



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE UMA FASE LIPÍDICA NA
AGLOMERAÇÃO DE PÓS ALIMENTÍCIOS**

Autor: Pierre Corrêa Martins

Orientador: Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas/São Paulo - Brasil

Setembro - 2006

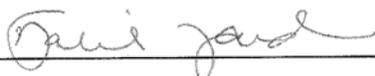
Tese de Doutorado defendida por Pierre Corrêa Martins e aprovada em 29 de setembro de 2006, pela banca examinadora constituída pelos Doutores:



Dr. Theo Guenter Kieckbusch



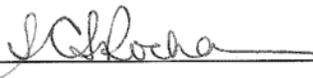
Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto



Dra. Denise Calil Pereira Jardim



Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso



Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha

Esta versão corresponde à redação final da Tese de doutorado em Engenharia Química, defendida por Pierre Corrêa Martins, e aprovada pela Comissão Julgadora em 29 de setembro de 2006.



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch
(Orientador)

*“Algumas vezes é mais sensato, prudente e desafiador recuar do que avançar.
Esta talvez seja uma das nossas mais difíceis decisões”.*

Tatiana Aparecida Pacianotto

“As espécies se buscam”.

Vilsoni Martins

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch pela sua dedicação na correção e escrita deste material impresso, assim como na providência dos meios para a execução das atividades experimentais.

Aos membros da banca julgadora pela disponibilidade de uso dos seus laboratórios, equipamentos e técnicos para realização da etapa experimental e a atenção concedida quanto ao fornecimento de informações teóricas e práticas no decorrer deste trabalho.

Ao Cereal Chocotec/ITAL por viabilizar os ensaios de aglomeração e pelo excelente tratamento recebido através dos seus funcionários (Fernanda Vissotto, Marcão, Luccas e todos os demais).

Ao Prof. Dr. Marsaioli Jr. por conceder o uso do *spray-dryer* da planta piloto da FEA/Unicamp.

Aos técnicos da FEQ/Unicamp de apoio ao desenvolvimento das pesquisas dos laboratórios analíticos e do suporte instrumental (oficina e marcenaria), principalmente ao técnico em eletricidade Alexandre.

Aos colegas que vieram da FURG para Unicamp e aos outros com que convivi durante esta pós-graduação: muito obrigado pela companhia e ajuda.

À minha família que mesmo longe sempre está comigo todos os dias.

Durante meu percurso pela pós-graduação adquiri uma dívida vitalícia (impagável) de consideração e respeito com Theo Guenter Kieckbusch (pelas oportunidades de melhorar minha vida), Luiz Antonio de Almeida Pinto (meu mentor e mestre nesta jornada acadêmica) e Tatiana Aparecida Pacianotto (o amor que me manteve sempre saudável).

Este trabalho somente foi concluído devido a vontade de Deus, nosso Pai:

Obrigado Senhor.

RESUMO

A aglomeração de pós é utilizada para melhorar o manuseio das partículas e facilitar sua reconstituição em água. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a influência do tipo e do conteúdo de uma fase lipídica na aglomeração de pós alimentícios. Como alimento-modelo usou-se maltodextrina DE 10 e três diferentes frações de óleo de palma: duas oleínas (pontos de fusão de 14 e 18 °C) e uma estearina (ponto de fusão de 51 °C). Os pós primários contendo lipídeos foram obtidos através da secagem em *spray-dryer* de emulsões de maltodextrina, óleo e surfactante a 30% p/p. Os ensaios de aglomeração contemplaram pós contendo 5, 10, 15, 20 ou 25% de cada fração de óleo de palma. A umidade, densidade e escoabilidade dos pós diminuíram com o aumento do seu conteúdo de lipídeos. Os pós contendo as oleínas apresentaram maior coesão entre si do que o material com estearina. Os ensaios de aglomeração foram conduzidos em um aglomerador com jato de vapor, em escala piloto. Um planejamento experimental prévio confirmou um aumento significativo do diâmetro dos aglomerados com o aumento da pressão de vapor, do conteúdo de lipídeos dos pós e da temperatura do ar de secagem dos aglomerados. Os ensaios definitivos de aglomeração foram realizados com ar de secagem a 100°C e pressão de vapor de 1,9 bar. As partículas com oleína absorveram menos umidade no contato com o vapor do que o material contendo estearina e o isento de óleo. A influência dos agentes ligantes (umidade e/ou óleo) foi mais importante para o aumento de tamanho dos aglomerados do que a temperatura do ar. Uma pequena adição de óleo (5%) prejudica o mecanismo de aglomeração. Nos pós sem óleo a aglomeração foi controlada pela plastificação da superfície das partículas. Nos pós com alto conteúdo de óleo, sobretudo com as oleínas, a pré-aglomeração devido à alta coesividade das partículas promoveu a formação de grandes e compactos aglomerados. O pó sem óleo produziu aglomerados de melhor aparência e de tamanho similar ou maior do que o produto com 25% de óleo, porém com menor resistência à compressão. Todos os aglomerados apresentaram uma maior facilidade de escoamento em relação aos seus pós originais.

Palavras-chave: aglomeração, maltodextrinas, lipídeos, instantaneização.

ABSTRACT

Agglomeration involves the production of larger and stable particles by aggregation of fine particulated material, in order to enhance flowability, appearance and reconstitution in water. This work evaluated the contribution of an oil phase on the agglomeration mechanisms of food powders. Three different palm oil fractions (two oleins with melting point of 14 and 18 °C and one stearin with melting point of 51 °C) were incorporated to the solid matrix of maltodextrin DE 10. Maltodextrin powders containing lipids were processed by spray-drying emulsions of 30% (w/w) total solids (maltodextrin, lipids and surfactant) content. The emulsions were prepared with 5, 10, 15, 20 or 25% of each palm oil fractions, based on total dry mass. Granulation runs were carried out in a pilot plant steam jet agglomerator. Preliminary experiments performed according to a factorial design indicated an increase of the size of the agglomerates with the increase in steam pressure, lipid content and drying air temperature. The definitive experiments were carried out at a steam pressure of 1.9 bar and air temperature of 100 °C. The influence of the binding agents (moisture and/or oil) was more important than the air temperature. The size increase of maltodextrin powder without oil was controlled by surface plasticization and agglomerates with suitable instant properties were obtained. The influence of moisture content was more important than the oil content for maltodextrins with stearin while the inverse occurred for maltodextrins with olein. Maltodextrins powders containing stearin were less cohesive and showed incomplete surface coating by the lipids facilitating moisture absorption. The pre-agglomeration stage favored the blend of the more cohesive powders and formed larger and more resistant agglomerates. The lower tendency to form pre-agglomerates in powders containing stearin is compensated by higher moisture uptake in the steam section. Small amount of oil degenerated drastically the process. The average size and the mechanical resistance of the agglomerates increased with increasing oil content in the powders. Agglomeration enhanced considerably the flowability of the particles containing oil.

Keywords: agglomeration, maltodextrin, lipids, flowability, instantization.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XIX
LISTA DE TABELAS	XXIII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Produção de pós alimentícios contendo lipídeos	4
2.2 Caracterização física dos pós	6
2.2.1 Morfologia das partículas	6
2.2.2 Densidade e porosidade.....	9
2.2.3 Distribuição de tamanho de partícula e escoabilidade dos pós.....	12
2.3 Processos de aglomeração de pós alimentícios.....	15
2.3.1 Forças de ligação intermoleculares.....	17
2.3.2 Crescimento dos grânulos.....	19
2.3.3 Influência da transição vítrea na aglomeração de pós	20
2.3.4 Ponto de pegajosidade ou <i>sticky-point</i>	23
2.3.5 Aglomeração por jato de vapor	25
2.3.6 Aglomeração térmica ou sinterização	30
2.3.7 Características desejáveis dos aglomerados	31
2.3.7.1 <i>Morfologia e tamanho dos aglomerados</i>	32
2.3.7.2 <i>Instantaneidade dos aglomerados</i>	32
2.3.7.3 <i>Resistência mecânica dos aglomerados</i>	33
2.4 Maltodextrinas, frações de óleo de palma e surfactantes	34
2.4.1 Maltodextrinas	34
2.4.2 Frações de óleo de palma refinado	35
2.4.3 Surfactantes	37
CAPÍTULO 3: MATERIAL E MÉTODOS.....	39

3.1. Matéria-prima	41
3.1.1 Maltodextrina.....	41
3.1.2 Frações de óleo de palma e surfactantes.....	41
3.2 Emulsões	44
3.3 Produção de pós contendo lipídeos	47
3.3.1 Ensaios de bancada: testes preliminares.....	47
3.3.2 Ensaios em planta-piloto: produção de pós contendo lipídeos.....	48
3.4 Caracterização dos pós e aglomerados	49
3.5 Aglomeração dos pós	55
3.5.1 Aglomerador por jato de vapor	55
3.4.2 Metodologia experimental	58
3.4.2.1 <i>Planejamento experimental: otimização das condições de operação</i>	59
3.4.2.2 <i>Ensaios definitivos: influência da fase lipídica</i>	60
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 Caracterização da maltodextrina sem óleo	62
4.2 Caracterização da maltodextrina contendo óleo	67
4.2.1 Conteúdo de lipídeos dos pós <i>Mor-rex contendo óleo</i>	67
4.2.2 Umidade dos pós <i>Mor-rex contendo óleo</i>	68
4.2.3 Morfologia dos pós <i>Mor-rex contendo óleo</i>	69
4.2.4 Distribuição de tamanho de partícula dos pós <i>Mor-rex contendo óleo</i>	71
4.2.5 Densidade e porosidade dos pós <i>Mor-rex contendo óleo</i>	74
4.2.6 Escoabilidade dos pós <i>Mor-rex contendo óleo</i>	76
4.2.7 Tempo de molhamento dos pós <i>Mor-rex contendo óleo</i>	79
4.3 Ensaios de aglomeração: triagem dos parâmetros de operação	81
4.3.1 <i>Mor-rex spray</i>	81
4.3.2 <i>Mor-rex contendo oleína PN4 e Mor-rex contendo estearina</i>	84

4.3.3 Influência do agente ligante.....	87
4.3.4 Plastificação da maltodextrina.....	91
4.4 Aglomeração de maltodextrina contendo uma fase lipídica	93
4.4.1 Aspectos gerais subjetivos do processo.....	93
4.4.2 Umidade dos aglomerados.....	94
4.4.3 Morfologia dos aglomerados	95
4.4.4 Distribuição de tamanho dos aglomerados	99
4.4.5 Estabilidade à vibração dos aglomerados.....	101
4.4.6 Resistência à compressão dos aglomerados	103
4.4.7 Densidade e porosidade do leito de aglomerados	105
4.4.8 Escoabilidade dos aglomerados.....	107
4.4.9 Tempo de molhamento dos aglomerados	109
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES.....	111
5.1 Com relação à produção de pó	111
5.2 Com relação à aglomeração dos pós.....	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
APÊNDICE A: Ensaio de aglomeração térmica.....	123
APÊNDICE B: Caracterização dos pós <i>mor-rex</i> contendo óleo	133
B.1: Conteúdo de umidade dos pós contendo óleo.....	133
B.2: Diâmetro médio dos pós contendo óleo.....	133
B.3: Densidade dos pós contendo óleo.....	134
B.4: Número de Hausner e tempo de molhamento dos pós contendo óleo	135
APÊNDICE C: Análise estatística dos planejamentos experimentais	136
C.1: Planejamento experimental do pó <i>Mor-rex spray</i>	136
C.2: Planejamento experimental dos pós <i>Mor-rex contendo óleo</i>	138
APÊNDICE D: Ensaio de umidificação dos pós com e sem óleo.....	141

D.1: Ganho em conteúdo de umidade dos pós	141
D.2: Estimativa da Tg dos pós umidificados.....	143
APÊNDICE E: Caracterização dos aglomerados de maltodextrina.....	144
E.1: Conteúdo de umidade e diâmetro médio dos aglomerados.....	144
E.2: Estabilidade à vibração dos aglomerados.....	145
E.3: Resistência mecânica dos aglomerados.....	149
E.4: Densidade dos aglomerados	153
E.5: Número de Hausner e tempo de molhamento dos aglomerados.....	154
APÊNDICE F: Calibração dos equipamentos.....	155
APÊNDICE G: Fotos das etapas dos ensaios experimentais	157

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Processo de separação das fases de uma emulsão de óleo em água.	7
Figura 2.2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de maltodextrinas.	10
Figura 2.3: Pós contendo gordura.	11
Figura 2.4: Ilustração de alguns tipos de volumes.	11
Figura 2.5: Mecanismos de ligação entre as partículas.	19
Figura 2.6: Possíveis mecanismos de crescimento de aglomerados	21
Figura 2.7: Formação de pontes entre as partículas.	23
Figura 2.8: Colapso e transição vítrea.	26
Figura 2.9: Região de pegajosidade (<i>stickiness</i>) no domínio temperatura vs conteúdo de umidade.	26
Figura 2.10: Torque vs temperatura para o leite em pó integral e desnatado determinados pelo método do viscosímetro.	27
Figura 2.11: Processo esquemático da aglomeração de pós através da granulação via úmida.	29
Figura 2.12: Aglomeração por jato de vapor.	31
Figura 2.13: Diagrama de estado para sólidos alimentícios.	32
Figura 3.1: Composição percentual de ácidos graxos das frações de óleo de palma refinado.	44
Figura 3.2: Curvas de sólidos (SFC) das frações de óleo de palma refinado	44
Figura 3.3: Tempo de separação de emulsões de <i>Mor-rex com 15% de oleína PN4</i>	47
Figura 3.4: Esquema do equipamento utilizado para a determinação do tempo de molhamento dos pós.	55
Figura 3.5: Desenho esquemático do mini-intantaneizador.	57
Figura 3.6: Fotografias do mini-intantaneizador	60
Figura 4.1: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do pó <i>Mor-rex comercial</i>	65
Figura 4.2: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do pó <i>Mor-rex spray</i> .	65
Figura 4.3: Distribuição cumulativa de tamanho de partícula obtida por difração a laser	66
Figura 4.4: Conteúdo de umidade da maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo.	70
Figura 4.5: Imagens por microscopia ótica das partículas de maltodextrina.	71

Figura 4.6: Imagens por microscopia ótica das partículas de maltodextrina.	72
Figura 4.7: Distribuição cumulativa de tamanho de partículas determinada através de microscopia ótica de maltodextrina com e sem as frações de óleo de palma refinado.	74
Figura 4.8: Imagens por microscopia ótica das partículas de maltodextrina em proporções de 5, 10 e 15% de óleo.....	75
Figura 4.9: Diâmetro médio de partícula, $D(N, 0,5)$, de maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo.....	76
Figura 4.10: (a) Densidade real das partículas e (b) densidades <i>bulk</i> e <i>tapping</i> dos pós de maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo	77
Figura 4.11: Porosidade dos pós de maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo	77
Figura 4.12: Número de Hausner da maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo	78
Figura 4.13: Tempo de molhamento da maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo.....	81
Figura 4.14: Gráfico de Pareto para a resposta diâmetro de partícula do planejamento experimental do pó <i>Mor-rex spray</i>	84
Figura 4.15: Análise estatística para a resposta diâmetro de partícula dos aglomerados do pó <i>Mor-rex spray</i> em função da temperatura e da pressão de vapor.	85
Figura 4.16: Gráfico de Pareto para a resposta diâmetro de partícula dos planejamentos experimentais.....	87
Figura 4.17: Superfície de resposta e curvas de nível para $D_{pSauter}$ dos aglomerados do pó <i>Mor-rex contendo oleína PN4</i> em função do conteúdo de óleo das amostras e dos parâmetros de operação	88
Figura 4.18: Superfície de resposta e curvas de nível para $D_{pSauter}$ dos aglomerados do pó <i>Mor-rex contendo estearina</i> em função do conteúdo de óleo das amostras e dos parâmetros de operação	89
Figura 4.19: (a) Conteúdo de umidade e (b) ganho em conteúdo de umidade (pontos percentuais absolutos) da maltodextrina.....	90
Figura 4.20: Diâmetro de partícula dos aglomerados dos pós <i>Mor-rex contendo óleo</i> em função da pressão de vapor dos ensaios de triagem a 42°C	92
Figura 4.21: Temperatura de transição vítrea calculada através da eq. de Gordon-Taylor para um sistema binário (maltodextrina e água) dos pós umidificados	94
Figura 4.22: Diâmetro médio dos aglomerados em função da temperatura de secagem do ar dos ensaios de de triagem.....	94
Figura 4.23: Conteúdo de umidade dos aglomerados de maltodextrina	97
Figura 4.24: Micrografias de varredura eletrônica dos aglomerados do pó <i>Mor-rex spray</i>	98

Figura 4.25: Micrografias de varredura eletrônica dos aglomerados com e sem as <i>oleínas</i>	99
Figura 4.26: Micrografias de varredura eletrônica dos aglomerados com e sem <i>estearina</i>	100
Figura 4.27: Distribuição de tamanho de partícula dos aglomerados de maltodextrina com e sem óleo.....	101
Figura 4.28: Diâmetro médio de partícula dos aglomerados de maltodextrina ...	102
Figura 4.29: Diâmetro médio de Sauter dos aglomerados dos pós de maltodextrina com tempo de vibração de 5 e 10 min (nível de vibração: 3).	103
Figura 4.30: Diâmetro médio de Sauter dos aglomerados dos pós de maltodextrina com intensidade de vibração nos níveis de 3, 6 e 9 (tempo de vibração: 5 min).	104
Figura 4.31: Diferença entre os valores de Dp_{Sauter} dos aglomerados dos pós de maltodextrina devido ao aumento da intensidade de vibração.....	105
Figura 4.32: Força de compressão dos aglomerados de maltodextrina.....	106
Figura 4.33: (a) Densidades <i>bulk</i> e <i>tapping</i> e (b) porosidade do leito de maltodextrinas.	109
Figura 4.34: (a) Número de Hausner e (b) Resultados dos ensaios de escoabilidade dos aglomerados de maltodextrina.....	110
Figura 4.35: Tempo de molhamento dos aglomerados de maltodextrina.....	112
Figura A.1: Desenho esquemático da câmara de sinterização desenvolvida no LEPPbio/DTF/FEQ/Unicamp.	128
Figura A.2: Fotografias do equipamento de aglomeração térmica desenvolvido no LEPPbio/DTF/FEQ/Unicamp	129
Figura A.3: Imagens obtidas por microscopia ótica dos pós <i>Mor-rex 1920</i> antes e após a sinterização.	133
Figura A.4: (a) Variação do conteúdo de umidade do pó <i>Mor-rex 1920</i> em função do tempo de operação a $T_{placa} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (b) Condições do ar no interior da câmara de sinterização (placa de aquecimento a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$).	134
Figura B.4.1: Tempo de molhamento da maltodextrina contendo as <i>oleínas</i> PN4 e PN6 em diferentes proporções de óleo e água a temperatura ambiente.	139
Figura C.1.1: Resíduos para o diâmetro dos aglomerados <i>Mor-rex spray</i>	142
Figura C.1.2: Valores observados em função dos preditos para o diâmetro dos aglomerados <i>Mor-rex spray</i>	142
Figura C.2.1: Resíduos para o diâmetro dos aglomerados <i>Mor-rex contendo oleína PN4</i>	143
Figura C.2.2: Valores observados em função dos preditos para o diâmetro dos aglomerados <i>Mor-rex contendo oleína PN4</i>	144
Figura C.2.3: Resíduos para o diâmetro dos aglomerados <i>Mor-rex contendo estearina</i>	145

Figura C.2.4: Valores observados em função dos preditos para o diâmetro dos aglomerados <i>Mor-rex contendo estearina</i>	145
Figura E.1.1: Distribuição de tamanho de partícula dos aglomerados de maltodextrina obtidos nos ensaios de aglomeração e suas réplicas.....	152
Figura E.2.1: Distribuição de tamanho de partícula dos aglomerados de maltodextrina (5 e 10 min; intensidade de vibração: nível 3).....	152
Figura E.2.2: Distribuição de tamanho de partícula dos aglomerados de maltodextrina (intensidade de vibração: níveis 3, 6 e 9; 5 min).....	153
Figura E.3.1: Resistência mecânica dos aglomerados dos pós <i>Mor-rex comercial</i> e <i>Mor-rex contendo oleína PN4</i> em diferentes proporções de óleo.	157
Figura E.3.2: Resistência mecânica dos aglomerados dos pós <i>Mor-rex spray</i> e <i>Mor-rex contendo oleína PN6</i> em diferentes proporções de óleo.	158
Figura E.3.3: Resistência mecânica dos aglomerados dos pós <i>Mor-rex contendo estearina</i> em diferentes proporções de óleo.	159
Figura F.1: Distribuição de temperatura na superfície da placa do sinterizador-aglomerador.	163
Figura F.2: Valores de velocidade do ar do anemômetro em função dos resultados da placa de orifício.	163
Figura F.3: Valores de temperatura do termopar localizado na superfície da placa de aquecimento em função dos resultados do termômetro de mercúrio padrão.	164
Figura F.4: Valores de umidade relativa do termohigrômetro em função dos resultados obtidos através de soluções saturadas salinas.....	164
Figura G.1: Fotografia do sistema utilizado para o preparo das emulsões de maltodextrina com estearina de palma.....	165
Figura G.2: Fotografias dos equipamentos utilizados para a produção dos pós com óleo	165
Figura G.3: Fotografia do sistema utilizado para a coleta do produto umidificado dos ensaios para determinação do ganho de umidade dos pós <i>Mor-rex</i> com e sem óleo realizados no mini-instantaneizador.	166

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Número HLB para os surfactantes e as respectivas emulsões nas quais devem ser utilizados.	39
Tabela 2.2: Valores do número de HLB de alguns surfactantes comerciais.	40
Tabela 3.1: Umidade de equilíbrio e massa molecular da maltodextrina Mor-rex [®] 1910.	43
Tabela 3.2: Caracterização físico-química das frações de óleo de palma refinado produzidas pela Agropalma.	45
Tabela 3.4: Massa coletada nos ensaios preliminares de secagem das emulsões.	50
Tabela 3.5: Variáveis e níveis de variação dos ensaios de aglomeração com a maltodextrina sem óleo.	62
Tabela 3.6: Variáveis e níveis de variação dos ensaios de aglomeração com a maltodextrina contendo lipídeos (oleína PN4 e estearina).	62
Tabela 4.1: Conteúdo de umidade e diâmetros médios de partículas dos pós <i>Mor-rex comercial e spray</i>	66
Tabela 4.2: Densidade real e aparente de partículas e densidade <i>bulk</i> e <i>tapping</i> dos pós <i>Mor-rex comercial e spray</i>	67
Tabela 4.3: Porosidade, Número de Hausner e tempo de molhamento dos pós <i>Mor-rex comercial e spray</i>	68
Tabela 4.4: Conteúdo de lipídeos totais dos pós <i>Mor-rex contendo óleo</i>	69
Tabela 4.6: Diâmetro dos aglomerados de <i>Mor-rex spray</i> segundo planejamento experimental 2 ²	83
Tabela 4.7: Diâmetros dos aglomerados <i>Mor-rex contendo oleína PN4 e Mor-rex contendo estearina</i> segundo planejamento experimental 2 ³	86
Tabela 4.8: Densidade real das partículas dos pós e dos aglomerados de maltodextrina com e sem lipídeos.	108
Tabela A.1: Tempo de molhamento, tempo de dissolução, diâmetro de partícula e ângulo de repouso da maltodextrina <i>Mor-rex 1920</i> e do produto sinterizado.	132
Tabela A.2: Diâmetro de partícula ($D_{p_{Sauter}}$) e tempo de molhamento (t_m) para o leite em pó integral e desnatado antes e após o processo de sinterização.	135
Tabela B.1.1: Conteúdo de umidade dos pós <i>Mor-rex contendo óleo</i> em diferentes proporções.	137
Tabela B.2.1: Diâmetros de partícula dos pós de maltodextrina Mor-rex 1910 com as frações de óleo de palma em diferentes proporções.	137
Tabela B.3.1: Densidade real, <i>bulk</i> e <i>tapping</i> dos pós <i>Mor-rex contendo óleo</i> . ..	138

Tabela B.4.1: Tempo de molhamento e Número de Hausner dos pós contendo óleo.	139
Tabela C.1.1: Análise de variância dos diâmetros de partícula dos aglomerados para o planejamento experimental 2^2 do pó <i>Mor-rex spray</i>	141
Tabela C.2.1: Análise de variância dos diâmetros de partícula dos aglomerados para o planejamento experimental 2^3 do pó <i>Mor-rex contendo oleína PN4</i>	143
Tabela C.2.2: Análise de variância dos diâmetros de partícula dos aglomerados para o planejamento experimental 2^3 do pó <i>Mor-rex contendo estearina</i>	144
Tabela D.1.1: Conteúdo de umidade, em base seca (%), dos pós de maltodextrina em função do aumento da pressão de vapor.	147
Tabela D.1.2: Ganho em conteúdo de umidade (%) da maltodextrina com e sem óleo em função do aumento da pressão de vapor dos ensaios de aglomeração por jato de vapor realizados sem a etapa de secagem.	148
Tabela D.2.1: Frações mássicas de maltodextrina e de umidade dos pós com e sem óleo umidificados.	149
Tabela D.2.2: Valores de Tg dos pós com e sem óleo umidificados.	149
Tabela E.1.1: Conteúdo de umidade e diâmetro médio dos aglomerados com e sem óleo produzidos nos ensaios de aglomeração a 100°C e 1,9 bar.	151
Tabela E.2.1: Diâmetro médio dos aglomerados ($D_{p_{Sauter}}$) de maltodextrina obtidos nos ensaios de estabilidade à vibração.	154
Tabela E.2.2: Variação do diâmetro médio dos aglomerados dos ensaios de estabilidade à vibração em relação ao diâmetro médio obtido com tempo de 5 min e nível de intensidade de vibração igual a 3.	155
Tabela E.3.1: Força de compressão dos aglomerados de maltodextrina.	156
Tabela E.4.1: Densidade real, <i>bulk</i> e <i>tapping</i> dos aglomerados dos pós maltodextrina Mor-rex 1910 com e sem óleo.	160
Tabela E.5.1: Tempo de molhamento e Número de Hausner dos aglomerados dos pós maltodextrina Mor-rex 1910 com e sem óleo.	161

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O processo mais empregado industrialmente para a produção de alimentos em pó é a secagem em *spray-dryer*. No entanto, o produto obtido geralmente apresenta-se como um pó fino com uma menor dispersão e solubilização em fase líquida. Outro problema ocasionado pela granulometria dos pós finos é a compactação e a difícil escoabilidade de suas partículas durante o armazenamento e manipulação.

