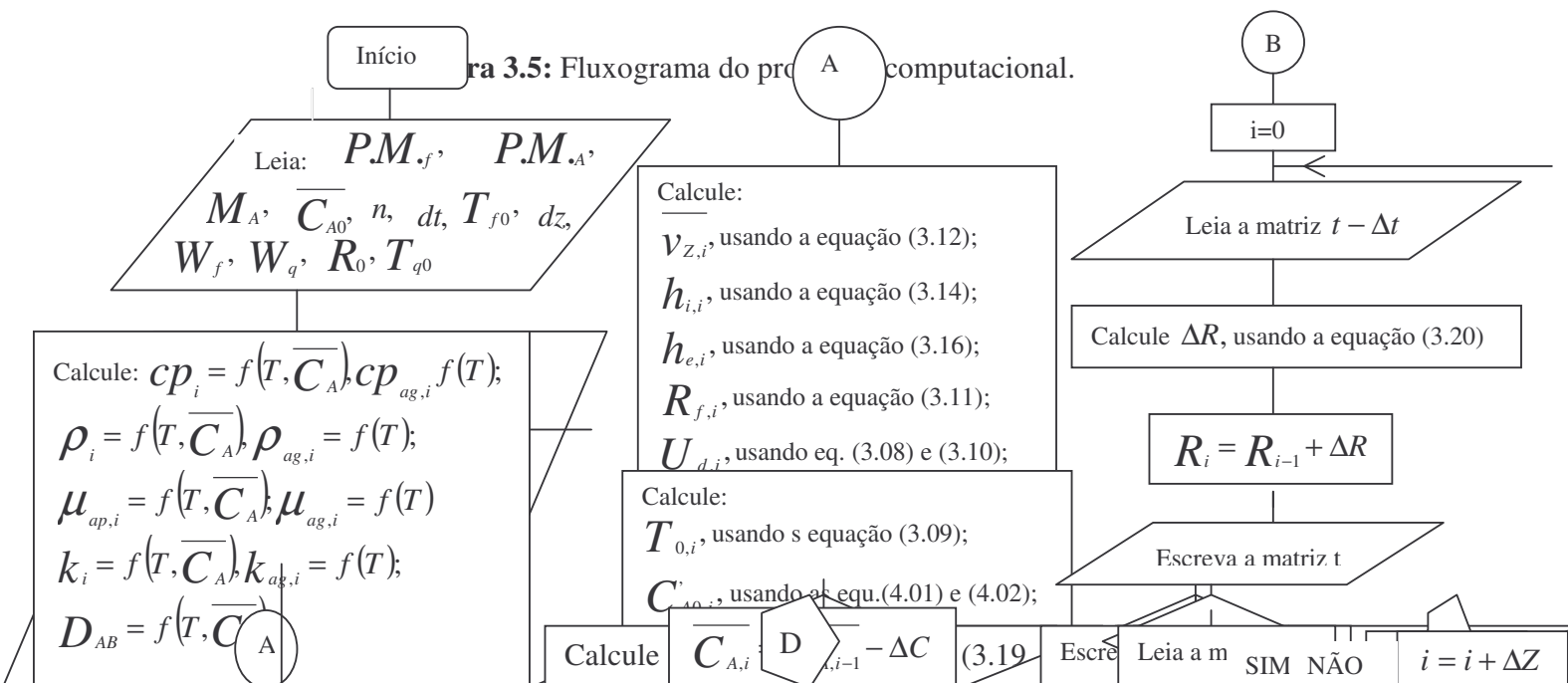
1. Decréscimo da concentração de A na solução do ponto i ao ponto i+1 quando t é constante:

$$\Delta \bar{C}_{Ai} = \frac{2\pi}{W_f \cdot \xi_i} \left[\bar{\rho}_i \cdot k_{xAi} \cdot (\bar{C}_{Ai} - C_{A0i}) \right] \cdot R \cdot \Delta Z \quad (3.19)$$

2. A variação da coordenada da interface líquido-sólido do ponto i ao ponto i+1, quando $t = (cte + \Delta t)$:

$$\Delta R_i = - \left(\frac{M_A}{\xi_i \cdot \rho_A} \right) \cdot k_{xAi} (\overline{C_{Ai}} - C_{Aoi}) \cdot \Delta t \quad (3.20)$$

Baseado nessas equações, o cálculo é desenvolvido, iniciando em $t=0$, quando a superfície está limpa e terminando num valor limite para t , definido como 100.000 segundos. No presente trabalho, a execução dos cálculos foi interrompida quando a incrustação ocupou 30% do raio inicial do tubo, ou ao atingir o tempo máximo de 100.000 segundos. O sistema de equações acima descrito foi resolvido pelo método de diferenças finitas com a aplicação de um programa computacional desenvolvido na linguagem Fortran 77. A operacionalização do algoritmo de cálculos é ilustrada no fluxograma da figura 3.5.



3.2 PROPRIEDADES TERMO-FÍSICAS DO LEITE E DA CLARA DO OVO

Para os cálculos das operações que envolvem transferência de calor e massa, como é o caso dos processos de troca térmica, a estimativa das propriedades termo-físicas dos fluidos envolvidos no processo é fundamental. Os coeficientes de transferência de calor e massa dependem das propriedades dos fluidos, tais como condutividade térmica, calor específico, massa específica (ou densidade) e viscosidade.

3.2.1 Condutividade térmica

Para o cálculo da condutividade térmica do leite foi utilizado o modelo proposto por **CHEN** (1993), que é genérico para sucos de frutas, leite e soluções de sacarose. Esta equação foi desenvolvida para as faixas de temperatura entre 1,5 e 80°C e teor de sólidos solúveis entre 0 e 0,60 (fração mássica), e apresenta a seguinte forma:

$$k = (6,00 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 5,08 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,374) \cdot (1 - 0,54 \cdot x_s) \quad (3.21)$$

onde:

k = condutividade térmica do fluido [W/m.K];

x_s = fração mássica do teor de sólidos;

T = temperatura do fluido [K].

No caso da clara de ovo, foi utilizado o modelo proposto por RIEDEL (citado por CUEVAS & CHERYAN, 1979), para alimentos fluidos com elevado teor de água e temperatura na faixa entre 1,5 a 85°C:

$$k = (0,486 + 0,00155 \cdot T - 0,000005 \cdot T^2) \cdot (1 - 0,0054 \cdot S) \quad (3.22)$$

onde:

k = condutividade térmica do fluido [W/m.K];

T = temperatura do fluido [K];

S = teor de sólidos [%].

3.2.2 Calor específico

No caso do leite, foi utilizada a equação proposta por HELDMAN (citado por HALLSTROM *et alii*, 1988) para o leite à 25°C:

$$c_{pf} = 4.180 \cdot x_w + 20 \cdot x_s \quad (3.23)$$

onde:

c_{pf} = calor específico do fluido a pressão constante [J/Kg.K];

x_w = fração mássica de água;

x_s = fração mássica de sólidos.

A aplicabilidade da equação (3.23) na determinação do calor específico do leite se deve ao fato de tal propriedade termofísica ser praticamente uma constante na faixa de temperatura entre 25-70°C. Isto acontece, na maioria, com produtos que contém elevado teor de água, pois o calor específico da água pouco varia com a temperatura.

Para a clara do ovo foi utilizada a equação proposta por **KONG *et alii*** (1982), para o produto descongelado e hidratado, cuja fração mássica de água variou entre 0,3 e 1,0, resultando na seguinte fórmula:

$$c_{pf} = 4.180 \cdot x_w + 1.660 \cdot x_p \quad (3.24)$$

onde:

c_{pf} = calor específico do fluido a pressão constante [J/Kg.K];

x_w = fração mássica de água;

x_p = fração mássica protéica.

3.2.3 Massa específica

A massa específica (ou densidade) do leite foi estimada pela utilização da equação de AGRAWALA (citado por **DODEJA *et alii***, 1990), cujo modelo considera a quantidade de sólidos presentes e a temperatura do leite, da seguinte maneira:

$$\rho = 0,9861 \cdot (S)^{0,045} + 0,002 \cdot \cos ech(1,32 \cdot (55 - T)) - 0,55 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot 1000 \quad (3.25)$$

onde:

ρ = massa específica do fluido [Kg/m³];

S = teor de sólidos totais [%];

T = temperatura do fluido [°C].

Para a clara de ovo, a massa específica foi calculada de acordo com a equação proposta por **PUNIDADAS & KELLAR** (1999), cujo valor foi estimado dentro do intervalo de temperatura de 22 a 65°C, para o teor de sólidos solúveis constante de 12%:

$$\rho = 1048,6 - 0,6941 \cdot T \quad (3.26)$$

onde:

ρ = massa específica do fluido [Kg/m³];

T = temperatura do fluido [°C].

A viabilidade do modelo acima deve-se ao fato de que, apesar de a massa específica não variar com o teor de sólidos presentes no alimento, a ovoalbumina está presente na clara de ovo em concentrações bem baixas (6,0 g/l) e a sua deposição nas paredes do tubo causaria uma diminuição bem baixa no teor de sólidos totais do produto.

3.2.4 Viscosidade

Para o cálculo da viscosidade do leite, foi utilizada a fórmula proposta por **RAO** (1977), válida para temperaturas dentro da faixa de 0 a 80°C, com 8,36 a 29,07% de sólidos. Como o leite trata-se de um fluido Newtoniano, excepcionalmente para este fluido

será usado o valor da sua viscosidade e não da viscosidade aparente. A equação proposta para o cálculo da viscosidade do leite apresenta a seguinte forma:

$$\log \mu = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + (B_0 + B_1 \cdot T + B_2 \cdot T^2) \cdot S + (C_0 + C_1 \cdot T + C_2 \cdot T^2) \cdot S^2 \quad (3.27)$$

onde:

μ = viscosidade de um fluido Newtoniano [Pa.s];

T = temperatura [°C];

S = teor de sólidos [%].

As constantes A , B e C da equação (3.27) estão na tabela a seguir.

Tabela 3.1 – Valores da regressão linear da equação 3.27.

i	A_i	B_i	C_i
0	0,2490	$2,549 \cdot 10^{-2}$	$5,43 \cdot 10^{-4}$
1	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$-9,8 \cdot 10^{-5}$	$-1,39 \cdot 10^{-5}$
2	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$1,17 \cdot 10^{-7}$

Fonte: **RAO** (1977).

Para a clara de ovo, a sua viscosidade aparente foi calculada através da utilização das fórmulas propostas por **PUNIDADAS & KELLAR** (1999), da seguinte maneira:

$$\mu_{ap} = m \cdot \left(\frac{32 \cdot Q}{\pi \cdot D_i^3} \right)^{n-1} \quad (3.28)$$

$$n = 0,5578 \pm 0,00256 \quad (3.29)$$

$$m = 0,0428114 + 0,0005326 \cdot T \quad (3.30)$$

onde:

μ_{ap} = viscosidade aparente [Pa.s];

D_i = diâmetro interno do tubo [m];

T = temperatura do fluido [°C];

n = índice de comportamento do fluido;

m = índice de consistência do fluido [Pa.sⁿ];

Q = vazão volumétrica de escoamento do fluido [m³/s].

3.2.5 Coeficiente de difusividade binária

O valor da difusividade das proteínas foi calculado de acordo com o método de estimativa proposto por WILKE-CHANG (citado por **BIRD et alii**, 1960), cuja fórmula é a seguinte:

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{(\phi_B \cdot M_B)^{1/2} \cdot T}{\mu_B \cdot V_A^{0,6}} \cdot 10^{-4} \quad (3.31)$$

onde:

D_{AB} = coeficiente de difusividade binária do soluto A no solvente B [m²/s];

M_B = massa molecular do solvente B [Kg/Kmol];

T = temperatura [K];

μ_B = viscosidade do solvente B [cP];

V_A = volume molar das partículas absorvidas [cm³/gmol];

ϕ_B = fator de associação do solvente B (2,6 no caso da água).

O volume molar das proteínas foi calculado pela fórmula citada por **GEORGIADIS et alii** (1998a,b):

$$V_A = N_{AV} \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_P^3 \quad (3.32)$$

onde:

N_{AV} = número de Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$;

d_P = diâmetro da partícula protéica [cm].

3.3 DADOS DE ENTRADA PARA A SIMULAÇÃO

Além das fórmulas das propriedades físico-químicas do leite e da clara de ovo, para que seja efetuada a simulação desses produtos no interior do trocador de calor tubular, foi preciso calcular alguns dados de entrada tais como a concentração molar protéica média do fluido, a massa molecular das proteínas, a massa molecular do leite e da clara de ovo, as vazões do fluido frio (leite ou clara de ovo) e do fluido quente (água) que escoam no espaço anular do trocador.

3.3.1 Massa molecular das proteínas

As massas moleculares tabeladas para a β -lactoglobulina e para a ovoalbumina valem, respectivamente, 18.000 e 45.000 Kg/Kmol (**BOBBIO & BOBBIO**, 1992).

3.3.2 Concentração molar protéica inicial do fluido

A concentração molar das proteínas (ξ_p) pode ser calculada a partir das suas concentrações mássicas, divididas pelo peso molecular destas (**BIRD *et alii***, 1960).

$$\xi_p = \frac{\rho_A}{M_A} \quad (3.33)$$

onde:

ρ_A = concentração mássica protéica no fluido [Kg/m³];

M_A = massa molecular da proteína [Kg/Kmol].

A β -lactoglobulina está presente no leite a uma concentração mássica de 3,5 g/l, ou seja, 3,5 Kg/m³ (**BOBBIO & BOBBIO**, 1992). Dessa maneira:

$$\xi_{\beta-Lg} = \frac{3,5 \text{ Kg}/m^3}{18.000 \text{ Kg}/Kmol} = 0,00019444 \text{ Kmole}/m^3$$

A concentração mássica da ovoalbumina na clara de ovo é de 6,0 g/l, ou 6,0 Kg/m³. Então, a concentração molar da ovoalbumina pode ser calculada:

$$\xi_{OVOALB} = \frac{6,00 \text{ Kg}/m^3}{45.000 \text{ Kg/Kmol}} = 0,00013333 \text{ Kmol}/m^3$$

3.3.3 Densidade molar do sistema binário

Para os cálculos da densidade molar dos sistemas binários leite- β -lactoglobulina e clara-ovoalbumina, foram empregadas as seguintes fórmulas, sugeridas por **BIRD *et alii*** (1960):

$$\xi = \xi_F + \xi_P \quad (3.34)$$

onde:

ξ = densidade molar do sistema binário [Kmol/m³];

ξ_F = densidade molar do fluido (leite/clara de ovo) [Kmol/m³];

ξ_P = densidade molar da β -lactoglobulina/ovoalbumina [Kmol/m³].

Os valores da densidade molar do leite e da clara do ovo foram calculados pela divisão da massa específica desses produtos na temperatura de interesse pela massa molecular do fluido (M_f). Dessa maneira, os seguintes resultados foram obtidos:

$$M_{leite} = 20,83 \text{ Kg/Kmol}; \quad M_{clara} = 20,40 \text{ Kg/Kmol}.$$

$$\xi_{leite} = \frac{\rho_{leite}}{20,83} \text{Kmol}/m^3 \quad (3.35)$$

$$\xi_{clara} = \frac{\rho_{clara}}{20,40} \text{Kmol}/m^3 \quad (3.36)$$

Como os valores obtidos a partir das equações (3.35) e (3.36) na faixa da temperatura de interesse estão aproximadamente entre 49,0 e 53,0 Kmol/m³, a densidade molar das proteínas praticamente não exercem influência na densidade molar do sistema binário, podendo ser desprezadas.

3.3.4 Dados do trocador

O trocador de calor utilizado nessa simulação trata-se de um trocador de calor do tipo tubo duplo concêntrico de correntes paralelas, onde o leite/clara de ovo escoam no interior do tubo interno a temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C sob dois valores de vazão, correspondentes a números de Reynolds próximos a 10.000 e 20.000. A água escoa no espaço anular entre os dois tubos a 83°C e Reynolds em torno de 22.000. O tubo do trocador é de aço-inox 304 com as seguintes dimensões:

Tabela 3.2 – Dimensões dos tubos utilizados na simulação da incrustação.

	TUBO 1	TUBO 2
diâmetro externo (pol.)	2,5000	1,5000
diâmetro externo (m)	0,0635	0,0381
diâmetro interno (m)	0,0400	0,0200
parede do tubo interno (m)	0,0010	0,0010
parede do tubo externo (m)	0,0010	0,0010
espaço anular (m)	0,0215	0,01610
comprimento (m)	1,0000	1,0000

As dimensões dos tubos listados na tabela 3.2 seguem o padrão dos tubos específicos para indústrias de alimentos, onde as paredes são delgadas, devido ao alto custo do aço-inox, ao uso de pressões mais baixas e também para minimizar a resistência térmica à convecção de calor.

Para o cálculo da variação do raio de interface líquido-sólido ao longo do comprimento do tubo, considerou-se o comprimento do cilindro infinitesimal de 0,05 m, ou seja, um tubo de 1,0 m de comprimento fragmentado em 20 tubos infinitesimais.

3.4 METODOLOGIA UTILIZADA

3.4.1 β -lactoglobulina

O produto constitui-se de um isolado protéico em pó, obtido a partir do soro doce de leite (ALACENTM895), de cor creme, adquirido junto à New Zeland Indústria e Comércio de Produtos Lácteos Ltda.

3.4.2 Ovoalbumina

O produto constitui-se da clara de ovo desidratada em pó de cor amarela clara, adquirida junto à HL Brasil Indústria e Comércio Ltda.

3.4.3 Análises Físico-Químicas

Foram realizadas as seguintes análises físico-químicas para a caracterização dos produtos:

1. Umidade (A.O.A.C., 1980 – Method 16192);
2. Cinzas (A.O.A.C., 1980 – Method 16196);
3. Lipídios Totais (BLIGH & DYER, 1959);
4. Proteínas (A.O.A.C., 1980 – Method 38012).

3.4.4 Determinação da solubilidade protéica

A determinação da solubilidade protéica seguiu a metodologia proposta por **MORR *et alii*** (1985) onde, cerca de 500 mg de amostra foi pesada em balança analítica (BOSCH-SEA200), dentro de um béquer de 100 ml e, a essa amostra foi misturada pequena quantidade de NaCl 0,1 M até a obtenção de uma pasta homogênea. A seguir, adicionou-se mais NaCl 0,1 M até o volume do béquer completar 40 ml. Em seguida, a mistura foi transferida para béqueres encamisados, dentro dos quais circulou água quente, que foram acoplados a um banho termostático (Nova Técnica), através do qual a temperatura foi mantida constante. As temperaturas referentes a este experimento variou entre 40 a 60°C, que é a máxima temperatura permitida para a utilização do pHmetro. O pH de cada amostra foi ajustado ao valor de interesse e mantido através da adição de soluções de NaOH 0,1N ou HCl 0,1N, se necessário, após a leitura em pHmetro (Mettler Toledo - modelo 320). O diagrama esquemático desse procedimento está ilustrado na figura 3.5. Dessa maneira, o pH da solução protéica do soro de leite variou entre 3,5 e 7,8, enquanto que para a clara do ovo, o pH da solução variou entre 6,0 e 9,0, que é a faixa aceitável para a clara de ovo. Após agitação das amostras durante 1 hora em agitador magnético (FISATOM - modelo 752A), a dispersão foi transferida para um balão volumétrico de 50 ml, onde o volume foi completado com NaCl 0,1M. Em seguida a solução foi centrifugada a 13500 rpm por 30 minutos a 4°C, em centrífuga SORVALL INSTRUMENTS - modelo RC5C (rotor SS-34), e o sobrenadante foi filtrado em papel Whatman nº2. Alíquotas de 2 ml foram tomadas e o conteúdo de proteínas solúveis nelas presente foi determinado usando o sistema micro-Kjeldahl (A.O.A.C., 1980 – Method 38012).

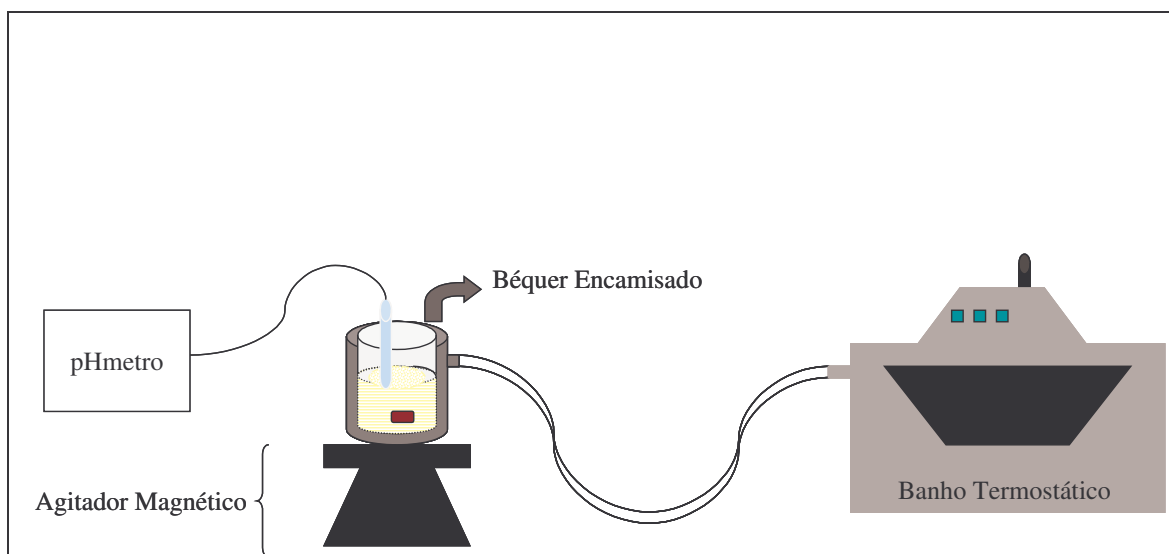


Figura 3.5 – Diagrama esquemático para adequar a solução às condições de temperatura e pH desejados.

A porcentagem de proteína solúvel foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$P.S. = \left[\frac{\psi \cdot 50}{P \cdot CP/100} \right] \cdot 100 \quad (3.37)$$

onde:

$P.S.$ = teor de proteínas solúveis presentes na amostra [%];

ψ = concentração protéica no sobrenadante após a centrifugação [mg/ml];

P = massa da amostra [mg];

CP = concentração de proteína na amostra [%].

O resultado da porcentagem de proteína solúvel obtido da equação (3.37) foi convertido para concentração de saturação na interface líquido-sólido, da seguinte maneira:

$$C_{A0} = \frac{\rho_{Ai} \cdot PS}{100 \cdot M_A} \quad (3.38)$$

onde:

C_{A0} = concentração local de saturação na interface líquido-sólido [Kmol/m³];

ρ_{Ai} = concentração protéica mássica inicial [Kg/m³];

PS = teor de proteína solúvel [%];

M_A = massa molecular da proteína [Kg/Kmol].

Cada experimento foi realizado em quadruplicada, sendo o teor de proteína solúvel resultante a média aritmética dos valores das quatro repetições. Os valores da concentração local de saturação da β -lactoglobulina e da ovoalbumina foram determinados através da construção das curvas de solubilidade do isolado protéico do soro do leite em pó (WPI) e da clara de ovo em pó. Nesse ponto vale ressaltar que, como a máxima temperatura permitida para a utilização do pHmetro é de 60°C, as curvas de solubilidade foram determinadas entre 40 e 60°C, nos pHs neutros de cada proteína. Para a temperatura de 70°C os valores da concentração local de saturação foram estimados utilizando-se a equação da reta obtida através dos resultados experimentais, obtidos a temperaturas na faixa de 40 a 60°C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

Os lotes dos produtos que foram utilizados na determinação da solubilidade protéica apresentaram composição centesimal características de cada produto, onde os resultados resumem-se na tabela a seguir.

Tabela 4.1 – Composição centesimal do soro de leite (WPI) e da clara de ovo em pó.

PRODUTO	ISOLADO PROTÉICO DO SORO DE LEITE (WPI)	CLARA DE OVO
Umidade (%)	3,70	5,73
Cinzas (%)	1,50	0,62
Proteínas (%)	94,30	76,42
Lipídios Totais (%)	0,30	0,35

4.2 MEDIDAS DA SOLUBILIDADE PROTÉICA

Os experimentos foram realizados em quadruplicadas, para cada situação particular de temperatura e pH. As tabelas a seguir mostram as médias dos valores da solubilidade protéica e dos parâmetros necessários para a sua determinação, tanto para o soro de leite quanto para a da clara do ovo. Os valores presentes nessas tabelas foram calculados a partir das equações (3.37) e (3.38), onde:

P = massa da amostra [g];

ψ = concentração protéica no sobrenadante após a centrifugação [g/ml];

$P.S.$ = teor de proteínas solúveis presentes na amostra [%].

Tabela 4.2 – Valores da solubilidade protéica do soro de leite.

T_0 (°C)	pH	P (g)	ψ (g/ml)	$P.S.$ (%)	C'_{A0} (Kmol/m ³)
40	3,50	0,5086	0,008429	87,13	0,0001694
	4,50	0,5025	0,007748	81,76	0,0001590
	5,65	0,5068	0,008248	86,29	0,0001678
	6,80	0,5090	0,008416	87,67	0,0001705
	7,80	0,5109	0,009034	92,76	0,0001823
43	3,50	0,5084	0,008410	87,71	0,0001705
	4,50	0,5186	0,007705	78,78	0,0001532
	5,65	0,5011	0,008407	88,96	0,0001730
	6,80	0,5179	0,008191	83,85	0,0001630
	7,80	0,5037	0,008449	88,94	0,0001729
50	3,50	0,5080	0,008348	87,13	0,0001694
	4,50	0,5018	0,006830	72,17	0,0001403
	5,65	0,5144	0,008692	89,60	0,0001742
	6,80	0,5064	0,007121	74,56	0,0001450
	7,80	0,5004	0,008358	88,56	0,0001722
57	3,50	0,5051	0,007807	81,95	0,0001593
	4,50	0,5164	0,006323	64,93	0,0001263
	5,65	0,5122	0,008460	87,58	0,0001703
	6,80	0,5095	0,006978	72,62	0,0001412
	7,80	0,5149	0,008274	85,20	0,0001657
60	3,50	0,5095	0,007759	80,74	0,0001570
	4,50	0,5150	0,006056	62,35	0,0001212
	5,65	0,5086	0,008861	92,38	0,0001796
	6,80	0,5102	0,006100	68,16	0,0001325
	7,80	0,5051	0,008359	87,75	0,0001706

Fazendo uma regressão linear dos valores da concentração de saturação *versus* temperatura da interface na neutralidade (pH=6,8), obteve-se a equação:

$$C'_{A0} = 0,0002398 - 0,000001787 \cdot T_0 \quad (4.01)$$

onde:

C'_{A0} = concentração de saturação na interface líquido-sólido [Kmol/m³];

T_0 = temperatura da interface sólido-líquido [°C].

Tabela 4.3 – Valores da solubilidade protéica da clara do ovo.

T_0 (°C)	pH	P (g)	ψ (g/ml)	$P.S.$ (%)	C'_{A0} (Kmol/m ³)
40	6,00	0,5086	0,007074	91,05	0,0001214
	6,43	0,5086	0,007003	90,09	0,0001201
	7,50	0,5151	0,007878	100,06	0,0001334
	8,56	0,5093	0,007711	99,06	0,0001321
	9,00	0,5022	0,007683	99,97	0,0001333
43	6,00	0,5056	0,006960	90,07	0,0001201
	6,43	0,5022	0,007123	92,78	0,0001237
	7,50	0,5125	0,007414	94,66	0,0001262
	8,56	0,5075	0,007708	99,37	0,0001325
	9,00	0,5177	0,007604	96,10	0,0001281
50	6,00	0,5054	0,007315	94,70	0,0001263
	6,43	0,5032	0,007233	94,05	0,0001254
	7,50	0,5088	0,007213	92,75	0,0001237
	8,56	0,5030	0,007250	94,31	0,0001257
	9,00	0,5062	0,007341	94,62	0,0001262
57	6,00	0,5319	0,006778	83,37	0,0001112
	6,43	0,5002	0,005594	73,12	0,0000975
	7,50	0,5093	0,007304	93,83	0,0001251
	8,56	0,5036	0,006016	78,16	0,0001042
	9,00	0,5110	0,007454	95,45	0,0001273
60	6,00	0,5000	0,005225	68,37	0,0000912
	6,43	0,5064	0,005734	74,08	0,0000988
	7,50	0,5039	0,006673	86,64	0,0001155
	8,56	0,5021	0,007396	96,38	0,0001285
	9,00	0,5179	0,007376	93,03	0,0001240

Fazendo uma regressão linear da concentração de saturação *versus* temperatura na neutralidade (pH=7,5), obteve-se a equação:

$$C'_{A0} = 0,000156116 - 0,000000626554 \cdot T_0 \quad (4.02)$$

onde:

C'_{A0} = concentração de saturação na interface líquido-sólido [Kmol/m³];

T_0 = temperatura da interface sólido-líquido [°C].

Os valores da solubilidade das proteínas do soro de leite e da clara de ovo estão esboçadas nas figuras 4.1 e 4.3, respectivamente.

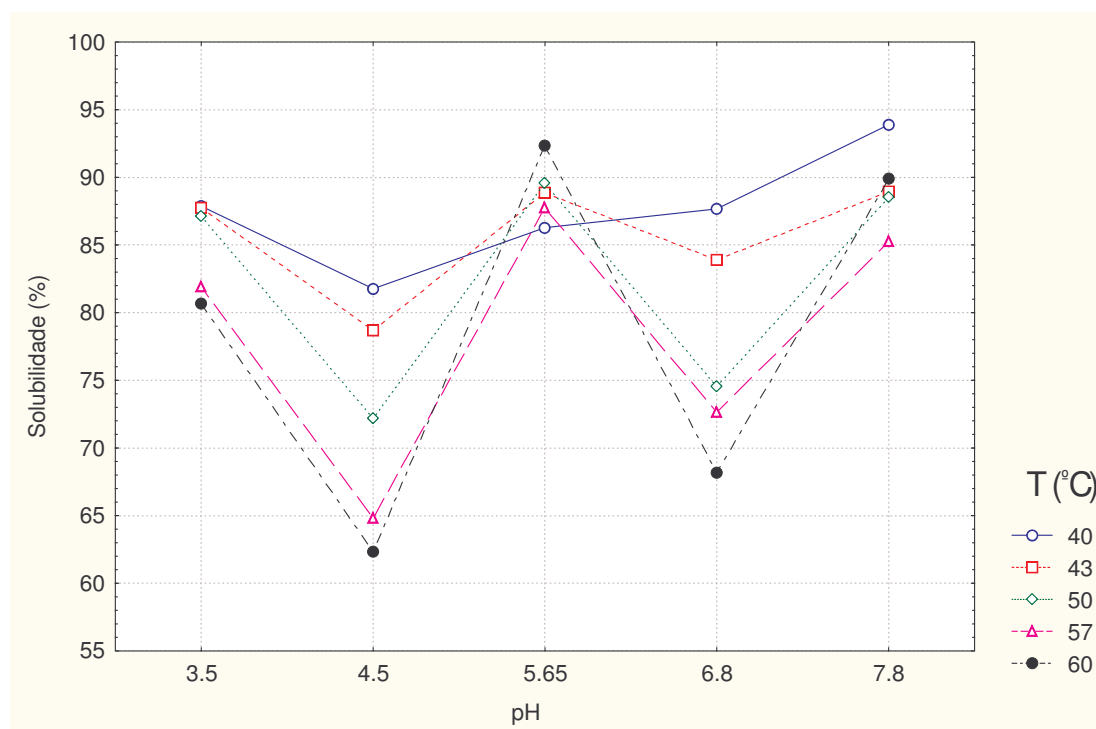


Figura 4.1 - Efeito do pH na solubilidade das proteínas do soro de leite nas diversas temperaturas estudadas.

Da figura 4.1 observa-se que, para qualquer temperatura, os valores de solubilidade foram mínimos para o pH de 4,5 já que, nessas condições, as interações proteína-proteína aumentam pelo fato de as forças eletrostáticas estarem num valor mínimo e menos água interagir com as moléculas protéicas. Nota-se, portanto, que a solubilidade mínima não ocorreu no ponto isoelétrico da β -lactoglobulina (5,2) e tal desvio deve-se ao fato de o produto não ser uma proteína pura, mas sim uma mistura das proteínas presentes no soro do leite, onde o menor valor de solubilidade ocorre no ponto isoelétrico das proteínas do soro do leite, e não no ponto isoelétrico da β -lactoglobulina. À temperatura de 40°C, onde a estrutura protéica é menos afetada pela ação do calor, observa-se que para pHs abaixo e acima do pI (4,5) a solubilidade aumenta, já que nessas condições as proteínas têm uma carga líquida positiva ou negativa, possibilitando que mais água interaja com as moléculas

protéicas. O fato da solubilidade protéica diminuir com o aumento da temperatura, a partir de 50°C para o pH de 3,5 deve-se à desnaturação, a partir desta temperatura. Para este mesmo pH, pode-se observar que a solubilidade protéica permaneceu praticamente constante entre 40 e 50°C, já que em meio ácido, a reação dos grupos sulfidril é inibida. No pH de 7,8, pode-se observar uma diminuição na solubilidade protéica com a temperatura, para temperaturas entre 40 e 57°C, indicando que ocorreu a desnaturação térmica, devido à atividade dos grupos sulfidril presentes. O fato de a solubilidade protéica aumentar na faixa entre 57 e 60°C deve-se a uma possível instabilidade da solução, causada pelo aumento no grau de entropia, onde a repulsão eletrostática age mais intensamente. Para melhor visualização, a figura a seguir apresenta os valores da solubilidade das mesmas proteínas em função da temperatura, nos diversos pHs estudados.

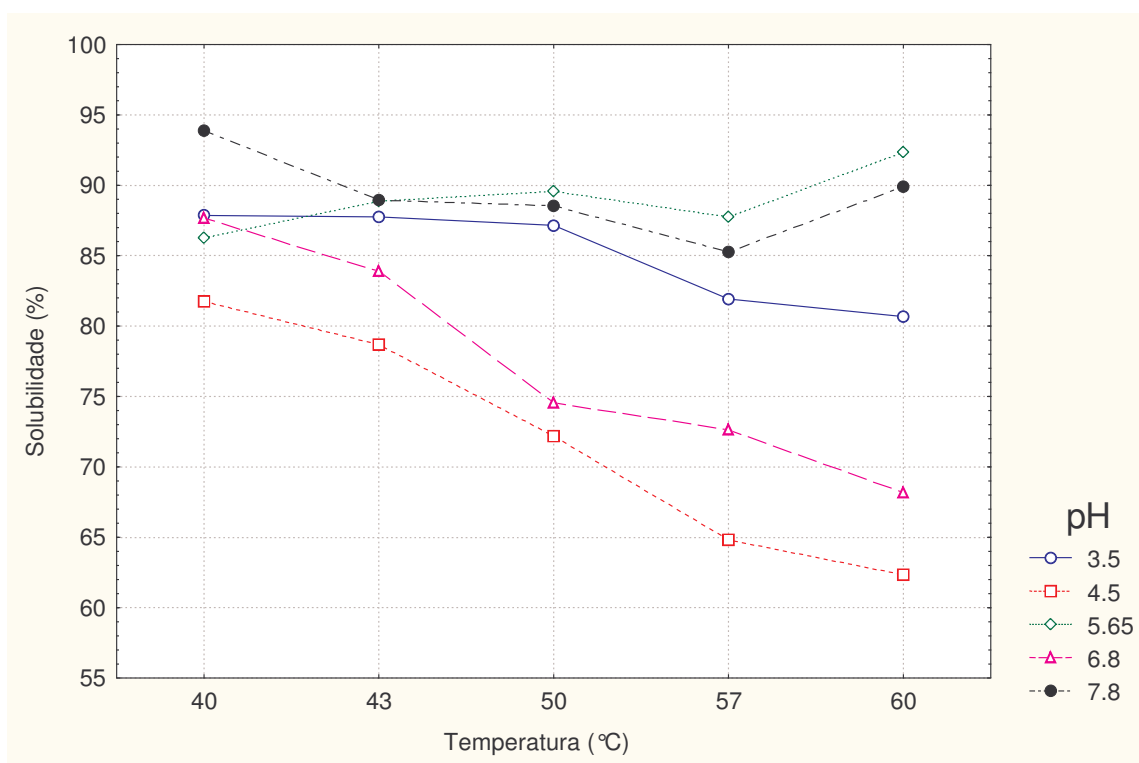


Figura 4.2 – Efeito da temperatura na solubilidade das proteínas do soro de leite nos diversos pHs estudados.

Das figuras 4.1 e 4.2 pode-se observar que no pH de menor solubilidade protéica (pH=4,5) a solubilidade diminuiu com a temperatura devido ao efeito desta nas ligações envolvidas na estabilização das estruturas secundária e terciária, cujo desdobramento favorece a interação entre os grupos hidrofóbicos, reduzindo as interações proteína-água. Na neutralidade (pH=6,8) pode-se observar que a solubilidade diminui com a temperatura, o que indica que ocorreu desnaturação protéica pois, segundo **VOJDANI** (1996), a solubilidade protéica aumenta com o aumento da temperatura, quando esta varia entre 0 a 50°C e que uma diminuição da solubilidade nessas condições de temperatura se deve, principalmente à desnaturação protéica. Outra observação importante feita nesta curva foi a de que esta apresentou baixos valores de solubilidade protéica, ao longo da faixa de temperatura estudada, cujos valores superaram apenas os da curva do ponto isoelétrico (pH=4,5). Isto pode ser justificado pelo fato de que, em pHs muito baixos, a reatividade dos grupos sulfidrilas é impedida enquanto que, em elevados pHs, a repulsão eletrostática começa a interferir no processo de agregação. Entretanto, existe um limite na redução do pH porque o processo de agregação começa a aumentar quando o pH se aproxima do ponto isoelétrico das proteínas.

No pH de 5,65 a solubilidade protéica aumentou com o aumento da temperatura, o que indica que não houve desnaturação das moléculas protéicas. Segundo **VISSER & JEURNINK** (1997), para esta faixa de pH, a β -lactoglobulina está presente na solução na forma de um dímero o qual, sob aquecimento a 50°C, dissocia-se em monômeros, sendo que somente para temperaturas acima de 60°C é que os grupos sulfidrilas são expostos à solução, através do desdobramento das proteínas, tornando-se reativos.

O mesmo procedimento acima descrito foi feito para o caso da clara de ovo em pó, cujos resultados serão apresentados nas figuras a seguir. Também foram esboçados os gráficos da superfície de resposta mostrando a influência do pH e da temperatura tanto na solubilidade protéica do isolado protéico do soro de leite (WPI), quanto na da clara de ovo em pó.

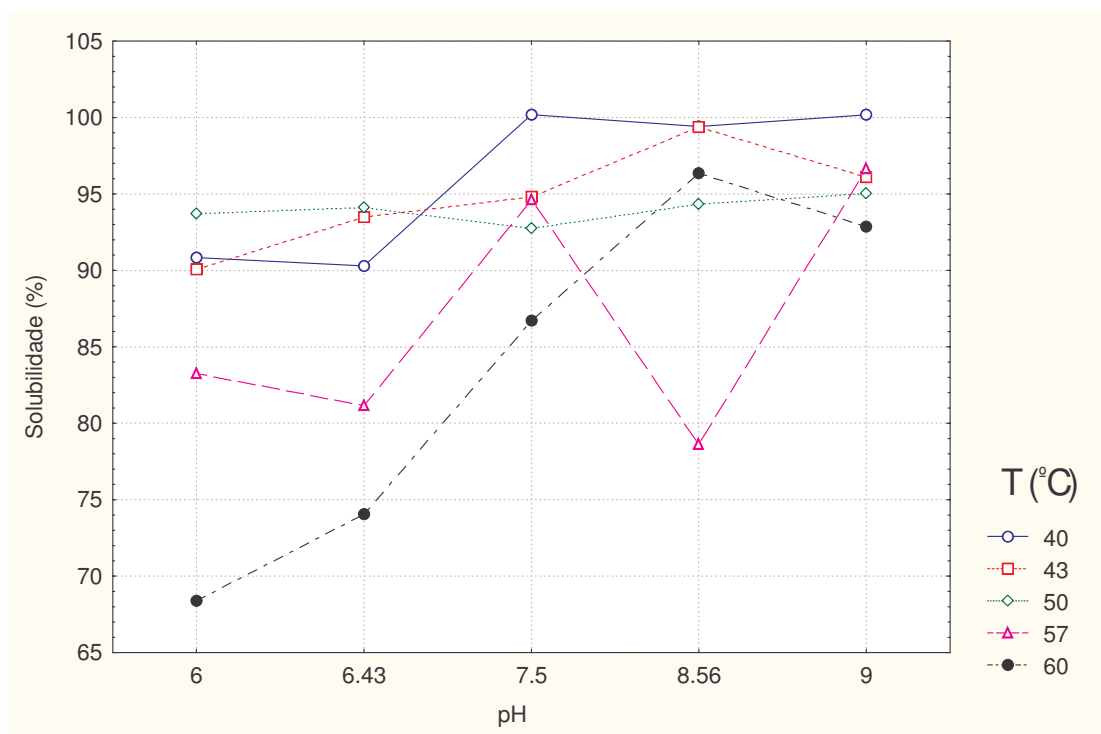


Figura 4.3 - Efeito do pH na solubilidade das proteínas da clara de ovo nas diversas temperaturas estudadas.

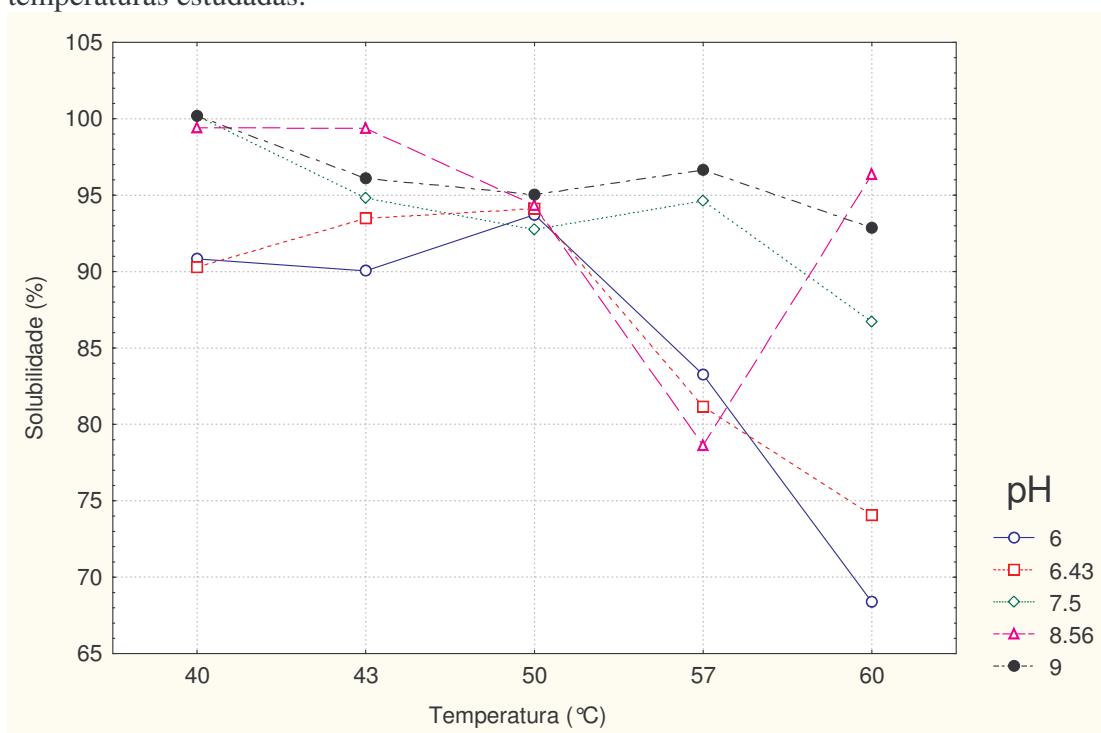


Figura 4.4 - Efeito da temperatura na solubilidade das proteínas da clara de ovo nos diversos pHs estudados.

Das figuras 4.3 e 4.4 pode-se observar que, para qualquer valor de pH (exceto para o pH de 8,56), valores mínimos da solubilidade protéica foram alcançados a 60°C. A coagulação das proteínas da clara de ovo a partir dessa temperatura pode ser a razão desse fenômeno. Segundo **PUNIDADAS & KELLAR** (1999), acima de 57,5°C a clara de ovo torna-se pegajosa e gelatinosa, devido à desnaturação protéica e/ou rápida evaporação da água presente no produto. Tal afirmação pode ser observada no presente trabalho já que nos pHs de 6,0 e 6,43 a solubilidade protéica diminuiu com a temperatura a partir de 57°C e aumentou com esta a temperaturas na faixa entre 40 e 50°C, reforçando as afirmações de **VOJDANI** (1996). Uma possível explicação para o desvio desse comportamento no pH de 8,56 a 60°C é a de que, assim como no soro de leite, em pH acima da neutralidade, a repulsão entre as cargas torna-se mais intensa a temperaturas mais elevadas.

No pH de 7,5 observa-se que a desnaturação protéica ocorreu somente à 60°C, já que a solubilidade a 57°C é maior do que a de 50°C. O maior valor da solubilidade, para este pH, foi obtido a temperatura de 40°C, talvez devido à falta de exposição dos grupos reativos da molécula protéica, causadores da desnaturação, nessa temperatura.

Similarmente ao isolado protéico do soro de leite, a clara de ovo em pó trata-se de uma mistura contendo vários tipos de proteínas, cada uma com um ponto isoelétrico diferente. Portanto, a menor solubilidade não ocorre necessariamente no ponto isoelétrico da ovoalbumina, principal proteína presente na clara de ovo. Quando o pH da solução aumentou para 9,0 a agregação protéica foi observada para qualquer temperatura devido ao fato de a solubilidade diminuir com o aumento da temperatura. Entretanto, foi observado um pequeno desvio de comportamento desta curva à temperatura de 57°C, possivelmente devido ao aumento das forças de repulsão nessa temperatura, cuja intensidade foi imediatamente reduzida a 60°C, devido à completa desnaturação protéica.

Os gráficos da superfície de resposta da solubilidade protéica em função do pH e temperatura, assim como os resultados da análise de variância, para o soro de leite e para a clara de ovo em pó serão apresentados a seguir.

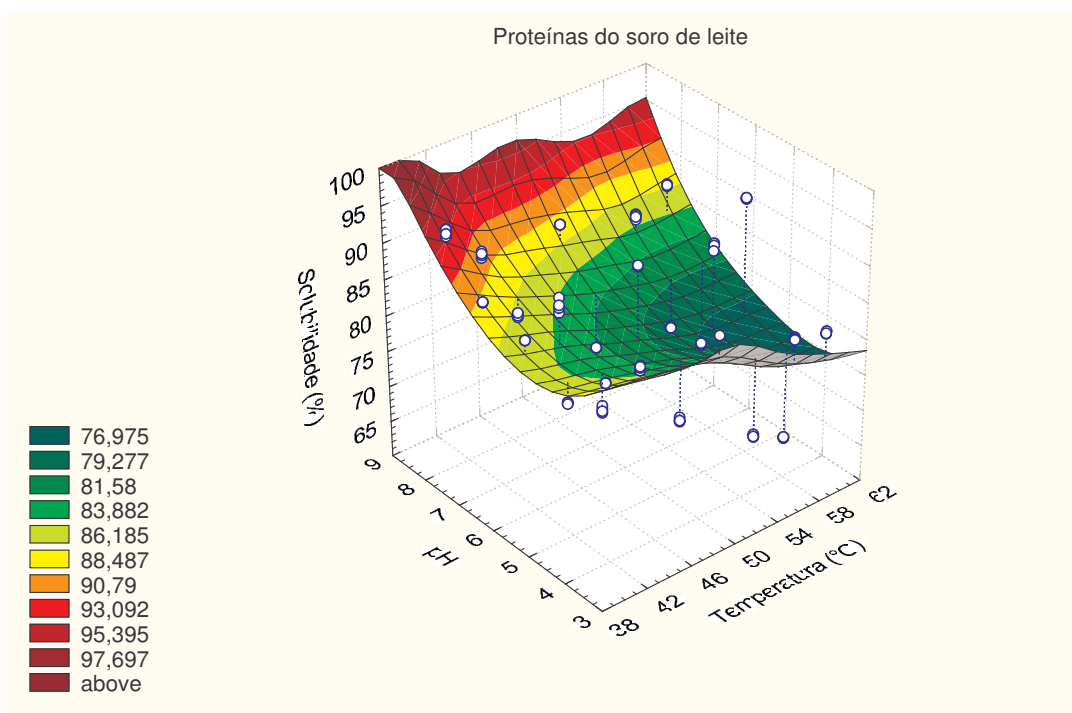


Figura 4.5 – Superfície de resposta mostrando a influência do pH e da temperatura na solubilidade das proteínas presentes no isolado protéico do soro do leite.

Tabela 4.4 – Quadro de análise de variância (WPI).

Fonte variação	soma dos quadrados	graus de liberdade	quadrado médio	F	F _{tab.} (α=1%)
Temperatura	1309,88	4	327,4700	439,258	3,6
pH	4640,00	4	1160,296	1556,38	3,6
			0	2	
Temperatura-pH	1315,78	16	82,2360	110,308	2,3
Erro	55,913	75	0,7455	--	
Total	7321,57	99	--	--	

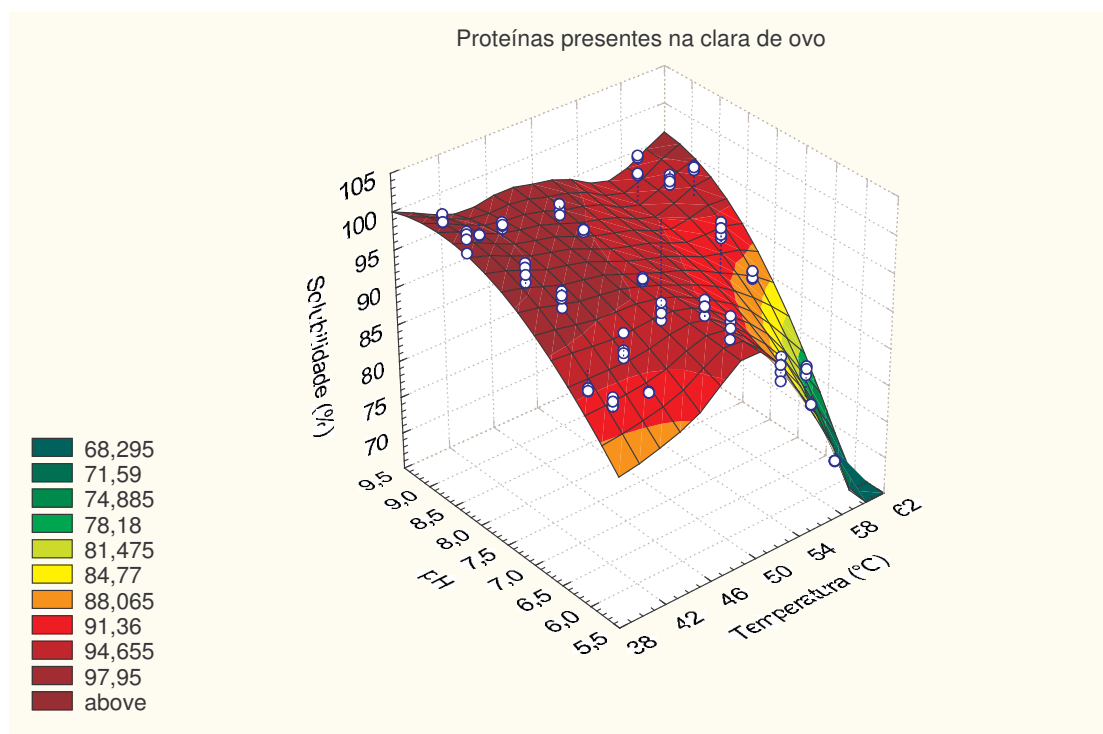


Figura 4.6 - Superfície de resposta mostrando a influência do pH e da temperatura na solubilidade das proteínas presentes na clara de ovo em pó.

Tabela 4.5 – Quadro de análise de variância (clara de ovo em pó).