Para minimizar estes efeitos pode ser realizada uma aglomeração das partículas e desta maneira promover uma maior facilidade de escoamento dos pós e um menor tempo de reconstituição do material em uma fase líquida. Existem diversos métodos de aglomeração que estão associados à presença de agentes ligantes, à compressão dos pós e ao efeito da temperatura na plastificação da superfície das partículas para favorecer a sua adesão e o crescimento dos grânulos. A classificação dos principais métodos de aglomeração geralmente está relacionada à presença de ligantes, sendo estes por via úmida e a seco.

A aglomeração térmica é um método a seco alternativo ao tradicional uso de água ou vapor para a formação de agregados, apresentando como um processo mais simples e barato, descartando o uso de equipamentos e controles sofisticados como o conjunto *spray-dryer* e granulador. Atualmente há um crescente interesse no desenvolvimento de tecnologias para a aglomeração térmica de pós alimentícios, porém ainda são poucos os relatos encontrados na literatura sobre o sucesso deste método e sua implantação em escala industrial para aglomeração de pós, preservando as características físicas e organolépticas do material original. O conceito da transição vítrea dos sólidos amorfos indica que o efeito da temperatura promove a plastificação da superfície das partículas e sua adesão através do contato. Entretanto, na prática, o efeito da temperatura de

2 Introdução e objetivos

operação e do conteúdo de umidade dos pós em relação ao desempenho do processo de sinterização não está claramente relatado na literatura, tais como nos trabalhos de Omobuwajo *et. al.* (2000), Palzer (2005), etc.

Diversos desses produtos comerciais contem em sua formulação uma ampla faixa de triacilgliceróis com diferentes pontos de fusão e em diferentes proporções, tais como o leite em pó integral e semi-desnatado, achocolatados e demais alimentos em pó. Essa fase hidrofóbica também influencia o processo de aglomeração, pois interfere no mecanismo clássico de crescimento das partículas e pode funcionar como agente ligante.

Existem, portanto, alguns questionamentos sobre a influência do agente ligante na aglomeração das partículas. Na literatura encontram-se vários trabalhos técnicos que avaliam a influência da fração lipídica nas propriedades físicas dos pós obtidos através da secagem em *spray-dryer*, principalmente sobre o leite em pó. No entanto, as informações sobre os mecanismos atuantes não estão bem definidas. Sabe-se que o conteúdo de lipídeos aumenta a coesividade dos pós, mas não há informações específicas em relação ao efeito do tipo e do percentual da fase lipídica na reconstituição e escoabilidade destes produtos e, principalmente, sua influência na aglomeração de suas partículas.

Em virtude destas incertezas, foi proposta uma avaliação mais detalhada do efeito da fase lipídica nas propriedades físicas, instantaneidade e escoabilidade dos pós alimentícios e seus aglomerados. A produção de um alimento modelo com composição química definida e conteúdo de óleo conhecido foi a etapa inicial deste trabalho. Posteriormente foram realizados ensaios de aglomeração através do método tradicional de umidificação dos pós com e sem lipídeos. Através do conhecimento das características físicas de conjuntos de amostras contendo diferentes proporções de determinados lipídeos com pontos de fusão distintos, pode-se obter informações mais seguras sobre a influência da fase lipídica na aglomeração de pós alimentícios.

O processo de aglomeração térmica de pós alimentícios foi previamente estudado enfocando-se o efeito da temperatura como agente principal para

formação de aglomerados. O desenvolvimento do equipamento e os resultados obtidos são apresentados no Apêndice A.

O principal objetivo deste trabalho foi a caracterização dos pós com diferentes proporções de óleo em relação às suas propriedades físicas, instantaneidade e escoabilidade e avaliar a influência do conteúdo e estado físico do óleo dos pós nos processos de aglomeração e nas características dos seus aglomerados.

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo está organizado em secções com informações e resultados de trabalhos técnicos publicados.

- Secção 2.1 (pág. 4-6): aborda a produção de pós alimentícios contendo uma fase lipídica através da secagem em *spray-dryer*.
- Secção 2.2 (pág. 7-15): relata as principais propriedades físicas para caracterização de produtos em pó produzidos em *spray-dryer*, métodos de determinação, valores apresentados para pós contendo óleo e a influência do conteúdo de gordura nas características de manuseio e processamento dos pós (escoabilidade, instantaneidade, etc.).
- Secção 2.3 (pág. 15-34): enfoca a aglomeração de partículas, seus principais mecanismos, métodos, influência da pegajosidade das partículas, aglomeração por jato de vapor, aglomeração térmica e características desejáveis dos aglomerados.
- Secção 2.4 (pág. 34-36): descreve algumas características físicas das maltodextrinas, das frações de óleo de palma refinado e dos surfactantes utilizados para o preparo de emulsões.

2.1 Produção de pós alimentícios contendo lipídeos

A produção de pós alimentícios é realizada através da operação de secagem. Existem diversos tipos de secadores e técnicas para a desidratação de frutas e vegetais, assim como para a secagem de emulsões e suspensões. Dentre estes equipamentos destacam-se os secadores de leito móvel, como os de leito de jorro e fluidizado, de tambor rotatório, etc. Para a produção em larga escala de produtos como o leite em pó, café instantâneo, chá e outros, geralmente se utilizam os secadores do tipo *spray* (GREENSMITH, 1998).

Para a produção de pós de produtos alimentícios contendo gorduras, como é o caso do leite integral, por exemplo, é mais econômico proceder a uma concentração em evaporadores, antes da sua secagem. A desidratação em *spray-dryer* é relativamente simples, pois essas emulsões são estáveis uma vez que os glóbulos de gordura estão estabilizados por uma membrana protéica. O pó obtido, entretanto, pode apresentar uma alta concentração de gordura livre (sem a proteção protéica em sua superfície). Além disso, há o efeito da lactose, que pode migrar para a superfície (KIM *et al.*, 2005).

A etapa crítica na produção de emulsão-modelo, em pó, é a operação de mistura, isto é, a incorporação da fração lipídica na solução aquosa. Emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis. No entanto, através da adição de emulsificantes antes da homogeneização das fases, é possível formar emulsões que permanecem cineticamente estáveis (sistema metaestável) por um período suficientemente longo para permitir seu processamento (PODMORE, 1994; McCLEMENTS, 1999).

Os surfactantes são agentes emulsionantes amplamente empregados na indústria de alimentos. Eles são escolhidos para cada tipo de emulsão desejada conforme seu balanço hidrofílico-lipofílico. Alguns ensaios são descritos na literatura para avaliar a estabilidade de uma emulsão. Uma metodologia experimental para investigar a cinética e a instabilidade de agregação de miniemulsões é descrita por Dukhin e Sjöblom (1996). A metodologia está ilustrada na Figura 2.1a, na qual é esquematizada a seguinte seqüência de eventos: 1) antes da agitação; (2) imediatamente após o fim da agitação ($t = 0$);

(3) gotículas de óleo migram e se concentram na superfície da fase aquosa, mas sem haver coalescência, $t_0 < t < t_1$; (4) formação de uma crescente camada sobrenadante de óleo devido à contínua coalescência das gotas abaixo dela e ocorrência de sedimentação de uma fração da fase aquosa, $t_1 < t < t_2$; (5) completa sedimentação da fase aquosa. A coalescência das gotículas continua na camada de óleo acima da fase aquosa, $t_2 < t < t_3$; (6) separação completa das fases, $t \gg t_3$. A inclinação da curva experimental que relaciona o aumento do volume da camada sobrenadante com o tempo (Figura 2.1b) caracteriza a taxa de coalescência da fase dispersa (óleo). Este valor depende somente da composição do sistema e é chamado de tempo de coalescência.

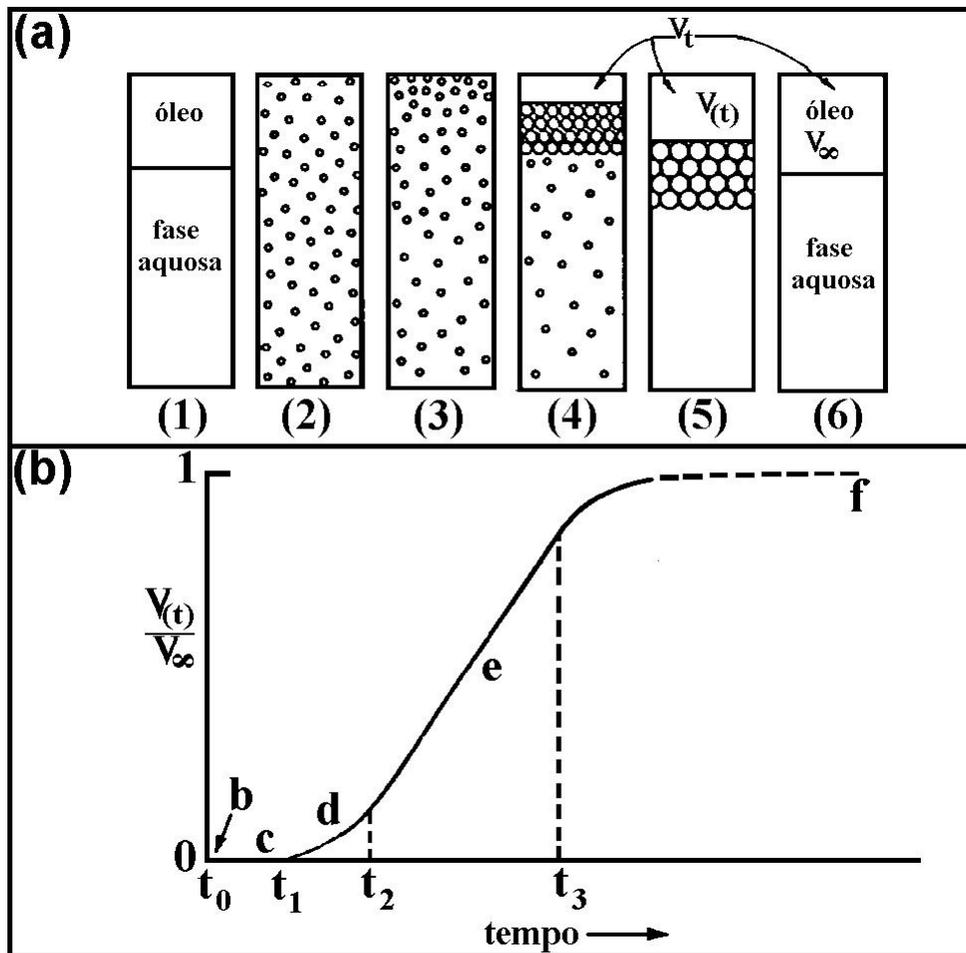


Figura 2.1: Processo de separação das fases de uma emulsão de óleo em água: (a) Seqüência esquemática da observação direta; (b) Curva cinética da separação. V é o volume de óleo. Fonte: Dukhin e Sjöblom (1996).

Após o preparo da emulsão é necessário seu bombeamento até a câmara de secagem, onde é atomizada em uma corrente de gás quente. O conteúdo de umidade das gotículas formadas é reduzido drasticamente devido ao seu contato direto com a massa de ar quente. Ocorrem as etapas de secagem (evaporação) da água na superfície e de difusão de umidade do interior das gotículas provocando a formação de uma crosta em sua camada superficial, tornando-as pequenas partículas sólidas. As características físicas deste produto em pó são resultantes dos parâmetros de operação (temperatura do ar, concentração de sólidos da emulsão, etc.) e do desenho do equipamento (dimensões, sentido das correntes, tipo de atomizador, etc.) utilizados. No decorrer da secagem pode ocorrer a aglomeração das gotículas e das partículas através de contatos e colisões durante a operação e em algumas instalações os finos são re-introduzidos no secador (MASTERS, 1972).

Na secagem de leite integral, por exemplo, recomenda-se usar uma câmara de secagem com atomizador rotativo e com as correntes de ar quente e de alimentação do produto em sentido concorrente. O produto é pré-concentrado até 40-50% de sólidos e seco a uma faixa de temperatura do ar de 170-200°C. O conteúdo final de umidade dos pós é inferior a 5% em base úmida. A forma e a distribuição de tamanho das partículas do produto seco dependem do tipo de atomizador utilizado e da sua velocidade de rotação. Geralmente as partículas são esféricas e o diâmetro médio de partículas é inferior a 100 μm (MASTERS, 1972).

Os atomizadores são classificados segundo a fonte de energia utilizada para aspersão de uma solução, tais como: energia centrífuga (atomizadores rotatórios), energia cinética (atomizadores pneumáticos), energia sônica e por pressão. Nos atomizadores rotatórios do tipo disco o grau de atomização depende da velocidade de rotação, das propriedades da solução e da sua taxa de alimentação. Quanto menor for a taxa de alimentação da solução, menor será o diâmetro de partícula dos pós. Em contrapartida, o aumento da viscosidade da solução de alimentação promove a produção de partículas maiores. A *Niro Company*, uma empresa norte-americana do grupo GEA pioneira na produção de *spray-driers*, desenvolveu atomizadores rotatórios de disco que produzem pós com diâmetro de partícula na faixa de 20 a 90 μm (MASTERS, 1972; NIRO, 2006).

2.2 Caracterização física dos pós

Algumas propriedades físicas são geralmente utilizadas como parâmetros de controle na manipulação e processamento de pós. As determinações de densidade, porosidade, forma, distribuição de tamanho e escoabilidade são as características mais importantes.

2.2.1 Morfologia das partículas

Alamilla-Beltrán *et al.* (2005) descreveram as mudanças na morfologia das partículas de maltodextrinas comerciais (DE 20), ao longo do processo de secagem em *spray-dryer*, partindo de soluções com 40% de sólidos. Eles analisaram a influência da temperatura do ar de secagem nas seguintes condições: 110 e 74 °C, 170 e 145 °C e 200 e 173 °C, para as temperaturas de entrada e saída do ar na câmara, respectivamente. As partículas foram coletadas ao longo da câmara de secagem através de pequenos orifícios equidistantes, localizados desde a zona de atomização até a área de coleta do material. A análise do material foi realizada através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, avaliando o tamanho e a estrutura das partículas (formação da crosta superficial, expansão e encolhimento das gotículas e partículas, etc.). Através da análise das micrografias obtidas foi possível observar que na menor temperatura de secagem (110 °C) o encolhimento das partículas foi maior do que o do material seco a temperaturas superiores. As partículas secas a 170 °C apresentaram-se mais esféricas e pouco fraturadas. A secagem realizada a alta temperatura (200 °C) produziu um número maior de partículas fragmentadas do que inteiras. O colapso e encolhimento das partículas produzidas a uma temperatura relativamente baixa de operação, assim como a expansão de volume das gotículas, formação de crosta e quebra das partículas, obtidas a uma temperatura relativamente alta de operação, devem-se à resistência a migração de umidade do material para a superfície durante os estágios da secagem.

A Figura 2.2 apresenta micrografias para as três condições de secagem. O diâmetro médio das partículas ($D_{p\text{médio}}$) aumentou com o aumento da temperatura de secagem.

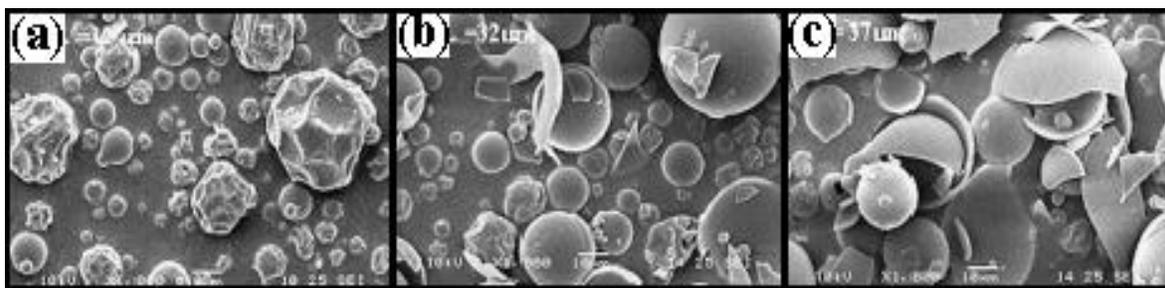


Figura 2.2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de maltodextrinas produzidas por secagem em *spray-dryer* sob temperaturas do ar de entrada e saída de: (a) 110 e 74 °C, $D_{p_{\text{médio}}} = 12 \mu\text{m}$; (b) 170 e 145 °C, $D_{p_{\text{médio}}} = 32 \mu\text{m}$; (c) 200 e 173 °C, $D_{p_{\text{médio}}} = 37 \mu\text{m}$. Fonte: Alamilla-Beltrán *et al.* (2005).

Oakley (1997) já havia estudado os mecanismos que envolvem o encolhimento e as deformações das partículas na secagem em *spray-dryer* a baixas temperaturas. Verificou que a difusão de umidade das partículas é lenta, proporcionando um maior tempo para a deformação, encolhimento e colapso da estrutura das partículas.

Os mecanismos de formação e a composição de superfície de partículas de leite em pó produzidas em *spray-dryer* foram estudados por Kim *et al.* (2003). Os autores constataram que a fração lipídica se deposita na superfície das partículas de forma diferenciada em cada uma delas. Algumas partículas apresentam a gordura distribuída como manchas irregulares sobre sua superfície, localizada em cavidades externas da matriz sólida. Em outras, a gordura se deposita como uma fina película superficial. Os glóbulos superficiais de gordura encontram-se associados às proteínas. Os autores concluíram que ocorre uma segregação sólido/soluto da matriz sólida e a fração lipídica durante o processo de secagem em *spray-dryer*.

A Figura 2.3a apresenta as micrografias da superfície de partículas de leite em pó integral e creme de leite em pó antes e depois da extração da sua fração lipídica. O conteúdo de óleo dos pós com uma proporção acima de 25% p/p encontra-se principalmente na superfície das partículas, conforme a curva no gráfico da Figura 2.3b.

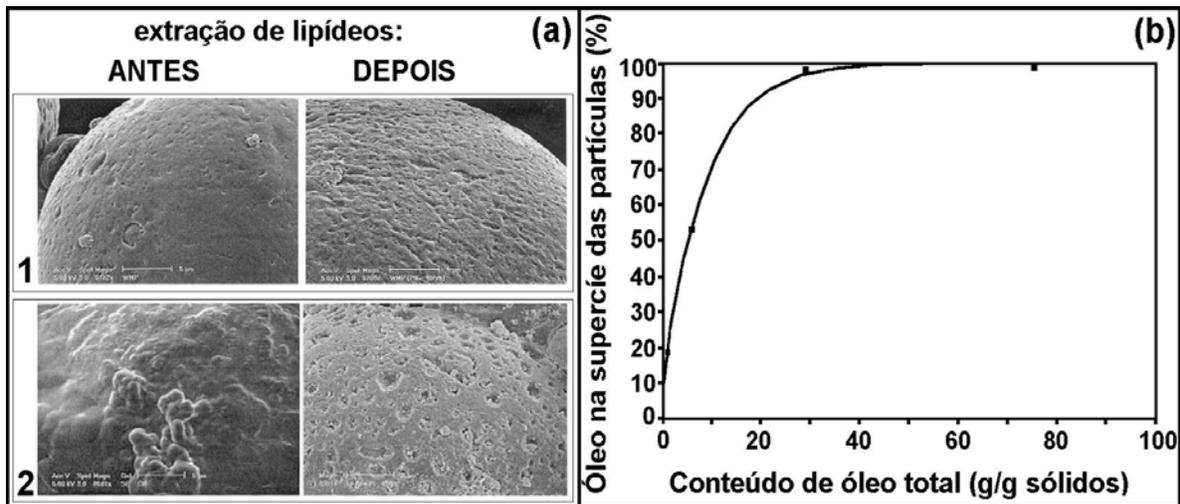


Figura 2.3: Pós contendo gordura: (a) Micrografias da superfície da partícula: 1) leite em pó integral (26,6% óleo, em base seca), 2) creme em pó (71,5% óleo, em base seca); (b) Proporção de óleo da superfície das partículas em função do conteúdo de óleo do leite em pó integral. Fonte: Kim *et al.* (2003).

2.2.2 Densidade e porosidade

As definições de densidade citadas na literatura se diferenciam de acordo com o volume considerado para uma amostra. Na Figura 2.4 encontram-se as definições adotadas pela *American Society for Testing and Materials (ASTM)* para a caracterização de volume.

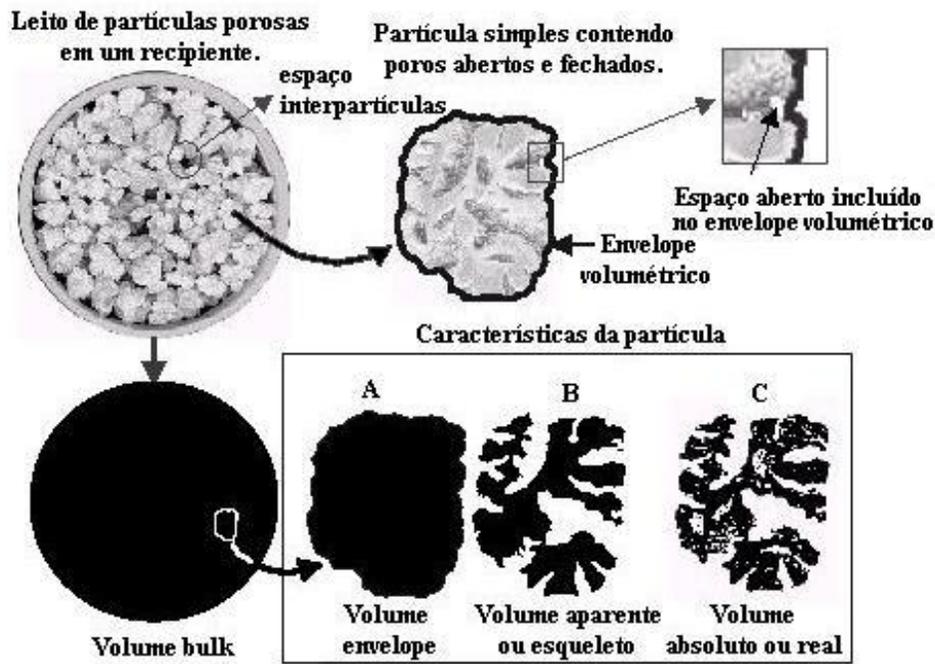


Figura 2.4: Ilustração de alguns tipos de volumes. Fonte: Webb (2001).

A densidade real, absoluta ou verdadeira representa o maior valor para esta propriedade física e é obtida quando o volume determinado exclui os poros abertos e os fechados, assim como, demais espaços vazios. É a densidade absoluta dos materiais do qual o sólido é formado. A densidade aparente, efetiva ou envelope é a razão entre a massa do sólido e o volume do sólido contendo poros. Para um leito de partículas, a densidade é denominada de densidade *bulk* e definida como a massa de partículas ocupadas por unidade de volume do leito. Como os pós são compressíveis, usualmente a literatura utiliza uma especificação adicional para a densidade *bulk*, tais como: *loose bulk density*, para a massa de pó despejada em queda livre; *tapped bulk density*, para a massa de pó medida após vibração; ou *compact density*, para a massa de pó obtida após compactação (SVAROVSKY, 1987; KEEY, 1992).

A densidade *bulk* é um parâmetro geralmente utilizado para a caracterização do empacotamento de pós. A magnitude das forças de coesão entre as partículas e/ou aglomerados pode ser estimada através de determinações da densidade *bulk* com e sem agitação do leito de sólidos. A razão entre a *tapped bulk density* ou densidade *tapping* e a *loose bulk density* ou densidade *bulk* é expressa pelo Número de Hausner. Geldart *et al.* (1984) relacionam o efeito das forças coesivas de sólido particulado com o Número de Hausner. Os materiais que apresentam valores para o Número de Hausner superiores a 1,4 são considerados coesivos enquanto que aqueles com valores inferiores a 1,25 são classificados como de fácil escoamento.

Segundo Geldart (1986), quando um leito é alimentado lentamente com material particulado, a acomodação das partículas está relacionada com as suas forças de coesão. O deslocamento entre as partículas pode resultar em um leito com baixa ou alta porosidade. Com a vibração, as forças coesivas entre as partículas são facilmente rompidas, ocorrendo uma diminuição da porosidade do leito. A compactação do leito através da vibração (densidade *tapping*) está relacionada com a porosidade do leito sem agitação (densidade *bulk*).

Os métodos mais empregados para a determinação da densidade das partículas e de pós utilizam o princípio do deslocamento de fluidos. A utilização de gases ou de líquido vai depender da capacidade de penetração do fluido nos

pequenos poros do material de estudo. A *Micromeritics*[®] fornece o picnômetro a gás hélio para a determinação da densidade real de sólidos particulados (WEBB e ORR, 1997).

Determinações das densidades real e *bulk* de amostras de leite em pó com diferentes conteúdos de gordura foram realizadas por Fitzpatrick *et al.* (2004) com o uso de um picnômetro a gás (nitrogênio) e de ensaios de proveta. Foi constatado que as densidades real e *bulk* diminuíram com o aumento do conteúdo de óleo dos pós.

Rastogi *et al.* (1993) avaliaram as técnicas de caracterização física em partículas de carvão com diâmetro médio na faixa 7-25 μm e constataram que o Número de Hausner apresentou maiores valores à medida que o diâmetro médio das partículas aumentou.

A adsorção de gás e a porosimetria por intrusão de mercúrio são os métodos principais e os mais empregados para a determinação do diâmetro de poro. A maioria dos modelos e equações matemáticas desenvolvidas para a determinação do diâmetro de poros de partículas, no entanto, assume que os poros são cilíndricos e apresentam seção transversal constante.

O princípio da técnica da porosimetria por intrusão de mercúrio está baseado no fato de que o mercúrio se comporta como um líquido não molhante para a maioria das substâncias. Conseqüentemente, ele não penetra nas aberturas e rachaduras destes materiais a não ser que uma pressão seja exercida sobre o mesmo. Ocorrendo uma diminuição do nível de mercúrio no equipamento em função da pressão aplicada, obtém-se uma curva porosimétrica que permite calcular as características dos pós (BELL *et al.*, 1999). Em muitos sólidos o ângulo de contato com o mercúrio varia na faixa de 112-142°, sendo que valores entre 130-140° são encontrados mais freqüentemente nos trabalhos experimentais. Dees e Polderman (1981) estudaram a caracterização de comprimidos constituídos por uma mistura de amido e lactose através de um porosímetro de intrusão de mercúrio. Eles determinaram o valor de 141,6° para o ângulo de contato do material em estudo e relatam que os valores para o ângulo de contato

do mercúrio com amido e com a lactose são iguais a 140,3° e 147,2°, respectivamente.