Fonte variação	soma	graus de	quadrado	F	F _{tab.}
Temperatura	2412,96	4	603,2407	912,353	3,6
pH	1872,84	4	468,2118	708,250	3,6
Temperatura-pH	2149,25	16	134,3285	203,194	2,3
Erro	49,8122	75	0,661083	--	
Total	6484,87	99	--	--	

Pela análise de variância das tabelas 4.4 e 4.5 verifica-se que, tanto a temperatura quanto o pH exercem influência na solubilidade das proteínas do soro de leite e da clara de ovo, e que há interação entre estas duas variáveis. Por exemplo, como pode ser verificado na figura 4.4, para o pH de 8,56 e temperatura de 57°C houve uma queda muito acentuada

na solubilidade protéica da clara do ovo indicando que, no caso de se necessitar trabalhar com o pH em torno desse valor, a temperatura de 57°C deverá ser evitada a todo custo.

4.3 GRÁFICOS DA SIMULAÇÃO

4.3.1 β -lactoglobulina

4.3.1.1-Variação da concentração protéica para tubo com diâmetro interno de 0,04 m:

As figuras 4.7 a 4.14 mostram a redução da concentração da β -lactoglobulina no fluido corrente quando o leite escoar ao longo do tubo com temperaturas de entrada de 40, 50, 60 e 70°C, e vazões de 0,88 Kg/s ($Re \approx 10000$), 1,66 Kg/s ($Re \approx 20000$). Os resultados são apresentados na forma adimensional, através das seguintes relações:

$$\alpha = \frac{Z_i}{Z} \quad (4.03)$$

$$\delta = \frac{\overline{C_A}}{C_{A0}} \quad (4.04)$$

onde:

$Z=1,00$ m;

$\overline{C_{A0}} = 0,000194444 \text{ Kmol} / m^3$.

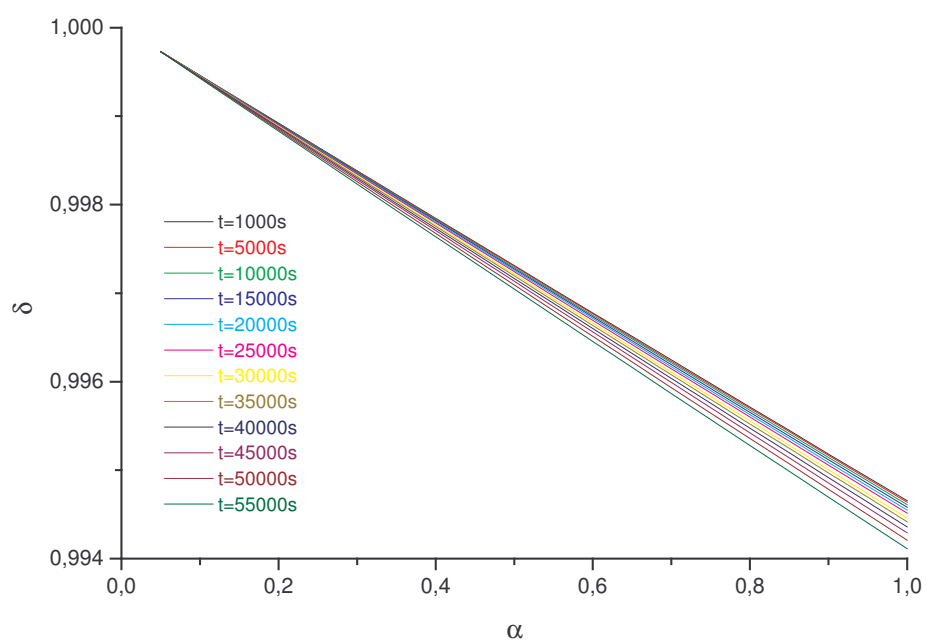


Figura 4.7 – Concentração da β -lactoglobulina a 40°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.

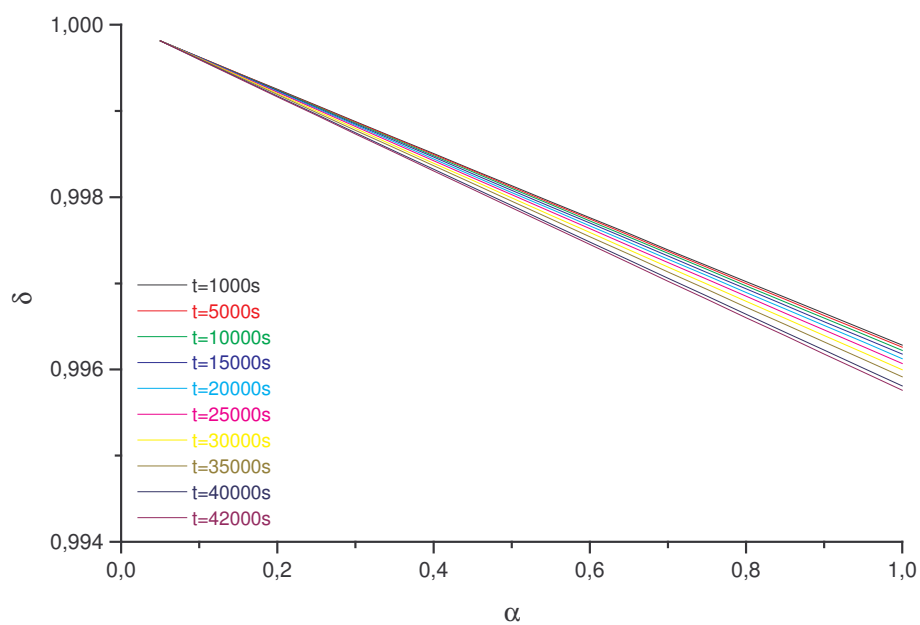


Figura 4.8 – Concentração da β -lactoglobulina a 40°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial do tubo.

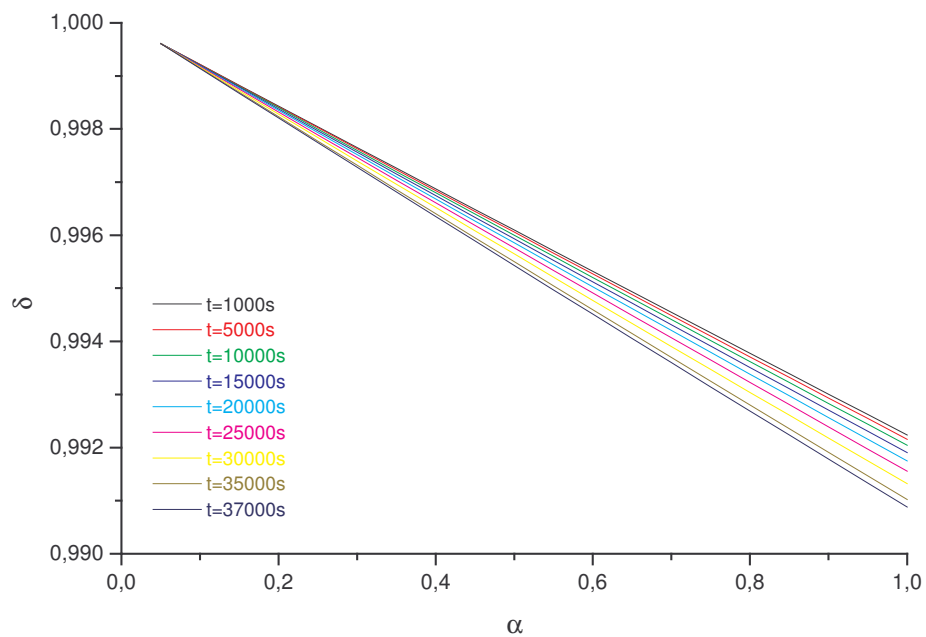


Figura 4.9 – Concentração da β -lactoglobulina a 50°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.

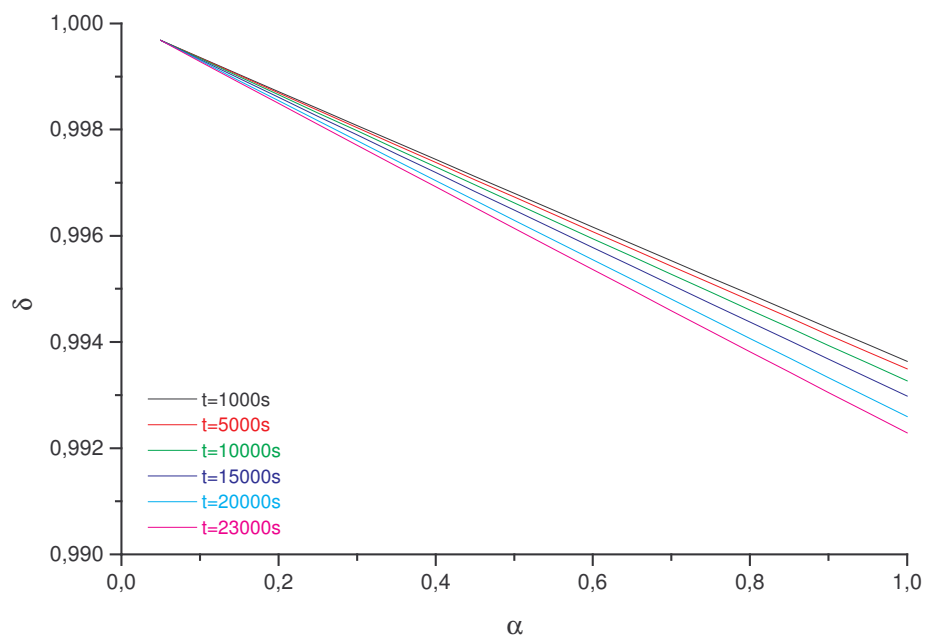


Figura 4.10 – Concentração da β -lactoglobulina a 50°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial do tubo.

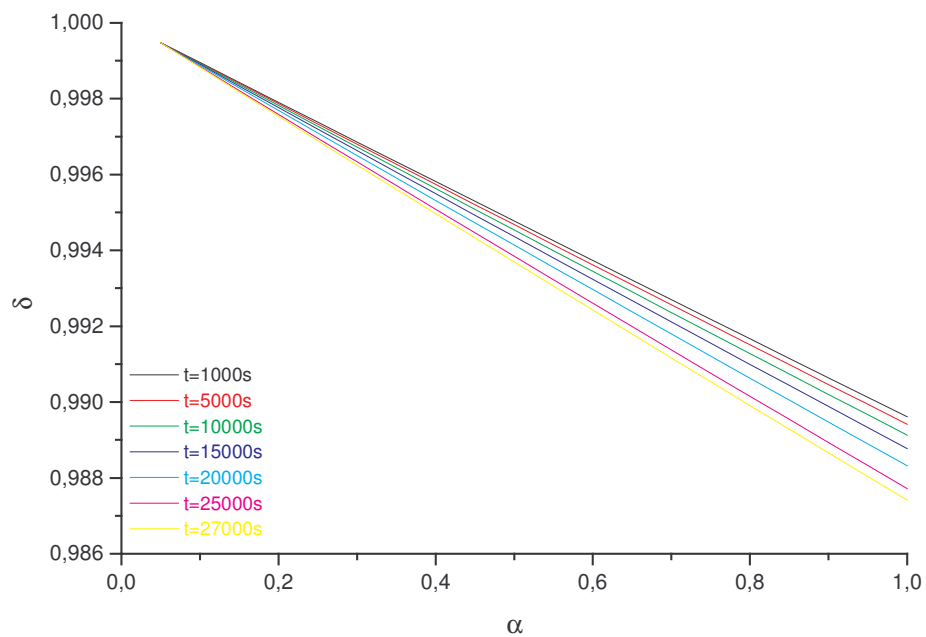


Figura 4.11 – Concentração da β -lactoglobulina a 60°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.

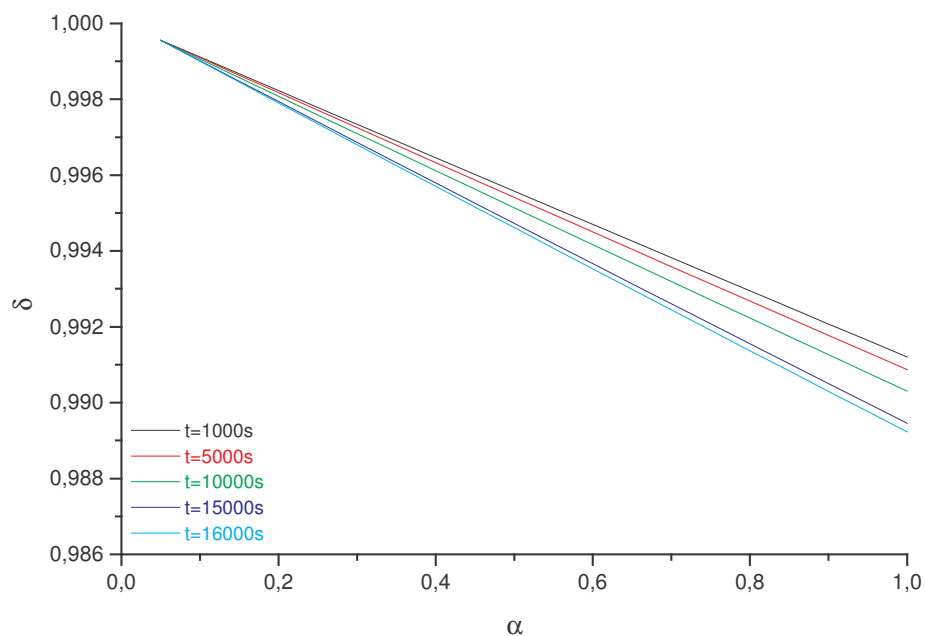


Figura 4.12 – Concentração da β -lactoglobulina a 60°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial do tubo.

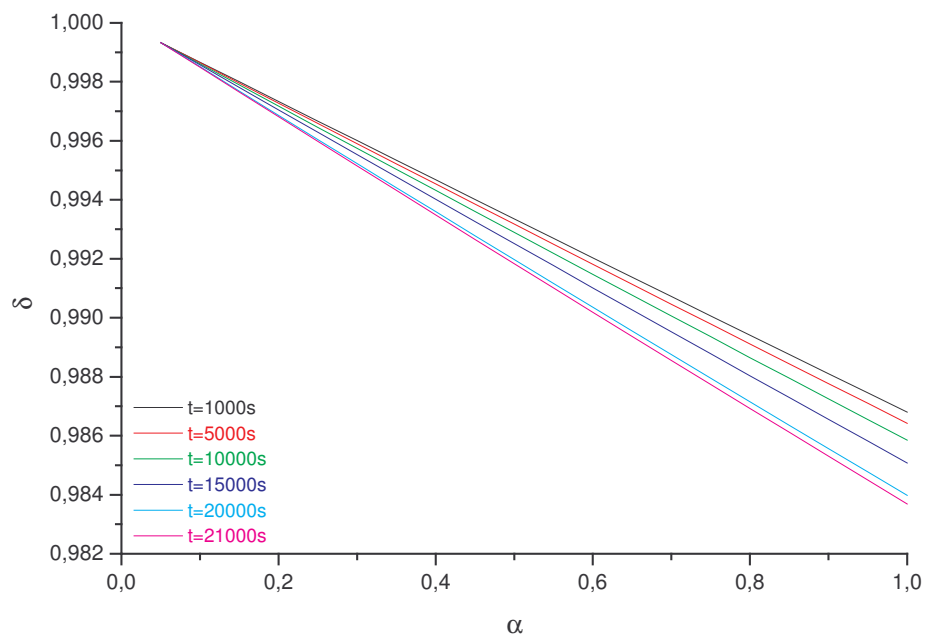


Figura 4.13 - Concentração da β -lactoglobulina a 70°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.

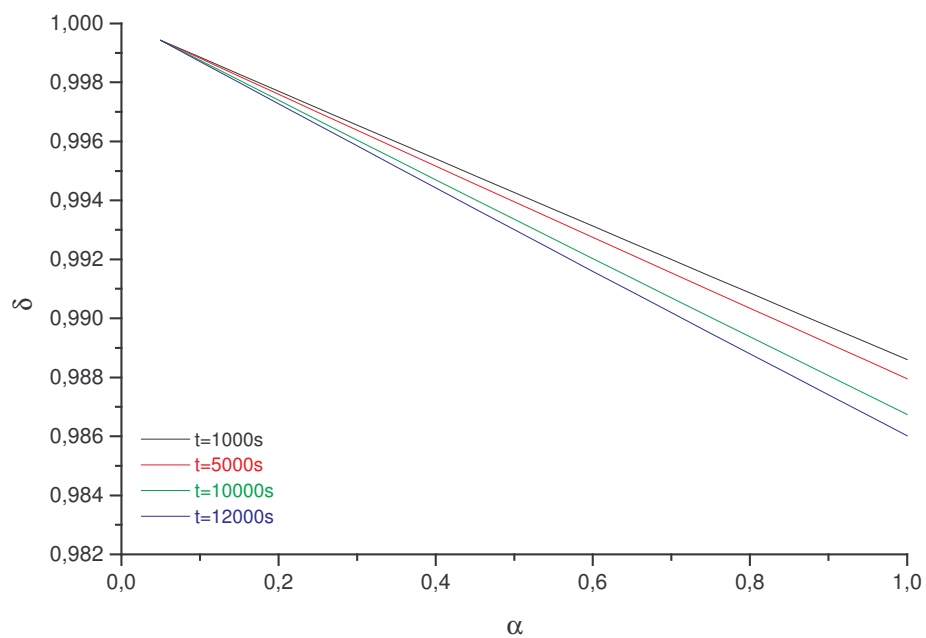


Figura 4.14 - Concentração da β -lactoglobulina a 70°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial do tubo.

4.3.1.2-Variação do raio da interface líquido-sólido para tubo com diâmetro de 0,04 m:

As figuras 4.15 a 4.22 mostram a redução do raio da interface líquido-sólido em função do tempo e em diferentes posições longitudinais devido à incrustação da β -lactoglobulina quando o leite escoar ao longo do seu comprimento nas diferentes vazões e temperaturas de entrada. Elas mostram o espaço livre (luz) no interior dos tubos, por onde o fluido pode escoar. Aqui os resultados também serão apresentados na forma adimensional:

$$\varepsilon = \frac{r_i}{R} \quad (4.05)$$

onde:

$R = 0,02m$. O parâmetro α já foi mencionado no item anterior.

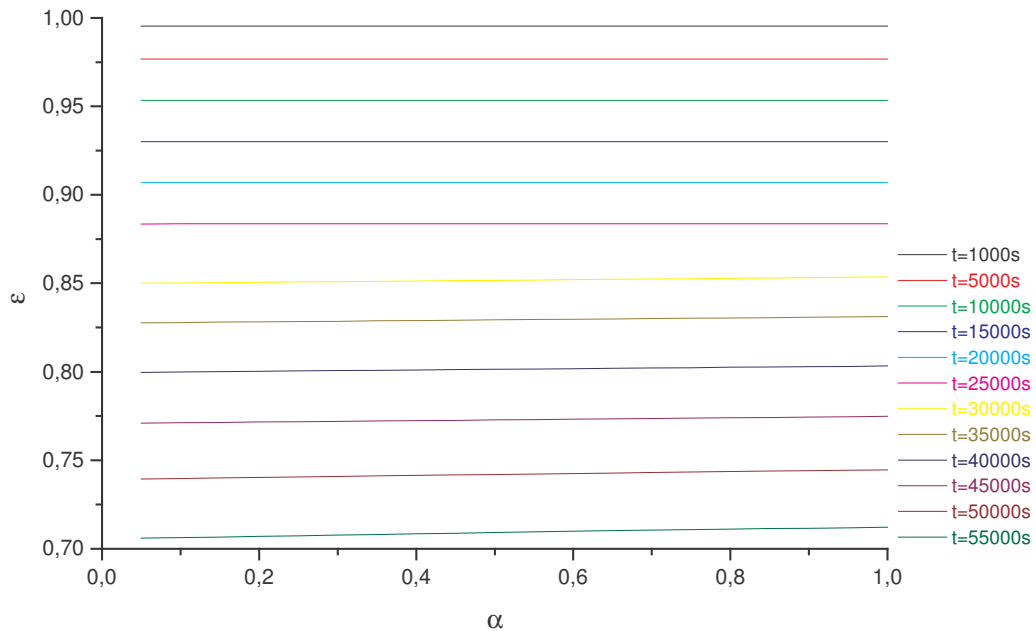


Figura 4.15 - Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 40°C e $Re \approx 10.000$, em função da posição axial.

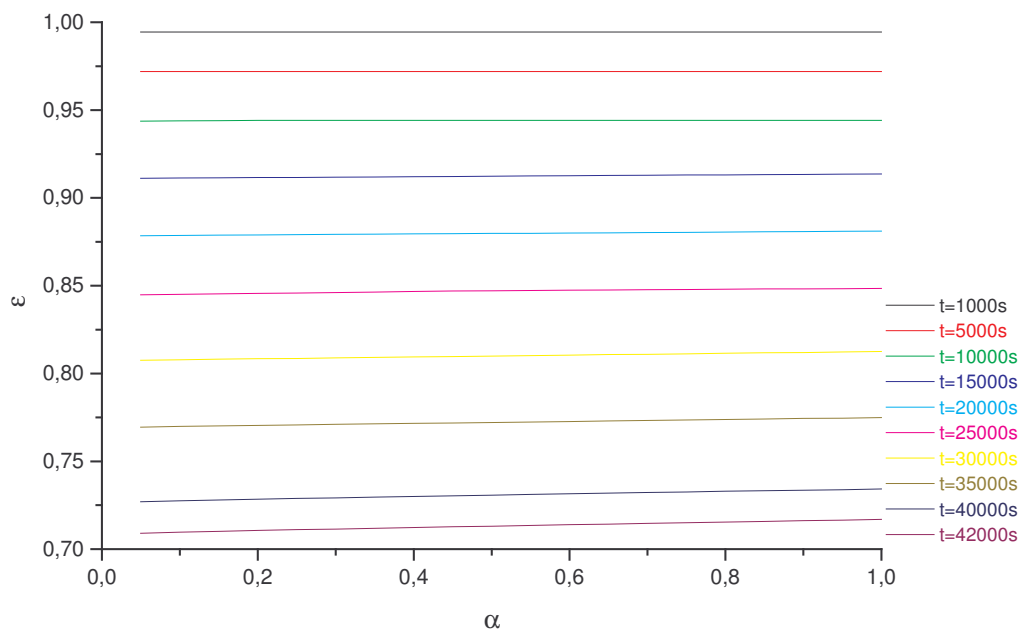


Figura 4.16 - Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 40°C e $Re \approx 20.000$, em função da posição axial.

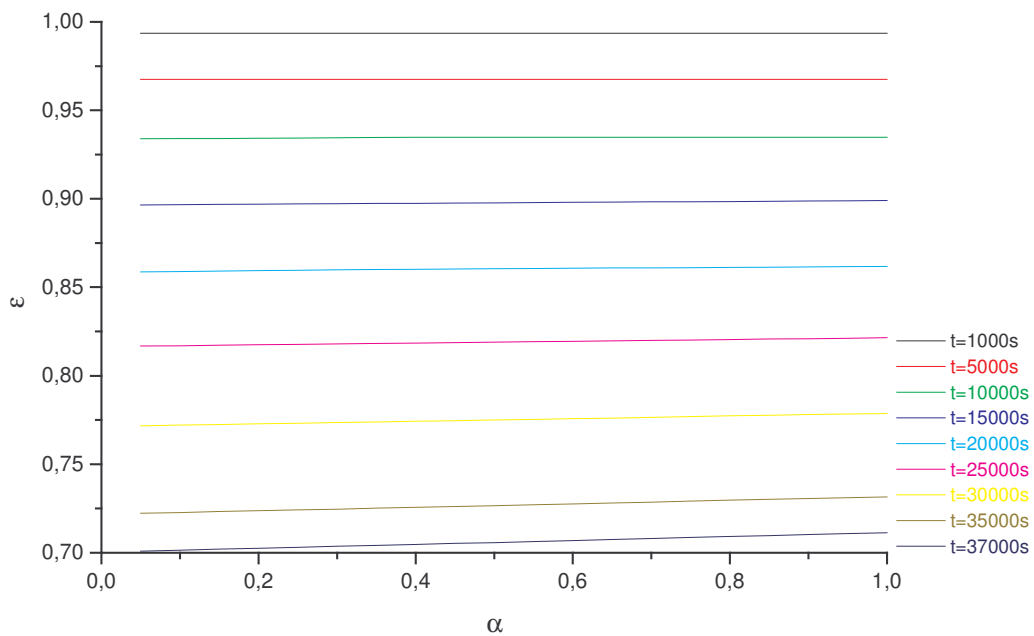


Figura 4.17 - Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 50°C e $Re \approx 10.000$, em função da posição axial.

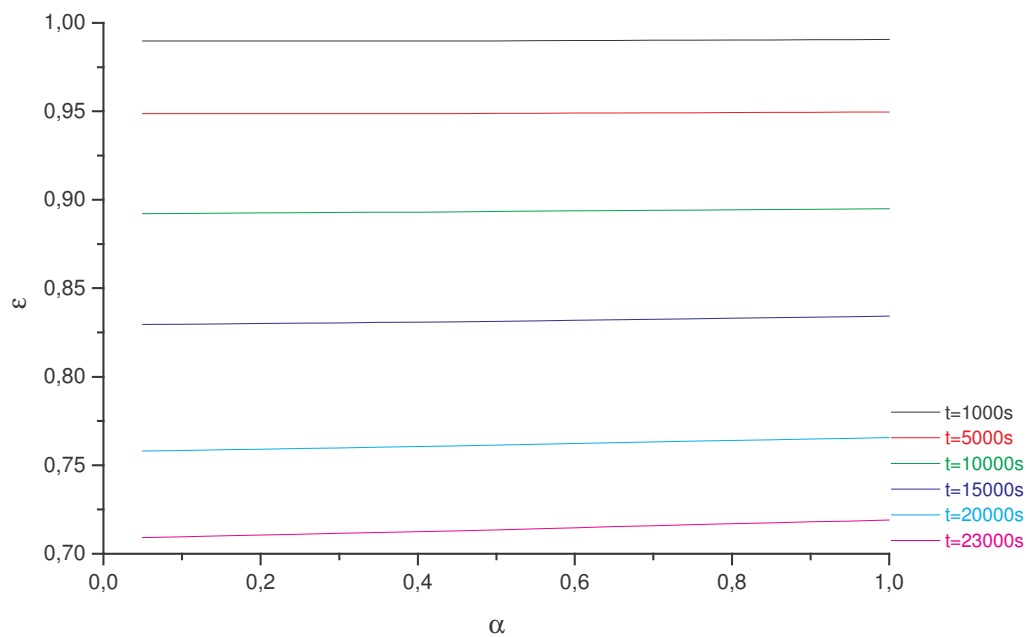


Figura 4.18 - Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 50°C e $Re \approx 20.000$, em função da posição axial.