O método da distribuição de tamanho de poros por intrusão de mercúrio em aglomerados de pós alimentícios foi descartado por Hogekamp e Pohl (2003) por dois motivos. Eles constataram ser impossível determinar o ponto inicial da intrusão de mercúrio uma vez que os espaços entre os aglomerados também são reconhecidos pelo equipamento como poros das partículas e considerados no cálculo do volume de intrusão. Outro fator de imprecisão é deformação e quebra dos aglomerados durante o processo de intrusão de mercúrio. Para Schaafsma *et al.* (1998) a porosimetria por intrusão de mercúrio não consegue distinguir a porosidade intragranular de pequenos aglomerados de sua porosidade intergranular.

A área superficial de amostras de pó de maltodextrina (DE 14) foi estudada por Martins (2003) utilizando o método de adsorção gasosa. Os resultados do volume da monocamada de adsorbato e da área superficial das partículas calculados através da Equação de BET foram de seis a oito vezes menores que os valores obtidos com a Equação de Langmuir. Esta diferença indicou que a amostra não é microporosa, pois a Equação de Langmuir considera todas as camadas sobrepostas de adsorbato como uma única camada, apresentando um valor maior que a Equação de BET.

2.2.3 Distribuição de tamanho de partícula e escoabilidade dos pós

A distribuição de tamanhos é geralmente apresentada graficamente na forma de uma curva de frequência de tamanho (percentagem acumulativa) em função do diâmetro das partículas. A função de frequência depende do tipo de distribuição adotada. Assim a base percentual de tamanho, como massa, superfície ou volume deve ser explicitada. O valor médio da distribuição de tamanho de partículas é o centro de gravidade da distribuição. O tamanho das partículas aumenta sistematicamente com a ordem da distribuição. O diâmetro médio volumétrico é maior que o diâmetro médio superficial e ambos são maiores que o diâmetro médio por número. Os métodos de determinação são classificados como diretos e indiretos. A determinação granulométrica direta pode

ser feita por peneiramento (manual, mecânica, ultra-sônico, sob vácuo, aerodinâmico) ou por microscopia (óptica, eletrônica) (KEEY, 1992; SNOW *et al.*, 1997; COULSOS *et al.*, 1991; SVAROSKY, 1990; ALLEN, 1997).

Em relação ao peneiramento, a *American Tyler Series of Standard (ASTM)* e o *British Standard (BS) BS 410* apresentam a especificação das peneiras para produtos granulares na faixa de 1000 μm até 38 μm . A medida do tamanho de partículas de pós secos abaixo de 38 μm é muito difícil e materiais coesivos e aglomerados apresentam dificuldades para sua determinação (KEEY, 1992; ALLEN, 1997).

A análise microscópica permite medir a área projetada da partícula e também torna possível a medida da forma do material em duas dimensões. A análise tridimensional somente pode ser em estereomicroscópios especiais. O tamanho aparente da área projetada das partículas é comparado com áreas de círculos padrões. Atualmente são utilizados microscópios eletrônicos dotados de métodos automáticos de varredura de imagens. Esses equipamentos apresentam o limite mínimo de medida de partículas da ordem de 0,001 μm (COULSOS *et al.*, 1991; SNOW *et al.*, 1997).

Muitos dos equipamentos de difração a laser utilizam o método denominado de LALLS (*low angle laser light scattering*) baseado no fato de que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Os instrumentos de difração a laser usam a Teoria de Mie que apresenta resoluções completas para equações sobre a interação da luz com a matéria e adota o volume da partícula para a distribuição de frequência. A imposição para esta melhor precisão da Teoria de Mie é a necessidade de conhecer ou estimar os índices de refração do material e do meio. O equipamento para medida da distribuição de tamanho de partícula *Malvern Mastersize S* aplica a Teoria de Mie para abranger a faixa de 0,005 – 900 μm com uma lente simples. São detectados ângulos de espalhamento na faixa de 0,01° a 150° para esta ampla faixa de distribuição de tamanho de partícula. O sistema determina a medida das partículas, de gotas e de bolhas de gases. O fenômeno da agregação das partículas pode ser analisado por este método (RAWLE, 2003; ALLEN, 1997; KOUSSAKA, 1991; COULSOS *et al.*, 1991).

A escoabilidade é definida, intuitivamente, como a habilidade ou facilidade que o pó tem para escoar. Descreve a mudança no posicionamento de cada partícula que compõe um leito de sólidos. A escoabilidade está diretamente relacionada com as forças de fricção e de coesão entre as partículas e não pode ser expressa de uma forma universal. Os diversos métodos que avaliam a escoabilidade dos pós são classificados conforme o tipo de escoamento e sua fluidodinâmica. Dentre estes se encontram os escoamentos gravitacional e por vibração, nos quais a escoabilidade é expressa através do ângulo de repouso, taxa de descarga, etc. (YOKOYAMA, 1984; PRESCOTT e BARNUM, 2000).

Dentre os trabalhos pioneiros sobre as determinações de escoamento dos pós está a avaliação das propriedades de escoabilidade dos sólidos segundo Carr (1965). Ele apresenta relações qualitativas e quantitativas do grau de escoabilidade do material particulado com o ângulo de repouso, a compressibilidade, o ângulo de espátula, a uniformidade e a coesão das partículas. Uma classificação para caracterizar a escoabilidade dos pós através de medidas do ângulo de repouso (θ) é apresentada por Grantges (1984), segundo a qual tem-se: $\theta < 35^\circ$, são denominados de fácil escoamento; $35^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$, apresentam alguma coesividade ou coesividade intermediária; $45^\circ \leq \theta \leq 55^\circ$, são denominados de coesivos; $\theta > 55^\circ$, encontram-se os pós com alta coesividade e de escoabilidade muito limitada.

Determinações do ângulo de repouso, ângulo de fricção interna, coesão e índice de escoabilidade em pós de açúcares, leite em pó e partículas de vidros com diferentes granulometrias foram realizadas por Teunou *et al.* (1995). Os ângulos de repouso e de fricção interna aumentaram com o aumento de diâmetro das partículas destes materiais. A forma das partículas, estudada através das partículas de vidro, influenciou no ângulo de repouso dos materiais. Quanto maior a esfericidade das partículas de vidro, menor o seu ângulo de repouso. O efeito do conteúdo de umidade no ângulo de repouso foi avaliado com partículas de açúcar. O ângulo de repouso aumenta com o aumento do conteúdo de umidade das partículas. As partículas de açúcares com diâmetro médio nas faixas de 40 – 47 μm e de 0,63 – 1,00 μm apresentaram valores de ângulo de repouso nas faixas de 55 – 52° e de 35 – 36°, respectivamente.

Um estudo da escoabilidade de leite em pó comercial com diferentes conteúdos de gordura foi realizado por Fitzpatrick *et al.* (2004). O leite em pó desnatado (0,9% de lipídeos, em base seca) apresentou um maior conteúdo de umidade e um menor diâmetro médio de partícula do que o leite em pó integral (26% de lipídeos, em base seca). No entanto, o leite em pó desnatado apresentou uma maior facilidade de escoamento em relação ao produto integral, apesar do menor tamanho de suas partículas e maior conteúdo de umidade. A menor escoabilidade do leite em pó integral está relacionada com a presença de óleo na superfície das partículas.

A coesão de leite em pó integral e desnatado foi avaliada por Rennie *et al.* (1999). Esses autores constataram que a uma temperatura de 20°C, o aumento da coesão das partículas de leite em pó integral se intensifica a partir de um conteúdo de umidade do material superior a 6,0%, em base úmida. O aumento do tamanho de partículas reduziu a coesividade do leite em pó com e sem gordura. Foi constatado que o conteúdo de gordura é o principal fator responsável pela coesividade dos pós, e sua influência é superior ao efeito do conteúdo de umidade e da temperatura. Com o aumento de temperatura ocorre a liquefação da gordura e um aumento da coesividade das partículas do pó. O óleo pode aumentar a formação de pontos de contato entre as partículas. Paralelamente a este efeito, a liquefação da gordura pode ter proporcionado maiores deformações físicas das partículas, aumentando a área de contato entre as mesmas, reforçando as forças atrativas presentes no leito de sólidos.

2.3 Processos de aglomeração de pós alimentícios

Aglomeração é a formação de um conjunto de sólidos particulados, mantido por forças de interação (físicas ou químicas) entre as partículas. É resultante de modificações físicas e químicas dos sólidos provocadas por condições específicas de processo ou por substâncias que se aderem quimicamente ou fisicamente à superfície dos sólidos, formando pontes de ligação entre as partículas. Aumento de tamanho por aglomeração é um termo genérico para os processos tecnológicos mecânicos que propiciam a desejável mudança no tamanho das partículas. Das diversas técnicas e equipamentos desenvolvidos

para a aglomeração de partículas pode-se citar as seguintes: (a) granulação: um método utilizado, sobretudo, para melhorar a escoabilidade de pós; (b) instantaneização: método que tem por objetivo melhorar as características de reconstituição do pó em uma solução; (c) sinterização: método que utiliza o efeito da temperatura para a aglomeração das partículas (PIETSCH, 2003).

A instantaneização por aglomeração é um dos métodos mais usados com o propósito de aumentar o tamanho da partícula de uma forma a melhorar as propriedades físicas de um sistema dispersivo. Consiste na adesão de finas partículas sólidas, através do contato físico, formando aglomerados mais densos, devido às forças de coesão. A facilidade de dispersão e manipulação destas partículas maiores está diretamente relacionada com suas forças adesivas de estabilidade (HOGEKAMP *et al.*, 1996).

Nos processos de instantaneização dos produtos em pó existem as técnicas de aglomeração úmida e seca. A aglomeração úmida consiste na reumidificação controlada do pó até uma zona de aglutinação das partículas. Normalmente utiliza-se vapor como agente umidificante ou soluções contendo lecitina. No caso de lipídios, o tamanho das gotas do agente umidificante deve ser menor do que o tamanho das partículas. A aglomeração a seco é um processo direto, iniciado nas últimas etapas da operação de secagem, com o material apresentando umidade dentro da zona de aglutinação. As forças de van der Waals e as forças eletrostáticas são as principais responsáveis pela aglomeração de pós-finos no processo de aglomeração a seco (MASTER e STOLTZE, 1973).

A aglomeração direta por secagem é obtida em secadores de atomização (*spray-dryer*) com estágio de aglomeração (leito vibro-fluidizado), secadores a frio e secadores de microondas a vácuo. Os secadores por atomização constituem o processo mais utilizado e o melhor conhecido para favorecer a instantaneidade de alimentos (SCHUBERT, 1993).

Os mecanismos responsáveis pela aglomeração das partículas são decorrentes dos métodos empregados (movimentação, compactação, presença de ligantes, etc.). O estudo das ligações entre as partículas é geralmente feito através da avaliação do fenômeno de pegajosidade do material ou *stickiness*. No processo

de aglomeração deseja-se a formação de pontes sólidas entre as partículas através de diferentes mecanismos de ligação.

A Figura 2.5 apresenta os principais mecanismos de ligação para aglomeração das partículas.

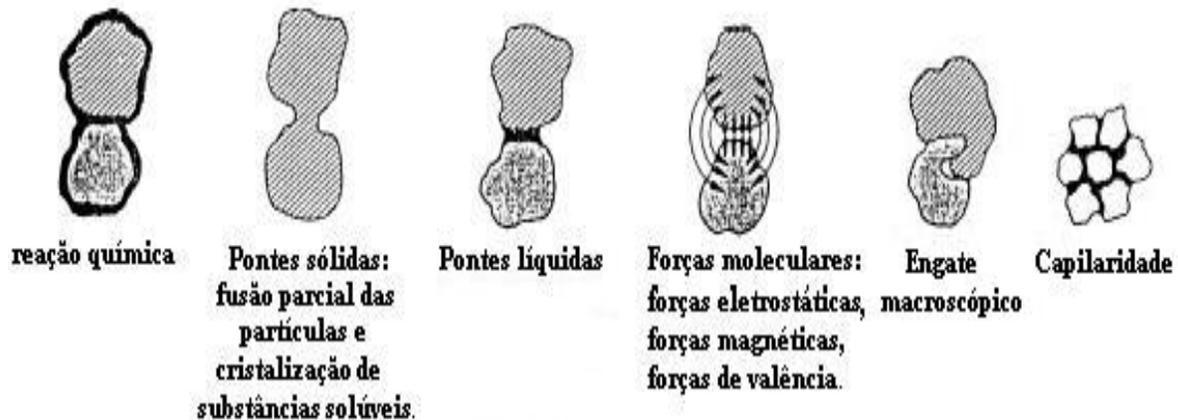


Figura 2.5: Mecanismos de ligação entre as partículas. Fonte: Pietsch (2003).

A adesão entre as partículas é expressa pela razão entre as forças de interação e o peso e é função da densidade e da distância interpartículas. Assim, partículas menores aderem entre si mais firmemente que as maiores. Os principais mecanismos de adesão são derivados das ligações formadas por pontes físicas entre as partículas e por interações de suas forças de ligação. As ligações físicas do material particulado são devidas: (a) às pontes sólidas, geradas quando o material é aquecido até cerca de 60% da temperatura de fusão; (b) às pontes líquidas, formadas pela presença de um ligante entre as partículas, como, por exemplo, a gordura no leite integral e a lactose amorfa no leite desnatado; (c) às ligações por cristalização, obtidas pela adição de solventes, que solubilizam alguns componentes, e uma secagem subsequente que favorece o transporte destes componentes até a superfície, por capilaridade; (d) às ligações baseadas em tensões interfaciais devido aos capilares cheios de líquido, formadas quando são adicionadas quantidades significantes de agente ligante líquido. Já as forças de ligação entre as partículas são provenientes das forças de van der Waals, das forças eletrostáticas e da interligação mecânica de superfícies ásperas (PIETSCH, 2003; RENNIE *et al.*, 1999; SCHUCHMANN *et al.*, 1993).

2.3.1 Forças de ligação intermoleculares

Os modelos propostos pela literatura para o cálculo das forças de adesão entre as partículas consideram a forma geométrica do material como ideal (esferas lisas e rígidas; placas planas e lisas). As determinações experimentais com partículas reais apresentam valores menores para a magnitude das forças de adesão devido às deformações superficiais. No entanto, estas relações são úteis para comparar a magnitude das forças de adesão formadas pelos principais tipos de ligação intermoleculares: forças de van der Waals, forças eletrostáticas, pontes líquidas e pontes sólidas por sinterização.

Vários modelos e correlações para estimar a força de adesão entre partículas através das forças de van der Waals, forças eletrostáticas, pontes líquidas e pontes sólidas por sinterização são apresentadas por Seville *et al.* (2000), Simons e Fairbrother (2000) e Schubert (1987). Forças de van der Waals é um termo coletivo que inclui as forças dipolo-dipolo, dipolo-apolar e apolar-apolar entre duas moléculas. Elas são mais fortes que as ligações eletrostáticas. Para partículas não condutoras, como os isolantes, a força de adesão entre duas partículas é calculada a partir da lei de Coulomb. As ligações ou pontes líquidas são mais fortes que as forças de van der Waals devido à presença de ligante entre as duas partículas, próximas ou em contato, reduzir a distância entre seus centros de atração. As pontes líquidas são altamente dependentes do ângulo de contato, características de adsorção do pó, número de pontes líquidas formadas e da viscosidade do líquido. Desta forma, a magnitude das forças das pontes líquidas pode ser manipulada pela alteração da tensão superficial e da viscosidade.

A maioria das pontes líquidas se solidificam com o esfriamento, na sinterização, a formação das pontes sólidas é dependente do tempo. A migração do material, através da difusão, do escoamento viscoso, de outro mecanismo ou da combinação destes, para a região de contato e formação das ligações intermoleculares é dependente do tempo e da temperatura de processo. Altas temperaturas facilitam a formação das pontes sólidas. Pontes sólidas são as ligações formadas através da difusão dos constituintes e deformação mecânica das partículas devido a altas temperaturas e/ou pressão. Ocorrem durante a produção de materiais cerâmicos (através da sinterização dos pós), a fabricação

de ferramentas a partir de metais em pó e a produção de pastilhas na indústria farmacêutica (TARDOS e GUPTA, 1996).

2.3.2 Crescimento dos grânulos

Segundo Refstrup (1992) aglomerados são partículas com tamanho superior a 125 μm . O processo de crescimento dos grânulos pode ser dividido em vários regimes, baseados em diferentes mecanismos de formação dos grânulos.

A Figura 2.6 apresenta alguns destes mecanismos, que não são necessariamente seqüenciais, pois dependem do equipamento utilizado.

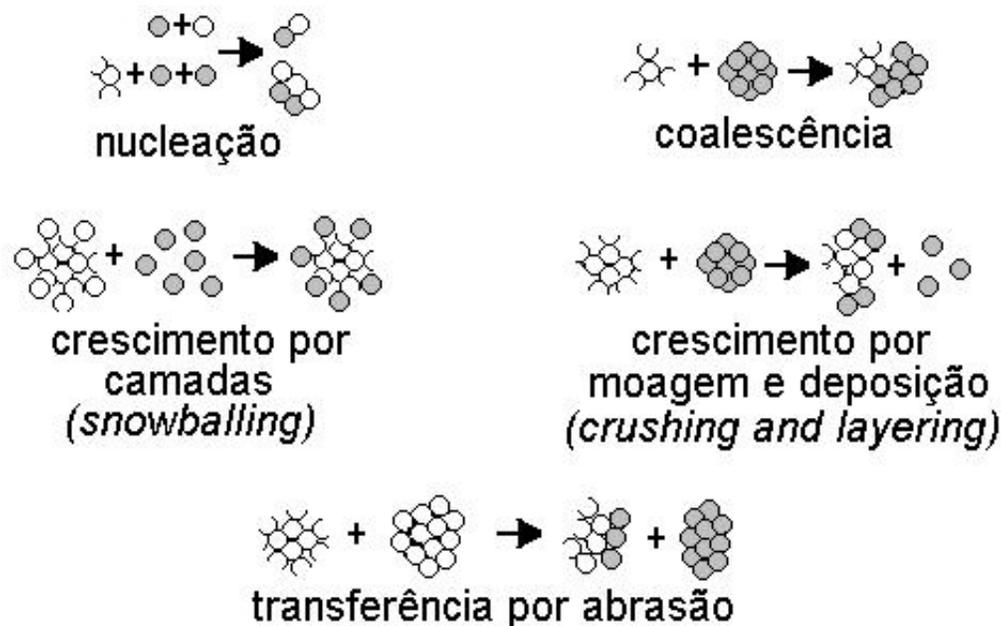


Figura 2.6: Possíveis mecanismos de crescimento de aglomerados.

Fonte: Hoornaert *et al.* (1998).

A formação dos grânulos geralmente começa com o regime de nucleação, no qual as partículas primárias formam os primeiros pequenos grânulos, caracterizado por um rápido crescimento. Após o regime de nucleação, ocorre um lento crescimento de grânulos maiores, chamado de regime de coalescência. Devido ao seu longo tempo de duração, ela representa apenas uma etapa para a consolidação dos aglomerados. Nestes regimes iniciais, as partículas crescem por uma coalescência aleatória, mantendo-se unidas através das forças de van der Waals e das ligações químicas. Os grânulos formados ainda são pequenos e deformáveis (TARDOS *et al.*, 1997; HOORNAERT *et al.*, 1998).

Simultaneamente com a etapa de coalescência, os grânulos são continuamente compactados por forças externas, proporcionando uma maior adesão entre as pequenas partículas e a área superficial dos grânulos. No momento em que os grânulos tornam-se maiores e mais rígidos, outros regimes podem preponderar. Quando o produto é seco em *spray-dryer* tronco-cônico, por exemplo, as partículas semi-secas que atingem a parede cônica rolam pela sua superfície e o aumento de tamanho ocorre pelo chamado crescimento por camadas (*snowballing*). Neste processo os grânulos entram em contato com os finos facilitando a formação de densas camadas de pequenas partículas sobre a sua superfície. A presença de aglomerados e de finos no conjunto de partículas caracteriza o regime *snowballing* (HOORNAERT *et al.*, 1998).

Em regimes muito turbulentos, onde ocorrem intensos choques entre as próprias partículas ou entre partículas e superfícies sólidas (paredes do vaso, peneiras ou outros equipamentos de agitação) os grânulos grandes podem vir a ser moídos. As partículas remanescentes deste processo de quebra e/ou esmagamento podem formar grânulos maiores pela sua deposição na superfície de outros aglomerados, ou aglomerados novos, através da coalescência entre partículas fragmentadas. O diâmetro do grânulo aumenta até um valor de equilíbrio no qual qualquer incremento corresponde a uma fragmentação do mesmo. Os grânulos mais frágeis têm maiores chances de se transformar através destes mecanismos de moagem e deposição (*crushing and layering*). O regime de transferência por abrasão ocorre em leitos densos, sob agitação suave, como no leito vibro-fluidizado. Nesse caso, uma pequena massa de partícula é fraturada da região da superfície do grânulo e se transfere para a superfície de outro grânulo através da fricção entre eles (HOORNAERT *et al.*, 1998; TARDOS *et al.*, 1997).

2.3.3 Influência da transição vítrea na aglomeração de pós

A brusca redução da viscosidade do material de um valor em torno de 10^{12} Pa.s para 10^7 Pa.s, caracteriza a transição do material sólido de um estado vítreo para um estado borrachoso, gomoso (DOWNTON *et al.*, 1982). Esta transição ocorre em uma região de temperatura específica, denominada de temperatura de transição vítrea (T_g). A transição vítrea é reversível e pode ser entendida como um ponto intermediário entre as fases líquida e sólida, na qual uma estrutura amorfa

pode ser obtida de várias formas. A mobilidade molecular dos sólidos amorfos é governada, em grande parte, pela transição vítrea. As principais mudanças das propriedades mecânicas e dielétricas de sólidos ocorrem próximo e acima da T_g . As mudanças mais importantes são detectáveis no aumento do volume molecular livre, na capacidade calorífica, no coeficiente de expansão térmica, no coeficiente dielétrico e nas propriedades viscoelásticas (WANG e JANE, 1994; BHANDARI e HOWES, 2000).

Para ocorrer a aglomeração de sólidos alimentícios é necessário promover uma plastificação da superfície umedecida, um fenômeno que se intensifica com o aumento de temperatura. A superfície das partículas se torna viscosa, e quando elas são postas em contato, ocorre a formação de agregados úmidos através de pontes líquidas entre partículas adjacentes. Nesta etapa a temperatura do material se encontra acima de sua T_g . Após a formação dos aglomerados, o material é resfriado abaixo de sua T_g e as pontes líquidas tornam-se vítreas, a superfície das partículas é solidificada e o fenômeno da pegajosidade desaparece. A Figura 2.7 apresenta um esquema desse processo (BHANDARI e HOWES, 2000; ROOS, 1995b).

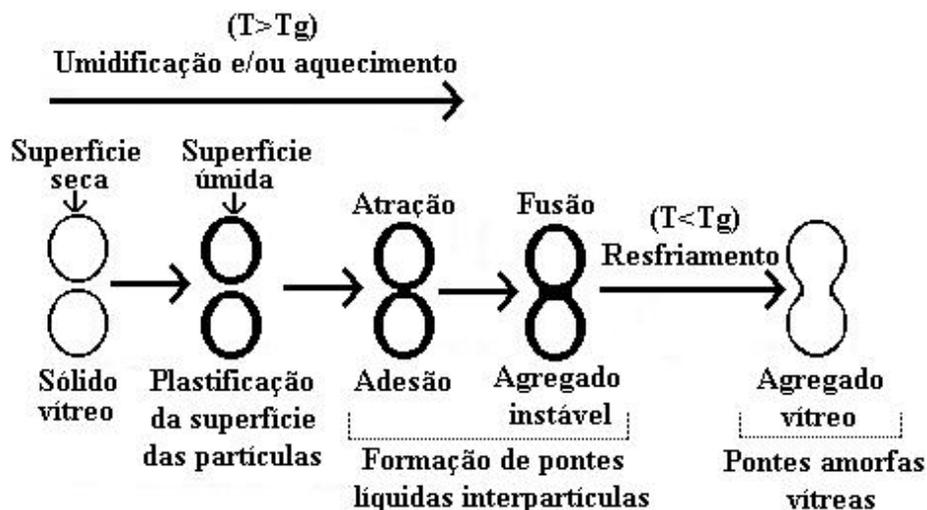


Figura 2.7: Formação de pontes entre as partículas. Fonte: Peleg (1983).

As forças adesivas são dependentes das distâncias interpartículas. Assim, as forças de van der Waals, diminuem rapidamente com o aumento da distância enquanto que as forças eletrostáticas decrescem mais lentamente. As ligações líquidas mantêm as partículas juntas durante o crescimento do grânulo. Com o

resfriamento essas ligações resultam em ligações vítreas devido à mudança de fase e a perda de umidade do material. A resistência e a tensão destas ligações vítreas é da mesma ordem de grandeza que a das suas partículas constituintes (COCOULAS, 1993).

A temperatura de transição vítrea é específica de cada material e é afetada por três principais fatores: o peso molecular, a composição e o material plastificante. Plastificante é um material incorporado a um polímero para aumentar a sua maleabilidade, flexibilidade e/ou extensibilidade. A água faz o papel de plastificador dos alimentos, sendo o principal componente responsável pela redução da Tg dos materiais alimentícios, pois apresenta uma temperatura de transição vítrea de $-135\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ROOS e KAREL, 1991a).

A temperatura de transição vítrea de uma solução aquosa composta de um único componente é obtida através da Equação de Gordon-Taylor, a qual expressa o efeito do plastificante na Tg de vários alimentos, segundo a Equação 2.1 (ROOS, 1995a).

$$Tg = \frac{w_1 T_{g1} + kw_2 T_{g2}}{w_1 + kw_2} \quad (2.1)$$

onde: w é a fração em massa de cada constituinte, Tg é a temperatura absoluta de transição vítrea, k é uma constante e os subscritos referem-se: '1' ao material e '2' à água.

O valor de k pode ser obtido pela Equação 2.2 (COUCHMAN e KARASZ, 1978).

$$k = \frac{\Delta cp_2}{\Delta cp_1} \quad (2.2)$$

onde: Δcp é a variação nas capacidades caloríficas de cada constituinte do material.

A literatura apresenta valores experimentais e teóricos de Tg e das propriedades físicas para maltodextrinas com diferentes valores de dextrose equivalente (DE) e conteúdos de umidade (ROOS e KAREL, 1991b; BHANDARI e HOWES, 1999; ROOS, 1993; SLADE *et al.*, 1993).

A Tg de polímeros homólogos aumenta com o peso molecular médio até um certo limite. Polímeros de baixo peso molecular e monômeros apresentam baixas temperaturas de transição vítrea, enquanto que moléculas com alto peso molecular têm Tg mais altas. As maltodextrinas de DE 20 e 10 apresentam valores de pesos moleculares de 900 e 1800 e de Tg de a 141 e 160 °C, respectivamente (BHANDARI e HOWES, 1999; ROOS e KAREL, 1991b).

Valores de Tg para leite em pó com diferentes conteúdos de gorduras são apresentados por Jouppila e Roos (1994). A presença de lipídeos não altera os valores de Tg para amostras com mesmo conteúdo de umidade. As amostras apresentaram valores de Tg igual a 62 °C para conteúdos de gordura na faixa de 10,7 – 32,4 % e de umidade igual a 4,0 %. Para o leite desnatado (0% de gordura) o valor de Tg diminuiu 6,4% (58 °C) devido ao menor valor de umidade da amostra analisada (3,7%) em relação às outras amostras.

2.3.4 Ponto de pegajosidade ou *sticky-point*

Um parâmetro tecnológico importante na aglomeração de pós é o efeito do *stickiness* ou da pegajosidade. Este fenômeno se reflete na tendência de alguns materiais a se aglomerarem e/ou aderirem em áreas de contato. A pegajosidade ocorre através da combinação de temperatura e do conteúdo de umidade e corresponde a viscosidade do material amorfo em um valor constante na faixa de 10^6 a 10^8 Pa.s. Na realidade, a pegajosidade é apenas uma consequência direta da plastificação da superfície da partícula, quando submetida a temperaturas acima da Tg. A relação entre temperatura de *sticky-point* e conteúdo de umidade é geralmente apresentada na forma de um gráfico e a pagajosidade é representada através de uma região (DOWNTON *et al.*, 1982).

A relação entre as temperaturas de transição vítrea (Tg), do ponto de pegajosidade ($T_{peg.}$) e de colapso estrutural ($T_{col.}$) dos alimentos apresentada por Roos (1995a) demonstra que o ponto de pegajosidade é um ponto intermediário entre a Tg e a $T_{col.}$, conforme pode-se observar na Fig. 2.8a. O ponto de colapso para maltodextrinas com DE de 10, 15, 20 e 25 ocorre aproximadamente a 50°C acima da sua Tg, segundo a correlação desenvolvida por Tsourouflis *et al.* (1976)

(Figura 2.8b). Portanto, o ponto de pegajosidade destes pós se situa a cerca de 33°C acima dos seus valores de Tg.

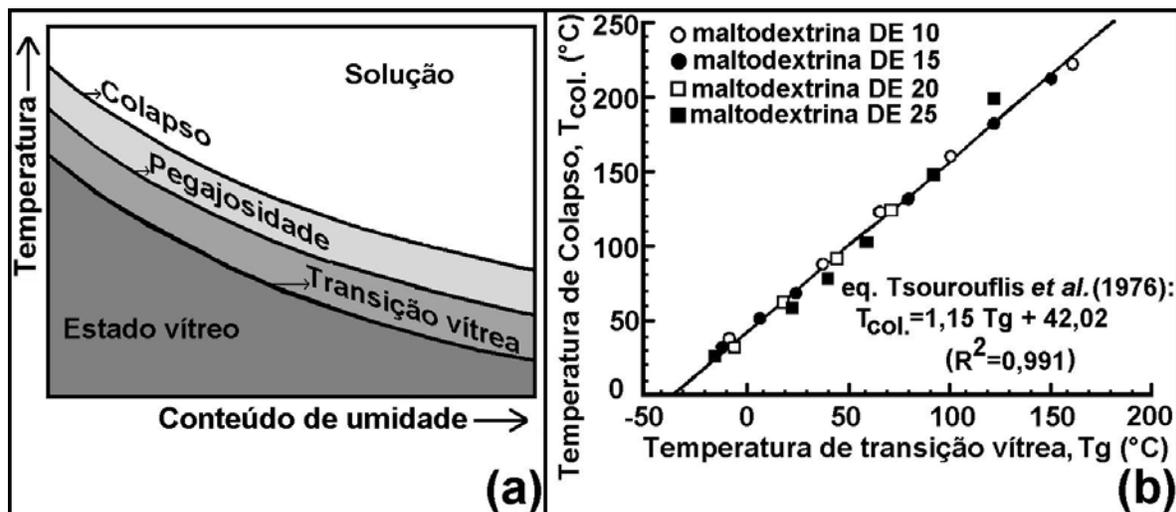


Figura 2.8: Colapso e transição vítrea: (a) Relação da Tg com o colapso estrutural dos alimentos em função do conteúdo de umidade; (b) Correlação entre a temperatura de colapso e Tg das maltodextrinas. Fonte: Roos (1995a).

A Figura 2.9 apresenta uma curva característica do *sticky-point* e as regiões de presença e de ausência de pegajosidade.

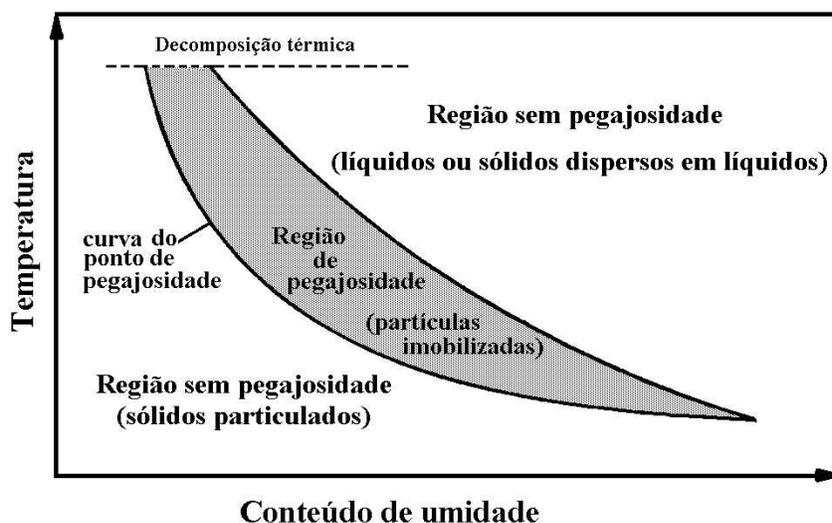


Figura 2.9: Região de pegajosidade (*stickiness*) no domínio temperatura vs conteúdo de umidade. Fonte: Kudra (2003).

A determinação do ponto de pegajosidade de amostras de leite em pó integral e desnatado através da técnica do viscosímetro foi realizada por Özkan *et al.* (2002). Utilizou-se a medida do torque para a descrição quantitativa da

pegajosidade das amostras e os resultados das determinações experimentais estão apresentados na Figura 2.10. Os valores do ponto de pegajosidade do leite em pó integral (27% de gordura e 2% de umidade) e desnatado (0% de gordura e 3% de umidade) foram de 65 e 57°C, respectivamente. A diferença entre os pontos de pegajosidade do leite em pó integral e desnatado pode estar associada ao conteúdo de umidade das amostras. O leite integral apresentou menor conteúdo de umidade e, portanto deve ter um maior valor de T_g e de ponto de pegajosidade. Os resultados indicaram que as partículas de leite em pó integral apresentaram um certo grau de pegajosidade a temperaturas inferiores a 65°C devido ao efeito da gordura servir como ponte líquida nos pontos de contato entre as partículas. As superfícies das partículas de leite em pó integral apresentam-se parcialmente recobertas de lipídios com pontos de fusão na faixa de -40 a 40 °C. Os valores de torque aumentaram bruscamente a partir da temperatura de 65°C provavelmente devido à transição vítrea da lactose e o conseqüente aumento de viscosidade do material.

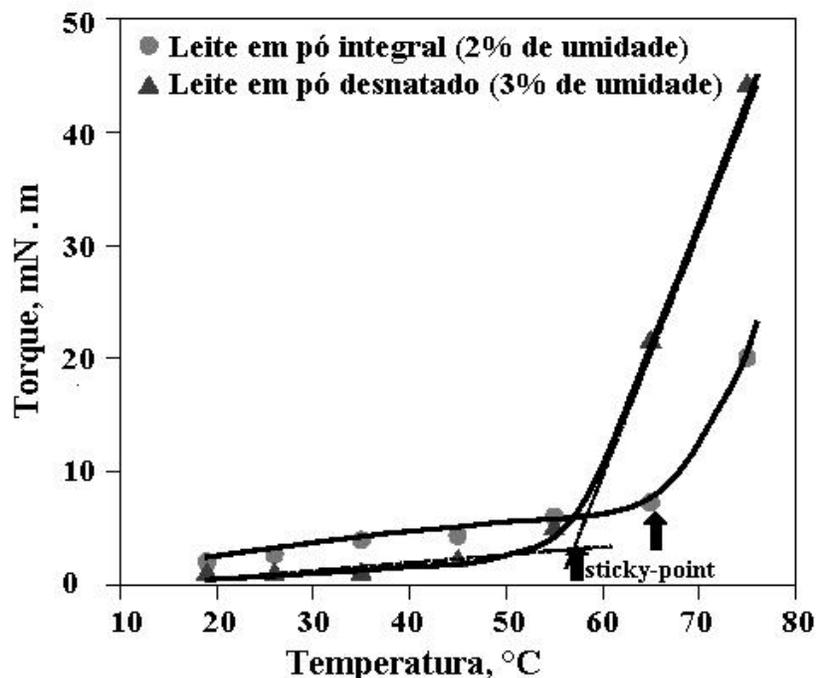


Figura 2.10: Torque vs temperatura para o leite em pó integral e desnatado determinados pelo método do viscosímetro. Fonte: Özkan *et al.* (2002).

2.3.5 Aglomeração por jato de vapor

Os pós-alimentícios normalmente são aglomerados pelo re-umedecimento e aquecimento até se atingir a zona de pegajosidade e após a aglomeração são secos e/ou resfriados. Nos sistemas contínuos em larga escala de produção, é possível intercalar o processo de aglomeração antes da secagem final das partículas, e então proceder a um acabamento até atingir a umidade residual adequada para o armazenamento dos grânulos.

Nestes casos, nos quais a aglomeração é feita sem adição de agente ligante, o equipamento mais utilizado é o leito vibro-fluidizado. Cruz *et al.* (2005) estudaram as condições de operação da secagem de leite em pó em leito fluidizado vibrado. As partículas de leite em pó integral aumentaram seu tamanho nas diferentes condições operacionais estudadas. Com o leite em pó desnatado não ocorreu nenhuma modificação quanto ao tamanho das partículas durante os ensaios de secagem. O efeito do conteúdo de gordura durante o processo de secagem e aglomeração do material foi um dos fatores responsáveis para o aumento de tamanho das partículas.

Em leitos densos de partículas agitadas, como em uma panela drageadora rotativa, é comum utilizar água no estado líquido como agente ligante. Neste método de aglomeração, denominado de granulação via úmida existem três etapas principais para a formação dos aglomerados, as quais são (IVENSON *et al.*, 2001):

- Umidificação e nucleação: etapa inicial na qual o agente ligante é colocado em contato com a massa de pó seco e distribuído através do leito de sólidos, formando os grânulos primários para o crescimento das partículas. A relação entre o tamanho das gotículas do ligante e das partículas do pó, normalmente alta, influencia no mecanismo de nucleação e crescimento dos grânulos.

- Consolidação e crescimento: etapa na qual ocorrem as colisões entre dois grânulos, os grânulos e as partículas do material de alimentação, etc. É a etapa de crescimento dos grânulos por coalescência, formação de camadas dos grânulos e consolidação dos aglomerados.

- Atrito e quebra: os aglomerados secos ou úmidos são quebrados devido ao impacto, compactação e movimentação do produto durante a operação de aglomeração e subsequente manipulação do material.

A Figura 2.11 apresenta as etapas do processo de crescimento das partículas através da granulação via úmida.

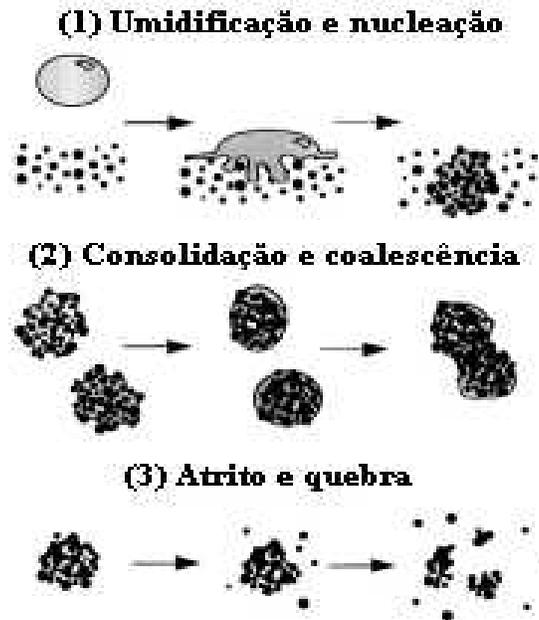


Figura 2.11: Processo esquemático da aglomeração de pós através da granulação via úmida. Fonte: Iverson *et al.* (2001).

Iverson *et al.* (2001) e Tardos *et al.* (1997) apresentam vários modelos físico-matemáticos para avaliar os mecanismos de crescimento dos grânulos durante a aglomeração via úmida.

Os mecanismos de saturação durante a granulação via úmida de um simples aglomerado foi estudado por Schaafsma *et al.* (1998). O crescimento dos aglomerados é induzido pela diferença de pressão de capilaridade entre a superfície dos aglomerados e dos poros parcialmente saturados localizados no interior do aglomerado.

A fim de diminuir o tempo de processamento e a quantidade de ligante adicionada e assim preservar as características organolépticas e nutricionais dos pós alimentícios, é crescente o uso de torres de aglomeração. Nestes equipamentos explora-se o contato turbulento entre jatos de vapor d'água e as partículas, em queda livre. Basicamente, os mecanismos de crescimento das

partículas são os mesmos esquematizados na Figura 2.11, mas a temperatura passa também a ter influência da plastificação da região superficial dos grânulos. O controle do processo é mais difícil e o produto obtido é menos denso e mais frágil do que o obtido por via úmida tradicional, mas tem melhor reconstituição e uma aparência mais atraente.

Ensaio de aglomeração por jato de vapor utilizando monossacarídeos foram realizados por Schuchman (1995). Ele observou que a pré-aglomeração do material seco de alimentação apresentou uma grande influência na distribuição de partícula do produto aglomerado. A nucleação a seco ou pré-aglomeração é uma etapa que ocorre espontaneamente em pós devido à atração entre as partículas pelas forças de van der Waals e eletrostáticas. O tamanho de partícula dos pós que entram na zona de aglomeração afeta o processo e conseqüentemente o diâmetro do produto final e, portanto, é aconselhável realizar um pré-processamento adequado do material. HogeKamp (1999) analisou a influência da pré-aglomeração dos pós em relação ao processo de aglomeração por jato de vapor e o produto final. A pré-aglomeração dos pós através da compactação por peneiras, extrusores e vibradores reduz o custo de energia para a aglomeração do material. Para pós com características coesivas, a extrusão do pó através de uma peneira mostrou ser o método mais confiável de pré-aglomeração e facilitou a de formação de aglomerados mais estáveis.

Na aglomeração por jato de vapor a corrente de vapor insuflada pelos difusores serve para a umidificação e movimentação das partículas úmidas. O contato do vapor com as superfícies frias das partículas causa a sua condensação sobre o material. Gotas formadas pela condensação do vapor também podem colidir com as partículas primárias ou aglomerados. Deste modo, dois mecanismos diferentes contribuem para o processo de umidificação do material: condensação do vapor sobre as superfícies frias e a colisão das partículas com gotas de vapor condensado. A formação dos aglomerados no processo de aglomeração por jato de vapor é dependente da distribuição de tamanho das partículas do material de alimentação, das condições de insuflamento da corrente de vapor e pelas forças de adesão presentes durante a colisão das partículas e posterior resfriamento (HOGKAMP *et al.*, 1996).

A Figura 2.12 apresenta o esquema básico de um aglomerador por jato de vapor e o processo esquemático de formação dos aglomerados com esta técnica.

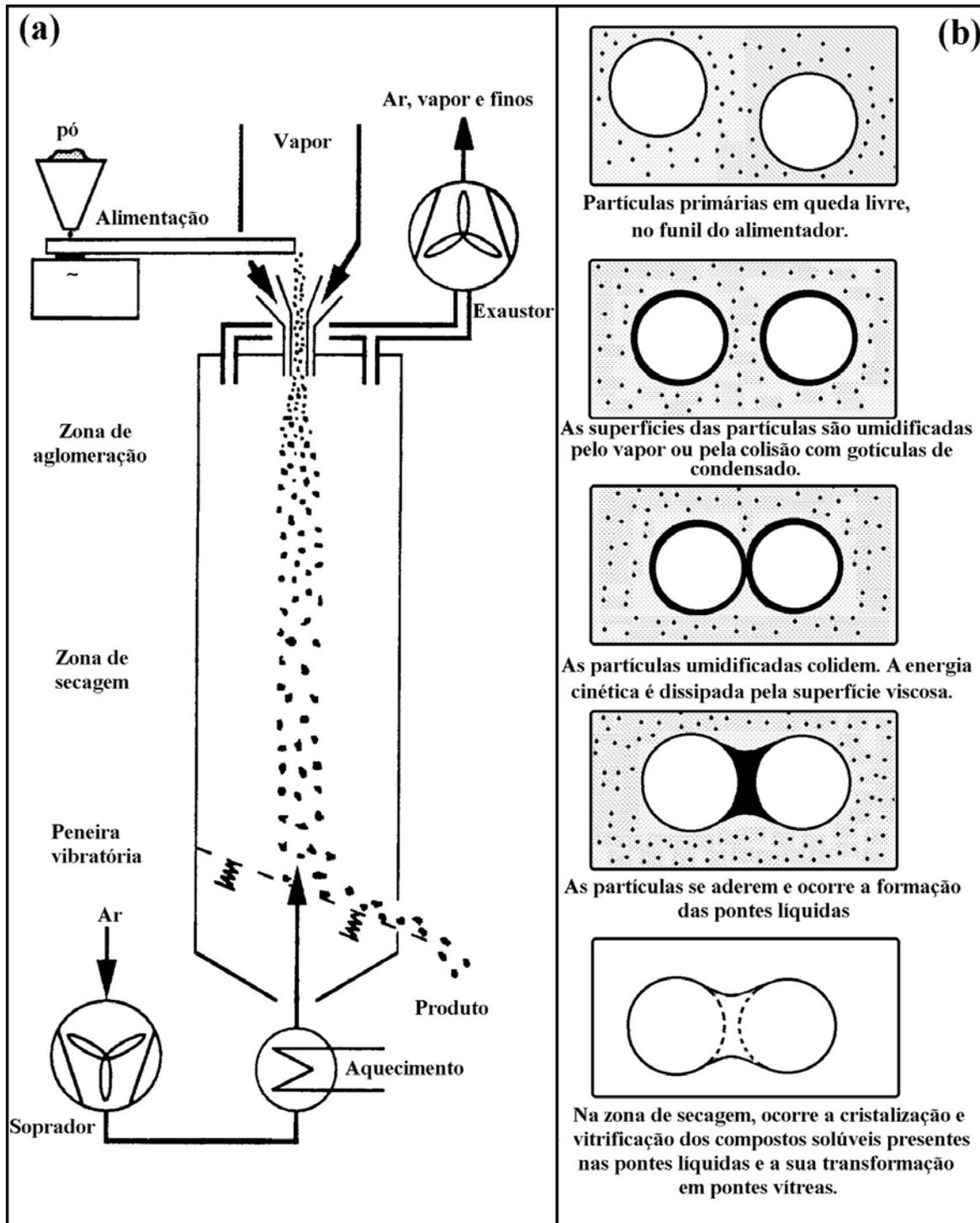


Figura 2.12: Aglomeração por jato de vapor: (a) Esquema de um equipamento; (b) mecanismo de formação dos aglomerados. Fonte: Schuchman *et al.* (1993).

Correlações matemáticas que descrevem a relação entre a distribuição de tamanho de partícula dos aglomerados e os parâmetros de operação de um

processo de aglomeração por jato de vapor são descritas por Hoge Kamp *et al.* (1996) e Schuchman (1995).

2.3.6 Aglomeração térmica ou sinterização

Na sinterização de sólidos amorfos, a adesão das partículas ocorre pelo escoamento viscoso dos constituintes das partículas formando pontes sólidas. O aumento da área de contato é devido à deformação viscoelástica das partículas. A magnitude das pontes sólidas depende do diâmetro e das propriedades mecânicas dos sólidos (PALZER, 2005).

Com base no diagrama de estado, Figura 2.13, é possível prever que a plasticidade superficial pode ser obtida pelo aquecimento acima da transição vítrea, promovendo-se assim, uma aglomeração por sinterização, chamada de aglomeração térmica. A literatura técnica tem apenas um registro sobre a aplicação de sinterização em pós alimentícios (OMOBUWAJO *et al.*, 2000). Esses pesquisadores produziram de maneira muito artesanal, um aglomerado de pó achocolatado, aquecendo uma mistura de cacau e açúcar, sobre uma chapa metálica, sob agitação. Obtiveram um produto mecanicamente resistente com uma escoabilidade melhor que as marcas comerciais desse tipo de produto, e uma dispersabilidade equivalente.

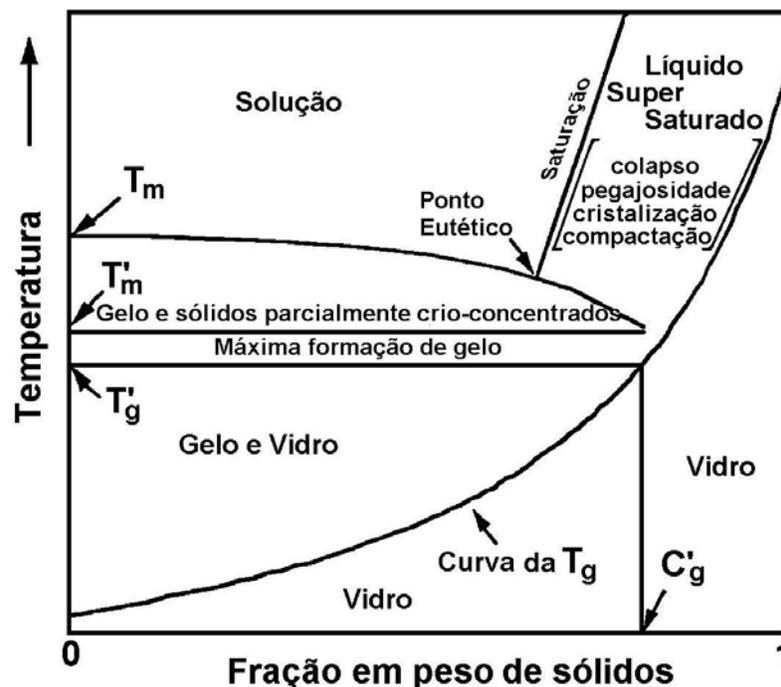


Figura 2.13: Diagrama de estado para sólidos alimentícios. Fonte: Roos (1995b).

A temperatura e tempo são os principais parâmetros de controle no processo de sinterização. Em condições de temperatura na faixa de 25 – 150 °C as forças de van der Waals são responsáveis pela adesão das partículas. Com a presença de um ligante, a formação de pontes líquidas incrementa ainda mais a adesão do material particulado. Com temperaturas superiores a 150 °C e maiores tempos de processo a influência da reação interfacial aumenta fortemente. Em condições de processo com temperaturas superiores a 600 °C é possível obter a cristalização de certos tipos de materiais cerâmicos. Neste caso, a força de adesão entre as partículas é extremamente forte.

Na sinterização viscosa a migração dos materiais é realizada pela minimização da energia superficial das partículas (parcialmente independente da temperatura) e é função da temperatura. Em leitos fluidizados pode ocorrer a formação de pontes sólidas permanentes entre as partículas, podendo resultar na desfluidização do leito (SEVILLE *et al.*, 2000).

Palzer (2005) desenvolveu uma equação para o cálculo do tempo necessário para a sinterização de partículas utilizando como parâmetros o diâmetro das partículas, a tensão superficial, a força aplicada e as temperaturas de processo e de transição vítrea das partículas. Este modelo combina a equação de Williams-Landel-Ferry e uma correlação baseada na equação de Navier-Stokes, que considera a força aplicada na velocidade de sinterização.

2.3.7 Características desejáveis dos aglomerados

Os aglomerados formados através dos diferentes métodos de aglomeração devem apresentar uma certa faixa de tamanho de partícula e porosidade para promover a rápida penetração de líquidos por capilaridade, determinada resistência mecânica para suportar seu transporte e manuseio e adequada escoabilidade para seu uso.

A qualidade dos pós alimentícios, principalmente os produtos instantâneos, é aferida pela rápida reconstituição do material em água. O processo de imersão e dissolução das partículas do pó em água está diretamente relacionado com a composição química, a morfologia e as características físicas dos aglomerados, tais como, tamanho de partícula, densidade, etc. (BIRCHAL *et*

al., 2002). A desejável preservação da instantaneidade dos aglomerados ao longo de sua manipulação e estocagem pode ser avaliada através da escoabilidade e resistência mecânica do produto.

2.3.7.1 Morfologia e tamanho dos aglomerados

Para ocorrer uma eficiente dissolução do material aglomerado, o diâmetro de partícula deve se situar na faixa de tamanho de 0,2 a 2,0 mm. Caso o aglomerado se apresente abaixo da faixa de tamanho ótimo, o material se umidificará muito lentamente. Os aglomerados não devem ser muito grandes já que a taxa de penetração do líquido em um poro é inversamente proporcional a profundidade de penetração, segundo a equação de Darcy. Caso forem grandes, não serão molhados de forma rápida o suficiente, resultando em oclusão de gás (SCHUBERT, 1993; KYAW HLA e HOGEKAMP, 1999).