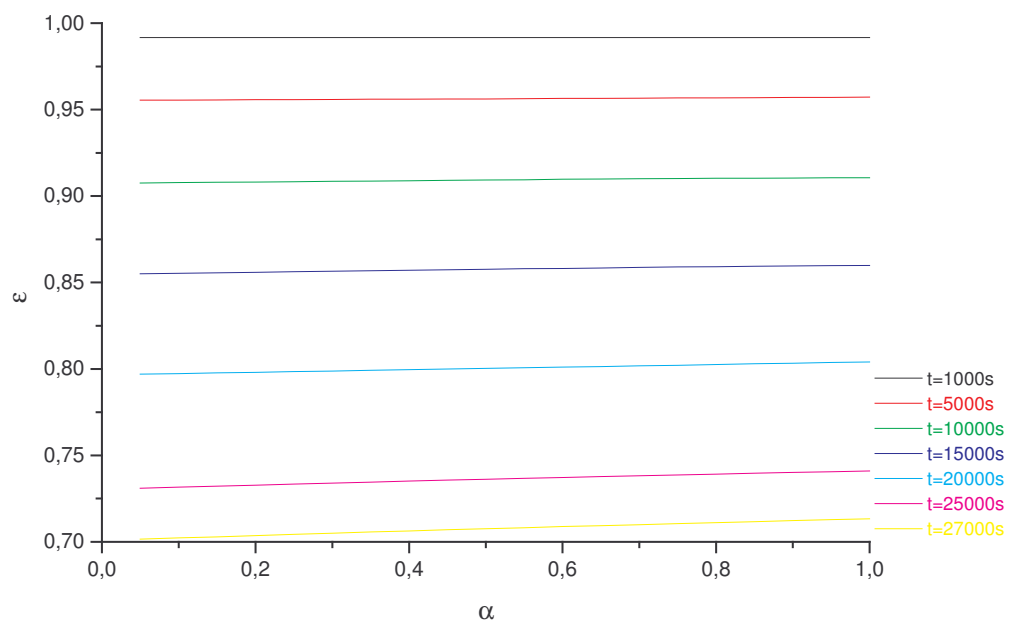


Figura 4.19 - Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 60°C e $Re \approx 10.000$, em função da posição axial.

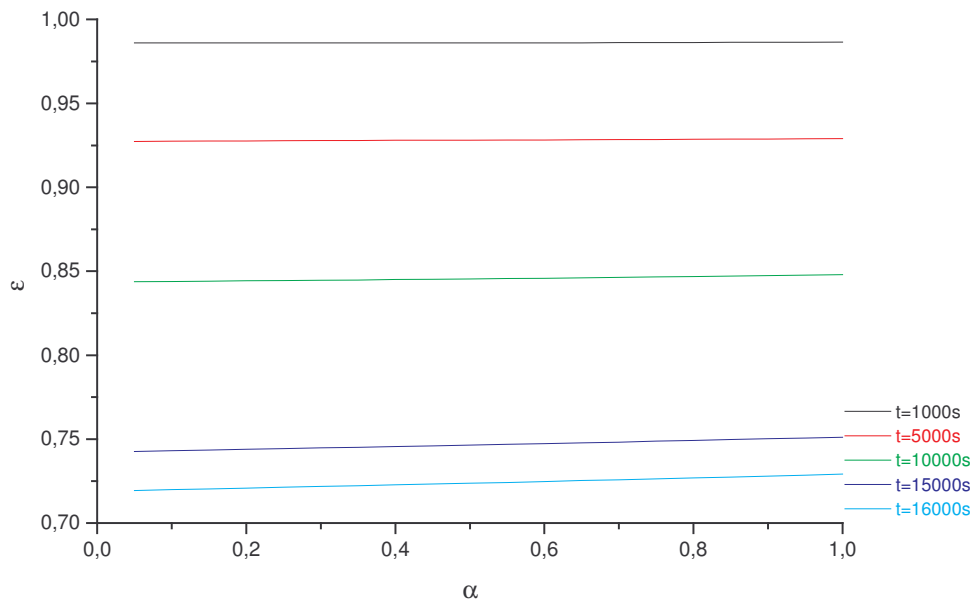


Figura 4.20 - Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 60°C e $Re \approx 20.000$, em função da posição axial.

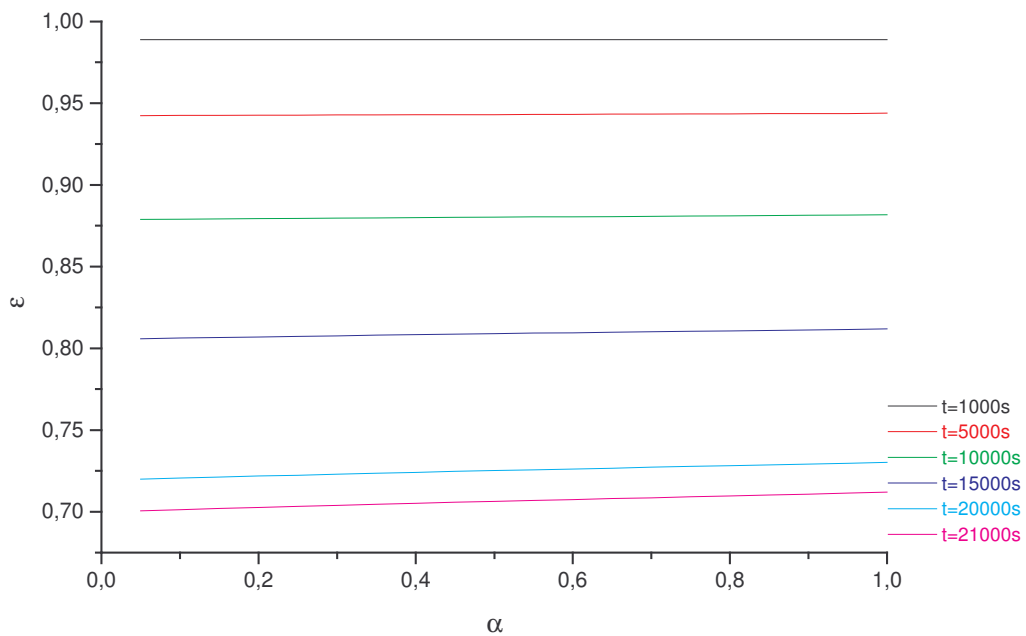


Figura 4.21 - Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 70°C e $Re \approx 10.000$, em função da posição axial.

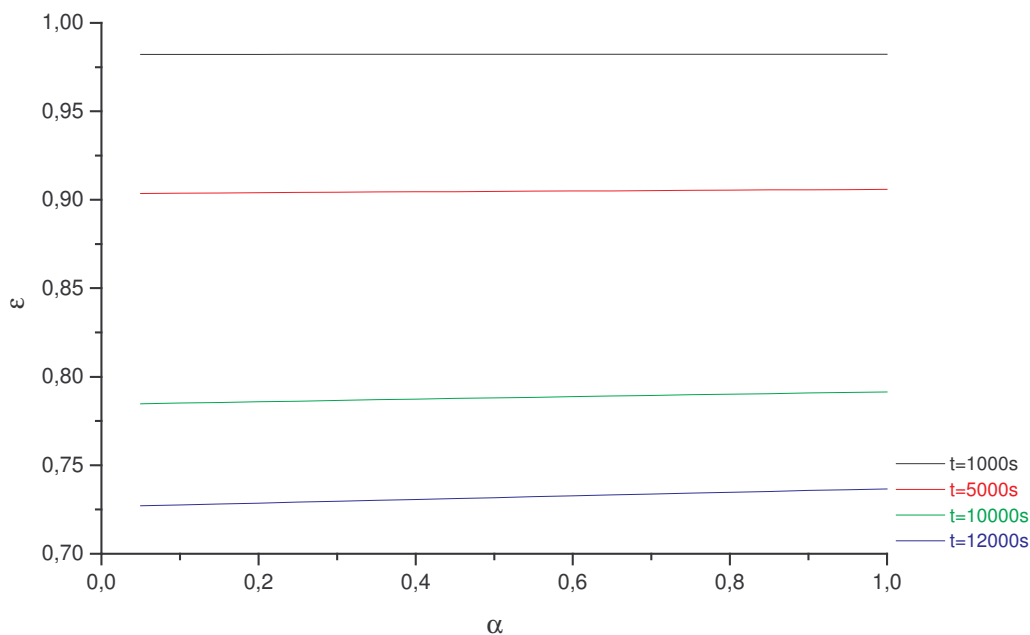


Figura 4.22 Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento do leite a 70°C e $Re \approx 20.000$, em função da posição axial.

Dos gráficos anteriores pode-se observar que, no início, o raio não variou com a posição axial; porém, a partir de um certo tempo, observa-se que as retas apresentam uma ligeira inclinação, crescente ao longo do intervalo de tempo. Portanto, elas não são paralelas, indicando que a camada incrustada está aumentando. Esses resultados confirmam as observações de **SARKAR *et alii*** (1987), **JEURNINK *et alii*** (1996) e **GEORGIADIS *et alii*** (1998a) de que o processo de incrustação não ocorre à taxas constantes, acelerando-se de acordo com o tempo. **SARKAR *et alii*** (1985) analisaram a cinética da deposição das proteínas do leite, quando este escoou no interior de um trocador de calor tubular e obtiveram valores de até 0,25 mg/cm para Reynolds próximo a 1.500 e temperatura de 92°C, em 110 minutos; **GEORGIADIS *et alii*** (1998a) simularam o efeito da incrustação das proteínas presentes no leite, no interior de um trocador de calor do tipo tubo e carcaça através da variação do número de Biot (que expressa a taxa de deposição protéica) e chegaram à conclusão de que tal valor aumentou em mais de 90% no intervalo de tempo de 2.000 a 100.000 segundos. Além disso, a inclinação das retas é mais acentuada para valores

de temperatura de entrada mais elevadas, em um dado intervalo de tempo, o que reforça as observações feitas por **BELMAR *et alii*** (1993) de que a quantidade do depósito em regiões mais próximas à entrada do tubo é maior quando a temperatura de entrada do fluido é mais elevada, já que as temperaturas mais elevadas favorecem as reações químicas características da incrustação, ou seja, devido à maior probabilidade de as proteínas desnaturarem-se e, conseqüentemente, agregarem-se a temperaturas mais elevadas. **KIM** (1998) também chegou a essa conclusão quando realizou uma análise das interações β -lactoglobulina-superfície de troca térmica referente ao estágio inicial do processo de incrustação, observando que, com o aumento da temperatura do leite de 25 para 85°C, a quantidade da proteína absorvida nas paredes do trocador também aumentou.

Os resultados das figuras anteriores também indicaram que na região de alimentação a deposição é mais acentuada do que na saída, pois a redução do diâmetro do tubo ocorreu mais rapidamente nesta região. Tais efeitos também foram observados por **AMSTALDEN & GASPARETTO** (1994) na análise da deposição da hesperidina em superfícies de equipamentos de troca térmica.

Outro fato interessante observado foi que houve uma diminuição do tempo necessário para a camada incrustada ocupar 30% do raio inicial do tubo, conforme a vazão de entrada do fluido aumentou. Isso reforça as observações feitas por **LUND & BIXBY** (1975) de que, quando o depósito incrustante é formado principalmente por proteínas, um aumento na energia cinética e na turbulência do escoamento devido à vazões mais elevadas pode tornar as partículas mais susceptíveis à deposição. Como no presente trabalho os processos de remoção do material incrustado foram desprezados, um aumento no número de Reynolds aumentou os coeficientes de transferência de calor e massa e, conseqüentemente, o depósito ocupou 30% do raio original do tubo mais rapidamente. O motivo de o processo de remoção do material incrustado não ter sido considerado nos cálculos da incrustação protéica pode ser justificado pelo fato de que, quando o depósito incrustante é formado, na sua maior parte, por proteínas (que é o que ocorre nas faixas de temperatura aqui estudadas), este apresenta grande tenacidade às paredes de aço-inox,

sendo por isto, dificilmente removidas (**LUND & BIXBY**, 1975).

4.3.1.3-Variação do raio da interface líquido-sólido com o tempo na entrada do tubo com diâmetro inicial de 0,04 m:

Como anteriormente observado, a redução do raio do tubo deu-se mais rapidamente na entrada deste. Para melhor visualização dos gráficos anteriores, as figuras a seguir ilustram a redução do raio da interface líquido-sólido com o tempo na entrada do tubo, quando o leite escoava no seu interior nas temperaturas e vazões estudadas.

Novamente os resultados foram expressos na forma adimensional, da seguinte maneira:

$$\theta = \frac{t_i}{t} \tag{4.06}$$

sendo $t=100.000$ segundos, o valor do tempo máximo permitido no algoritmo (aproximadamente 28 horas). A variável t_i corresponde ao intervalo de tempo de troca térmica.

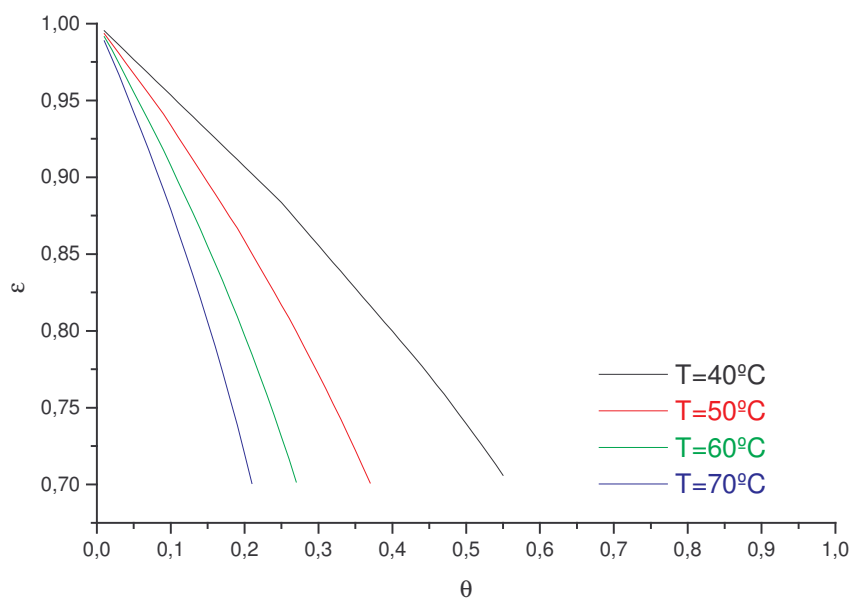


Figura 4.23 – Raio da interface líquido-sólido em função do tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina ($Re \approx 10.000$).

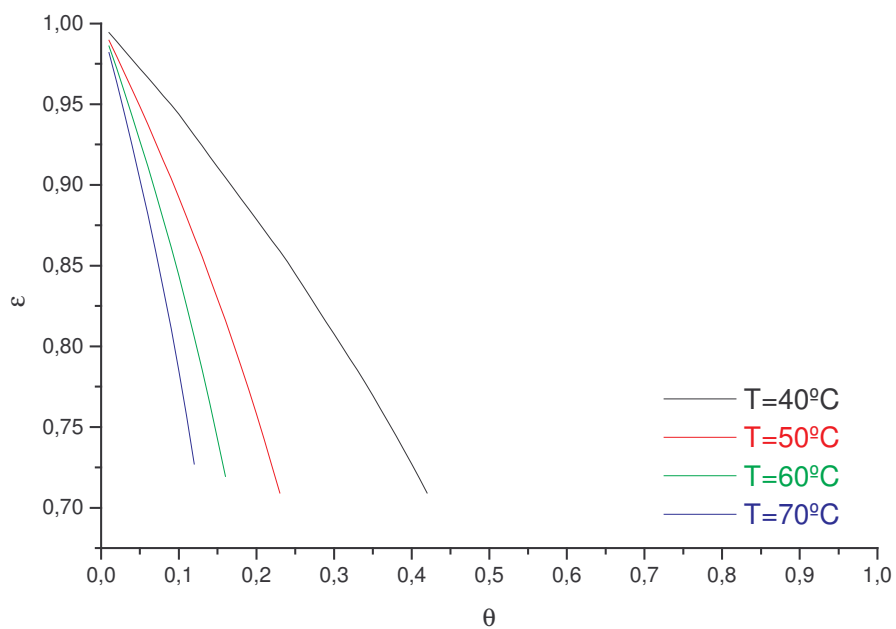


Figura 4.24 – Raio da interface líquido-sólido em função do tempo na entrada do tubo

devido a incrustação da β -lactoglobulina ($Re \approx 20.000$).

4.3.1.4-Variação da concentração protéica e do raio da interface líquido-sólido, para um tubo com diâmetro inicial de 0,02 m:

A seguir, serão visualizados os efeitos da redução da concentração protéica e do diâmetro da interface líquido-sólido, quando passou-se a utilizar um tubo de menor diâmetro nominal no trocador para trocar calor com o leite a ser aquecido, a temperatura de 60°C e Reynolds em torno de 20.000. Os parâmetros α , δ e ε são os mesmos que foram utilizados para o caso do tubo com diâmetro interno inicial de 0,04 m.

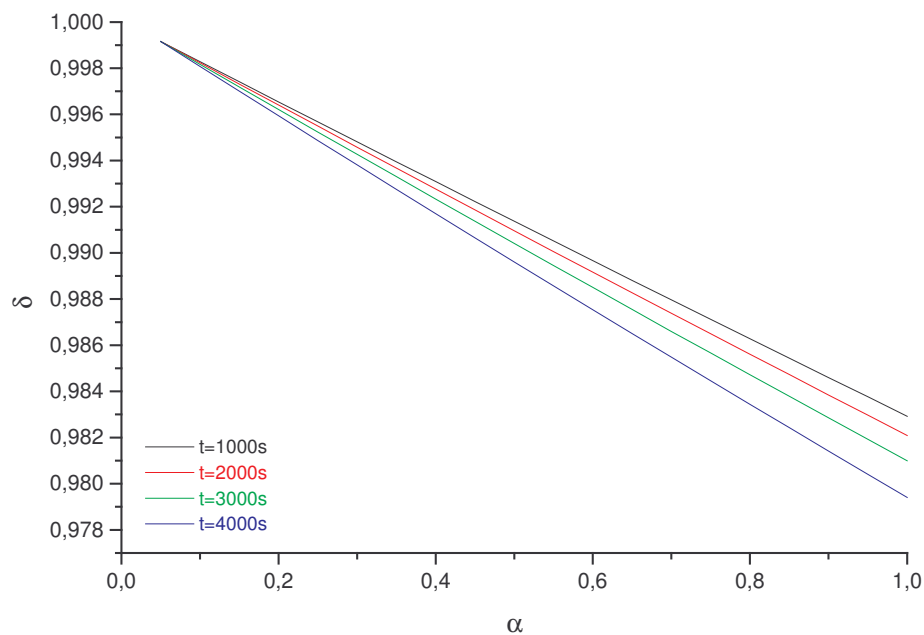


Figura 4.25 - Concentração da β -lactoglobulina em função da posição axial do tubo, a 60°C e $Re \approx 20.000$ (diâmetro interno do tubo = 0,02m).

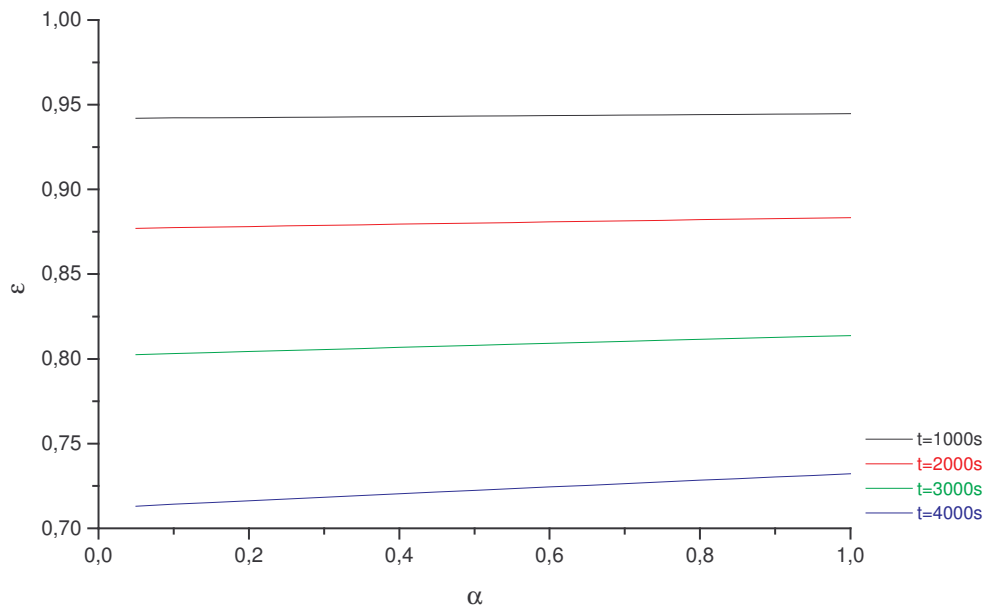


Figura 4.26 – Raio da interface líquido-sólido em função da posição axial do tubo devido ao escoamento do leite a 60°C e $Re \approx 20.000$ (diâmetro inicial do tubo = 0,02m).

Analogamente ao caso do tubo com diâmetro nominal de 0,04 m, para escoamento no interior do tubo de diâmetro interno de 0,02 m, a redução do diâmetro livre foi mais intensa na região mais próxima à entrada do fluido, sendo por isso a região do tubo escolhida para a análise comparativa da redução do diâmetro do tubo com o tempo, quando os dois tubos foram utilizados na transferência de calor, com o leite escoando a 60°C sob vazões correspondendo a $Re \approx 20.000$. O resultado é apresentado na figura a seguir.

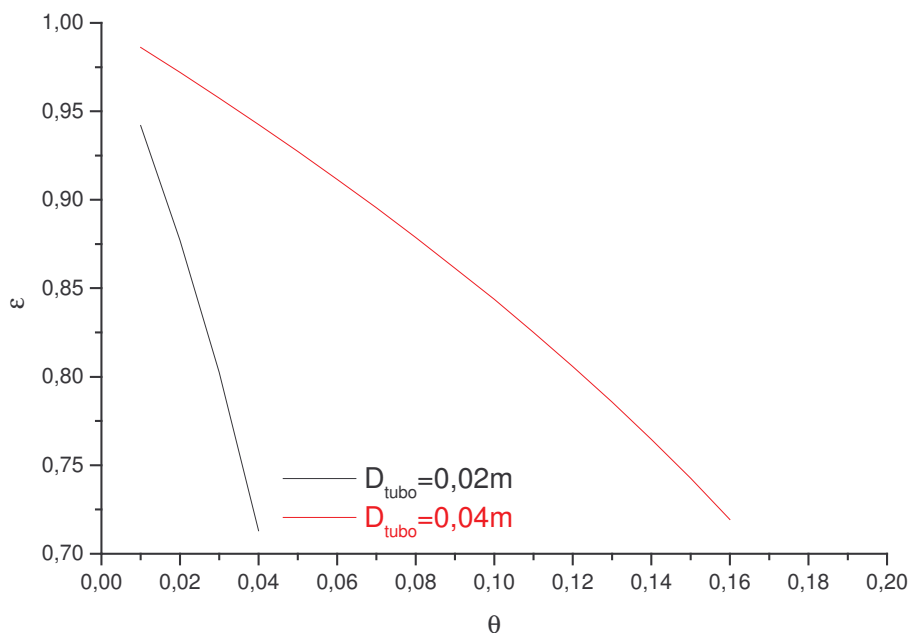


Figura 4.27 – Raio da interface líquido-sólido em função do tempo na entrada do tubo devido ao escoamento do leite a 60°C e $Re \approx 20.000$.

Dos gráficos anteriores pode-se observar que a redução no diâmetro nominal do tubo exerceu grande influência no tempo necessário para a incrustação atingir 30% do seu raio inicial. Uma possível explicação para este fenômeno é o fato de que a quantidade de proteínas depositadas é proporcional ao volume do fluido que está quente o suficiente para causar modificações na solubilidade das proteínas. Dessa maneira, diminuindo o diâmetro do tubo, a temperatura do fluido aumentará mais rapidamente e, conseqüentemente, a incrustação será mais rápida. **LALANDE *et alii*** (1984) observaram os mesmos efeitos na análise da incrustação das proteínas do leite em um trocador de placas e concluíram que uma modificação na área da superfície de troca térmica age diretamente na formação dos depósitos incrustantes e na distribuição destes onde, uma maior área superficial possibilita maior distribuição desses depósitos.

4.3.2 Ovoalbumina

4.3.2.1-Variação da concentração protéica para tubo com diâmetro inicial de 0,04 m:

As figuras a seguir mostram a redução da concentração da ovoalbumina quando a clara de ovo escoa ao longo do tubo com temperaturas de entrada de 40, 50, 60 e 70°C, e Reynolds próximos a 10.000 e a 20.000.

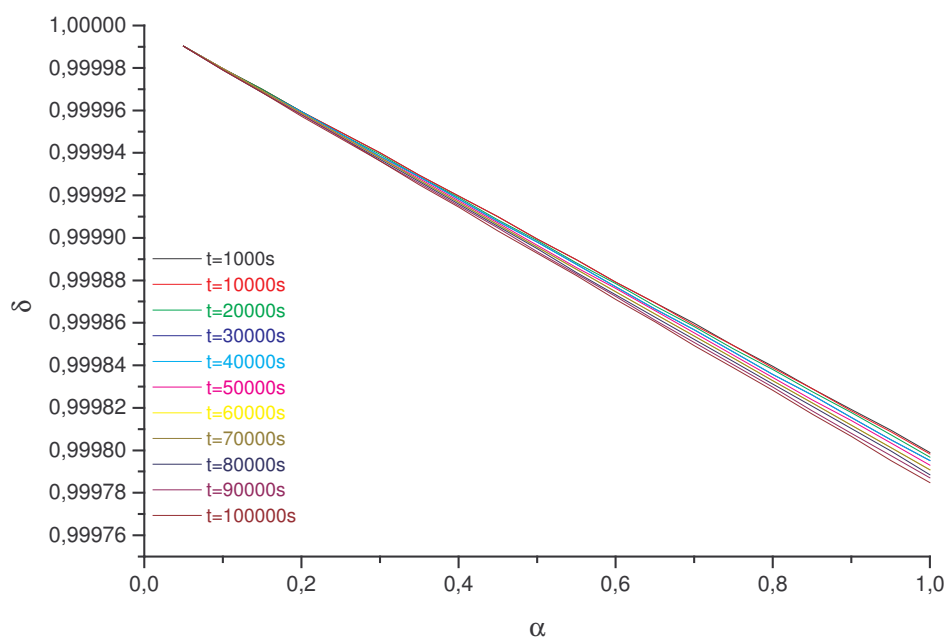


Figura 4.28 - Concentração da ovoalbumina a 40°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.

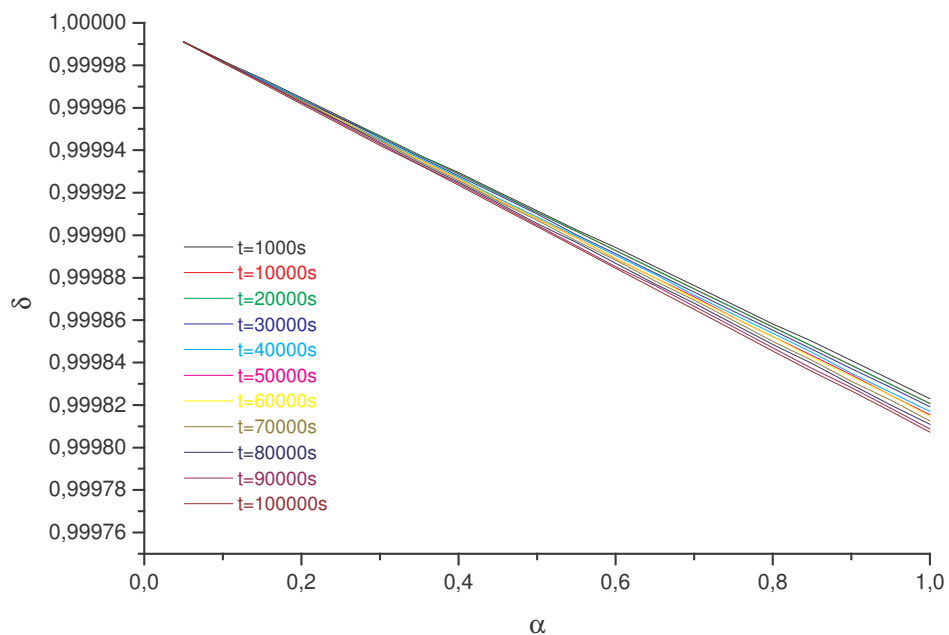


Figura 4.29 - Concentração da ovoalbumina a 40°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial do tubo.

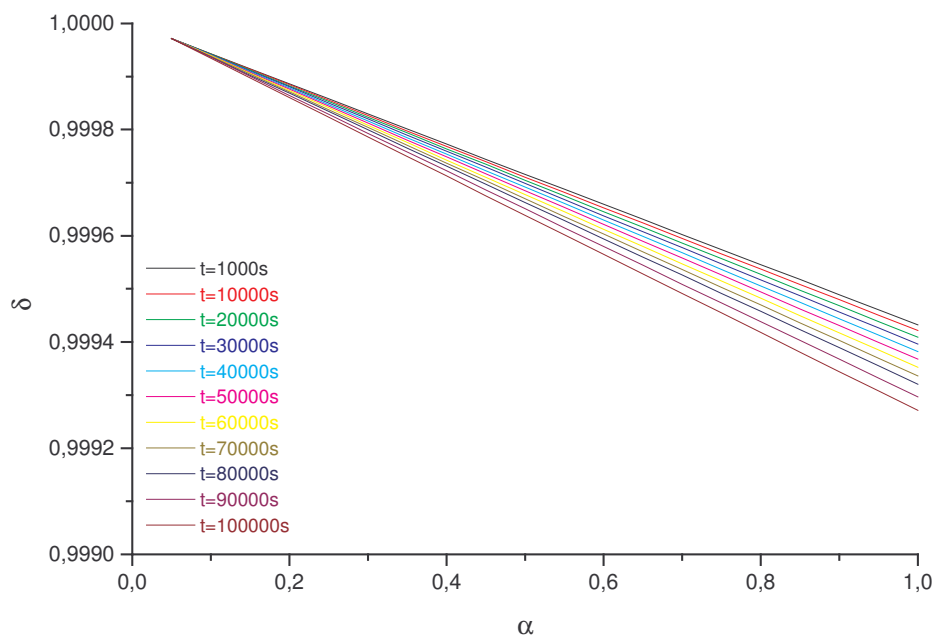


Figura 4.30 - Concentração da ovoalbumina a 50°C $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.

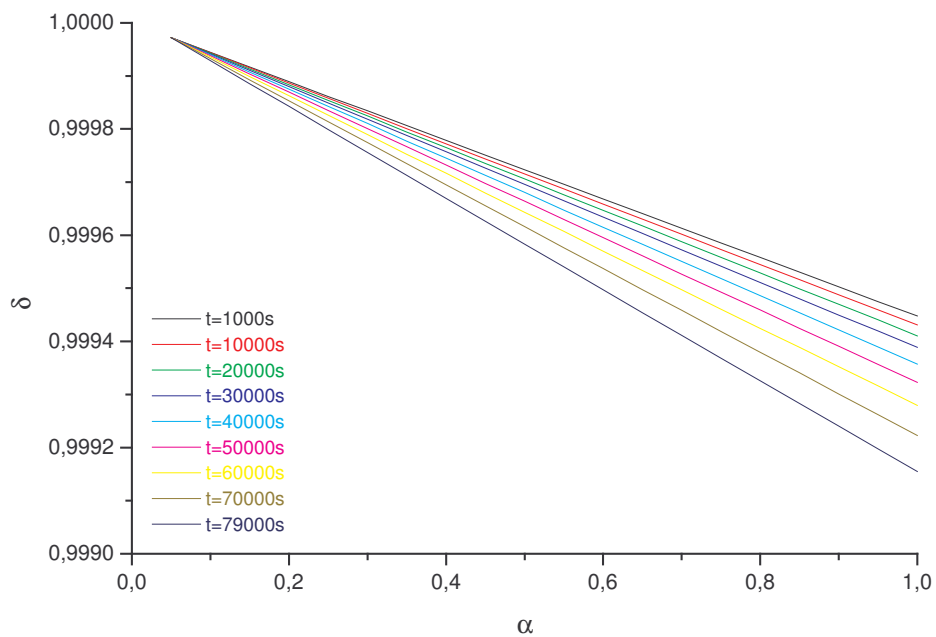


Figura 4.31 - Concentração da ovoalbumina a 50°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial do tubo.

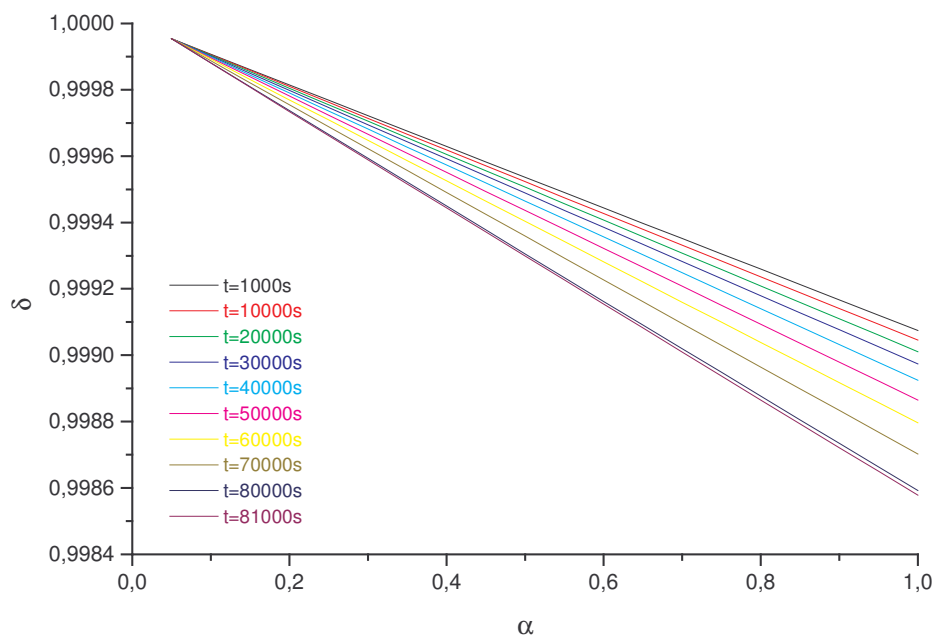


Figura 4.32 – Concentração da ovoalbumina a 60°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.

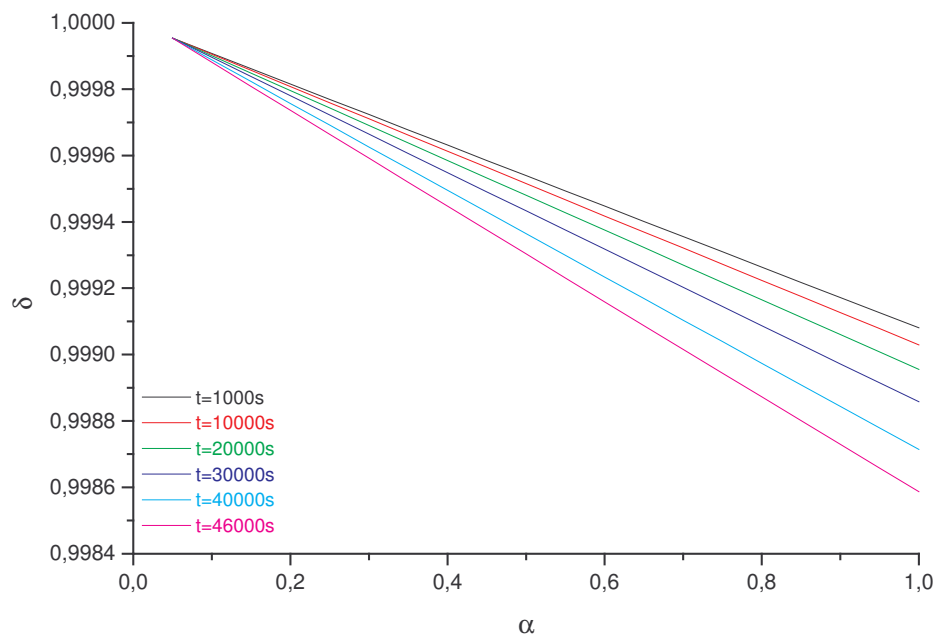


Figura 4.33 - Concentração da ovoalbumina a 60°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial do tubo.

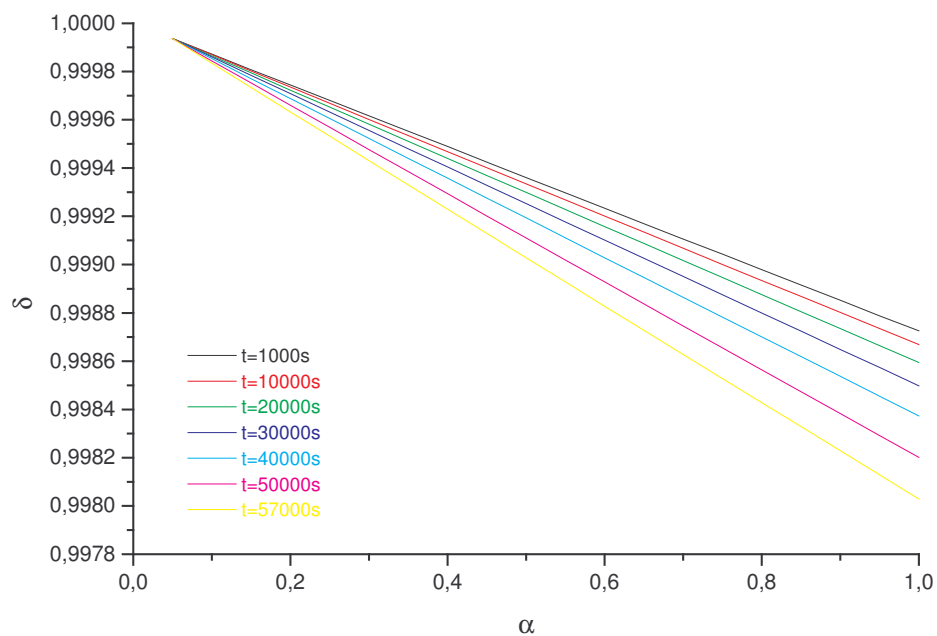


Figura 4.34 – Concentração da ovoalbumina a 70°C e $Re \approx 10.000$ em função da posição axial do tubo.

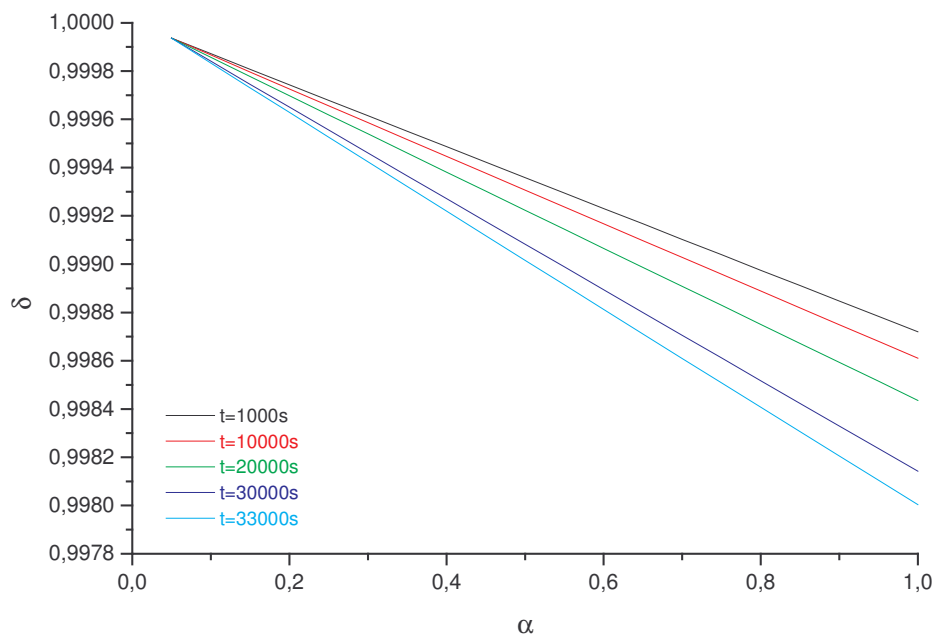


Figura 4.35 – Concentração da ovoalbumina a 70°C e $Re \approx 20.000$ em função da posição axial do tubo.

4.3.2.2- Variação do raio da interface líquido-sólido para tubo com diâmetro de 0,04 m:

As figuras 4.36 a 4.43 mostram a redução do raio da interface líquido-sólido em função do tempo e em diferentes posições longitudinais devido à incrustação da ovoalbumina quando a clara de ovo escoar ao longo do tubo nas diferentes vazões e temperaturas de entrada. Elas mostram o espaço livre (luz) de incrustação no interior dos tubos, por onde o fluido pode escoar.

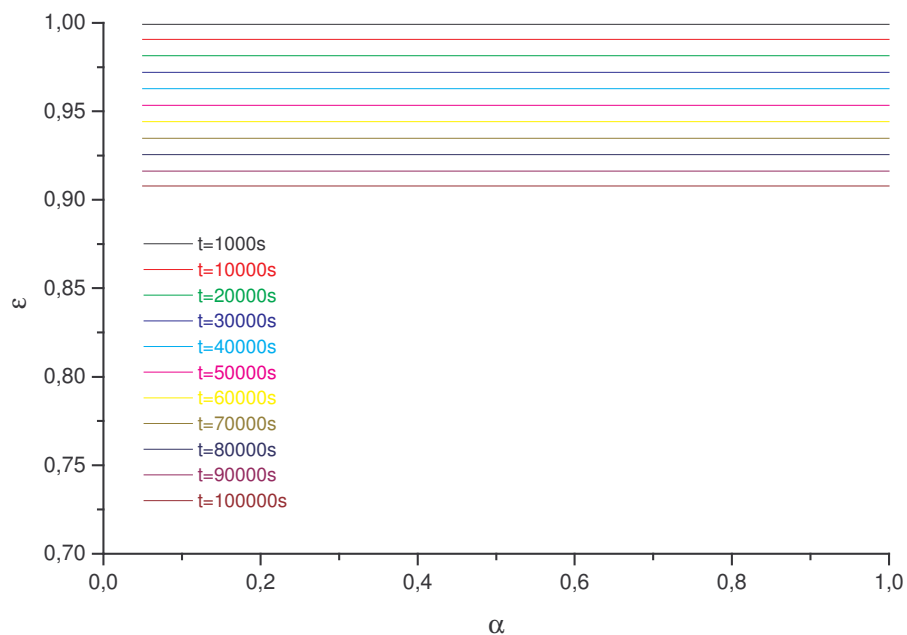


Figura 4.36 - Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara de ovo a 40°C e $Re \approx 10.000$, em função da posição axial.

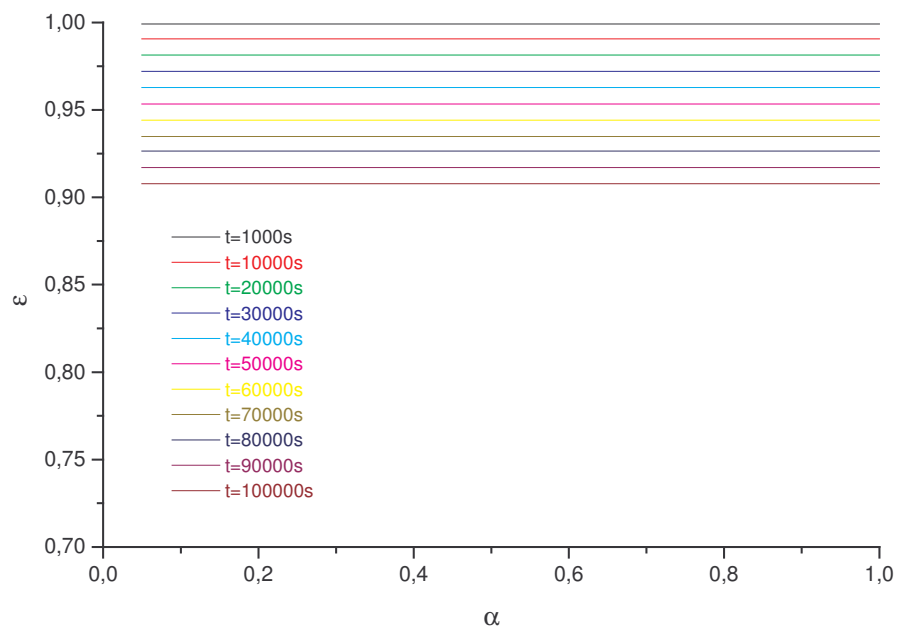


Figura 4.37 - Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara de ovo a 40°C e $Re \approx 20.000$, em função da posição axial.

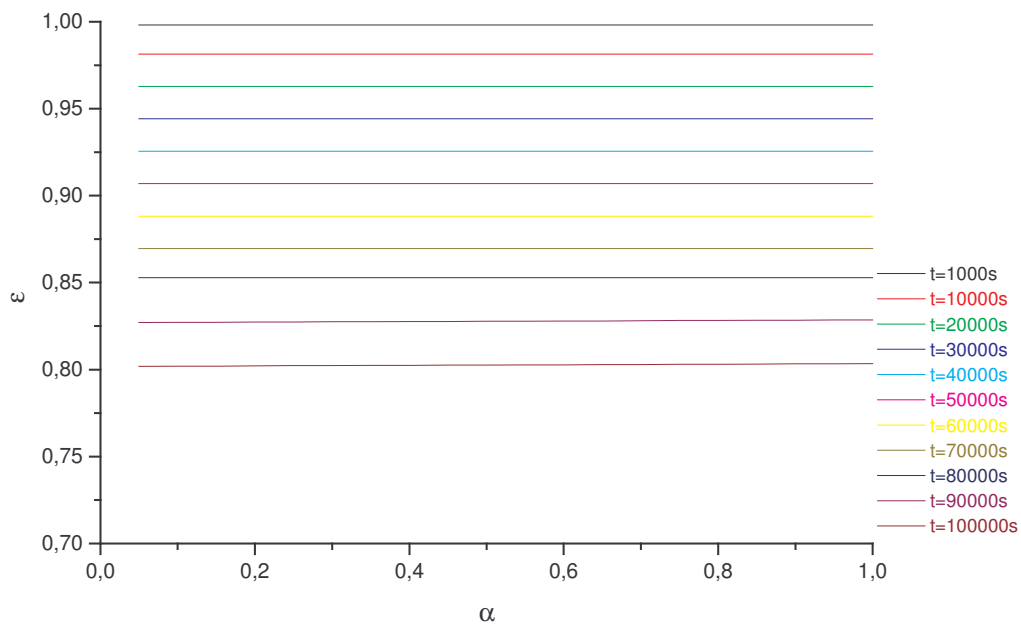


Figura 4.38 - Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara de ovo a 50°C e $Re \approx 10.000$, em função da posição axial.

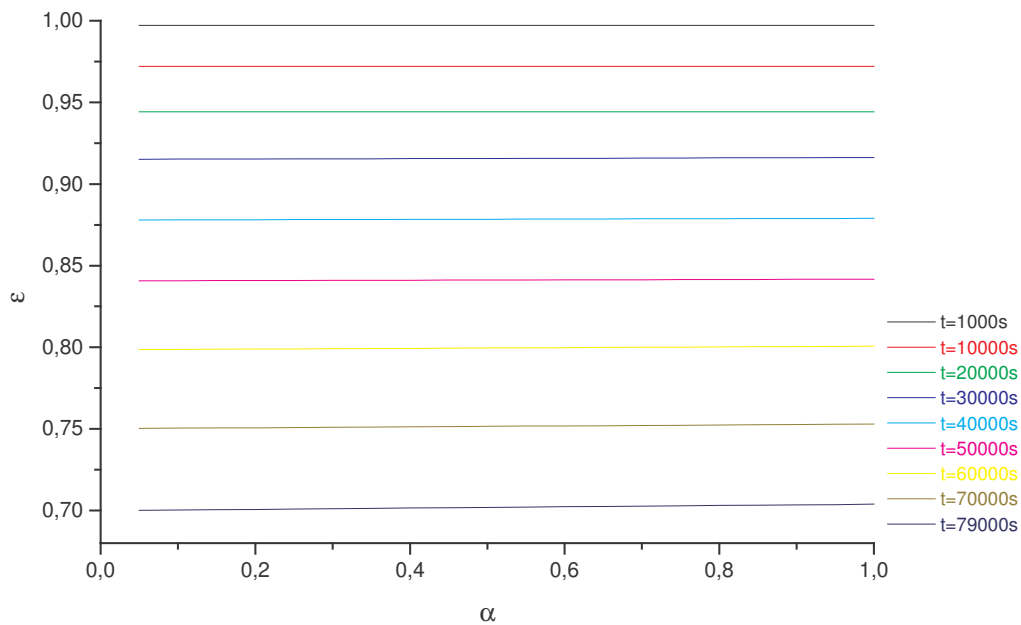


Figura 4.39 - Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara de ovo a 50°C e $Re \approx 20.000$, em função da posição axial.

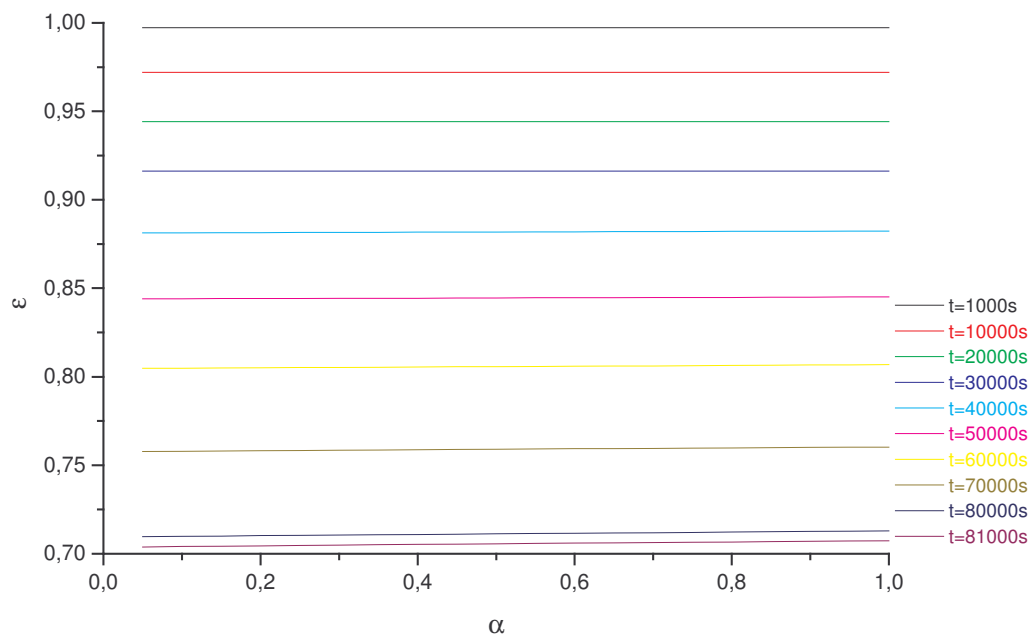


Figura 4.40 - Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara de ovo a 60°C e $Re \approx 10.000$, em função da posição axial.