2.3.7.2 Instantaneidade dos aglomerados

Segundo Schubert (1993), a instantaneização de um produto em pó em contato com uma superfície líquida compreende quatro etapas: a) inicialmente ocorre a penetração do líquido na matriz porosa das partículas devido aos capilares, sendo esta etapa chamada de molhabilidade; b) na seqüência ocorre a imersão das partículas e/ou porções do material em pó na fase líquida; c) logo a seguir, a dispersão do pó no líquido; d) e finalmente, se a substância for solúvel, a dissolução das partículas no meio aquoso. Este autor apresenta equações para a determinação da pressão de capilaridade, taxa de penetração de um líquido em um poro, tempo de umidificação das partículas e demais relações físico-matemáticas para as etapas de instantaneização das partículas.

Um método para a avaliação da umidificação de amostras em pó foi utilizado por Kyaw Hla e Hoge Kamp (1999) e consiste na determinação do tempo da total imersão de uma massa de pó em um certo volume de líquido. O teste foi realizado em um recipiente cilíndrico com duas seções separadas por uma lâmina móvel que se desloca perpendicularmente a sua área de seção transversal. Um volume de líquido ocupa 2/3 da porção inferior do recipiente enquanto uma massa de pó fica depositada sobre a lâmina na porção superior. A partir do tempo zero a lâmina é imediatamente removida e a massa de pó se deposita sobre a superfície

do líquido. O teste termina no momento em que todas as partículas imergirem no líquido. Romero-Peña (2003) reproduziu este equipamento e realizou determinações de tempo de molhamento de amostras de produtos achocolatados obtendo resultados confiáveis.

O tempo de molhamento das partículas de um produto em pó (t_m) pode ser calculado através da Eq. 3.3 (SCHUBERT, 1993).

$$t_m = \frac{5,4 \varepsilon^3 \eta_L \gamma_L \cos \delta_{ef}}{(1 - \varepsilon)(\Delta\rho)^2 g^2 Dp^3} \quad (3.3)$$

onde: ε é a porosidade das partículas, η_L é a viscosidade dinâmica do líquido, γ_L é a tensão superficial do líquido, δ_{ef} é o ângulo de contato efetivo entre o sólido e o líquido, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre o sólido e o líquido, g é a aceleração da gravidade e Dp é o tamanho das partículas.

Omobuwajo *et al.* (2000) utilizaram um método chamado de tempo de reconstituição para avaliar a instantaneidade do produto aglomerado obtido. Colocaram 10 g de amostra em um béquer com 50 mL de água, a 30 °C, sob agitação e observaram, visualmente, o tempo da total dissolução do produto.

2. 3.7.3 Resistência mecânica dos aglomerados

A resistência mecânica dos aglomerados depende do tipo e do processo de formação das pontes de ligação intermoleculares. Tardos e Gupta (1996) estudaram as forças das pontes sólidas entre duas pequenas partículas e concluíram que as pontes menores são mais resistentes que as maiores. As fissuras internas dos aglomerados são decorrentes do tipo de controle da umidificação do material e da temperatura de secagem dos aglomerados durante o processo de aglomeração.

Collares (2002) realizou testes de estabilidade de tamanho dos aglomerados de maltodextrinas através de peneiramento. Foi utilizado um conjunto de peneiras vibratórias para analisar a influência do tempo e da intensidade de vibração na distribuição do tamanho de partícula das amostras. O tempo e a intensidade de vibração não apresentaram efeito significativo na distribuição granulométrica de aglomerados produzidos no mini-intantaneizador

por jato de vapor da Planta Piloto do Cereal Chocotec/ITAL, indicativo de uma alta resistência mecânica à vibração.

Özkan *et al.* (2002) realizaram testes de compressão em amostras de leite em pó integral e desnatado. Os testes mediram a força de compressão de uma haste sobre o leito de partículas. O deslocamento da haste através da massa de sólido foi fixada em 1,0 mm/min. Os resultados dos testes mostraram que as partículas de leite em pó integral apresentaram maior resistência a penetração em relação as amostras de leite desnatado, a temperaturas inferiores a 50 °C.

2.4 Maltodextrinas, frações de óleo de palma e surfactantes

2.4.1 Maltodextrinas

A hidrólise parcial do amido produz uma ampla faixa de produtos denominado hidrolisados. Estes são definidos através do seu valor de dextrose equivalente (DE), um termo industrial que expressa o conteúdo de açúcares redutores no produto, calculado como percentual em massa, em base seca, de dextrose. O valor de DE do amido é zero enquanto o da glicose pura é 100. As maltodextrinas são definidas como polímeros de sacarídeos nutricionais, não muito doces, formados por unidades de D-glicose unidas por ligações químicas primárias tipo α (1-4), com um conteúdo de dextrose equivalente (DE) inferior a 20 (JUNK e PANCOAST, 1973; MARCHAL *et al.*, 1999, DOKIC *et al.*, 1998).

As maltodextrinas produzidas industrialmente apresentam uma ampla distribuição de sacarídeos lineares e ramificados, cuja composição determina suas funções físicas e biológicas. São obtidas a partir da hidrólise ácida ou enzimática do amido gelatinizado, sendo geralmente comercializadas na forma de produto seco, como um pó branco com umidade entre 3-5%, obtido por secagem em *spray-dryer*. Dois tipos de maltodextrinas são mais utilizados em processos industriais de alimentos: o grupo com DE na faixa de 10-14 e outro com valores de DE entre 15-19 (KENNEDY *et al.*, 1995).

Entre os fatores associados às propriedades físicas e biológicas das maltodextrinas estão a higroscopicidade, a viscosidade e a estabilidade, as quais estão relacionadas com o grau de polimerização de sua cadeia estrutural química

e com seu valor de dextrose equivalente. As maltodextrinas apresentam menor higroscopicidade que os xaropes de milho e glicose. A alta viscosidade relativa e a solubilidade das maltodextrinas são qualidades muito exploradas no processamento de alimentos. As maltodextrinas de baixo DE são efetivas na prevenção da formação de cristais de açúcares, contribuindo assim no abrandamento da textura de vários alimentos (MARCHAL *et al.*, 1999, KENNEDY *et al.*, 1995).

O uso de maltodextrinas na indústria de alimentos está generalizado. Elas são empregadas na formulação de alimentos para bebês; como ligante em cereais matinal, em material extrusado (*snaks*) e em comprimidos; como veículo para adoçantes comerciais ou em mistura de condimentos; como agente dispersante em cremes; como formadores de filmes em coberturas de pílulas; como crioprotetores em sorvetes, etc.

As maltodextrinas são freqüentemente empregadas como agentes que previnem o fenômeno da pegajosidade das partículas nas paredes da câmara do *spray-dryer* durante a secagem de concentrados de frutas ou compostos com grandes quantidades de açúcares. Este efeito deve-se ao seu alto valor de Tg em relação a dos mono e dissacarídeos.

A maltodextrina também é industrializada na forma aglomerada, recomendada como veículo para a produção de bebidas instantâneas. O produto obtido apresenta boa dispersibilidade em água devido a sua estrutura porosa, como também uma melhoria na escoabilidade do pó. Normalmente o processo de aglomeração é realizado no estágio final de sua produção, em equipamentos de leite fluidizado, acoplados aos secadores por atomização.

2.4.2 Óleo de palma

Por sua versátil composição em ácidos graxos e triacilgliceróis, o óleo de palma presta-se, através de processamento, para a produção de uma grande variedade de produtos. O fracionamento tira proveito das características do óleo de palma quanto à fusão de triacilgliceróis, produzindo oleína de palma e frações de estearinas sólidas. As áreas produtoras no Brasil são encontradas no Pará, Amazonas, Amapá e Bahia, sendo o Pará o maior produtor de óleo de palma do

Brasil e onde se concentra mais de 80% da área plantada. Vários processos operacionais são utilizados para obter a fração lipídica a partir dos frutos de palma. O primeiro passo do processamento produz o óleo bruto, extraído do mesocarpo do fruto. Este, na sua segunda fase pode ser refinado ou também fracionado usando um processo de cristalização e separação simples no qual são obtidas frações sólidas (estearina) e líquidas (oleína) (VIÉGAS e MÜLLER, 2000; YOUNG, 1987).

O óleo de palma pode ser fracionado em frações de triacilgliceróis com diferentes pontos de fusão devido a sua composição apresentar aproximadamente 50% de ácidos graxos saturados e 50% de insaturados. A grande variedade de frações obtidas a partir do óleo de palma amplia sua utilização em diversos alimentos, tais como: margarinas, massas de sorvetes, achocolatados, extrusados, gorduras para frituras, panificação, biscoitos, etc. (LAWSON, 1995).

O Grupo Agropalma S/A produz óleo de palma através de processos de extração e refino feitos fisicamente, sem o uso de solventes químicos. O fracionamento natural consiste em operações de resfriamento e filtração do óleo de palma refinado. Os produtos resultantes estão livres de ácidos graxos trans e entre estes se encontram as oleínas de palma PN4 e PN6 e a estearina de palma. (AGROPALMA, 2005).

As oleínas de palma PN4 e PN6 e a estearina de palma, produzidas pela Agropalma S/A, são compostas principalmente pelos seguintes ácidos graxos: palmítico (C 16:0), esteárico (C 18:0), oleico (C 18:1) e linoleico (C 18:3). A diferença entre elas está nos seus percentuais de ácidos graxos de cadeia saturada e insaturada. As oleínas de palma PN4 e PN6 apresentam maiores percentuais de ácidos graxos insaturados (C 18:1 e C 18:2) e menores conteúdos de ácidos graxos saturados (C 16:0 e C 18:0) em relação à estearina de palma. A diferença do percentual de composição dos ácidos graxos saturados e insaturados é demonstrada através da curva de sólidos (SFC) e do ponto de fusão destes óleos. As oleínas são líquidas a temperatura ambiente enquanto a estearina é sólida (AGROPALMA, 2005).

2.4.3 Surfactantes

Por definição, surfactantes são moléculas anfóteras que possuem um grupo altamente hidrofílico e outro muito hidrofóbico, em cada uma das extremidades de sua cadeia molecular. As características dos surfactantes dependem da natureza destes grupos. Os surfactantes utilizados na indústria de alimentos são predominantemente não iônicos (monoacilgliceróis, ésteres de sacarose e ácidos graxos), aniônicos (ácidos graxos) ou zwitteriônicos (lecitina). Em sua maioria, estes compostos são formados por uma ou mais cadeias de hidrocarbonetos, contendo de 10 a 18 átomos de carbono em cada cadeia. Os surfactantes são classificados segundo sua solubilidade em óleo e/ou água, baseada no balanço hidrofílico-lipofílico de seus grupos (número HLB) e sua geometria molecular. O número HLB de um surfactante indica o tipo de emulsão no qual este pode ser utilizado (TSUJII, 1998; McCLEMENTS, 1999).

A Tabela 2.1 apresenta os valores do número HLB para cada tipo de emulsão no qual o surfactante deve ser empregado.

Tabela 2.1: Número HLB para os surfactantes e as respectivas emulsões nas quais devem ser utilizados.

Número HLB	Tipo de Emulsão	Características	
		Surfactantes	Emulsão
<3,0	--	as moléculas apresentam fraca atividade de superfície	Parcial
3,0 – 6,0	água em óleo	predominante lipofílicos formam micelas em óleo	Estável
6,0 – 8,0	sem preferência quanto ao caráter iônico	intermediários quanto ao caráter hidrofóbico-hidrofílico	Instável
8,0 – 18,0	óleo em água	predominante hidrofílicos formam micelas em água	Estável
>18,0	--	as moléculas apresentam fraca atividade de superfície	Parcial

Fonte: McClements, 1999.

Os valores do número HLB para se obter a estabilidade máxima das emulsões com o uso de surfactantes é de 3 a 5 para emulsões do tipo água em óleo e de 10 a 12 para óleo em água (McCLEMENTS, 1999).

A Tabela 2.2 apresenta os valores do número HLB de alguns surfactantes comercializados atualmente.

Tabela 2.2: Valores do número de HLB de alguns surfactantes comerciais.

Surfactante		Número HLB
Designação química	Nome comercial	
Trioleato de sorbitano	Span 85	1,8
Triestereato de sorbitano	Span 65	2,1
Monooleato de sorbitano	Span 80	4,3
Monopalmitato de sorbitano	Span 40	6,7
Lecitina de soja	----	8,0
Monolaureato de sorbitano	Span 20	8,6
Monooleato de polioxietileno sorbitano	Tween 80	15,0
Monopalmitato de polioxietileno sorbitano	Tween 40	15,6
Monolaurato de polioxietileno sorbitano	Tween 20	16,7

Fonte: Tsujii, 1998; Woods e Diamadopoulos, 1988; Becher e Schick, 1987.

Segundo Tsujii (1998), para uma emulsão de óleo de palma em água é desejado um surfactante que apresente valores de HLB próximo a 13.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Entre os principais tópicos deste capítulo estão os seguintes assuntos:

- Secção 3.1(pág. 41-43): descreve os materiais utilizados para produção de pós contendo lipídeos.
- Secção 3.2 (pág. 44-46): relata a metodologia utilizada para o preparo das emulsões de maltodextrina contendo as frações de óleo de palma refinado.
- Secção 3.3 (pág. 47-49): descreve a metodologia usada para a produção de pós contendo lipídeos através da secagem das emulsões em *spray-dryer*.
- Secção 3.4(pág. 49-55): descreve a metodologia analítica para a caracterização dos pós e aglomerados.
- Secção 3.5 (pág. 55-60): apresenta o equipamento e a metodologia experimental dos procedimentos utilizados nos ensaios de aglomeração.

Os termos para definir os pós de maltodextrina utilizados nos ensaios de aglomeração estão relacionados com a sua produção e utilização e são classificados como:

- ✓ *Mor-rex comercial*: é produto adquirido da *Corn Products do Brasil* (maltodextrina Mor-rex 1910).
- ✓ *Mor-rex spray*: é o pó obtido após a dissolução e secagem da maltodextrina comercial.
- ✓ *Mor-rex contendo PN4*: é o pó obtido após o preparo e secagem das emulsões de maltodextrina comercial com oleína PN4 (p.f. = 14°C) em diferentes proporções.
- ✓ *Mor-rex contendo PN6*: é o pó obtido após o preparo e secagem das emulsões de maltodextrina comercial com oleína PN6 (p.f. = 18°C) em diferentes proporções.
- ✓ *Mor-rex contendo estearina*: é o pó obtido após o preparo e secagem das emulsões de maltodextrina comercial com estearina (p.f. = 51°C) em diferentes proporções.

Tecnicamente, as oleínas são óleos e a estearina é uma gordura. Por simplificação, quando os dois materiais foram considerados, o texto a seguir usa indistintamente os termos óleo ou gordura.

3.1. Matéria-prima

3.1.1 Maltodextrina

Foi utilizado o pó comercial de maltodextrina Mor-rex[®] 1910, fornecido pela *Corn Products* do Brasil, com valor de dextrose equivalente na faixa de 9 a 12.

O mesmo lote de maltodextrina foi também utilizado por Takeiti (2006) e alguns valores encontrados para a sua caracterização estão na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Umidade de equilíbrio e massa molecular da maltodextrina Mor-rex[®] 1910.

Umidade de equilíbrio (X_{GAB} , %, base seca)			Massa Molecular	
25 °C	35°C	45°C	Mn* (Da)	Mw** (Da)
5,6	5,1	5,1	1018	3093

*Massa molecular média numérica;

**Massa molecular média ponderal.

3.1.2 Frações de óleo de palma e surfactante

Para o estudo da influência do conteúdo de gordura nas características físicas dos sólidos particulados e nos processos de aglomeração foram utilizadas três frações de óleo de palma refinado com diferentes pontos de fusão, as oleínas de palma PN4 (ponto de fusão de 14 ± 2 °C) e PN6 (ponto de fusão de 18 ± 2 °C) e a estearina de palma (ponto de fusão de $51,5 \pm 2$ °C), fornecidas pela Agropalma S/A.

A composição em ácidos graxos e o gráfico das curvas de sólidos (faixa de temperatura de 10 a 55 °C) destas frações estão apresentadas nas Figuras 3.1 e 3.2, respectivamente. O gráfico da curva de sólidos expressa o comportamento da fusão dos constituintes das frações de óleo de palma refinado.

A Tabela 3.2 apresenta as características físico-químicas das frações de óleo de palma refinado fornecidas pela Agropalma S/A.

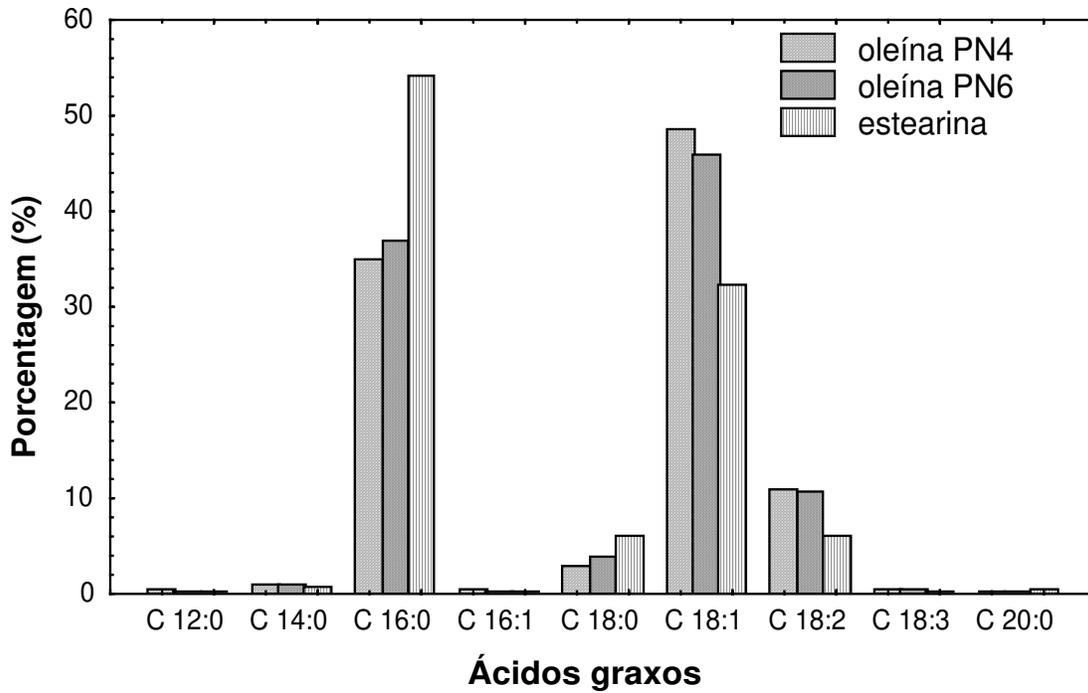


Figura 3.1: Composição percentual de ácidos graxos das frações de óleo de palma refinado. Fonte: Agropalma S/A (2005).

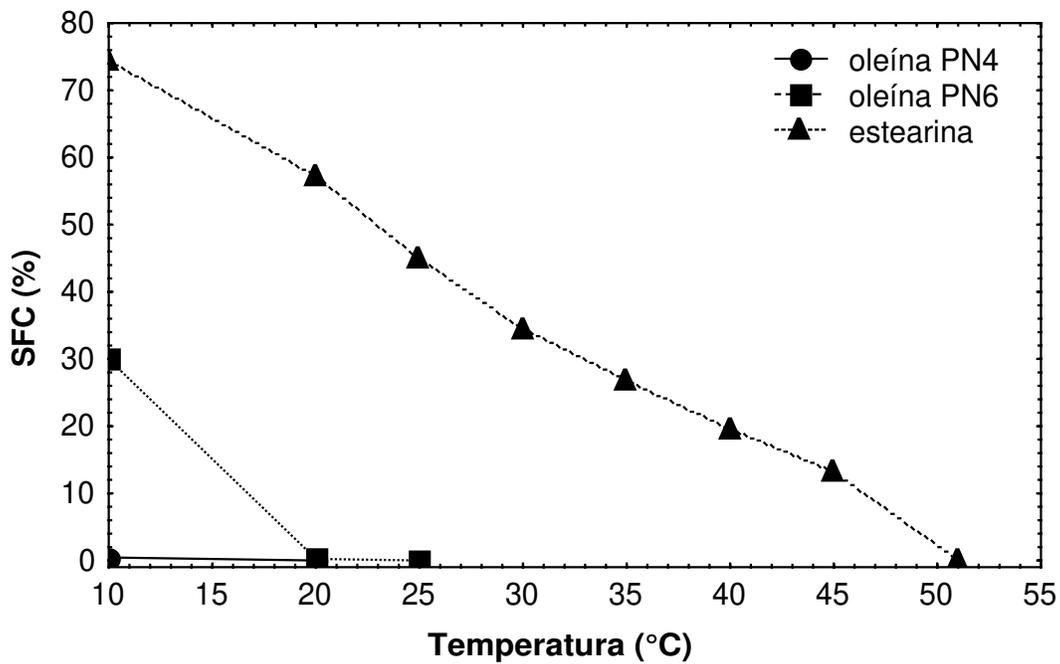


Figura 3.2: Curvas de sólidos (SFC) das frações de óleo de palma refinado. Fonte: Laudo técnico Agropalma S/A (2005)

Tabela 3.2: Caracterização físico-química das frações de óleo de palma refinado produzidas pela Agropalma.

Atributos*	Frações de óleo de palma refinado e seus resultados		
	<i>Oleína PN4</i>	<i>Oleína PN6</i>	<i>Estearina</i>
Acidez (% Palmítico)	0,037	0,038	0,035
Índice de Peróxidos (mEq/kg)	0,0	0,0	0,0
Cor Lovibond Red 5 ¼	3,5	4,0	2,9
Ponto de Fusão (°C)	13,8	18,8	51
Índice de Iodo (Wijjs)	61,17	59,11	40,03
Fósforo (ppm)	0,0	0,0	0,0
Rancimat 130 °C, 20 l/h	10,25	10,60	10,09
Umidade (%)	0,0	0,0	-
Ponto de névoa (°C)	3,5	6,0	-

*Determinações físico-químicas segundo normas da OACS. Fonte: Laudo técnico Agropalma S/A (2005), n° 640/05 (oleína PN4), n° 639/05 (oleína PN6) e n° 641/05 (estearina).

Os índices de acidez, peróxido e o fósforo caracterizam a qualidade dos óleos. A determinação de acidez indica o grau de adulteração (hidrólise de glicérides) dos óleos e gorduras. O limite máximo de acidez aceitável para o óleo refinado, branqueado e desodorizado é de 0,05%. O índice de peróxido avalia a oxidação dos lipídios e o índice de fósforo avalia o grau de degomagem do processo de refinamento. O índice de iodo, a cor e os pontos de fusão e névoa são atributos que diferenciam os óleos das gorduras. O índice de iodo é a medida de insaturação de um óleo ou gordura. O ponto de fusão é a temperatura no qual a gordura funde completamente, passando para o estado líquido. O ponto de névoa corresponde à temperatura inicial de cristalização do óleo (O'BRIEN, 1998).

O conteúdo de umidade máximo aceitável para a estearina e oleínas de palma refinadas, desodorizadas e branqueadas é de 0,15% e 0,10%, respectivamente, segundo Rossell (1991).

Na etapa de preparo das emulsões de maltodextrina e cada fração de óleo de palma foram testados os seguintes surfactantes: Span 80 e 85, Tween 20 e 80 (comercializados pela *Synth*, Brasil) e lecitina de soja (produzida pela Bunge Alimentos S/A, Brasil).

3.2 Emulsões

Foram produzidas emulsões de óleo de palma em soluções aquosas de maltodextrina e que foram posteriormente secadas em *spray-dryer*. O conteúdo de solutos (neste trabalho definido como a massa total de maltodextrina, fração de óleo de palma e surfactante) das emulsões foi fixado em 30% p/p em relação à massa total.

Para o preparo e misturas das fases aquosa e oleosa foi utilizado o aparelho de dispersão ULTRA TURRAX T45 S5 (potência de 600 W) fabricado pela IKA (Alemanha). Para a manipulação da estearina de palma sob temperatura controlada foi utilizado um banho termostatizado fabricado pela HAAKE (Alemanha), modelo K-F3.

Para avaliar a influência do tempo de agitação, da proporção e do tipo de surfactante em relação à separação das fases da emulsão por sedimentação, foram realizados ensaios determinando-se o tempo para o qual o aumento de volume da fase aquosa se torna imperceptível, baseando-se no teste descrito por Dukhin e Sjöblom (1996) (ver Secção 2.1). Foram fixados um percentual de óleo e um tipo de fração de óleo de palma para o preparo da emulsão e realização dos testes. A velocidade de agitação do equipamento de dispersão e a temperatura da água para o preparo da solução aquosa foram fixados em 10.000 rpm e 25 °C, respectivamente.

Para cada ensaio foram preparadas 200 g de emulsão contendo 30% de solutos. Para o preparo da fase oleosa foi mantida uma porcentagem fixa de 15% de oleína PN4 em relação à massa de solutos. A maltodextrina Mor-rex 1910 foi adicionada à fase aquosa até completar a massa requerida de solutos. As variáveis testadas foram a proporção de surfactante (1 e 5% p/p em relação à quantidade de oleína), o tipo de surfactante e o tempo de mistura das fases aquosa e lipídica (3 e 6 minutos).

A solução aquosa foi preparada mediante a diluição da massa de pó de maltodextrina em água através da utilização do *TURRAX* durante 1 minuto. O mesmo procedimento ocorreu para a incorporação do surfactante à massa de óleo no preparo da fase lipídica.

Para a mistura das fases, a cada 1/3 do tempo de agitação arbitrado adicionava-se 1/3 da massa de lipídeos ou fase lipídica (óleo e surfactante). Os testes foram realizados fixando o tempo de agitação e variando a quantidade de surfactante e vice-versa. Foram utilizados um cronômetro digital (precisão de 10^{-2} s) e uma régua (precisão de 0,1 cm) para determinação do tempo de separação das fases e o acompanhamento da estabilização do volume da fase aquosa, respectivamente.

Os ensaios foram realizados em duplicata e os valores médios dos tempos de separação das fases das emulsões preparadas estão apresentados na Figura 3.3. A Figura 3.3a apresenta os resultados dos testes que avaliaram o tempo de separação das fases devido à variação do percentual de surfactante adicionado e a Figura 3.3b dos valores do tempo de separação das fases em relação ao efeito do tempo de agitação.