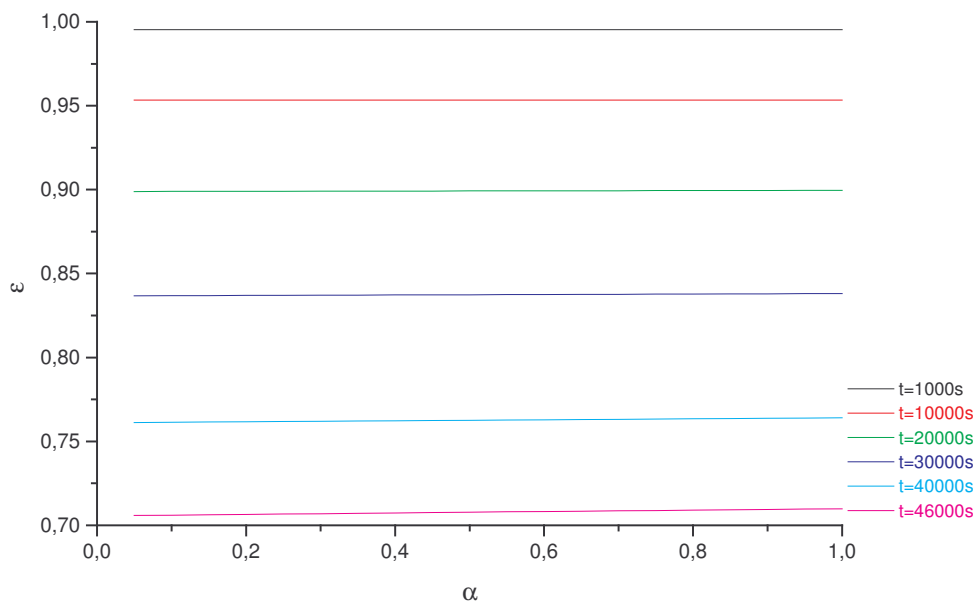


Figura 4.41 - Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara do ovo a 60°C e $Re \approx 20.000$, em função da posição axial.

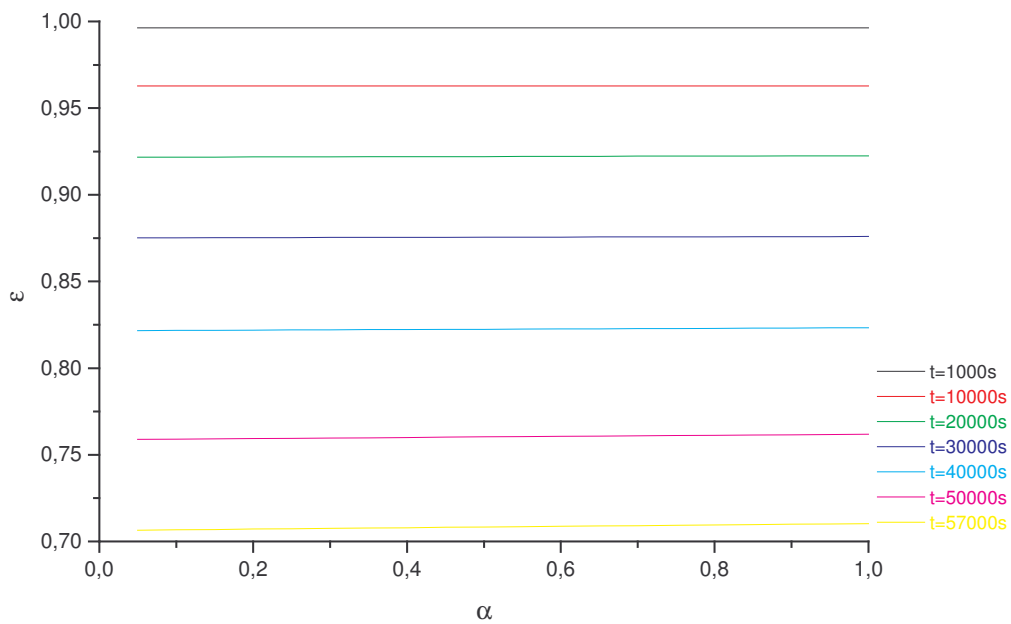


Figura 4.42 Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara de ovo a $70^{\circ}C$ e $Re \approx 10.000$, em função da posição axial.

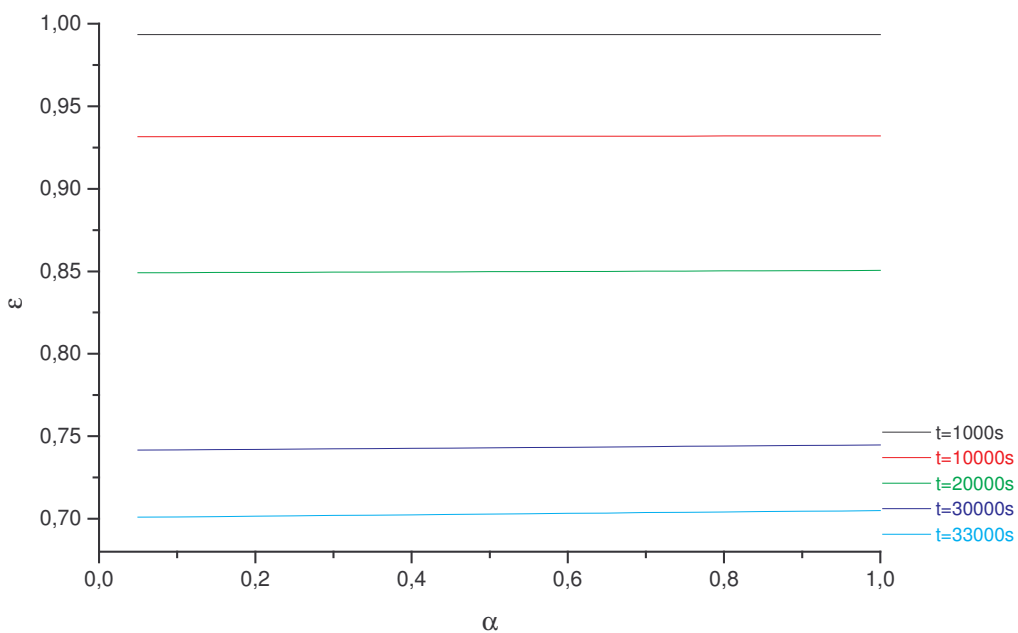


Figura 4.43 - Raio da interface líquido-sólido devido ao escoamento da clara de ovo a $70^{\circ}C$ e $Re \approx 20.000$, em função da posição axial.

Analisando os gráficos da redução do raio da interface líquido-sólido do tubo para o escoamento da clara de ovo a 40°C (nas duas vazões de entrada), verificou-se que tal redução foi inferior a 30% do seu valor original, mesmo no tempo máximo de 100.000 segundos. O mesmo foi observado quando o produto escoou a 50°C e $Re \approx 10000$ embora neste caso, tal redução tenha aumentado quando comparada à de 40°C para o mesmo número de Reynolds.

Ainda que nas demais situações a redução do diâmetro interno do tubo tenha atingido 30% do seu valor original antes do tempo máximo de 100.000 segundos, notou-se que a incrustação das proteínas da clara do ovo foi mais lenta, quando comparada à das proteínas do soro de leite. Isto pode ser justificado pelo fato de que as proteínas da clara do ovo, além de estarem presentes em menor quantidade no produto (tabela 4.1), são mais solúveis se comparadas às proteínas do isolado protéico do soro de leite, quando em pH neutro, para qualquer temperatura analisada (tabelas 4.2 e 4.3).

4.3.2.3-Variação do raio da interface líquido-sólido com o tempo na entrada do tubo com diâmetro inicial de 0,04 m:

De maneira similar à β -lactoglobulina, no caso da ovoalbumina a redução do raio do tubo deu-se mais rapidamente na entrada deste. As figuras seguintes ilustram a redução do raio interno na entrada do tubo com o tempo, quando a clara de ovo escoou no seu interior nas temperaturas e Reynolds estudados.

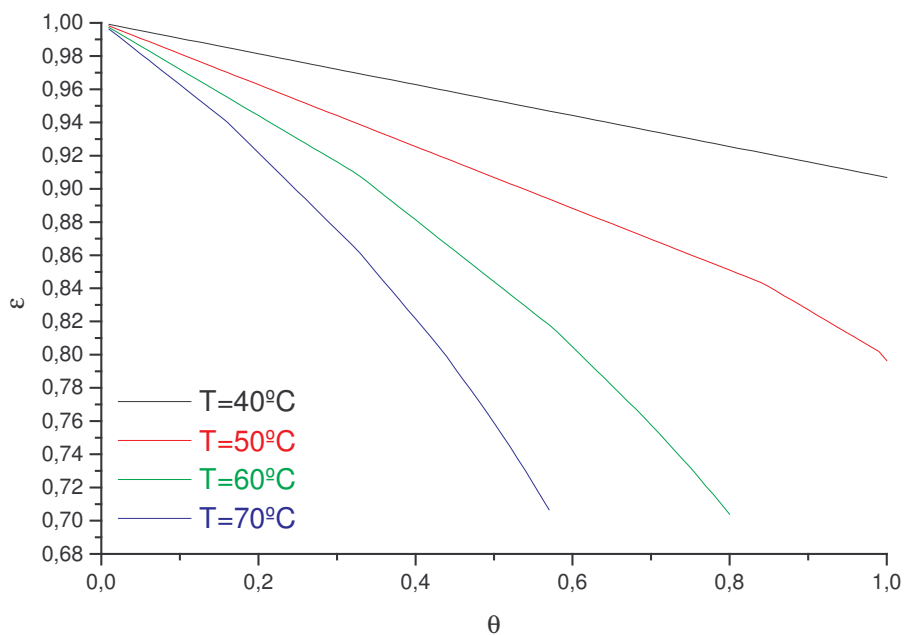


Figura 4.44 – Raio da interface líquido-sólido em função do tempo na entrada do tubo devido à incrustação da ovoalbumina ($Re \approx 10.000$).

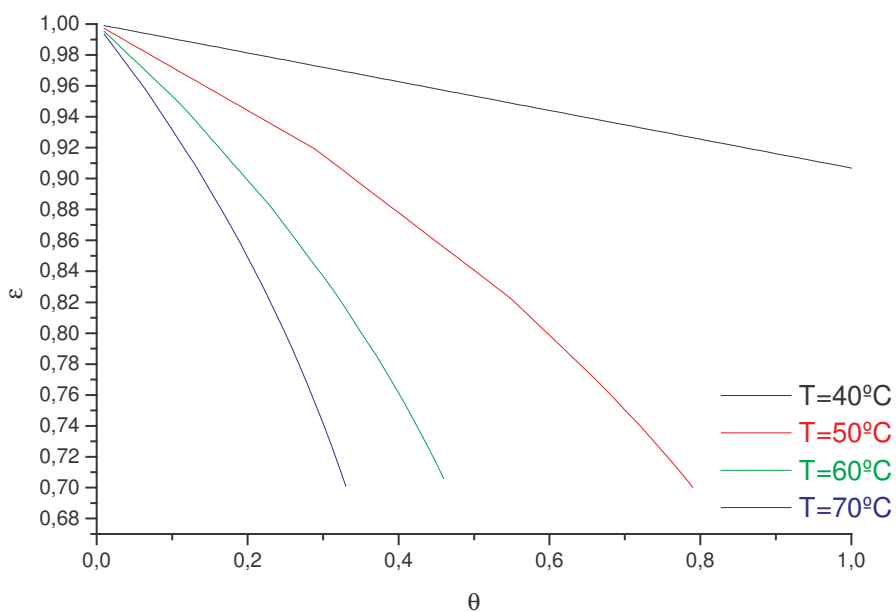


Figura 4.45 - Raio da interface líquido-sólido em função do tempo na entrada do tubo devido à incrustação da ovoalbumina ($Re \approx 20.000$).

4.3.2.4-Variação da concentração protéica e do raio da interface líquido-sólido, para um tubo com diâmetro inicial de 0,02 m:

Os efeitos da redução da concentração protéica e do diâmetro interno do tubo, quando a clara de ovo passou a escoar no interior de um tubo de menor diâmetro nominal, a 60°C e $Re \approx 20.000$, estão esboçados nas figuras a seguir. Também será esboçada a análise comparativa da redução do raio interno dos dois tubos, nas suas regiões de alimentação.

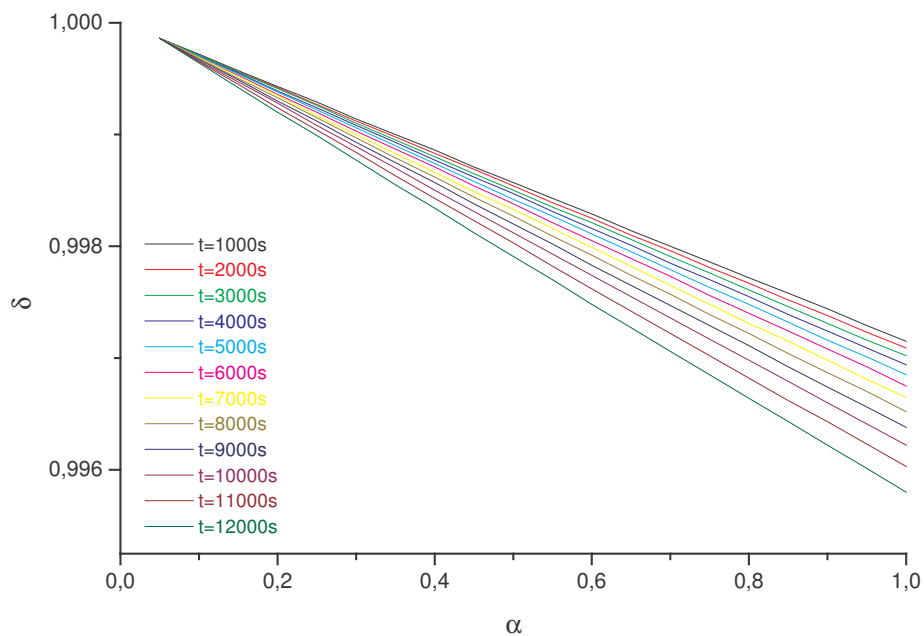


Figura 4.46 - Concentração da ovoalbumina em função da posição axial do tubo a 60°C e $Re \approx 20.000$ (diâmetro interno do tubo = 0,02 m).

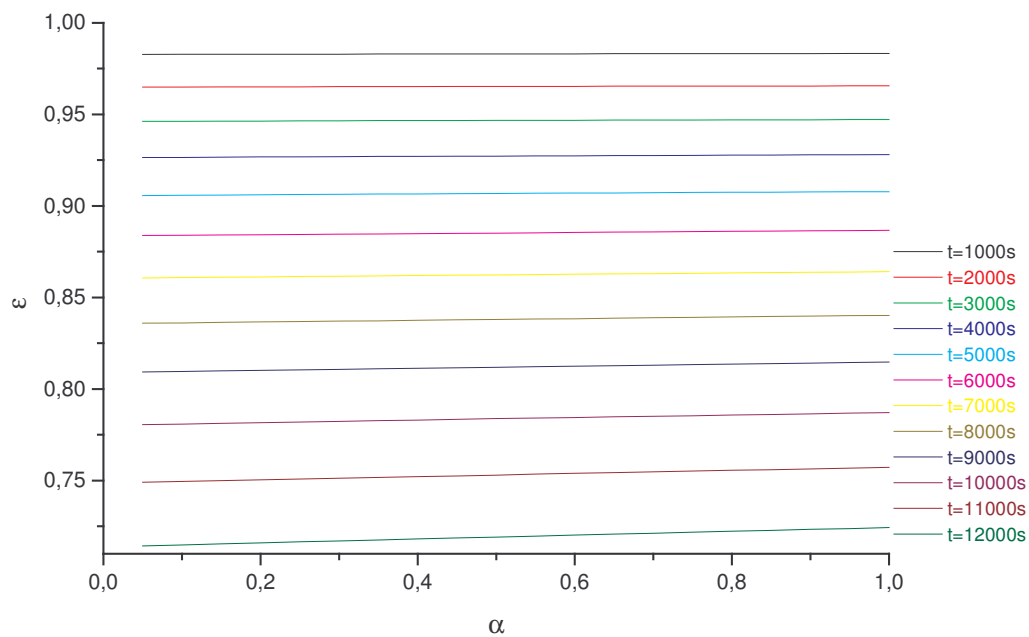


Figura 4.47 - Raio da interface líquido-sólido em função da posição axial, devido ao escoamento da clara de ovo a 60°C e $Re \approx 20.000$ (diâmetro do tubo = 0,02 m).

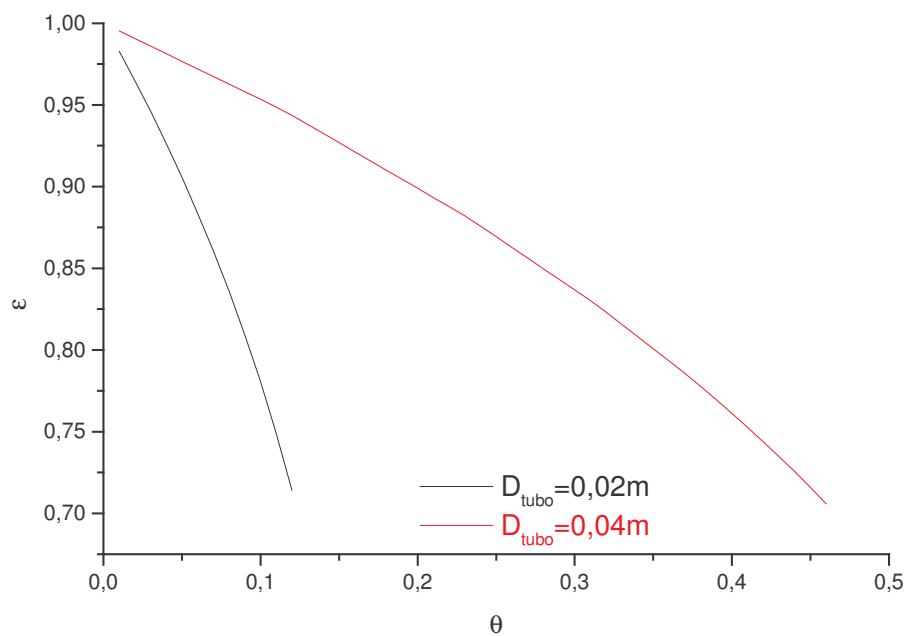


Figura 4.48 – Raio da interface líquido-sólido em função do tempo na entrada do tubo devido ao escoamento da clara de ovo a 60°C e $Re \approx 20.000$.

Observando a figura 4.48, pode-se verificar que, para a clara de ovo, a redução no diâmetro nominal do tubo também influenciou bastante no tempo necessário para a incrustação atingir 30% do seu raio inicial. Fazendo uma comparação entre gráficos das figuras 4.27 e 4.48, pode-se observar que tal influência foi praticamente a mesma para a clara de ovo (cujo tempo reduziu em 74% quando foi utilizado o tubo de menor diâmetro nominal) e para o leite (onde tal redução foi de 75% no tempo necessário para a redução em 30% do raio da interface sólido-líquido). Uma possível explicação de tal efeito é o fato de que, apesar de as proteínas presentes na clara do ovo apresentarem maior solubilidade, quando comparadas com as proteínas do soro de leite, o que faria com que a influência da redução no diâmetro nominal do tubo fosse mais significativa para o leite, a clara de ovo contém proteínas e sais minerais em menor quantidade do que o isolado protéico do soro do leite (tabela 4.1), possibilitando que a temperatura do fluido todo aumente mais rapidamente com a redução do diâmetro do tubo, quando a clara escoar no seu interior.

5. CONCLUSÕES

Do estudo da solubilidade das proteínas concluiu-se que:

- tanto a temperatura quanto o pH influenciaram na solubilidade das proteínas, havendo evidência da interação entre essas duas propriedades;
- para o soro de leite, os valores de solubilidade foram mínimos no pH próximo ao ponto isoelétrico das proteínas nele presentes;
- para a clara de ovo em pó, valores mínimos da solubilidade foram alcançados a 60°C, o que indica uma possível coagulação das proteínas a partir dessa temperatura.

Do estudo do fenômeno de incrustação, pode-se concluir que:

- o processo de incrustação não ocorre com taxa constante, acelerando-se de acordo com o tempo. Isso pode ser observado através dos gráficos da variação do raio (espessura de incrustação) com a posição axial do tubo cujas retas apresentaram uma ligeira inclinação, crescente ao longo do intervalo de tempo (figuras 4.15 a 4.22 e 4.36 a 4.43);
- a quantidade do depósito em regiões mais próximas à entrada do tubo é maior quando a temperatura de entrada do fluido é mais elevada;
- a deposição foi mais acentuada na região de entrada do tubo, conforme demonstram os resultados. Este resultado está de acordo com outros trabalhos desenvolvidos e citados na literatura;

- o tempo necessário para a camada incrustada ocupar 30% do diâmetro do tubo foi menor para vazões de entrada maiores, devido ao aumento dos coeficientes de transferência de calor e massa com a turbulência. É importante ressaltar que no presente trabalho os processos de remoção do material incrustado foram desprezados. Essa remoção não é tão importante nos casos envolvendo proteínas;
- a redução no diâmetro nominal do tubo exerceu grande influência no tempo necessário para a incrustação atingir 30% do seu raio inicial, já que com a diminuição da área de passagem, o fluido foi acelerado aumentando o nível de turbulência;
- a incrustação das proteínas da clara do ovo foi mais lenta quando comparada à das proteínas do soro de leite, já que a clara de ovo em pó apresenta menor teor protéico, além das suas proteínas serem mais solúveis se comparadas às proteínas do isolado protéico do soro de leite, quando em pH neutro;
- a influência na redução do diâmetro nominal do tubo foi praticamente a mesma para a clara de ovo e para o leite, possivelmente devido ao fato de que, apesar das proteínas presentes na clara do ovo apresentarem maior solubilidade, a clara de ovo contém proteínas e sais minerais em menor quantidade quando comparada ao isolado do soro do leite;
- o algoritmo aqui desenvolvido pode ser aplicado para prever a deposição protéica no escoamento de fluidos alimentícios no interior de um tubo, sendo este programa útil no controle e automação de trocadores de calor tubulares.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Neste trabalho o fenômeno da incrustação não foi realizado experimentalmente, sugerindo-se que se realizem tais experimentos nos pasteurizadores tubulares, para futuras comparações com os resultados da simulação.

Sugere-se também uma modelagem para o caso de tubos chatos, que se aproximem do trocador de calor de placas, para que se possa comparar seus resultados com aqueles realizados para os tubos cilíndricos. Nesse ponto, deve-se enfatizar que, para casos reais, os trocadores de calor de placas não possuem paredes planas, mas sim rugosas, e que os efeitos da rugosidade só podem ser analisados experimentalmente.

Em relação à clara de ovo, a sua condutividade térmica foi estimada através de um modelo genérico para alimentos fluidos, pois não existe na literatura um modelo específico para o produto. Além disso, a sua densidade e viscosidade foram estimadas seguindo modelos que só levam em consideração a temperatura, não sendo levado em conta o teor de sólidos solúveis. Seria interessante a determinação experimental dessas propriedades termo-físicas para a clara de ovo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AFGAN, N.; CARVALHO, M. G. A confluence-based expert system for the detection of heat exchanger fouling. **Heat Transfer Engineering**, v.19, n.2, p.28-35, 1998.
- [2] AMSTALDEN, L. C.; GASPARETTO, C. A. Deposição de hesperidina em superfícies de equipamentos de troca térmica. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, v.2, p.1451-5, 1994, São Paulo.
- [3] AMSTALDEN, L. C. **Estudo da deposição de hesperidina em evaporadores da indústria de cítrus**. Campinas, 1996. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 97p.
- [4] A.O.A.C. **Official Methods of Analysis**. Washington: Sidney Willians, 1980. 1141p.
- [5] BAZINET, L.; MONTPETIT, D.; IPPERSIEL, D.; AMIOT, J.; LAMARCHE, F. Identification of skim milk electroacidification fouling: a microscopic approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.237, n.1, p.62-69, 2001.
- [6] BELMAR, M. T.; FRYER, P. J. Preliminary stages of fouling from whey protein solutions. **Journal of Dairy Research**, v.60, n.4, p.467-483, 1993.
- [7] BELMAR, M. T.; GOTHAM, S. M.; PATERSON, W. R.; FRYER, P. J. The effect of Reynolds number and fluid temperature in whey protein fouling. **Journal of Food Engineering**, v.19, n.2, p.119-139, 1993.

- [8] BIRD, M. R.; BARTLETT, M. Measuring and modelling flux recovery during the chemical cleaning of MF membranes for the processing of whey protein concentrate. **Journal of Food Engineering**, v.53, n.2, p.143-152, 2002.
- [9] BIRD, R. B.; STEWARD, W. C.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. New York: John Wiley & Sons Inc, 1960. 780p.
- [10] BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. **Química do Processamento de Alimentos**. São Paulo: Varela, 1992. 151p.
- [11] BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochem. Physiol.**, v.37, p.911-917, 1959.
- [12] BORDERÍAS, A. J.; MONTERO, P. Fundamentos de la funcionalidad de las proteínas en alimentos. **Revista Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, v.28, n.2, p.159-169, 1988.
- [13] CALVO, M. M.; RAFAEL, D. Deposit formation in a heat exchanger during pasteurization of CO₂-acidified milk. **Journal of Dairy Research**, v.62, n.4, p.641-644, 1995.
- [14] CANDIDO, L. M. B. **Obtenção de concentrados e hidrolisados protéicos de tilápia do Nilo (*Oreochromus Niloticus*): composição, propriedades nutritivas e funcionais**. Campinas, 1998. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 207p.
- [15] CARNEIRO, J. G. M. **Características funcionais de concentrados protéicos de soro de leite de cabras**. Campinas, 1997. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 122p.

- [16] CHANGANI, S. D.; BELMAR-BEINY, M. T.; FRYER, P. J. Engineering and chemical factors associated with fouling and cleaning in milk processing. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v.14, n.4, p.392-406, 1997.
- [17] CHEN, C. S. Physical and rheological properties of fruit juices. In: **Fruit Juice Processing Technology**, cap. 3, p. 56-82, New York: Auburndale Agscience, 1993.
- [18] COTTERILL, O.J. Egg-Products Industry. In: **Egg Science and Technology**, cap.9, p.221-229, New York: Haworth Press, 1995.
- [19] CUEVAS, R.; CHERYAN, M. Thermal conductivity of liquid foods. **Journal of Food Process Engineering**, v.2, n.4, p.283-306, 1979.
- [20] CUNNINGHAM, F. E. Egg-Product Pasteurization. In: **Egg Science and Technology**, cap.12, p.289-321, New York: The Haworth Press, 1995.
- [21] DEL MAR, J. L. **Simulação da incrustação de proteínas do processamento animal no interior de tubos**. Campinas, 1996. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 101p.
- [22] DELPLACE, F.; LEULIET, J. C.; LEVIEUX, D. A reaction approach to the analysis of fouling by whey proteins of a six-channels-per-pass plate heat exchanger. **Journal of Food Engineering**, v.34, n.1, p.91-108, 1997.
- [23] DIXON, D. K.; COTTERILL, O. J. Electrophoretic and chromatographic changes in egg-yolk proteins due to heat. **Journal of Food Science**, v.46, n.4, p.981-983, 1981.

- [24] DODEJA, A. K.; SARMA, S. C.; ABICHANDANI, H. Heat transfer during evaporation of milk to high solids in thin film scraped. **Journal of Food Process Engineering**, v.12, n.3, p.211-225, 1990.
- [25] EDWARDS, R. H.; KOHLER, G. O.; CARROAD, P. A. Indirect Heating of Alfalfa Juice in Steam-Filled heat Exchangers. **Journal of Food Science**, v.50, n.3, p.802-807, 1985.
- [26] FAO. **FAO Trade Commerce**, v.52, 384p. Roma: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1998.
- [27] FIBGE. **Anuário Estatístico do Brasil**, v.56, p.77, Rio de Janeiro: IBGE, 1996.
- [28] FOX, P. F. **Developments in Dairy Chemistry - 4**. New York: Elsevier Science Publishers Ltda, 1989. 382p.
- [29] FRYER, P. J. Thermal treatment of Food. In: **Chemical Engineering for the Food Industry**, cap. 9, p.365-381, London: Blackie Academic & Professional, 1997.
- [30] GEORGIADIS, M. C.; ROTSTEIN, G. E.; MACHIETTO, S. Modelling and simulation of shell and tube heat exchanger under milk fouling. **AIChE Journal**, v.44, n.4, p. 959-966, 1998a.
- [31] GEORGIADIS, M. C.; ROTSTEIN, G. E.; MACHIETTO, S. Modelling and simulation of complex plate heat exchanger arrangements under milk fouling. **Computer Chemical Engineering**, v.22, n.5, p. 331-338, 1998b.

- [32] GOTHAM, S. M.; FRYER, P. J.; PRITCHARD, A. M. Model studies of food fouling. In: **Fouling and Cleaning in Food Processing**, cap. 1, p. 1-97, New Brunswick: Druckerei Walch, 1989.
- [33] GUTIERREZ, A. M.; FARREL, H. M.; KUMOSINSKI, T. F. Comparison of calcium-induced associations of bovine and caprine casein and the relationship of α_{s1} -casein content to colloidal stabilisation: A thermodynamic linkage analysis. **Journal of Dairy Science**, v.76, n.12, p.3690-3697, 1993.
- [34] HALLSTROM, B.; KJOLDEBRAND, C. H. S.; TRAGARDH, C. H. **Heat Transfer and Food Products**. Great Britain: Elsevier Applied Science, 1988. 255p.
- [35] HEGG, P.; CASTBERG, H.B.; LUNDH, G. Fouling of whey proteins on stainless steel at different temperatures. **Journal of Dairy Research**, v.52, n.1, p.213-218, 1985.
- [36] HEWITT, G. F.; SHIRES, G. L.; BOTT, T. R. **Process Heat Transfer**. London: RC Press, 1994. 1042p.
- [37] HOLMAN, J. P. **Transferência de Calor**. Trad. de Luiz Fernando Milanez. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1983. 639p.
- [38] HUFFMAN, L. M. Processing whey protein for use as a food ingredient. **Food Technology**, v.50, n.2, p.49-52, 1996.
- [39] INCROPERA, F. P. DE WITT, D. P. **Fundamentos de Transferência de Calor e Massa**. Trad. de Sérgio Stamile Soares. Rio de Janeiro: LTC, 1998. 639p.

- [40] JELEN, P.; RATTRAY, W. Thermal desnaturation of whey proteins. In: **Heat-Induced Changes in Milk**, cap. 4, p. 66-85, Brussels: IDF, 1995.
- [41] JEURNINK, T. J. M.; VERHEUL, M.; STUART, M. A. C.; KRUIF, C. G. Relation between the denaturation and fouling behaviour of β -lactoglobulin. In: **Heat Treatments & Alternative Methods**, cap. 7, p. 73-82, Brussels: International Dairy Federation, 1996.
- [42] JUDGE, R. A.; JOHNS, M. R.; WHITE, E. T. Solubility of ovalbumin in ammonium sulphate solutions. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.41, n.3, p.422-424, 1996.
- [43] KAKALIS, L. T.; REGENSTEIN, J. M. Effect of pH and salts on the solubility of egg white protein. **Journal of Food Science**, v.51, n.6, p.1445-1455, 1986.
- [44] KILARA, A.; SHARKASI, T. Y. Effects of temperature on food proteins and its implications on functional properties. **Critical Review Food Science and Nutrition**, v.23, n.4, p.323-395, 1984.
- [45] KIM, J.C. Milk protein/stainless steel interaction relevant to the initial stage of fouling in thermal processing. **Journal of Food Process Engineering**, v.21, n.5, p.369-386, 1998.
- [46] KINSELLA, J. E. Milk protein: physicochemical and functional properties. **Critical Review Food Science and Nutrition**, v.21, n.3, p.197-287, 1984.
- [47] KON, S. K. **Milk and Milk Products in Human Nutrition**, Rome: FAO Nutritional Studies, 1972. 80p.

- [48] KONG, J. Y.; MIYAWAKI, O.; NAKAMURA, K.; YANO, T. The “intrinsic” thermal conductivity of some wet proteins in relation to their average hydrophobicity: analyses on gels of egg-albumin, wheat gluten and milk casein. **Agricultural and Biological Chemistry**, v.46, n.3, p.789-794, 1982.
- [49] KONSTANCE, R. P.; STRANGE, E. D. Solubility and viscous properties of casein and caseinates. **Journal of Food Science**, v.56, n.2, p.556-559, 1991.
- [50] LALANDE, M.; TISSIER, J. P.; CORRIEU, G. Fouling of a plate heat exchanger used in ultra-high-temperature sterilisation of milk. **Journal of Dairy Research**, v.51, n.4, p.557-568, 1984.
- [51] LANGENDORFF, V.; CUVELIER, G.; LAUNAY, B.; MICHIN, C.; PARKER, A.; KRUIF, C. G. Casein micelle/iota carragenan interactions in milk: influence of temperature. **Food Hydrocolloids**, v.13, n.1, p.211-218, 1999.
- [52] LING, A C.; LUND, D. B. Fouling of heat transfer surfaces by solutions of egg albumin. **Journal of Food Protection**, v. 41, n.3, p.187-194, 1978.
- [53] LUND, D. B.; BIXBY, D. Fouling of heat exchange surfaces by milk. **Process Biochemistry**, v.10, n.9, p.52-55, 1975.
- [54] MADRID, A.; CENZANO, I.; VICENTE, J. M. Os ovos e produtos derivados. In: **Manual de Indústrias de Alimentos**, cap. 15, p. 489-495, São Paulo, 1996.
- [55] MANN, B.; MALIK, R. C. Studies on some functional characteristics of whey protein-polysaccharide complex. **Journal of Food Science and Technology**, v.33, n.3, p.202-206, 1996.

- [56] MARNER, W. J.; SUITOR, J. W. Fouling with convective heat transfer. In: **Handbook of Single-Phase Convective Heat Transfer**, cap. 21, New York: John Wiley & Sons Inc, 1987.
- [57] MATSUDA, T.; WATANABE, K.; SATO, Y. Heat induced aggregation of egg white proteins as studied by vertical flat-sheet polyacrylamide gel electrophoresis. **Journal of Food Science**, v.46, n.6, p.1829-1834, 1981.
- [58] MINE, Y. Recent advances in the understanding of egg white protein functionally. **Trends in Food Science and Technology**, v.6, n.7, p.225-232, 1995.
- [59] MINE, Y. Effect of pH during the dry heating on the gelling properties of egg white proteins. **Food Research International**, v.29, n.2, p.155-161, 1996.
- [60] MORR, C. V.; GERMAN, B.; KINSELLA, J. E.; REGENSTEIN, J. M.; VAN BUREN, J. P.; KILARA, A.; LEWIS, B. A.; MANGINO, M. E. A collaborative study to develop a standardised food protein solubility procedure. **Journal of Food Science**, v.50, n.6, p.1715-1718, 1985.
- [61] MORRISSEY, P. A.; MULVIHILL, D. M.; O'NEILL, M. O. Functional Properties of Muscle Proteins. In: **Developments in Food Proteins-5**, cap.5, p.195-256, London: Blackie Academic & Professional, 1982.
- [62] MULVIHILL, D. M.; FOX, P. F. Physic-chemical and functional properties of milk proteins. In: **Developments in Dairy Chemistry-4**, cap.4, p.131-172, London: Elsevier Applied Science, 1989.

- [63] MURRAY, B. S.; DESHAIRES, C. Monitoring protein fouling of metal surfaces via a quartz crystal microbalance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.227, n.1, p.32-41, 2000.
- [64] MUTILANGI, W. R. M.; KILARA, A. Functional properties of heat-denatured whey protein. I Solubility. **Milchwissenschaft**, v.40, n. 6, p.338-340, 1985.
- [65] NAKAI, S.; CHAN, L. Structure modification and functionality of whey proteins: quantitative structure-activity relationship approach. **Journal of Dairy Science**, v.68, n.10, p.2763-2772, 1985.
- [66] PASSOS, M. H. C. R. **Estudo da dispersão de depósitos incrustantes obtidos em pasteurizadores de leite por detergentes ácidos e alcalinos: influência do pH, tempo e temperatura de reação.** Campinas, 1992. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 136p.
- [67] PATERSON, W. R.; FRYER, P. J. A reaction engineering approach to the analysis of fouling. **Chemical Engineering Science**, v.43, n.7, p.1714-1717, 1988.
- [68] PETERMEIER, H.; BENNING, R.; DELGADO, A.; ZULOZIK, U.; HINRICHS, J.; BECKER, T. Hybrid model of the fouling process in tubular heat exchangers for the dairy industry. **Journal of Food Engineering**, v.55, n.1, p.9-17, 2002.
- [69] PUNIDADAS, P.; KELLAR, M. Selected physical properties of liquid egg products at pasteurisation temperatures. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.23, n. , p.153-168, 1999.

- [70] RAO, M. A. Rheology of liquid foods. **Journal of Texture Studies**, v.8, n.2, p.135-168, 1977.
- [71] RAO, H. G. R. Mechanisms of flux decline during ultrafiltration of dairy products and influence of pH on flux rates of whey and buttermilk. **Desalination**, v.144, n.1-3, p.319-324, 2002.
- [72] REITZER, B. J. Rate of scale formation ion tubular heat exchangers. **Industrial & Engineering Chemistry**, v.3, n.4, p.345-348, 1964.
- [73] ROMANOFF, A. L.; ROMANOFF, A. J. **The Avian Egg**. New York: John Wiley & Sons Inc, 1963. 918p.
- [74] SANDU, C; LUND, D. Fouling of heat transfer equipment by food fluids:computacional models. **Food Process Engineering**, v.78, n.218, p.12-30, 1982.
- [75] SARKAR, B. P.; SINGH, B. P. N.; NARAIN, M. Milk scale deposition on heated surface under laminar flow. **Journal of Food Science and Technology**, v.24, n.2, p.73-77, 1987.
- [76] SAWYER, L.; KONTOPIDIS, G. The core lipocalin, bovine β -lactoglobulin. **Biochimica et Biophysica Acta**, v.1482, n.1-2, p.136-148, 2000.
- [77] SCALZO, A.M.; DICKERSON, R. W.; READ, R. B.; PARKER, R. W. Residence times of egg products in holding tubes of egg pasteurizers. **Food Technology**, v.23, n.5, p.80-83, 1969.

- [78] SISSOM, L. E.; PITTS, D. R. **Fenômenos de Transporte**. Trad. de Adir M. Luiz. Rio de Janeiro: Guanabara, 1988. 765p.
- [79] SOOD, S. M.; SIDHU, K. S.; DEWAN, R. K. Voluminosity of bovine and buffalo casein micelles at different temperatures. **Milchwissenschaft**, v.31, n.8, p.470-473, 1976.
- [80] STADELMAN, W. J. The Egg Industry. In: **Egg Science and Technology**, cap. 1, p.1-7, New York: The Haworth Press, 1995.
- [81] STEINHAGEN, H. M.; ZHAO, Q. Investigation of low fouling surface alloys made by ion implantation technology. **Chemical Engineering Science**, v.52, n.19, p.3321-3332, 1997.
- [82] TABOREK, J.; AOKI, T.; RITTER, R. B.; PALEN, J. W. Fouling: the major unresolved problem in the heat transfer. **Chemical Engineering Progress**, v.68, n.2, p.59-67, 1972.
- [83] TONG, P. S.; BARBANO, D. M.; RUDAN, M. A. Characterisation of proteinaceous membrane foulants and flux decline during the early stages of whole milk ultrafiltration. **Journal of Dairy Science**, v.71, n.3, p.604-612, 1988.
- [84] UNIVERSITY OF SURREY. The process heat transfer and multiphase operations group. **Disponível na Internet::** uk/dptri/hms/fouling.htm. 25 ago. 1999.
- [85] VAN BOEKEL, M. A. J. S.; WALSTRA, P. Use of kinetics in studying heat-induced changes in foods. In: **Heat-Induced Changes in Milk**, cap. 2, p.22-50, Belgium, 1995. 455p.

- [86] VEISSEYRE, R. **Lactologia Técnica: composición, recogida, tratamiento y transformación de la leche en países templados y calientes.** Versão espanhola de Jesus Ventanas Barroso. Acribia: Zaragoza, 1988. 643p.
- [87] VISSER, J.; JEURNINK, T. J. M. Fouling of heat exchangers in the dairy industry. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v.14, n.4, p.407-424, 1997.
- [88] VOJDANI, F. Solubility. In: **Methods of Testing Protein Functionality**, cap 2, p.11-60, London: Blackie Academic & Professional, 1996.
- [89] WIT, J. N. Functional Properties of Whey Proteins. In: **Developments in Dairy Chemistry-4**, cap.8, p.285-321, London: Elsevier Applied Science, 1989.
- [90] WIT, J. N.; KLARENBECK, G. Effects of various heat treatments on structure and solubility of whey proteins. **Journal of Dairy Science**, v.67, n.11, p.2701-2710, 1984.
- [91] WONG, Y. C.; HERALD, T. J.; HACHMEISTER, K. A. Comparison between irradiated and thermally pasteurised liquid egg white on functional, physical and microbiological properties. **Poultry Science**, v.75, n.6, p.803-808, 1996a.
- [92] WONG, W. S.; CAMIRON, W. M.; PAVLATH, A. E. Structures and functionality of milk proteins. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.36, n.8, p. 807-844, 1996b.
- [93] WOODWARD, S. A.; COTTERILL, O. J. Electrophoresis and chromatography of heat treated plain, sugared and salted whole egg. **Journal of Food Science**, v.48, n.2, p.501-506, 1983.

APÊNDICE

APÊNDICE A1: Programa Incrustação:

Program Incrustacao (!leite escoando no interior do tubo de raio interno valendo 0,02m)

!Declaracao das variaveis que precisam armazenar dados

```
dimension h(0:20),tbm(0:20),cam(0:20),r(0:20),to(0:20)
dimension den(0:20),u(0:20),rd(0:20),aa(0:20),dr(0:20)
dimension caol(0:20),cpm(0:20),z(0:20),vzm(0:20),rhom(0:20)
dimension akm(0:20),visca(0:20),pr(0:20),sc(0:20),dab(0:20)
dimension re(0:20),rein(0:20),reaco(0:20),rext(0:20),dq(0:20)
dimension tag(0:20),dareaint(0:20),cpmag(0:20),hext(0:20),bb(0:20)
dimension reag(0:20),prag(0:20),vzmag(0:20),cc(0:20),dd(0:20)
dimension rhomag(0:20),akmag(0:20),viscmag(0:20),f(0:20),c(0:20)
real kxa(0:20),ma,mf
open(9,file='incrustacao leite.dat')
pi=4*atan(1.)
akaco=16.
rhoam=1388.9
```

!Declaracao das variaveis fixas

```
Print*, 'Entre com a massa molecular do fluido'
Read*, mf
Print*, 'Entre com a concentracao proteica media do fluido'
Read*, cabmo
Print*, 'Entre com a massa molecular da proteina'
Read*, ma
Print*, 'Entre com o numero de divisoes ao longo do tubo'
Read*, n
Print*, 'Entre com o intervalo de tempo para a integracao'
Read*, dt
Print*, 'Entre com o valor da temperatura media do fluido no tubo'
Read*, tbmo
Print*, 'Entre com o valor do comprimento do cilindro infinitesimal'
Read*, dz
Print*, 'Entre com o valor da vazao do fluido na entrada do tubo'
Read*, w
Print*, 'Entre com o valor do raio no tempo inicial'
Read*, ro
Print*, 'Entre com o valor da vazao da agua na entrada do tubo'
Read*, wag
Print*, 'Entre com o valor da temperatura inicial da agua'
Read*, tagi
```

```

    rlim=0.7*ro
    t=0
    tmax=100000.
    iter=0
    nprint=10000. !iter e o numero de iteracoes;guarda resultado a cada nprint iteracoes
    Do i=0,n
        r(i)=ro
    end do
10  i=0
    iter=iter+1
    tbm(i)=tbmo
    cam(i)=cabmo
    tag(i)=tagi
11  z(i)=i*dz
    cpm(i)=cp(cam(i))
    cpmag(i)=cpag(tag(i))
    rhom(i)=rho(tbm(i),cam(i))
    rhomag(i)=rhoag(tag(i))
! Calculo da velocidade media pela equacao da continuidade
    c(i)=rhom(i)/mf
    vzm(i)=w/(pi*rhom(i)*r(i)**2)
    vzmag(i)=wag/(pi*rhomag(i)*0.000115563)
    akm(i)=ak(tbm(i),cam(i))
    akmag(i)=akag(tag(i))
    visca(i)=visc(tbm(i),cam(i))
    viscmag(i)=viscag(tag(i))
    pr(i)=cpm(i)*visca(i)/akm(i)
    prag(i)=cpmag(i)*viscmag(i)/akmag(i)
    dab(i)=dabb(tbm(i),cam(i))
    sc(i)=visca(i)/(rhom(i)*dab(i))
    re(i)=(vzm(i)*rhom(i)*2.*r(i))/visca(i)
    reag(i)=(vzmag(i)*rhomag(i)*0.0215)/viscmag(i)
    dareaint(i)=2.*pi*r(i)*dz
    areaext=2.*pi*0.03175*dz
    Print*,!'
! Calculo do coeficiente interno de transferencia de calor para escoamento turbulento no
interior do tubo interno
    f(i)=(0.79*alog(re(i))-1.64)**(-2)
    den(i)=1.07+12.7*sqrt(f(i)/8.)*(pr(i)**0.6-1)
    h(i)=((f(i)/8.)*re(i)*pr(i))/(den(i))*akm(i)/(2.*r(i))
! Calculo do coeficiente interno de transferencia de calor para escoamento turbulento na
regiao anular
    hext(i)=0.023*reag(i)**0.8*prag(i)**0.4
! Calculo do fluxo de calor
    rein(i)=1/(0.006283*h(i))
    reaco(i)=(alog(0.021/0.02))/(2*16.*pi*dz)

```

```

    rext(i)=1/(areaext*hext(i))
    dd(i)=1+reaco(i)/rext(i)
    cc(i)=reaco(i)*tag(i)/(rext(i)*(1+reaco(i)/rext(i)))
    bb(i)=rein(i)/(reaco(i)*(1+rein(i)/reaco(i)))
    aa(i)=tbm(i)/(1+rein(i)/reaco(i))
    rd(i)=alog(0.04/(2*r(i)))/(2*pi*0.00433*dz)
    u(i)=1/(0.006283*rein(i)+0.006283*reaco(i)+0.006283*rext(i)+0.006283*rd(i))
    dq(i)=u(i)*dareaint(i)*(tag(i)-tbm(i))
! A concentracao proteica de saturacao depende da temperatura da parede To
    to(i)=(aa(i)+bb(i)+cc(i))/(1-bb(i)/dd(i))
    caol(i)=0.0002398-0.000001787*to(i)
! Calculo do coeficiente de transferencia de massa utilizando a Analogia de Chilton-
Colburn
    kxa(i)=h(i)*c(i)/(rhoam(i)*cpm(i))*(pr(i)/sc(i))**0.67
! Calculo dos perfis de temperatura e concentracao em t=0
    If(i.lt.n)then
        i=i+1
        dcam=2.*pi/(w*c(i-1))*(rhoam(i-1)*kxa(i-1)*(cam(i-1)-caol(i-1)))*r(i-1)*dz
        cam(i)=cam(i-1)-dcam
        tbm(i)=tbm(i-1)+dq(i-1)/(w*cpm(i-1))
        tag(i)=tbm(i)+tag(i-1)-tbm(i-1)+(tag(i-1)-tbm(i-1))*(-u(i-1)*(1/(wag*cpmag(i-1))+1/(w*cpm(i-1)))*dareaint(i-1))
        go to 11
! Calculo da variacao do raio do tubo com o tempo. Calculo de dr para cada 1000 segundos
    else
        t=t+dt
        do i=1,n
            dr(i)=-ma*kxa(i)/(c(i)*rhoam)*(cam(i)-caol(i))*dt
            r(i)=r(i)+dr(i)
        end do
! Executar o programa ate o raio diminuir em 30 por cento, ou ate um tempo maximo de
10000s
        rmin=ro
        do i=1,n
            if(r(i).lt.rmin)rmin=r(i)
        end do
! Imprimir os resultados a cada 1000 segundos.
        if(mod(iter,nprint).eq.0)then
            write(9,*)'tempo=',t
            do i=1,n
                write(9,*)z(i),r(i),cam(i),h(i),kxa(i)
            end do
        end if
        if(rmin.le.rlim.or.t.gt.tmax)stop
        go to 10
    end if
end
end

```

```

!Determinacao das propriedades termofisicas do leite
function ak(x1,x2)
! Transformar a unidade de concentracao para porcentagem
x=x2*18000./1025.
x3=x1+273.15
ak=(-6.e-6*x3**2+5.08e-3*x3-0.374)*(1-0.54*(0.13-x))
return
end
function cp(x2)
x=x2*18000.*100/1025.
cp=4180.+20.*(13.-x)
return
end
function cpag(x5)
cpag=4195.21-0.93*x5+0.011*x5**2
return
end
function rho(x1,x2)
x=x2*18000.*100/1025.
rho=(0.9861*(13.-x)**0.045+0.004/(exp(1.32*(55-x1))-exp(-1.32*(55-x1)))-
! 0.55*0.001*x1)*1000.
return
end
function rhoag(x5)
rhoag=1007.55-0.44*x5
return
end
function akag(x5)
akag=0.57+0.00124*x5
return
end
function visc(x1,x2)
x=x2*18000.*100/1025.
visc=1./0.43*exp(0.249-0.013*x1+0.000052*x1**2+(0.02549-0.000098*
! x1+0.0000004*x1**2)*(12-x)+(0.000543-0.0000139*x1+0.000000117*x1**2)*(12-
x)**2)*0.001
return
end
function viscag(x5)
viscag=0.0015-0.0000283*x5+0.000000169*x5**2
return
end
function dabb(x1,x2)
x=1e-3/x2
x3=x1+273.15
dabb=7.4e-8*6.84*x3/(2.5*0.13**0.6)*1e-4
return

```

end

Program Incrustacao (!leite escoando no interior do tubo de raio interno valendo 0,01m)

!Declaracao das variaveis que precisam armazenar dados

```
dimension h(0:20),tbm(0:20),cam(0:20),r(0:20),to(0:20)
dimension den(0:20),u(0:20),rd(0:20),aa(0:20),dr(0:20)
dimension caol(0:20),cpm(0:20),z(0:20),vzm(0:20),rhom(0:20)
dimension akm(0:20),visca(0:20),pr(0:20),sc(0:20),dab(0:20)
dimension re(0:20),rein(0:20),reaco(0:20),rext(0:20),dq(0:20)
dimension tag(0:20),dareaint(0:20),cpmag(0:20),hext(0:20),bb(0:20)
dimension reag(0:20),prag(0:20),vzmag(0:20),cc(0:20),dd(0:20)
dimension rhomag(0:20),akmag(0:20),viscmag(0:20),f(0:20),c(0:20)
real kxa(0:20),ma,mf
open(9,file='incrustacaoleitetubo2.dat')
pi=4*atan(1.)
akaco=16.
rhoam=1388.9
```

!Declaracao das variaveis fixas

```
Print*, 'Entre com a massa molecular do fluido'
Read*, mf
Print*, 'Entre com a concentracao proteica media do fluido'
Read*, cabmo
Print*, 'Entre com a massa molecular da proteina'
Read*, ma
Print*, 'Entre com o numero de divisoes ao longo do tubo'
Read*, n
Print*, 'Entre com o intervalo de tempo para a integracao'
Read*, dt
Print*, 'Entre com o valor da temperatura media do fluido no tubo'
Read*, tbmo
Print*, 'Entre com o valor do comprimento do cilindro infitesimal'
Read*, dz
Print*, 'Entre com o valor da vazao do fluido na entrada do tubo'
Read*, w
Print*, 'Entre com o valor do raio no tempo inicial'
Read*, ro
Print*, 'Entre com o valor da vazao da agua na entrada do tubo'
Read*, wag
Print*, 'Entre com o valor da temperatura inicial da agua'
Read*, tagi
```

```
rlim=0.7*ro
t=0
```

```

tmax=100000.
iter=0
nprint=10000. !iter e o numero de iteracoes;guarda resultado a cada nprint iteracoes
Do i=0,n
r(i)=ro
end do
10 i=0
iter=iter+1
tbm(i)=tbmo
cam(i)=cabmo
tag(i)=tagi
11 z(i)=i*dz
cpm(i)=cp(cam(i))
cpmag(i)=cpag(tag(i))
rhom(i)=rho(tbm(i),cam(i))
rhomag(i)=rhoag(tag(i))
! Calculo da velocidade media pela equacao da continuidade
c(i)=rhom(i)/mf
vzm(i)=w/(pi*rhom(i)*r(i)**2)
vzmag(i)=wag/(pi*rhomag(i)*0.000064803)
akm(i)=ak(tbm(i),cam(i))
akmag(i)=akag(tag(i))
visca(i)=visc(tbm(i),cam(i))
viscmag(i)=viscag(tag(i))
pr(i)=cpm(i)*visca(i)/akm(i)
prag(i)=cpmag(i)*viscmag(i)/akmag(i)
dab(i)=dabb(tbm(i),cam(i))
sc(i)=visca(i)/(rhom(i)*dab(i))
re(i)=(vzm(i)*rhom(i)*2.*r(i))/visca(i)
reag(i)=(vzmag(i)*rhomag(i)*0.0161)/viscmag(i)
dareaint(i)=2.*pi*r(i)*dz
areaext=2.*pi*0.01905*dz
Print*,!
! Calculo do coeficiente interno de transferencia de calor para escoamento turbulento no
interior do tubo interno
f(i)=(0.79*alog(re(i))-1.64)**(-2)
den(i)=1.07+12.7*sqrt(f(i)/8.)*(pr(i)**0.6-1)
h(i)=((f(i)/8.)*re(i)*pr(i))/(den(i)*akm(i)/(2.*r(i))
! Calculo do coeficiente interno de transferencia de calor para escoamento turbulento na
regiao anular
hext(i)=0.023*reag(i)**0.8*prag(i)**0.4
! Calculo do fluxo de calor
rein(i)=1/(0.002529*h(i))
reaco(i)=(alog(0.011/0.010))/(2*16.*pi*dz)
rext(i)=1/(areaext*hext(i))
dd(i)=1+reaco(i)/rext(i)
cc(i)=reaco(i)*tag(i)/(rext(i)*(1+reaco(i)/rext(i)))