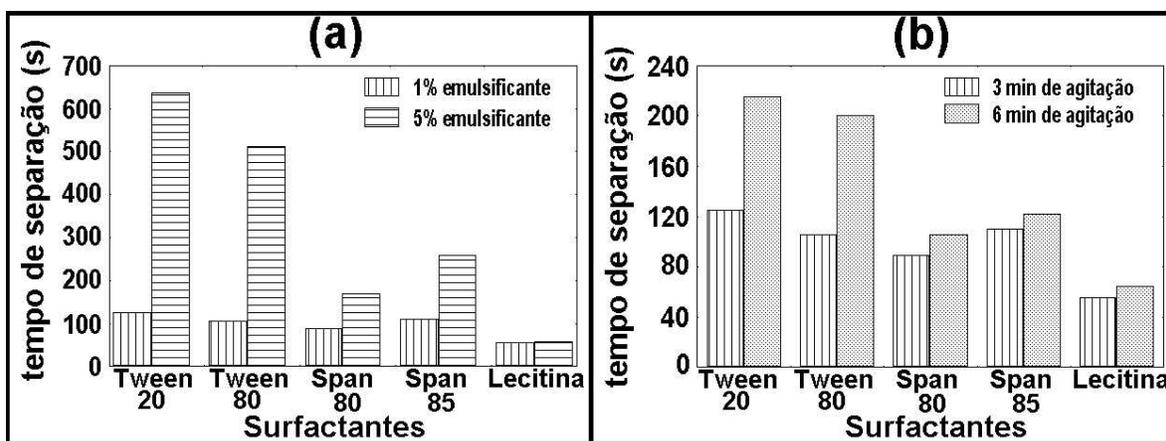


Figura 3.3: Tempo de separação de emulsões de *Mor-rex* com 15% de oleína PN4 (velocidade agitação: 10.000 rpm e temperatura das emulsões: 25 °C): (a) tempo de agitação de 3 min e com 1 e 5% de surfactante; (b) com 1% de surfactante e 3 e 6 min de agitação.

Os diagramas da Figura 3.3 confirmam um comportamento já esperado pelas informações de McClements (1999), Podmore (1994) e Becker e Schick (1987), segundo os quais, os ésteres parciais de glicerol etoxilado (Tween 20 e 80) são os mais indicados para o preparo de emulsão de óleo em água. Os ésteres de sorbitana, que constituem o grupo denominado comercialmente de SPAN, são indicados para as formulações de emulsões água em óleo. A lecitina apresentou os menores tempos de separação de fases apesar de ser um tensoativo anfótero indicado para emulsões óleo em água.

O aumento do percentual de surfactante proporcionou uma separação mais lenta das fases oleosa e aquosa. O maior tempo de agitação promoveu um maior contato e melhor distribuição da fase lipídica com a aquosa, estendendo o tempo de separação das fases. O Tween 20 foi o surfactante que apresentou a maior estabilidade. Este surfactante mostrou um desempenho melhor que o Tween 80 apesar de não apresentar número HLB próximo aos indicados por Tsujii (1998) para formulações de emulsões de óleo de palma em água.

Optou-se, portanto, pelo uso do surfactante Tween 20, a 5% ($m_{\text{surfactante}}/m_{\text{óleo}}$), com agitação de 6 minutos.

Para o cálculo da massa de material utilizado no preparo das emulsões com os diferentes conteúdos de óleo foram utilizadas as Equações 3.1 a 3.5.

$$m_{\text{óleo}} = (m_{\text{sln}} \times 0,3 \times \% \text{óleo}) \quad (3.1)$$

$$m_{\text{surfac.}} = m_{\text{óleo}} \times 0,05 \quad (3.2)$$

$$m_{\text{lipídeos}} = (m_{\text{óleo}} + m_{\text{surfac.}}) \quad (3.3)$$

$$m_{\text{malto}} = (m_{\text{sln}} \times 0,7) - m_{\text{lipídeos}} \quad (3.4)$$

$$m_{\text{água}} = (m_{\text{sln}} \times 0,7) \quad (3.5)$$

onde: $m_{\text{óleo}}$ é a massa da fração de palma utilizada, m_{sln} é a massa de emulsão, $\% \text{óleo}$ é a percentagem da fração de palma adicionada em relação à massa de solutos, $m_{\text{surfac.}}$ é a massa de surfactante, $\% \text{surfac.}$ é a percentagem de surfactante adicionada em relação à massa de óleo, m_{malto} é a massa de maltodextrinas na emulsão e $m_{\text{água}}$ é a massa de água da emulsão.

3.3 Produção de pós contendo lipídeos

A produção dos pós contendo lipídeos foi realizada através da secagem em *spray-dryer* das emulsões de maltodextrina contendo as frações de óleo de palma. O processo de produção foi desenvolvido em duas etapas: ensaios preliminares e ensaios definitivos.

3.3.1 Ensaios de bancada: testes preliminares

Inicialmente foram feitos ensaios de secagem das emulsões contendo 5, 10, 15, 20, 25 e 30% de óleo ($\text{g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{soluto}}$) com a finalidade de se familiarizar com o processo e de definir as condições de operação. Os ensaios foram realizados no *spray-dryer* de bancada da LabPlant (UK), modelo CE, do Laboratório de Controle de Qualidade do DEPAN/FEA/Unicamp.

Para o aquecimento da emulsão de maltodextrina e estearina de palma foi utilizada uma placa de aquecimento da marca *Fisatom* (potência de 650 W, Brasil). Para a agitação das emulsões durante o processo de secagem em *spray-dryer* foi utilizado um agitador de hélice da marca *Fisatom* (Brasil), modelo 713 D.

Foram utilizados 432 g ($\cong 400$ mL) de emulsão em cada ensaio. As frações de óleo de palma utilizadas foram a oleína PN4 e a estearina, uma vez que a oleína PN6 apresenta características físico-químicas muito próximas a oleína PN4. Cada emulsão foi mantida sob agitação para retardar o processo de separação das fases e as emulsões contendo estearina foram mantidas sob aquecimento a uma faixa de temperatura de 8 a 10°C acima do ponto de fusão desta gordura. A faixa de temperatura geralmente utilizada para a secagem de soluções de maltodextrina em *spray-dryer* do Laboratório de Controle de Qualidade do DEPAN/FEA/Unicamp é de 180 a 190°C. Os ensaios foram realizados a 180°C, para evitar possíveis alterações químicas das frações de óleo de palma devido ao efeito da temperatura. A temperatura da corrente de ar de saída da câmara de secagem permaneceu a 100°C.

Nas secagens das emulsões preparadas com os dois tipos de óleo, observou-se que à medida que o percentual de óleo aumentava, ocorria uma maior adesão do material às paredes do ciclone. Nos ensaios com as emulsões contendo 30% de óleo nem foi possível coletar o produto, conforme se pode

observar pelos resultados apresentados na Tabela 3.4. O material particulado formou grumos gordurosos no interior da conexão com o ciclone de coleta, obstruindo o recolhimento do pó. Conforme Kudra (2003), Aguilera *et al.* (1995) e Bhandari *et al.* (1997) o aumento de agente ligante entre as partículas e a exposição do material a uma temperatura próxima ou acima da sua transição vítrea ou do ponto de fusão dos seus lipídeos provocam a formação da torta de sólidos nas paredes da câmara de secagem e a ineficiência do processo de secagem.

Tabela 3.4: Massa coletada nos ensaios preliminares de secagem das emulsões.

% óleo de palma nas emulsões (g/g _{solutos})	% massa coletada em relação a massa seca alimentada	
	<i>Mor-rex com Oleína PN4</i>	<i>Mor-rex com estearina</i>
5	73,1	71,1
10	63,6	69,4
15	62,2	65,9
20	60,0	60,9
25	55,9	56,4
30	0,0	0,0

Como consequência destes ensaios, o percentual máximo de óleo a ser utilizado no preparo das emulsões foi limitado em 25% p/p em relação à massa de solutos.

3.3.2 Ensaios em planta-piloto: produção de pós contendo lipídeos

Com base nos resultados dos ensaios em escala de laboratório, foi realizada a produção dos pós com diferentes conteúdos de óleo em um *spray-dryer* da marca *Niro Atomizer* (Dinamarca), tipo FU11BAA06, operando na Planta Piloto do DEA/FEA/Unicamp.

Foram processados aproximadamente 30 kg de emulsão para cada tipo de fração e conteúdo de óleo de palma, repetindo o procedimento utilizado nos testes de bancada de laboratório. A alimentação da emulsão no atomizador foi realizada através de uma bomba peristáltica com uma vazão de 6,5 kg/h. Bateladas de 2,7 kg de emulsão foram periodicamente preparadas no decorrer do

processo de secagem para suprir a corrente de alimentação. Para o aquecimento das bateladas de emulsões (2,5 litros/66 °C) durante a alimentação contendo estearina foi desenvolvido um sistema tipo banho-maria com baldes de PVC (20 e 10 litros) e um banho termostatizado da marca *HAAKE* (Alemanha), modelo DC3 (vide Figura G.2 do Apêndice G). Durante a alimentação ao *spray-dryer* todas as emulsões permaneceram sob constante agitação através do uso de um agitador de hélice da marca *Fisatom* (Brasil), modelo 713 D.

Foram produzidos pós de maltodextrinas Mor-rex 1910 com estearina de palma e com as oleínas de palma PN4 e PN6, todas elas contendo 5, 10, 15, 20 ou 25% de óleo ($g_{\text{óleo}}/g_{\text{sóluto}}$). Uma solução com 30% p/p de maltodextrinas Mor-rex 1910 (sem óleo) também foi processada no *spray-dryer* e o seu produto foi utilizado como material de controle dos processos de produção e aglomeração dos pós contendo lipídeos. A temperatura de entrada do ar da câmara de secagem foi de $180 \pm 5^{\circ}\text{C}$. O pó recolhido no coletor do equipamento foi embalado em sacos plásticos sob vácuo e armazenado à temperatura de 20 °C.

3.4 Caracterização dos pós e aglomerados

A caracterização dos pós utilizados nos ensaios de aglomeração (maltodextrina comercial e com as diferentes frações e conteúdos de óleo de palma) foi realizada através das determinações das propriedades físicas (conteúdo de umidade, morfologia, densidade, porosidade, tamanho de partícula), da instantaneidade (tempo de molhamento) e da escoabilidade (Número de Hausner, índice de escoabilidade).

a) Conteúdo de umidade dos pós: determinado por método gravimétrico em estufa a vácuo da marca FANEN, modelo 099 EV (70°C e 100 mm Hg). Utilizou-se de 1,0 a 2,0 gramas de amostra em cada determinação e em triplicatas. As amostras foram secas até massa constante (aproximadamente 48 horas), conforme metodologia utilizada por Collares (2002).

b) Morfologia das partículas: por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura:

- *microscopia ótica:* foram utilizados os microscópios *JENAVAL*, modelo MO 03.01.B, com câmara monocromática (imagens em preto e branco) acoplada e

software Scion Image do Laboratório de Microestrutura dos Alimentos do DEPAN/FEA/Unicamp, e o *Eclipse t800* da marca *Nikon*, com câmera acoplada para a captura de imagens coloridas e *software Image Pro Plus* do Laboratório de Microscopia Ótica do IB/Unicamp. Para a localização do óleo nas partículas de maltodextrina foi utilizada a observação via úmida das amostras. Gotas de uma solução alcoólica saturada com Sudan IV foram colocadas sobre as lâminas contendo as amostras. O Sudan IV é um corante que evidencia a presença de lipídeos a fase óleo é tingida de vermelho devido à alta afinidade entre o corante e o óleo (CARVALHO *et al.*, 2005).

- *microscopia eletrônica de varredura*: foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca *LEICA Electron Microscopy Ltda.*, modelo DMLM, acoplado ao computador *LEICA Q500IW* com *software LEO* versão 3.01 e o equipamento para metalização das amostras *POLARON SC7620 Sputter Cater* do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/Unicamp. As amostras foram previamente secas em estufa a vácuo (70°C/100 mm Hg/48 h) e depois recobertas com ouro a uma taxa de 0,51 Å/s (processo de metalização). Os pós contendo lipídeos foram observados apenas por microscopia ótica devido a provável evaporação do óleo e deterioração da amostra durante a análise no MEV (aquecimento das partículas pelo feixe de elétrons).

c) Densidade: real, *bulk* e *tapping*:

- *densidade real*: determinada através do método de deslocamento de fluido com o uso do picnômetro a gás automático (modelo *Accupyc 1330, Micromeritics®*, USA) do Laboratório de Uso Comum do Departamento de Termofluidodinâmica (DTF) da FEQ/Unicamp. O fluido utilizado foi o gás hélio e antecedendo as determinações, as amostras foram secas em estufa a vácuo em condições de 70°C/100 mm Hg/ 48 h.

- *densidade aparente*: determinada através do porosímetro por intrusão de mercúrio *Autopore IV*, modelo 9500/9505 (baixa pressão: 0,0 a 50,0 psia e diâmetro de poro = 360 µm a 3,6 µm; alta pressão: ≤ 33.000 psia e diâmetro de poro: 6 µm a 0,0055 µm), *Micromeritics®* (USA), do Laboratório de Uso Comum do DTF/FEQ/Unicamp. As condições utilizadas para a determinação foram: pressão

de evacuação (análise a baixa pressão) = 50 $\mu\text{m Hg}$; tempo de evacuação (análise a baixa pressão) = 60 min; pressão de enchimento de mercúrio = 2,08 psia; tempo de equilíbrio = 30s (para as análises em alta e baixa pressão); volume máximo de intrusão = 100 mL/g (para as análises em alta e baixa pressão); Especificação do penetrômetro = s/n – (10) 5 *Bulb*, 1.131 *Stem, Powder*; ângulo de contato (avanço e recuo) = 140°.

- *densidade bulk*: determinada através do método gravimétrico de ensaio de proveta. Provetas de 25 mL (*Pyrex*[®], escala de graduação de 0,2 mL) foram preenchidas com as partículas, mantendo-se o mesmo procedimento para acomodação do pó no recipiente (inclinação da proveta em 45°), para evitar a compactação do leito de partículas e a massa de pó registrada. As determinações foram realizadas em triplicatas e a temperatura de 20°C.

- *densidade tapping*: após o preenchimento da proveta, conforme descrito acima, ela foi acoplada a uma placa com vibração eletromagnética, fabricada pela *Donar*[®] (potência 110 W, Brasil), ao nível máximo de intensidade durante 3 minutos e o volume do leito após a etapa de vibração foi registrado.

d) Distribuição de tamanho de partícula: determinada por difração a laser, para a maltodextrina pura, e por microscopia ótica e análise de imagens, para a maltodextrina contendo lipídeos.

- *difração a laser*: utilizou-se o *MasterSizer S* da *Malvern*[®] (UK), modelo S-MAM 5005 com lente 300F (0,5-900mm) do LRAC/FEQ/Unicamp, usando álcool etílico (99,9% de pureza) como agente dispersante das partículas e análise de distribuição de tamanho polidisperso.

- *microscopia ótica*: a distribuição de tamanho de partícula dos pós contendo óleo foi determinada através de microscopia ótica (microscópio do Laboratório de Microestrutura dos Alimentos do DEPAN/FEA, descrito no Item 3.4a), pois a coesividade dessas partículas dificultava as medidas pelo *MasterSizer S*. Para cada amostra foram utilizadas as imagens de três lâminas com as partículas dispersas na solução alcoólica saturada de Sudan IV. De cada lâmina foram capturadas 5 imagens de regiões distintas (extremidades e centro). As imagens capturadas foram processadas a fim de se eliminar os aglomerados e

isolar somente as partículas. As imagens tratadas foram enviadas para o *software Scion image* para uma seleção. Todas as imagens foram capturadas com aumento da lente objetiva de 25 vezes e o da optovar de 1,25 vezes. Nesta configuração 100 microns equivale a 175 pixels.

Somente a medida do maior diâmetro da elipse apresentada pela análise do *software Scion Image* foi considerada. Com as medidas de diâmetro das partículas foram construídas as distribuições de frequência de tamanho de partícula. O valor do diâmetro médio por número e comprimento de 50% das partículas foi determinado através da Equação 3.6 a partir das curvas de distribuição de frequência de tamanho de partícula.

$$D(N, 0,5) = \frac{\sum xdN}{\sum dN} \quad (3.6)$$

onde: x é o comprimento das partículas e N é o número de partículas.

e) Porosidade do leito de partículas: determinada através dos valores de densidade real e *bulk* e assumindo que o volume da umidade pode ser adicionado ao volume do sólido seco (medido pela densidade real) para se obter um valor aproximado do volume das partículas dos pós. O cálculo da porosidade do leito foi realizado através da equação 3.7 (YU *et al.*, 1995).

$$\varepsilon_{leito} = 1 - \frac{\text{volume de partículas secas e de líquido no leito}}{\text{volume do leito}} \quad ; \text{ portanto:}$$

$$\varepsilon_{leito} = 1 - \left[\left(1 - \frac{X_{pó}}{100} \right) \times \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{real}} + \frac{X_{pó}}{100} \times \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{água}} \right] \quad (3.7)$$

onde: ε é a porosidade do leito ou do pó, $X_{pó}$ é a umidade do pó em base seca (%), ρ_{bulk} é a densidade do leito de pó e ρ_{real} é a densidade das partículas do pó e $\rho_{água}$ é a densidade da água.

f) Tempo de molhamento das partículas: determinado segundo metodologia e equipamento desenvolvido por Romero-Peña (2003), baseado no método de Hogekamp (KYAW HLA e HOGKAMP, 1999). Consiste na determinação do tempo necessário para submergir 3,5 g de amostra em 77 mL de

água, a temperatura constante. As determinações foram realizadas com água à temperatura ambiente e à 56 °C devido a temperatura de ponto de fusão da estearina de palma ser dessa ordem. A Figura 3.4 apresenta o esquema do equipamento para a determinação do tempo de molhamento.

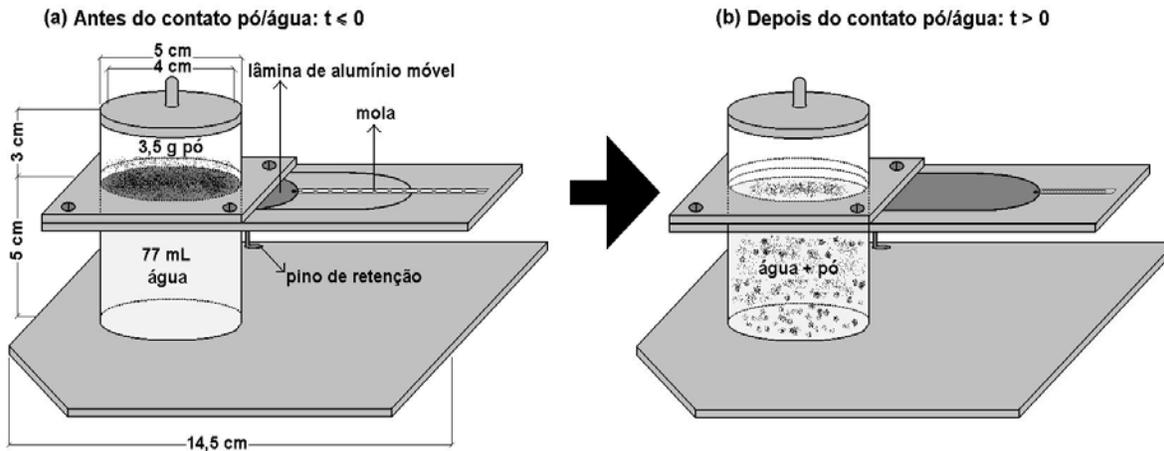


Figura 3.4: Esquema do equipamento utilizado para a determinação do tempo de molhamento dos pós.

g) Escoabilidade dos pós: foi determinada através de medidas diretas e indiretas:

- *Número de Hausner*: é uma medida indireta, determinada pela relação entre as densidades *bulk* e *tapping*. Foi utilizada para caracterizar e comparar a coesividade dos pós e dos aglomerados de maltodextrina com e sem óleo.

- *Índice de escoabilidade*: é uma medida direta realizada no *Flodex Powder Flowability Test Instrument* (modelo 21-101-050, da *Hanson Research Corporation*, USA), um equipamento que avalia a habilidade do pó em escoar livremente através de um orifício. O instrumento é constituído de um vaso cilíndrico de aço inox (capacidade de 200 cm³), dotado de um disco perfurado no fundo, suspenso a 16 cm do solo. O orifício é fechado através de uma placa circular retrátil, localizada na base inferior do recipiente. O disco base do vaso é substituível e classificado conforme o diâmetro de abertura do seu orifício. O equipamento tem um conjunto de 19 discos com diâmetro de abertura de 0,4 a 3,4 cm (diferença de orifício: 0,4 – 1,0 cm: 0,1 cm; 1,2 – 3,4 cm: 0,2 cm). Uma massa de 40 g de pó é colocada no recipiente superior por meio de um funil, e a escoabilidade das partículas é registrada em função do diâmetro de abertura do

disco no qual ocorre o total esvaziamento do material contido na região cilíndrica acima do orifício. Os ensaios foram realizados em trélicas. Antecedendo aos ensaios, as amostras foram acondicionadas em dessecadores com solução saturada de K_2CO_3 , mantendo a umidade relativa de 43% (GREENSPAN, 1977), a 25 °C por sete dias para uniformizar o conteúdo de umidade dos pós.

h) Conteúdo de lipídeos dos pós: determinado segundo método de Bligh e Dyer (1959) nos pós contendo as frações de óleo de palma refinado.

Para a caracterização dos aglomerados foram utilizadas as determinações de conteúdo de umidade (estufa a vácuo), morfologia da partícula (MEV), densidades real, *bulk* e *tapping*, porosidade do leito de partículas, tempo de molhamento e escoabilidade (Número de Hausner e índice de escoabilidade) já descritas para a caracterização do pós.

As determinações de diâmetro de partícula, estabilidade à vibração e resistência mecânica foram realizadas especificamente para a caracterização dos aglomerados e estão descritas nos próximos itens.

a) Distribuição de tamanho de partícula: foi realizada através do peneiramento de 25 g de partículas em um jogo de peneiras vibratórias da marca Bertel, modelo N-1814, do tipo eletro-magnético. Foram utilizadas treze peneiras da marca Bertel com abertura de diâmetro de malha de 1,410 mm (*mesh* 12), 1,000 mm (*mesh* 16), 0,850 mm (*mesh* 20), 0,600 (*mesh* 28), 0,500 mm (*mesh* 32), 0,425 mm (*mesh* 35), 0,350 mm (*mesh* 42), 0,250 (*mesh* 60), 0,210 (*mesh* 65), 0,180 mm (*mesh* 80), 0,150 mm (*mesh* 100), 0,106 mm (*mesh* 150) e 0,075 mm (*mesh* 200). Os ensaios foram realizados em duplicata com nível 3 de intensidade de vibração em um período de 5 min, baseando-se no estudo de Collares (2002). A escolha dos valores mínimos da faixa pesquisada por Collares (2002) para o tempo e a intensidade de vibração foi para evitar a quebra dos aglomerados durante os ensaios de peneiramento.

b) Estabilidade à vibração por peneiramento: indica a resistência do produto à manipulação e foi baseada no estudo de Collares (2002). Foram realizados ensaios de peneiramento variando o tempo (5 e 10 min) e a intensidade

de vibração (níveis: 3, 6 e 9), no equipamento descrito no Item a. A estabilidade de tamanho dos aglomerados foi avaliada através da variação dos diâmetros médios ($D_{p_{Sauter}}$) obtidos através da distribuição de tamanho de partícula de cada ensaio.

c) Resistência mecânica dos aglomerados: foi determinada através de ensaios de força de compressão utilizando um texturômetro *TA-XT2i[®] Texture Analyser* e a sonda modelo SMS P/20L, pertencentes ao Laboratório de Instrumentação do Departamento de Tecnologia de Alimentos da FEA/Unicamp. Foram realizadas oito determinações para cada amostra. As condições experimentais foram baseadas no estudo de Collares (2002): velocidade do teste = 1,0 mm/s, velocidade de pré-teste = 3,0 mm/s, velocidade do pós-teste = 1,0 mm/s, força de contato = 5,0 dyn e distância = 10 mm. O método consiste na medida da resistência das partículas à penetração da sonda no leito de sólidos até a distância arbitrada. As partículas foram cuidadosamente colocadas em um porta-amostra de PVC com volume útil de 8,8 cm³, o qual foi acoplado à mesa de teste do equipamento. A sonda descia até o leito e a força de compressão era registrada em função da distância através do *software Texture Expert*, versão 1.11. Encerradas as determinações da força de compressão de cada amostra o *software* calcula a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação dos ensaios selecionados. No mínimo quatro ensaios devem ser utilizados para os cálculos do valor médio da força de compressão.

3.5 Aglomeração dos pós

3.5.1 Aglomerador por jato de vapor

Os ensaios de aglomeração por jato de vapor foram realizados no mini-instantaneizador, mod. Pilot da *ICF - Indústria CIBEC SPA* (Itália), pertencente à Planta Piloto de Aglomeração do Laboratório de Tecnologia do Cereal Chocotec, do Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL, Campinas/SP.

A Figura 3.5 apresenta o desenho esquemático do aglomerador.