```

```

bb(i)=rein(i)/(reaco(i)*(1+rein(i)/reaco(i)))
aa(i)=tbm(i)/(1+rein(i)/reaco(i))
rd(i)=alog(0.02/(2*r(i)))/(2*pi*0.00433*dz)
u(i)=1/(0.003142*rein(i)+ 0.003142*reaco(i)+ 0.003142*rext(i)+ 0.003142*rd(i))
dq(i)=u(i)*dareaint(i)*(tag(i)-tbm(i))
! A concentracao proteica de saturacao depende da temperatura da parede To
to(i)=(aa(i)+bb(i)+cc(i))/(1-bb(i)/dd(i))
caol(i)=0.0002398-0.000001787*to(i)
! Calculo do coeficiente de transferencia de massa utilizando a Analogia de Chilton-
Colburn
kxa(i)=h(i)*c(i)/(rhoam(i)*cpm(i))*(pr(i)/sc(i))**0.67
! Calculo dos perfis de temperatura e concentracao em t=0
If(i.lt.n)then
i=i+1
dcam=2.*pi/(w*c(i-1))*(rhoam(i-1)*kxa(i-1)*(cam(i-1)-caol(i-1)))*r(i-1)*dz
cam(i)=cam(i-1)-dcam
tbm(i)=tbm(i-1)+dq(i-1)/(w*cpm(i-1))
tag(i)=tbm(i)+tag(i-1)-tbm(i-1)+(tag(i-1)-tbm(i-1))*(-u(i-1)*(1/(wag*cpmag(i-
1)))+1/(w*cpm(i-1)))*dareaint(i-1))
go to 11
! Calculo da variacao do raio do tubo com o tempo. Calculo de dr para cada 1000 segundos
Else
t=t+dt
do i=1,n
dr(i)=-ma*kxa(i)/(c(i)*rhoam)*(cam(i)-caol(i))*dt
r(i)=r(i)+dr(i)
end do
! Executar o programa ate o raio diminuir em 30 por cento, ou ate um tempo maximo de
10000s
rmin=ro
do i=1,n
if(r(i).lt.rmin)rmin=r(i)
end do
! Imprimir os resultados a cada 1000 segundos.
if(mod(iter,nprint).eq.0)then
write(9,*)'tempo=',t
do i=1,n
write(9,*)z(i),r(i),cam(i),h(i),kxa(i)
end do
end if
if(rmin.le.rlim.or.t.gt.tmax)stop
go to 10
end if
end

! Determinacao das propriedades termofisicas do leite
function ak(x1,x2)

```

```

! Transformar a unidade de concentracao para porcentagem
x=x2*18000./1025.
x3=x1+273.15
ak=(-6.e-6*x3**2+5.08e-3*x3-0.374)*(1-0.54*(0.13-x))
return
end
function cp(x2)
x=x2*18000.*100/1025.
cp=4180.+20.*(13.-x)
return
end
function cpag(x5)
cpag=4195.21-0.93*x5+0.011*x5**2
return
end
function rho(x1,x2)
x=x2*18000.*100/1025.
rho=(0.9861*(13.-x)**0.045+0.004/(exp(1.32*(55-x1))-exp(-1.32*(55-x1)))-
! 0.55*0.001*x1)*1000.
return
end
function rhoag(x5)
rhoag=1007.55-0.44*x5
return
end
function akag(x5)
akag=0.57+0.00124*x5
return
end
function visc(x1,x2)
x=x2*18000.*100/1025.
visc=1./0.43*exp(0.249-0.013*x1+0.000052*x1**2+(0.02549-0.000098*
! x1+0.0000004*x1**2)*(12-x)+(0.000543-0.0000139*x1+0.000000117*x1**2)*(12-
x)**2)*0.001
return
end
function viscag(x5)
viscag=0.0015-0.0000283*x5+0.000000169*x5**2
return
end
function dabb(x1,x2)
x=1e-3/x2
x3=x1+273.15
dabb=7.4e-8*6.84*x3/(2.5*0.13**0.6)*1e-4
return
end

```

Program Incrustacao (!clara de ovo escoando no interior do tubo de raio interno valendo 0,04m)

!Declaracao das variaveis que precisam armazenar dados

```
dimension h(0:20),tbm(0:20),cam(0:20),r(0:20),to(0:20)
dimension den(0:20),u(0:20),rd(0:20),aa(0:20),dr(0:20)
dimension caol(0:20),cpm(0:20),z(0:20),vzm(0:20),rhom(0:20)
dimension akm(0:20),visca(0:20),pr(0:20),sc(0:20),dab(0:20)
dimension re(0:20),rein(0:20),reaco(0:20),rext(0:20),dq(0:20)
dimension tag(0:20),dareaint(0:20),cpmag(0:20),hext(0:20),bb(0:20)
dimension reag(0:20),prag(0:20),vzmag(0:20),cc(0:20),dd(0:20)
dimension rhomag(0:20),akmag(0:20),viscmag(0:20),f(0:20),c(0:20)
real kxa(0:20),ma,mf
open(9,file='incrustacaoclara tubo1.dat')
pi=4*atan(1.)
akaco=16.
rhoam=1388.9
```

!Declaracao das variaveis fixas

```
Print*,'Entre com a massa molecular do fluido'
Read*,mf
Print*,'Entre com a concentracao proteica media do fluido'
Read*,cabmo
Print*,'Entre com a massa molecular da proteina'
Read*,ma
Print*,'Entre com o numero de divisoes ao longo do tubo'
Read*,n
Print*,'Entre com o intervalo de tempo para a integracao'
Read*,dt
Print*,'Entre com o valor da temperatura media do fluido no tubo'
Read*,tbmo
Print*,'Entre com o valor do comprimento do cilindro infitesimal'
Read*,dz
Print*,'Entre com o valor da vazao do fluido na entrada do tubo'
Read*,w
Print*,'Entre com o valor do raio no tempo inicial'
Read*,ro
Print*,'Entre com o valor da vazao da agua na entrada do tubo'
Read*,wag
Print*,'Entre com o valor da temperatura inicial da agua'
Read*,tagi

rlim=0.7*ro
```

```

t=0
tmax=100000.
iter=0
nprint=10000. !iter e o numero de iteracoes;guarda resultado a cada nprint iteracoes
Do i=0,n
r(i)=ro
end do
10 i=0
iter=iter+1
tbm(i)=tbmo
cam(i)=cabmo
tag(i)=tagi
11 z(i)=i*dz
cpm(i)=cp(cam(i))
cpmag(i)=cpag(tag(i))
rhom(i)=rho(tbm(i),cam(i))
rhomag(i)=rhoag(tag(i))
! Calculo da velocidade media pela equacao da continuidade
c(i)=rhom(i)/mf
vzm(i)=w/(pi*rhom(i)*r(i)**2)
vzmag(i)=wag/(pi*rhomag(i)*0.000115563)
akm(i)=ak(tbm(i),cam(i))
akmag(i)=akag(tag(i))
visca(i)=(0.04281+0.0005326*tbm(i))*(32*w/rhom(i)/(pi*(2*r(i))**3))**(-0.4422)
viscmag(i)=viscag(tag(i))
pr(i)=cpm(i)*visca(i)/akm(i)
prag(i)=cpmag(i)*viscmag(i)/akmag(i)
dab(i)=dabb(tbm(i),cam(i))
sc(i)=visca(i)/(rhom(i)*dab(i))
re(i)=(vzm(i)*rhom(i)*2.*r(i))/visca(i)
reag(i)=(vzmag(i)*rhomag(i)*0.0215)/viscmag(i)
dareaint(i)=2.*pi*r(i)*dz
areaext=2.*pi*0.03175*dz
Print*,!
! Calculo do coeficiente interno de transferencia de calor para escoamento turbulento no
interior do tubo interno
f(i)=(0.79*alog(re(i))-1.64)**(-2)
den(i)=1.07+12.7*sqrt(f(i)/8.)*(pr(i)**0.6-1)
h(i)=((f(i)/8.)*re(i)*pr(i))/(den(i)*akm(i)/(2.*r(i)))
! Calculo do coeficiente interno de transferencia de calor para escoamento turbulento na
regiao anular
hext(i)=0.023*reag(i)**0.8*prag(i)**0.4
! Calculo do fluxo de calor
rein(i)=1/(0.006283*h(i))
reaco(i)=(alog(0.021/0.02))/(2*16.*pi*dz)
rext(i)=1/(areaext*hext(i))
dd(i)=1+reaco(i)/rext(i)

```

```

cc(i)=reaco(i)*tag(i)/(rext(i)*(1+reaco(i)/rext(i)))
bb(i)=rein(i)/(reaco(i)*(1+rein(i)/reaco(i)))
aa(i)=tbm(i)/(1+rein(i)/reaco(i))
rd(i)=alog(0.04/(2*r(i)))/(2*pi*0.00433*dz)
u(i)=1/(0.006283*rein(i)+0.006283*reaco(i)+0.006283*rext(i)+0.006283*rd(i))
dq(i)=u(i)*dareaint(i)*(tag(i)-tbm(i))
! A concentracao proteica de saturacao depende da temperatura da parede To
to(i)=(aa(i)+bb(i)+cc(i))/(1-bb(i)/dd(i))
caol(i)=0.000156116-0.000000626554*to(i)
! Calculo do coeficiente de transferencia de massa utilizando a Analogia de Chilton-
Colburn
kxa(i)=h(i)*c(i)/(rhoam(i)*cpm(i))*(pr(i)/sc(i))**0.67
! Calculo dos perfis de temperatura e concentracao em t=0
If(i.lt.n)then
i=i+1
dcam=2.*pi/(w*c(i-1))*(rhoam(i-1)*kxa(i-1)*(cam(i-1)-caol(i-1)))*r(i-1)*dz
cam(i)=cam(i-1)-dcam
tbm(i)=tbm(i-1)+dq(i-1)/(w*cpm(i-1))
tag(i)=tbm(i)+tag(i-1)-tbm(i-1)+(tag(i-1)-tbm(i-1))*(-u(i-1)*(1/(wag*cpmag(i-
1))+1/(w*cpm(i-1)))*dareaint(i-1))
go to 11
! Calculo da variacao do raio do tubo com o tempo. Calculo de dr para cada 1000 segundos
else
t=t+dt
do i=1,n
dr(i)=-ma*kxa(i)/(c(i)*rhoam)*(cam(i)-caol(i))*dt
r(i)=r(i)+dr(i)
end do
! Executar o programa ate o raio diminuir em 30 por cento, ou ate um tempo maximo de
10000s
rmin=ro
do i=1,n
if(r(i).lt.rmin)rmin=r(i)
end do
! Imprimir os resultados a cada 1000 segundos.
if(mod(iter,nprint).eq.0)then
write(9,*)'tempo=',t
do i=1,n
write(9,*)z(i),r(i),cam(i),h(i),kxa(i)
end do
end if
if(rmin.le.rlim.or.t.gt.tmax)stop
go to 10
end if
end
end
!Determinacao das propriedades termofisicas da clara do ovo
function ak(x1,x2)

```

```

! Transformar a unidade de concentracao para porcentagem
  x=x2*45000./1020.47
  x3=x1+273.15
  ak=1.16*(0.486+0.00155*x3-0.000005*x1**2)*(1-0.0054*(13-x6))
  return
end
function cp(x2)
  x=x2*45000./1020.47
  cp=4180.*(1-(0.12-x))+1660.*(0.12-x)
  return
end
function cpag(x5)
  cpag=4195.21-0.93*x5+0.011*x5**2
  return
end
function rho(x1)
  rho=1048.6-0.6941*x1
  return
! end
function rhoag(x5)
  rhoag=1007.55-0.44*x5
  return
end
function akag(x5)
  akag=0.57+0.00124*x5
  return
end
function viscag(x5)
  viscag=0.0015-0.0000283*x5+0.000000169*x5**2
  return
end
function dabb(x1,x2)
! x=1e-3/x2
  x3=x1+273.15
  dabb=7.4e-8*6.84*x3/(1.02*2.3**0.6)*1e-4
  return
end

```

Program Incrustacao (!clara de ovo escoando no interior do tubo de raio interno valendo 0,01m)

!Declaracao das variaveis que precisam armazenar dados

```
dimension h(0:20),tbm(0:20),cam(0:20),r(0:20),to(0:20)
dimension den(0:20),u(0:20),rd(0:20),aa(0:20),dr(0:20)
dimension caol(0:20),cpm(0:20),z(0:20),vzm(0:20),rhom(0:20)
dimension akm(0:20),visca(0:20),pr(0:20),sc(0:20),dab(0:20)
dimension re(0:20),rein(0:20),reaco(0:20),rext(0:20),dq(0:20)
dimension tag(0:20),dareaint(0:20),cpmag(0:20),hext(0:20),bb(0:20)
dimension reag(0:20),prag(0:20),vzmag(0:20),cc(0:20),dd(0:20)
dimension rhomag(0:20),akmag(0:20),viscmag(0:20),f(0:20),c(0:20)
real kxa(0:20),ma,mf
open(9,file='incrustacaoclaratubo2.dat')
pi=4*atan(1.)
akaco=16.
rhoam=1388.9
```

!Declaracao das variaveis fixas

```
Print*, 'Entre com a massa molecular do fluido'
Read*, mf
Print*, 'Entre com a concentracao proteica media do fluido'
Read*, cabmo
Print*, 'Entre com a massa molecular da proteina'
Read*, ma
Print*, 'Entre com o numero de divisoes ao longo do tubo'
Read*, n
Print*, 'Entre com o intervalo de tempo para a integracao'
Read*, dt
Print*, 'Entre com o valor da temperatura media do fluido no tubo'
Read*, tbmo
Print*, 'Entre com o valor do comprimento do cilindro infitesimal'
Read*, dz
Print*, 'Entre com o valor da vazao do fluido na entrada do tubo'
Read*, w
Print*, 'Entre com o valor do raio no tempo inicial'
Read*, ro
Print*, 'Entre com o valor da vazao da agua na entrada do tubo'
Read*, wag
Print*, 'Entre com o valor da temperatura inicial da agua'
Read*, tagi

rlim=0.7*ro
```

```

t=0
tmax=100000.
iter=0
nprint=10000. !iter e o numero de iteracoes;guarda resultado a cada nprint iteracoes
Do i=0,n
r(i)=ro
end do
10 i=0
iter=iter+1
tbm(i)=tbmo
cam(i)=cabmo
tag(i)=tagi
11 z(i)=i*dz
cpm(i)=cp(cam(i))
cpmag(i)=cpag(tag(i))
rhom(i)=rho(tbm(i),cam(i))
rhomag(i)=rhoag(tag(i))
! Calculo da velocidade media pela equacao da continuidade
c(i)=rhom(i)/mf
vzm(i)=w/(pi*rhom(i)*r(i)**2)
vzmag(i)=wag/(pi*rhomag(i)*0.000064803)
akm(i)=ak(tbm(i),cam(i))
akmag(i)=akag(tag(i))
visca(i)=(0.04281+0.0005326*tbm(i))*(32*w/rhom(i)/(pi*(2*r(i))**3))**(-0.4422)
viscmag(i)=viscag(tag(i))
pr(i)=cpm(i)*visca(i)/akm(i)
prag(i)=cpmag(i)*viscmag(i)/akmag(i)
dab(i)=dabb(tbm(i),cam(i))
sc(i)=visca(i)/(rhom(i)*dab(i))
re(i)=(vzm(i)*rhom(i)*2.*r(i))/visca(i)
reag(i)=(vzmag(i)*rhomag(i)*0.0161)/viscmag(i)
dareaint(i)=2.*pi*r(i)*dz
areaext=2.*pi*0.01905*dz
Print','
! Calculo do coeficiente interno de transferencia de calor para escoamento turbulento no
interior do tubo interno
f(i)=(0.79*alog(re(i))-1.64)**(-2)
den(i)=1.07+12.7*sqrt(f(i)/8.)*(pr(i)**0.6-1)
h(i)=((f(i)/8.)*re(i)*pr(i))/(den(i)*akm(i)/(2.*r(i)))
! Calculo do coeficiente interno de transferencia de calor para escoamento turbulento na
regiao anular
hext(i)=0.023*reag(i)**0.8*prag(i)**0.4
! Calculo do fluxo de calor
rein(i)=1/(0.003142*h(i))
reaco(i)=(alog(0.011/0.010))/(2*16.*pi*dz)
rext(i)=1/(areaext*hext(i))
dd(i)=1+reaco(i)/rext(i)

```

```

cc(i)=reaco(i)*tag(i)/(rext(i)*(1+reaco(i)/rext(i)))
bb(i)=rein(i)/(reaco(i)*(1+rein(i)/reaco(i)))
aa(i)=tbm(i)/(1+rein(i)/reaco(i))
rd(i)=alog(0.02/(2*r(i)))/(2*pi*0.00433*dz)
u(i)=1/(0.003142*rein(i)+0.003142*reaco(i)+0.003142*rext(i)+0.003142*rd(i))
dq(i)=u(i)*dareaint(i)*(tag(i)-tbm(i))
! A concentracao proteica de saturacao depende da temperatura da parede To
to(i)=(aa(i)+bb(i)+cc(i))/(1-bb(i)/dd(i))
caol(i)=0.0001156116-0.000000626554*to(i)
! Calculo do coeficiente de transferencia de massa utilizando a Analogia de Chilton-
Colburn
kxa(i)=h(i)*c(i)/(rhoam(i)*cpm(i))*(pr(i)/sc(i))**0.67
! Calculo dos perfis de temperatura e concentracao em t=0
If(i.lt.n)then
i=i+1
dcam=2.*pi/(w*c(i-1))*(rhoam(i-1)*kxa(i-1)*(cam(i-1)-caol(i-1)))*r(i-1)*dz
cam(i)=cam(i-1)-dcam
tbm(i)=tbm(i-1)+dq(i-1)/(w*cpm(i-1))
tag(i)=tbm(i)+tag(i-1)-tbm(i-1)+(tag(i-1)-tbm(i-1))*(-u(i-1)*(1/(wag*cpmag(i-
1))+1/(w*cpm(i-1)))*dareaint(i-1))
go to 11
! Calculo da variacao do raio do tubo com o tempo. Calculo de dr para cada 1000 segundos
else
t=t+dt
do i=1,n
dr(i)=-ma*kxa(i)/(c(i)*rhoam)*(cam(i)-caol(i))*dt
r(i)=r(i)+dr(i)
end do
! Executar o programa ate o raio diminuir em 30 por cento, ou ate um tempo maximo de
10000s
rmin=ro
do i=1,n
if(r(i).lt.rmin)rmin=r(i)
end do
! Imprimir os resultados a cada 1000 segundos.
if(mod(iter,nprint).eq.0)then
write(9,*)'tempo=',t
do i=1,n
write(9,*)z(i),r(i),cam(i),h(i),kxa(i)
end do
end if
if(rmin.le.rlim.or.t.gt.tmax)stop
go to 10
end if
end
end
! Determinacao das propriedades termofisicas da clara do ovo

```

```

function ak(x1,x2)
! Transformar a unidade de concentracao para porcentagem
x=x2*45000./1020.47
x3=x1+273.15
ak=1.16*(0.486+0.00155*x3-0.000005*x1**2)*(1-0.0054*(13-x6))
return
end
function cp(x2)
x=x2*45000./1020.47
cp=4180.*(1-(0.12-x))+1660.*(0.12-x)
return
end
function cpag(x5)
cpag=4195.21-0.93*x5+0.011*x5**2
return
end
function rho(x1)
rho=1048.6-0.6941*x1
return
end
function rhoag(x5)
rhoag=1007.55-0.44*x5
return
end
function akag(x5)
akag=0.57+0.00124*x5
return
end
function viscag(x5)
viscag=0.0015-0.0000283*x5+0.000000169*x5**2
return
end
function dabb(x1,x2)
x=1e-3/x2
x3=x1+273.15
dabb=7.4e-8*6.84*x3/(1.02*2.3**0.6)*1e-4
return
end

```

APÊNDICE A2: Dedução da equação 3.01:

Considere o escoamento de um fluido protéico ao longo da direção axial de um tubo com vazão mássica de W (figura A1).

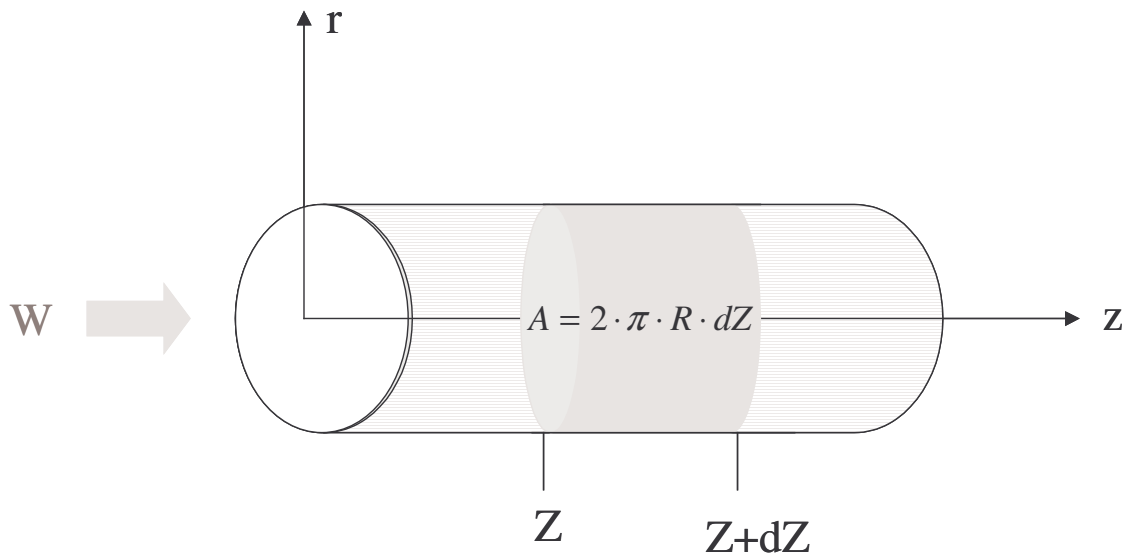


Figura A1: Balanço de massa no cilindro infinitesimal.

A equação do fluxo molar do material incrustante pode ser representada da seguinte maneira:

$$N_A = k_{xA} \cdot (\overline{C}_{A0} - C'_{A0}) \quad (i)$$

onde:

N_A = fluxo molar do material incrustante [Kmol/s.m²];

$\overline{C}_A$ = concentração molar média da proteína na solução [Kmol/m³];

C_{A0}^* = concentração protéica de saturação na interface sólido-líquido [Kmol/m³];

k_{xA} = coeficiente local de transferência de massa da proteína [Kmol/m².s].

Por outro lado, sabe-se que a concentração protéica do fluido varia ao longo do comprimento do tubo. Fazendo um balanço de massa no cilindro infitesimal da figura A1 (que vai de Z até Z+dz), obtém-se as seguintes equações:

$$\begin{aligned} n_A &= W \cdot \overline{\rho}_A = W \cdot (\overline{\rho}_A)_Z - W \cdot (\overline{\rho}_A)_{Z+dz} \\ &= W \cdot \left[(\overline{\rho}_A)_Z - (\overline{\rho}_A)_{Z+dz} \right] = W \cdot \frac{d\overline{\rho}_A}{dZ} \end{aligned} \quad (ii)$$

onde:

n_A = fluxo mássico do material incrustante [Kg/s];

W = vazão mássica do fluido protéico [Kg/s];

$\overline{\rho}_A$ = concentração mássica protéica média na solução [Kg/m³].

Logo, para que a equação (ii) possa ser igualada com a equação (i), precisa-se transformar a unidade da equação (ii) para [Kmol/s.m²] Para isto, basta multiplicar a equação (ii) pela densidade molar do sistema binário e dividi-la por $[\rho \cdot A]$, resultando na seguinte equação:

$$N_A = \frac{W \cdot \xi}{\rho \cdot A} \cdot \frac{d\overline{C}_A}{dZ} \quad (iii)$$

onde:

W = vazão mássica do fluido [Kg/s];

ξ = densidade molar do sistema binário [Kmol/m³];

$\bar{\rho}$ = densidade média da solução [Kg/m³];

A = área da superfície de troca térmica [m²] = $2 \cdot \pi \cdot R \cdot dZ$;

$\bar{C}_A$ = concentração molar média da proteína na solução [Kmol/m³];

Z = posição axial do tubo.

Igualando as equações (i) e (iii):

$$\frac{W \cdot \xi}{\rho \cdot A} \cdot \frac{d\bar{C}_A}{dZ} = k_{xA} \cdot (\bar{C}_A - C_{A0}) \quad (\text{iv})$$

Rearranjando a equação (iv), a equação resultante apresenta a seguinte forma:

$$d\bar{C}_A = \frac{2\pi}{W \cdot \xi} \left\{ \bar{\rho} \cdot k_{xA} \cdot (\bar{C}_A - C_{A0}) \right\} \cdot R \cdot dZ \quad (\text{v})$$