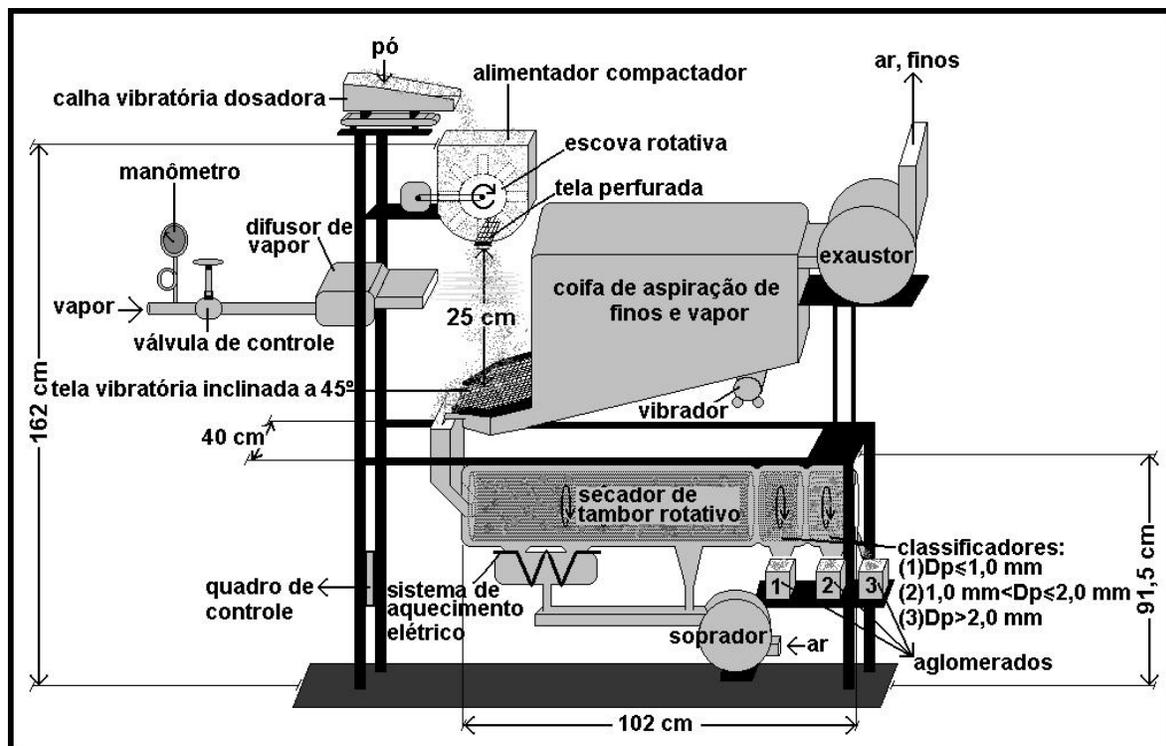


Figura 3.5: Desenho esquemático do mini-intantaneizador mod. Pilot da ICF - Indústria CIBEC SPA (Itália).

Nesse mini-intantaneizador o material em pó é colocado no vaso de alimentação, localizado na porção superior do equipamento. O fundo desse recipiente é uma tela perfurada por onde deve escoar o pó. A seção transversal do vaso tem o formato de um semicírculo e a curvatura do recipiente se ajusta a uma escova rotatória (diâmetro de 8 cm, comprimento de 10 cm) que gira a 24 rpm, cuja função, além de regular o fluxo de pó, é realizar uma pré-aglomeração a seco, pois as cerdas de Teflon[®] compactam o pó ao forçá-lo através dos orifícios (2 mm) da tela perfurada.

O material pré-aglomerado cai em queda livre e, em sua breve trajetória (cerca de 25 cm), recebe um jato de vapor transversal, produzido pelo difusor de vapor. As partículas caem sobre uma placa metálica, perfurada (abertura de malha < 100 μm) e inclinada, ainda em ambiente úmido e quente. Com as partículas umidificadas e aquecidas, tem início o processo de aglomeração que se realiza por dois mecanismos diferentes: o fortalecimento das junções nos pré-aglomerados a seco e o aumento de tamanho por colisões entre as partículas, amortecidas pela plasticidade da superfície das mesmas. A energia de vibração

transmitida pela placa às partículas intensifica o processo de crescimento de tamanho do material. Uma coifa de exaustão de ar, localizada acima da placa vibratória, promove a remoção dos finos e do excesso de vapor.

O material aglomerado é conduzido a um secador rotativo com circulação forçada de ar, localizado na porção inferior do equipamento. Após esta etapa de secagem e consolidação dos aglomerados, o material é classificado por tamanho em um classificador rotatório de tela perfurada (com diâmetro de abertura de malha de 1,0 e 2,0 mm), localizado na região de saída de material do secador. Essas partículas são coletadas em sacos plásticos que são selados e armazenados a temperatura ambiente (25 °C). Os aglomerados com diâmetro superior ao do sistema de classificação (2,0 mm) são considerados descarte.

O controle da alimentação de pó ao mini-instantaneizador é feito através da calha vibratória e do ajuste de rotação da escova dosadora e do diâmetro de abertura e formato da malha da tela perfurada do vaso de alimentação (alimentador compactador). A umidificação do material é controlada pela pressão do vapor utilizada. A máxima pressão do vapor de operação da atual configuração da planta de aglomeração do Cereal Chocotec/ITAL é de 1,9 bar.

Na Figura 3.6 encontram-se fotografias do aglomerador.

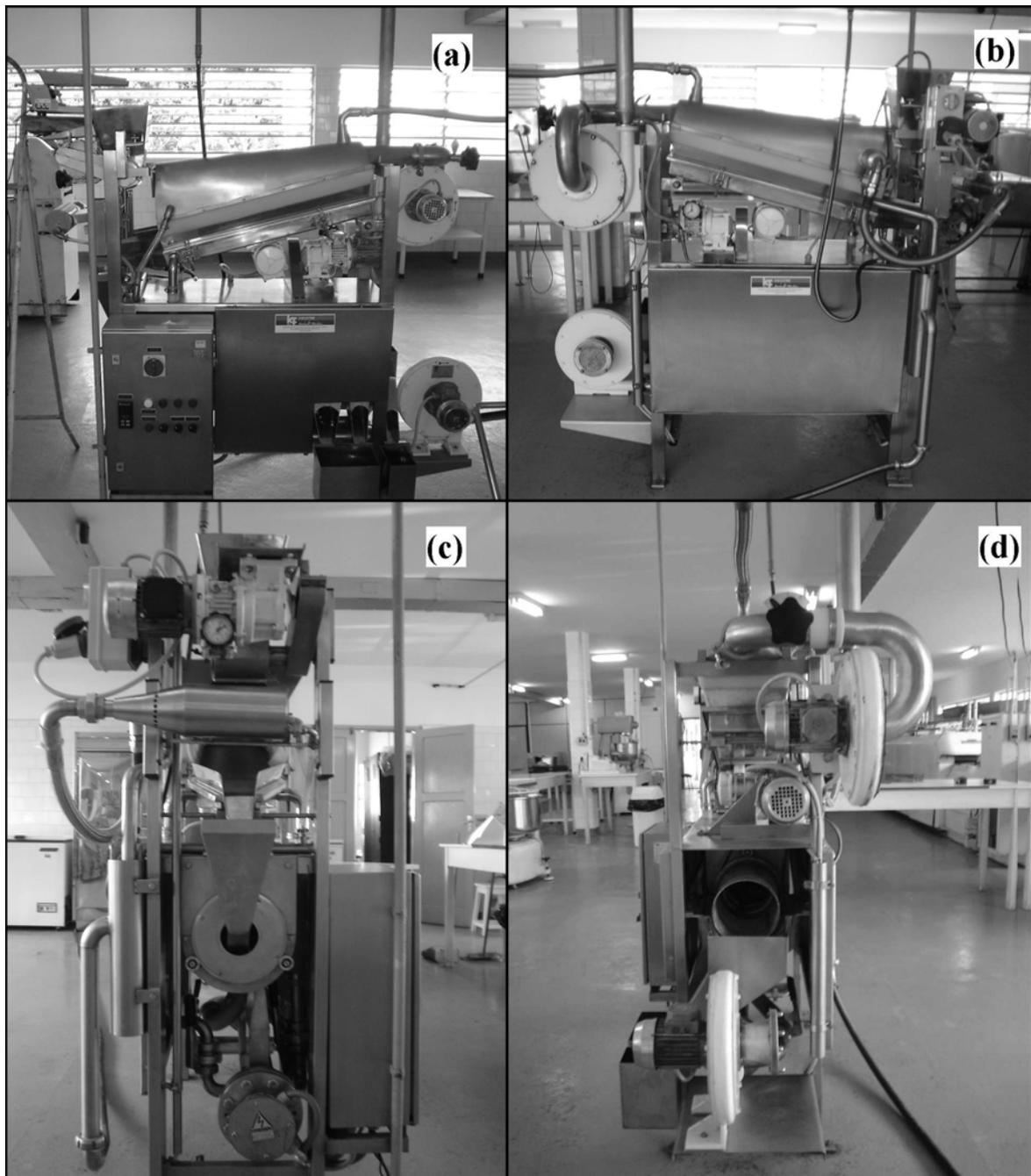


Figura 3.6: Fotografias do mini-intantaneizador mod. Pilot da ICF - Indústria CIBEC SPA (Itália): (a) Vista lateral principal do equipamento com o quadro de comando e coletor de partículas; (b) Vista lateral posterior do equipamento; (c) Vista frontal do sistema de entrada das partículas no secador rotativo; (d) Vista da região de classificação dos aglomerados formados.

3.4.2 Metodologia experimental

Inicialmente foi realizada uma análise da influência dos parâmetros de operação do processo (temperatura do ar de secagem: T e pressão do vapor: P_v)

e do conteúdo de lipídeos (% óleo) das amostras em relação ao tamanho dos aglomerados formados. Determinados os parâmetros de operação que otimizam o melhor desempenho para a formação de aglomerados, foram realizados experimentos com os pós de maltodextrina contendo as frações de óleo de palma.

3.4.2.1 Planejamento experimental: otimização das condições de operação (T, Pv)

O estudo inicial para a determinação dos parâmetros de operação no mini-instantaneizador foi realizado com o pó de maltodextrina Mor-rex 1910 obtido pela secagem em *spray-dryer* de uma solução aquosa a 30% p/p e com os pós de maltodextrina contendo oleína de palma PN4 e com estearina de palma. O material contendo oleína de palma PN6 não foi utilizado nesta avaliação inicial por apresentar características físico-químicas similares às da oleína de palma PN4, principalmente em relação ao ponto de fusão.

O aglomerador funcionou nas seguintes condições de operação: rotação da escova dosadora do alimentador compactador igual 24 rpm, tela perfurada de alimentação com geometria quadrada e diâmetro de abertura da malha de 2,0 mm e vazão de alimentação de 50 g/min. A temperatura do ar de secagem (de 42 °C a 100 °C) e a pressão do vapor foram as variáveis de estudo (1,2 a 1,9 bar). Nos ensaios com os pós contendo as frações de óleo de palma (*Mor-rex contendo oleína PN4* e *Mor-rex contendo estearina*), a terceira variável investigada foi o conteúdo de óleo.

As Tabelas 3.5 e 3.6 apresentam as matrizes dos planejamentos experimentais, com suas variáveis e níveis de variação, utilizadas para a execução dos ensaios de aglomeração. Os experimentos foram realizados com 200 g de material em cada ensaio. Foram utilizados 4 pontos centrais em cada experimento. Foram realizados 8 ensaios com a maltodextrina pura (*Mor-rex spray*) e 12 com cada maltodextrina contendo as diferentes frações de óleo de palma (oleína PN4 e estearina). O diâmetro de partícula foi a resposta usada para avaliar o desempenho dos ensaios de aglomeração.

Tabela 3.5: Variáveis e níveis de variação dos ensaios de aglomeração com a maltodextrina sem óleo.

Variáveis	Níveis de variação		
	-1	0	+1
Temperatura do ar de secagem (°C)	42	71	100
Pressão do vapor (bar)	1,2	1,55	1,9

Tabela 3.6: Variáveis e níveis de variação dos ensaios de aglomeração com a maltodextrina contendo lipídeos (oleína PN4 e estearina).

Variáveis	Níveis de variação		
	-1	0	+1
Porcentagem de gordura (%)	5	15	25
Temperatura do ar de secagem (°C)	42	71	100
Pressão do vapor (bar)	1,2	1,55	1,9

Para avaliar a quantidade de umidade absorvida pelas partículas durante o processo de umidificação, foram realizados ensaios com 100 gramas de amostras com os mesmos pós de maltodextrina, nos quais o material aglomerado foi recolhido após umidificação, antes da entrada no secador rotativo. Foram mantidas as condições de operação dos ensaios de triagem apresentadas nas Tabelas 3.5 e 3.6.

3.4.2.2 Ensaio definitivo: influência da fase lipídica

As condições de operação selecionadas pelo planejamento experimental ($T = 100\text{ °C}$ e $P_v = 1,9\text{ bar}$, ver Item 3.2.4.1) foram usadas nos ensaios definitivos. Manteve-se uma vazão de alimentação de 50 g/min, rotação da escova dosadora de 24 rpm e abertura de malha e formato da tela, grelha de alimentação de 2,0 mm e quadrado.

Os ensaios foram realizados em duplicatas com 300 g de amostras dos seguintes pós: maltodextrina comercial, maltodextrina obtida no *spray-dryer* e maltodextrina contendo estearina e as oleínas PN4 e PN6. Os pós contendo as três frações de óleo de palma produziram um conjunto de cinco amostras cada, com percentuais de 5, 10, 15, 20 e 25% de óleo ($\text{g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{solutos}}$).

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados e analisados os resultados das seguintes etapas desta pesquisa:

- Secção 4.1 (pág. 62-67): relata a avaliação do processo de secagem em relação às propriedades físicas do pó *Mor-rex spray* comparadas ao *Mor-rex comercial* (verificação de possíveis alterações morfológicas, etc.);
- Secção 4.2 (pág. 67-80): apresenta a caracterização física dos pós de maltodextrina contendo cada tipo de fração de óleo de palma em diferentes proporções;
- Secção 4.3 (pág. 81-93): relata os ensaios de aglomeração para a definição da condição de operação (pressão do vapor e temperatura) e determinação do ganho em conteúdo de umidade dos pós durante sua umidificação no aglomerador;
- Secção 4.4 (pág. 93-110): apresenta os ensaios definitivos de aglomeração para o estudo da influência de uma fase lipídica na aglomeração pós alimentícios através da análise e comparação das características físicas dos aglomerados obtidos a partir dos pós de maltodextrina com e sem óleo.

Para facilitar a leitura, apenas os resultados típicos são apresentados neste capítulo. As tabelas com os dados levantados (valores médios e desvios) e as demais informações foram organizados em Apêndices.

4.1 Caracterização das maltodextrinas sem óleo

A maltodextrina Mor-rex 1910 foi redissolvida e seca em *spray-dryer* a fim de se obter um pó a ser usado para comparar com o pó contendo óleo. Esse pó, denominado de *Mor-rex spray*, foi submetido a uma série de determinações físicas e os resultados foram comparados ao *Mor-rex comercial*.

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da maltodextrina *Mor-rex comercial* e *Mor-rex spray*, respectivamente. As partículas do pó *Mor-rex comercial* (Figura 4.1) apresentam vários formatos (esferas, paralelepípedos, bastonetes alongados, etc.). Observa-se que as partículas estão fraturadas, indicando a utilização de altas temperaturas de secagem na produção industrial em *spray-dryer*. O pó *Mor-rex spray* apresentou partículas de formato mais esférico e de tamanho mais uniforme, conforme a Figura 4.2. No entanto, as partículas apresentam deformações na superfície, com diversas depressões e achatamento. A ocorrência da contração de volume das gotículas e de deformação superficial das partículas está relacionada à baixa temperatura do ar de secagem utilizada no *spray-dryer* da planta-piloto. A influência da temperatura de secagem na morfologia de partículas foi estudada por Oakley (1997) e Alamilla-Beltrán *et al.* (2005), os quais relatam que a secagem em *spray-dryer* a baixas temperaturas produz partículas denteadas e a altas temperaturas resultam em um grande número de partículas fraturadas.

A principal diferença entre os pós observada através da comparação das Figuras 4.1 e 4.2 diz respeito ao tamanho de partícula. As micrografias com aumento de 1000 e 200 vezes, indicam que as partículas do pó *Mor-rex spray* são menores em relação ao produto comercial. Algumas variáveis do processo de secagem em *spray* podem estar relacionadas a este efeito, tais como temperatura, vazão e condições da alimentação e o tipo de atomizador utilizado (disco rotatório). Entretanto, a expansão e formação de partículas ocas e/ou encapsuladas, como pode ser visto nas Figuras 4.1a e b, tem sido atribuída a altas temperaturas de saída do ar de secagem conforme foi observado por Nijdam e Langrish (2005) através de micrografias de partículas de leite em pó produzidas em *spray-dryer* a 200°C e a 120 °C.

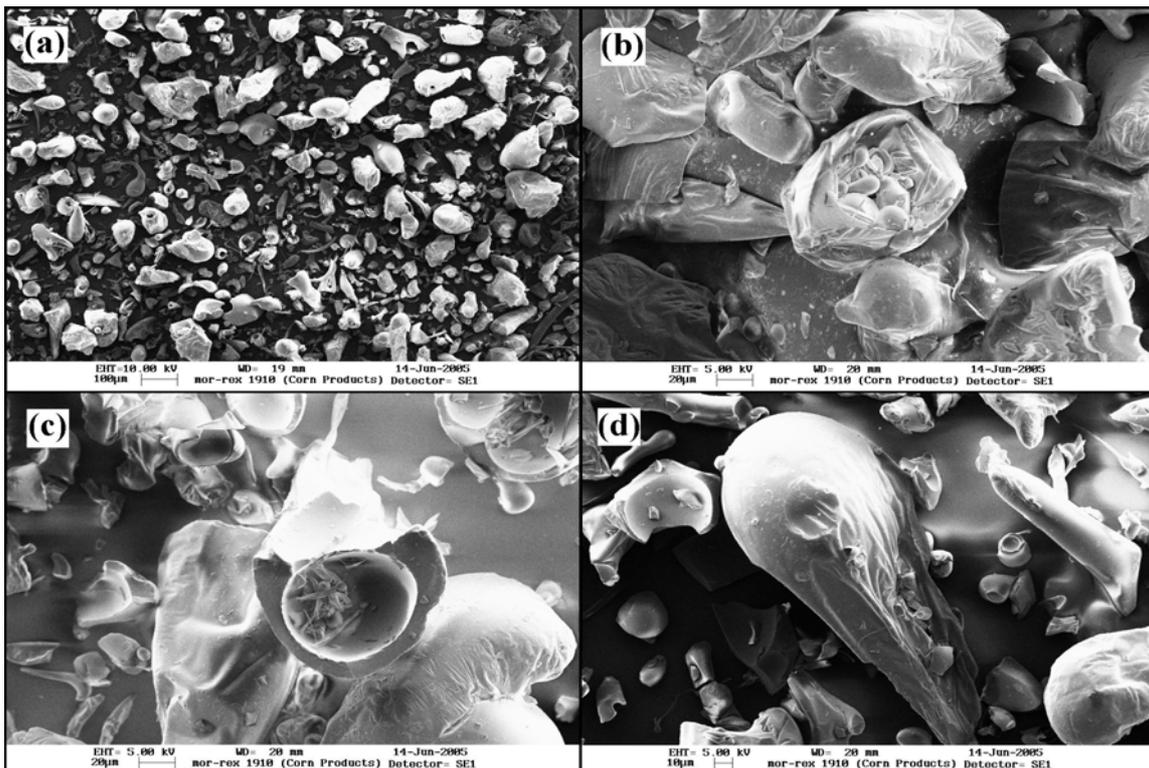


Figura 4.1: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do pó *Mor-rex* comercial com ampliação de: (a) 200 vezes; (b), (c) e (d) 1000 vezes.

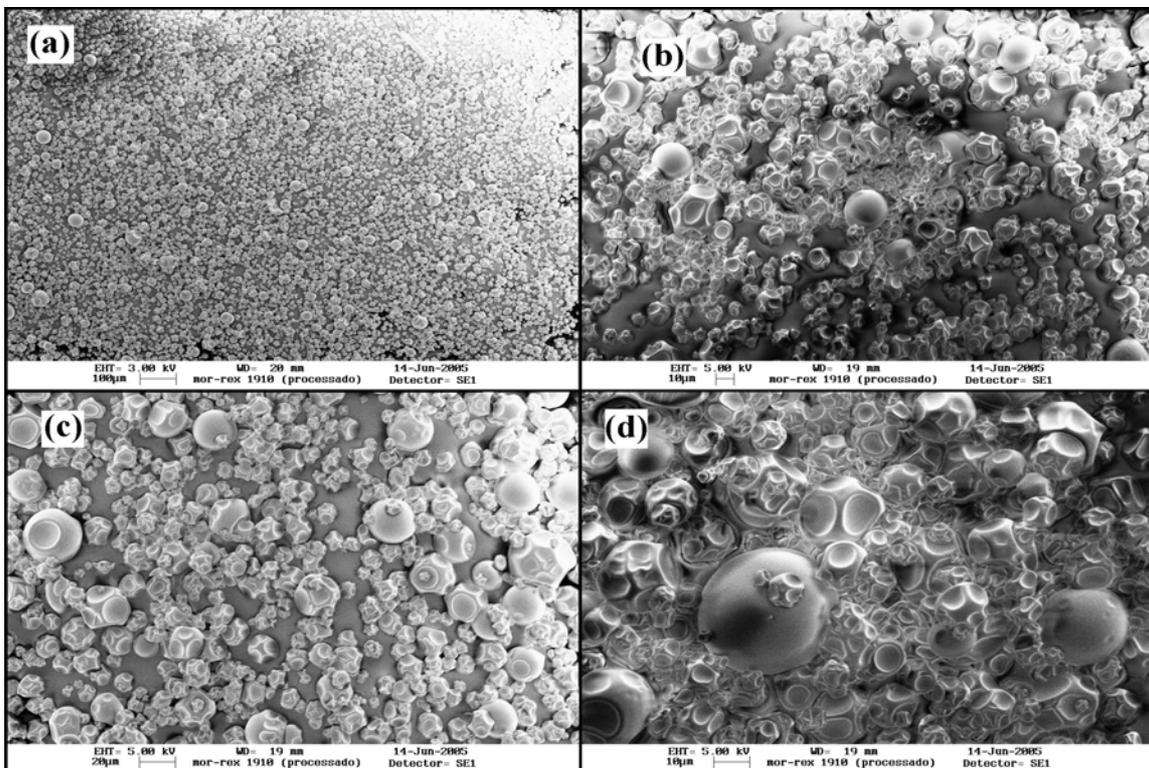


Figura 4.2: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do pó *Mor-rex* spray com ampliação de: (a) 200 vezes; (b) e (c) 1000 vezes; (d) 2000 vezes.

A distribuição de tamanho de partículas dos pós de maltodextrina foi realizada em equipamento por difração a laser. A Figura 4.3 apresenta as curvas cumulativas por volume, obtidos dos dois pós analisados e confirmam a diferença de tamanho entre as partículas de *Mor-rex comercial* e *spray*, assim como a menor dispersão de tamanho das partículas de *Mor-rex spray*.

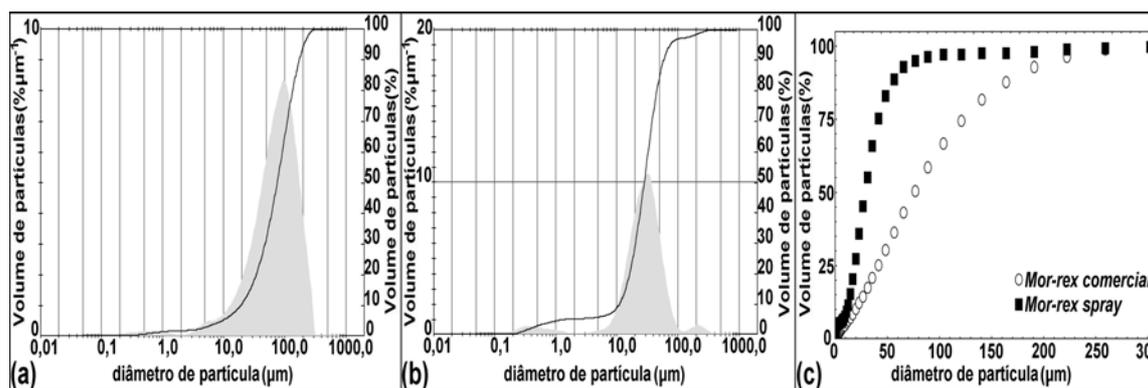


Figura 4.3: Distribuição cumulativa de tamanho de partícula obtida por difração a laser: (a) *Mor-rex comercial*; (b) *Mor-rex spray*; (c) *Mor-rex comercial* vs. *Mor-rex spray*.

Os valores dos diâmetros médios de tamanho de partícula e de conteúdo de umidade dos pós *Mor-rex comercial* e *spray* estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Conteúdo de umidade e diâmetros médios de partículas (D_p) dos pós *Mor-rex comercial* e *spray*.

Maltodextrina Mor-rex 1910	umidade, base seca (%) [*]	D_p (μm) ^{**}	
		$D[4,3]$ ^{***}	$D(v, 0,5)$ ^{***}
<i>comercial</i>	$4,46 \pm 0,04$	$86,94 \pm 0,34$	$74,77 \pm 0,49$
<i>spray</i>	$4,53 \pm 0,03$	$36,62 \pm 1,09$	$29,00 \pm 0,59$

^{*}Média de três determinações realizadas em estufa a vácuo;

^{**}Média de quatro determinações realizadas no Master Size S da Malvern[®];

^{***}Diâmetros médios: $D[4,3]$ = diâmetro médio do momento volumétrico; $D(v, 0,5)$ = diâmetro médio volumétrico de 50% das partículas.

Observando os valores da Tabela 4.1 verifica-se que a umidade do pó *Mor-rex comercial* e *spray* são próximos entre si e, segundo Masters (1972), característicos de produtos processados em *spray-dryer* (umidade < 5%), assim como os valores encontrados de tamanho de partícula ($D_p \leq 100 \mu\text{m}$). O diâmetro médio de partícula do pó comercial foi 2,5 vezes maior em relação aos valores encontrados para o pó *Mor-rex spray*.

Na Tabela 4.2 estão apresentados os valores de densidades real, aparente, *bulk* e *tapping* para as partículas e os pós *Mor-rex comercial* e *spray*.

Tabela 4.2: Densidades real e aparente de partículas e densidades *bulk* e *tapping* dos pós *Mor-rex comercial* e *spray*.

Maltodextrina Mor-rex 1910	Densidade (g/cm ³)			
	Partículas		Leito de sólidos	
	real*	aparente*	<i>bulk</i> **	<i>tapping</i> **
<i>comercial</i>	1,366 ± 0,001	1,764 ± 0,028	0,451 ± 0,009	0,558 ± 0,014
<i>spray</i>	1,351 ± 0,001	1,332***	0,488 ± 0,044	0,599 ± 0,062

*Média de duas determinações realizadas em picnômetro automático a gás e porosímetro de intrusão de mercúrio;

**Média de três determinações realizadas através de ensaios de proveta;

***Valor de uma determinação.

Com base nos resultados da Tabela 4.2 observa-se que a densidade real praticamente não se alterou pelo processo de secagem em *spray-dryer*, uma vez que ela é dependente da composição do material que continuou a mesma. Os valores de densidade *bulk* e *tapping* dos pós comercial e *spray* também estão coerentes com tendências previsíveis devido ao formato das partículas (Figuras 4.1 e 4.2). O leito de sólidos do material produzido no *spray-dryer* apresentou uma maior compactação espontânea em relação ao pó comercial. Suas partículas são menores e mais esféricas e se acomodam de tal forma que o número de espaços vazios é menor que o do leito de sólidos do pó comercial.

O valor de densidade aparente, obtido para o *Mor-rex comercial* através de porosimetria de intrusão de mercúrio (Tabela 4.2) é maior do que o de densidade real, portanto incoerente, e deve estar associado aos problemas de penetração do mercúrio na matriz porosa e a compactação do leito de sólidos e a deformação das partículas durante a sua intrusão, resultando em uma medida de volume incorreta. A porosimetria de intrusão de mercúrio tem apresentado imprecisão quanto à consideração do volume de vazios das partículas para amostras de pós finos, conforme os relatos de Hoge Kamp e Pohl (2003).

Tabela 4.3 apresenta os resultados de porosidade, Número de Hausner e tempo de molhamento do pó *Mor-rex comercial* e *spray*.

Tabela 4.3: Porosidade, Número de Hausner e tempo de molhamento dos pós *Mor-rex comercial* e *spray*.

Maltodextrina Mor-rex 1910	Porosidade*	Tempo de molhamento (s)**, a 24 °C	Número de Hausner**
<i>comercial</i>	0,66	2536 ± 87	1,19 ± 0,01
<i>spray</i>	0,63	3096 ± 53	1,23 ± 0,01

*calculada através dos valores de densidade da partícula e do pó;

**Média de três determinações;

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.3 e a morfologia das Figuras 4.1 e 4.2, o pó *Mor-rex spray* apresentou uma porosidade menor do que o *Mor-rex comercial* pelo fato de apresentar partículas menores e mais esféricas. O tempo de molhamento para os dois produtos (faixa de 42 a 52 min) é muito alto se comparado a pós instantâneos. Os resultados de tempo de molhamento indicam que o pó produzido no *spray-dryer* apresentou um desempenho de instantaneidade inferior ao pó comercial (aproximadamente 18% menor). Isto era esperado, pois o tempo de molhamento é inversamente proporcional ao tamanho de partícula, segundo Schubert (1993). Um leito formado por partículas grandes e irregulares apresenta um maior espaço interpartículas, acelerando sua molhabilidade.

Em relação a escoabilidade expressa através do Número de Hausner, o maior tamanho das partículas do *Mor-rex comercial* deveria conferir uma maior escoabilidade ao leito de sólidos em relação ao *Mor-rex spray* e, portanto, uma maior diferença de valores entre estes pós. Os valores calculados para o Número de Hausner sugerem que a maior uniformidade e, sobretudo, a maior esfericidade do pó produzido no *spray-dryer* facilitem a movimentação e, portanto, o escoamento de suas partículas compensando o efeito de tamanho do pó comercial. No entanto, no manuseio dos pós durante as pesquisas observou-se uma melhor escoabilidade do pó comercial. Os resultados das determinações no instrumento para caracterização da escoabilidade de pós (*Flodex Powder Flowability Test Instrument*), confirmaram esta maior diferença de escoamento dos pós.

O pó comercial apresentou escoamento pleno, com o esvaziamento total da massa de sólidos na região do orifício quando o diâmetro de abertura era de 2,0 cm enquanto o *Mor-rex spray* apresentou desempenho similar apenas a partir de 3,0 cm de abertura. Comparado os valores encontrados de Número de Hausner (Tabela 4.3) com os resultados de escoabilidade obtidos no instrumento de queda livre dos pós, observa-se uma melhor sensibilidade da medida direta em relação à indireta.

4.2 Caracterização da maltodextrina contendo óleo

4.2.1 Conteúdo de lipídeos dos pós *Mor-rex contendo óleo*

A determinação do conteúdo de lipídeos dos pós *Mor-rex contendo óleo* foi utilizada como controle do processo de incorporação do óleo na matriz sólida de maltodextrina. Os resultados das determinações estão apresentados na Tabela 4.4. Os valores do conteúdo de óleo, tanto na emulsão como nos pós obtidos, estão referidos a massa seca, tendo sido descontado a umidade inicial da maltodextrina comercial (4,46%, em base seca) e do produto final coletado (ver Item 4.2.2).

Tabela 4.4: Conteúdo de lipídeos totais dos pós *Mor-rex contendo óleo*.

Valores nominais do conteúdo de óleo (p/p)	% lipídeos* nas emulsões (g _{lipídeos} /g ^{**} _{solutos})	% óleo nos pós <i>Mor-rex</i> (g/g _{sólidos}) ^{***}		
		<i>Oleína PN4</i>	<i>Oleína PN6</i>	<i>Estearina</i>
5	5,48	5,24 ± 0,69	5,37 ± 0,29	4,37 ± 0,22
10	10,97	10,12 ± 0,66	10,17 ± 0,30	9,54 ± 0,31
15	16,45	16,19 ± 0,56	15,77 ± 0,27	14,68 ± 0,33
20	21,94	20,54 ± 0,31	20,37 ± 0,40	19,74 ± 0,23
25	27,42	26,26 ± 0,68	25,91 ± 0,25	25,22 ± 0,47

*Massa de lipídeos = massa de óleo + massa de surfactante.

**Massa de solutos = massa de *Mor-rex comercial* + massa de óleo + massa de surfactante.

***Média de três determinações.

Observa-se na Tabela 4.4 que com o aumento do conteúdo de óleo das emulsões ocorreu uma maior dificuldade de incorporação do pó na matriz sólida de maltodextrina. Entretanto, os conteúdos de lipídeos nos pós *Mor-rex contendo óleo* apresentaram-se satisfatoriamente próximos aos percentuais utilizados no

preparo das emulsões. Esse resultado é um indicativo de que os procedimentos e cuidados adotados no preparo das emulsões e sua secagem foram adequados. Observa-se também que a proporção de *estearina* no pó é ligeiramente inferior às demais, conseqüência da maior dificuldade na manipulação dessa emulsão, conforme explicitado em Materiais e Métodos.

Para simplificar a apresentação, os produtos contendo diferentes proporções de lipídeos serão referidos pelo valor nominal de conteúdo de óleo.

4.2.2 Umidade dos pós *Mor-rex* contendo óleo

A Figura 4.4 apresenta os resultados das determinações de umidade dos pós *Mor-rex* contendo óleo em diferentes proporções. A Tabela B.1.1 no Apêndice B.1 apresenta os valores de conteúdo de umidade dos pós *Mor-rex* contendo óleo.

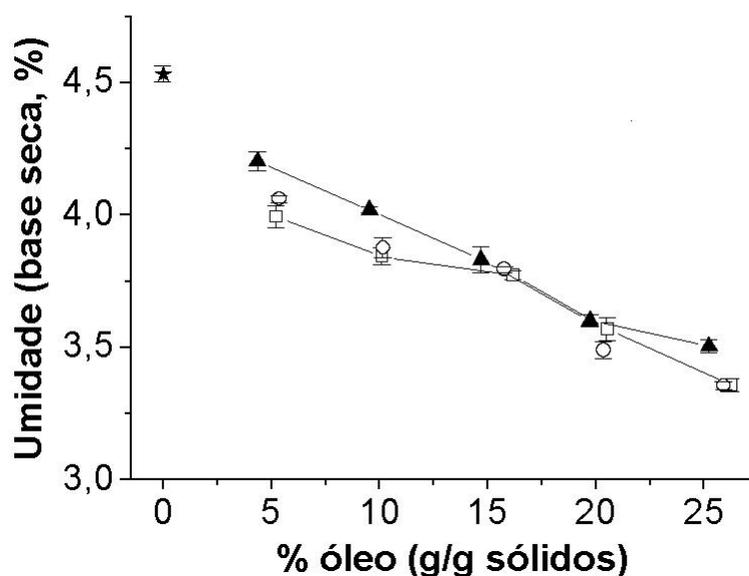


Figura 4.4: Conteúdo de umidade da maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo: (★) *Mor-rex* spray; (□) *Mor-rex* contendo oleína PN4; (○) *Mor-rex* contendo oleína PN6; (▲) *Mor-rex* contendo estearina.

As curvas da Figura 4.4 mostram que o conteúdo de umidade dos pós diminui com o aumento do percentual de óleo. Este comportamento é similar para os diferentes tipos de óleo de palma utilizados e os valores encontrados para pós com a mesma fração de lipídeos são muito próximos entre si. O conteúdo de umidade está associado a proporção de material higroscópico no produto e com o aumento do conteúdo de lipídeos ocorre uma redução da massa da maltodextrina

e, conseqüentemente, de umidade. Esta tendência foi também observada em estudos com leite em pó integral e desnatado. Özkan *et al.* (2002), Fitzpatrick *et al.* (2004) e Rennie *et al.* (1999) informam que o leite em pó desnatado (1% de gordura, em base seca) apresentou um conteúdo de umidade em base seca de 1,0 a 1,6% (absolutos), acima do leite em pó integral (26% de gordura, em base seca), um valor semelhante ao encontrado na presente pesquisa.

4.2.3 Morfologia dos pós *Mor-rex* contendo óleo

A incorporação de óleo no pó *Mor-rex* comercial foi avaliada por microscopia ótica para identificar a disposição do óleo na matriz sólida das partículas. As imagens capturadas estão apresentadas nas Figuras 4.5 e 4.6.

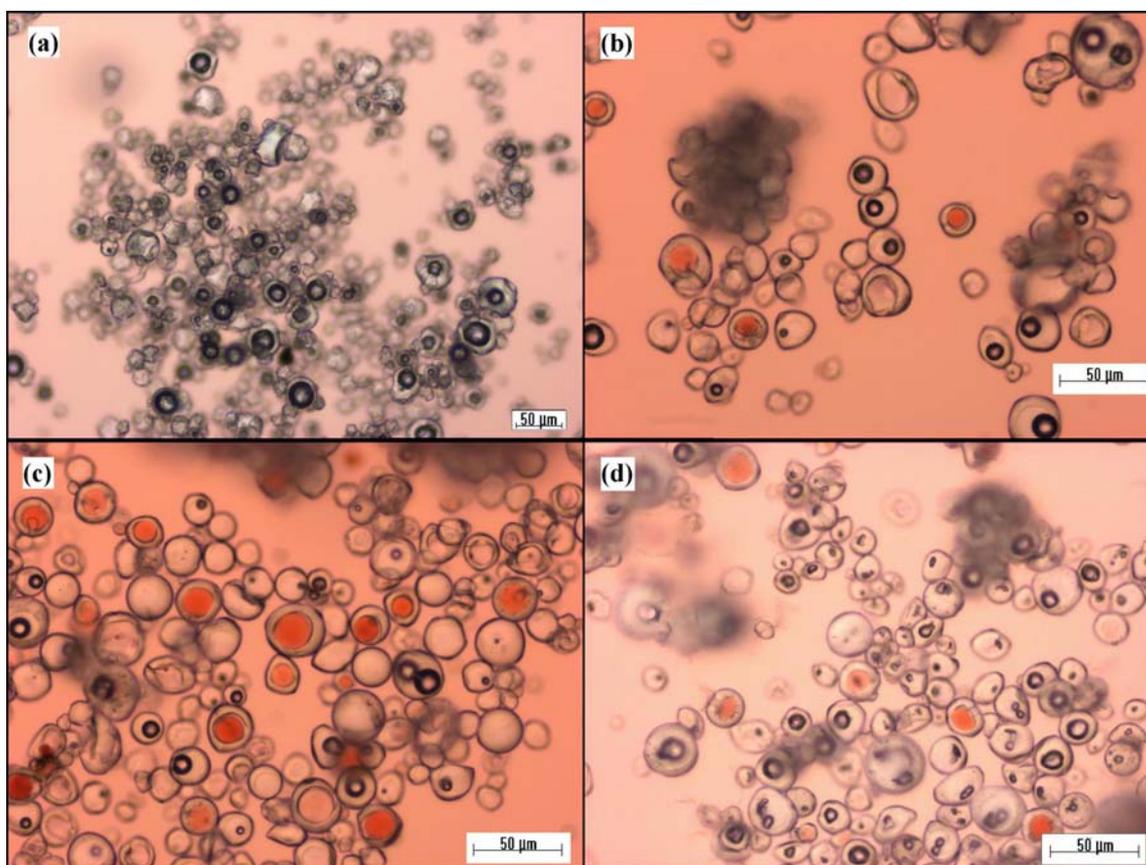


Figura 4.5: Imagens por microscopia ótica das partículas de maltodextrina: (a) pó *Mor-rex* spray; (b) pó c/ 15% de oleína PN4; (c) pó c/ 15% de oleína PN6; (d) pó c/ 15% de estearina; ● = cavidades e deformações na superfície das partículas, ● = óleo.

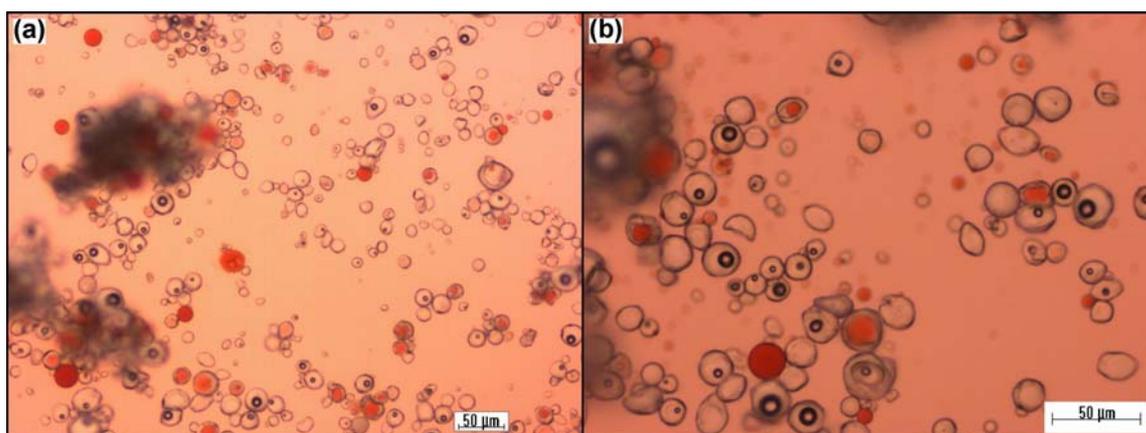


Figura 4.6: Imagens por microscopia ótica das partículas de maltodextrina: (a) pó c/ 20% de *oleína PN4*; (b) pó c/ 20% de *oleína PN6*; ● = cavidades e deformações na superfície das partículas, ● = óleo.

Na Figura 4.5 pode-se notar que existe uma grande quantidade de óleo depositada na superfície das partículas, identificada pelos pontos vermelhos. As partículas do pó *Mor-rex spray* apresentaram-se como esferas deformadas (Figura 4.5a) com diversas cavidades superficiais de diferentes tamanhos (regiões escuras das partículas). Esta migração e formação de glóbulos de gordura na superfície das partículas contendo lipídeos, produzidos em *spray-dryer*, foi identificada em diversos trabalhos técnicos, principalmente por Kim *et al.* (2002, 2003, 2005a, 2005b). Eles demonstraram que a deposição de lipídeos na superfície das partículas é proporcional ao conteúdo de gordura livre no leite em pó. No leite a maior parte da fase lipídica está protegida, associada a proteínas, que desempenham o papel de agente encapsulante. A ‘gordura livre’ no leite é aquela que não está ligada ao material protéico, como é o caso de toda fase lipídica presente nas partículas de maltodextrina. A facilidade da fase lipídica de recobrir as partículas está relacionada a sua fluidez e quantidade e também a estrutura das deformações superficiais da matriz sólida.

Nas Figuras 4.5b, c e d, observa-se que o óleo superficial ficou depositado nestas cavidades e em possíveis reentrâncias da matriz de maltodextrina. Este comportamento de fixação da fase lipídica foi observado de forma similar em todas as proporções e todos tipos de óleo utilizado.

As Figuras 4.6a e b mostram a existência de gotículas de óleo livre no *Mor-rex* com 20% de *PN4* e 20% de *PN6*, identificável pelos pontos esféricos

vermelhos isolados. O mesmo foi observado nos pós de Mor-rex contendo 25% destas *oleínas*. Os pós *Mor-rex* com 5 a 15% de *oleína* e todos os pós contendo *estearina* não produziram gotículas de óleo livre. É possível admitir que devido ao fato das *oleínas* permanecerem muito fluídas à temperatura ambiente, nos produtos com maiores proporções da fase lipídica há mais facilidade do óleo se desprender da superfície das partículas, agrupando-se em gotículas independentes. No caso da *estearina*, tal fato não ocorre, pois ela é sólida à temperatura ambiente, dificultando seu desprendimento das cavidades da matriz de maltodextrina. O resfriamento dos pós *Mor-rex* com os maiores conteúdos de *oleína*, logo após o processo de secagem, é uma medida preventiva para evitar a formação de óleo livre entre as partículas.

4.2.4 Distribuição de tamanho de partícula dos pós *Mor-rex* contendo óleo

As amostras com 20% e 25% de óleo apresentaram considerável grau de coesividade durante sua manipulação, podendo ocasionar uma significativa imprecisão nos resultados de tamanho de partícula por peneiramento e em equipamento por difração a laser. Portanto, a distribuição de tamanho de partícula dos pós *Mor-rex* contendo óleo foi realizada através da análise de imagens das partículas realizadas por microscopia ótica. A distribuição cumulativa de tamanho para os pós *Mor-rex* com e sem óleo estão apresentadas na Figura 4.7.

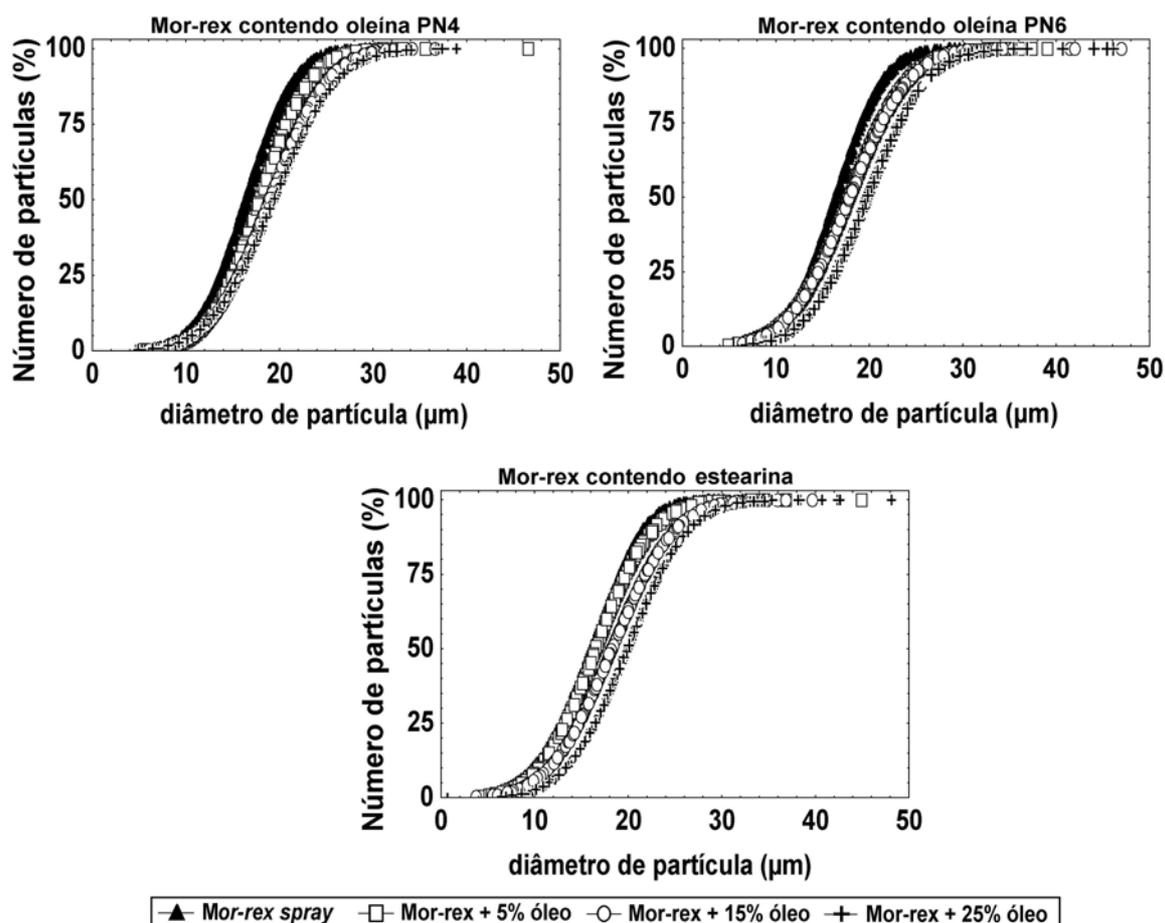


Figura 4.7: Distribuição cumulativa de tamanho de partículas (número, comprimento) determinada através de microscopia ótica de maltodextrina com e sem as frações de óleo de palma refinado.

Os resultados mostrados na Figura 4.7 indicam um aumento do diâmetro das partículas dos pós *Mor-rex contendo óleo* à medida que aumenta a proporção de óleo. Esta tendência pode ser observada nas micrografias da Figura 4.8 e está relacionada ao mecanismo de formação das gotas durante a atomização e secagem das emulsões. A presença de óleo promove a formação de gotas maiores do que àquelas obtidas com uma solução simples durante a atomização das emulsões na câmara de secagem (DOMBROWSKI e JOHNS, 1963). O aumento do tamanho de partículas pode ser relacionado ao aumento do diâmetro das gotas das emulsões a medida que aumenta a proporção da fase lipídica, sendo que, a presença mais elevada de óleo na corrente de alimentação pode também resultar em uma coalescência das gotas durante a atomização e/ou a secagem (CHRISTENSEN *et al.*, 2001).

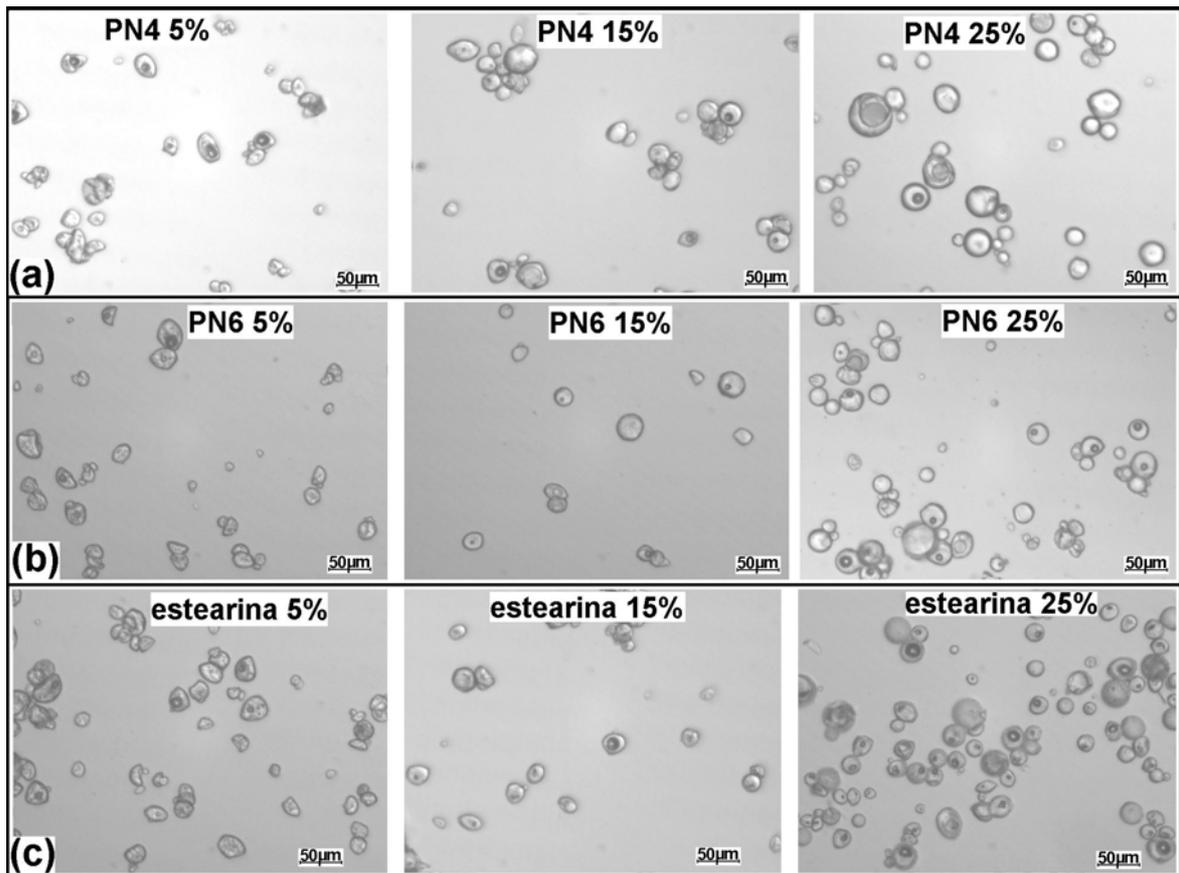


Figura 4.8: Imagens por microscopia ótica das partículas de maltodextrina em proporções de 5, 10 15% de óleo: (a) pó contendo de *oleína PN4*; (b) pó contendo *oleína PN6*; (c) pó contendo *estearina*.

Nota-se através das micrografias (Figura 4.8) que as partículas tornaram-se mais esféricas com o aumento do conteúdo de óleo das amostras. Isto pode ser devido ao efeito de recobrimento das deformações superficiais da matriz sólida de maltodextrina, um outro fator para o aumento de tamanho das partículas.

A Figura 4.9 apresenta os valores do diâmetro médio por número de 50% das partículas ($D(N, 0,5)$) dos pós com e sem óleo. Os pós de maltodextrina *Morrex contendo estearina* apresentaram aumento do diâmetro médio de partícula inferior ao material contendo as *oleínas*. Este fato pode estar relacionado à interação entre o óleo e a matriz sólida. Um dos fatores que pode interferir na adesão do óleo com a superfície das partículas é a diferença na estrutura molecular dos óleos utilizados. As *oleínas* apresentam maior percentual de ácidos graxos insaturados em relação a *estearina* e estes compostos apresentam maior mobilidade molecular.

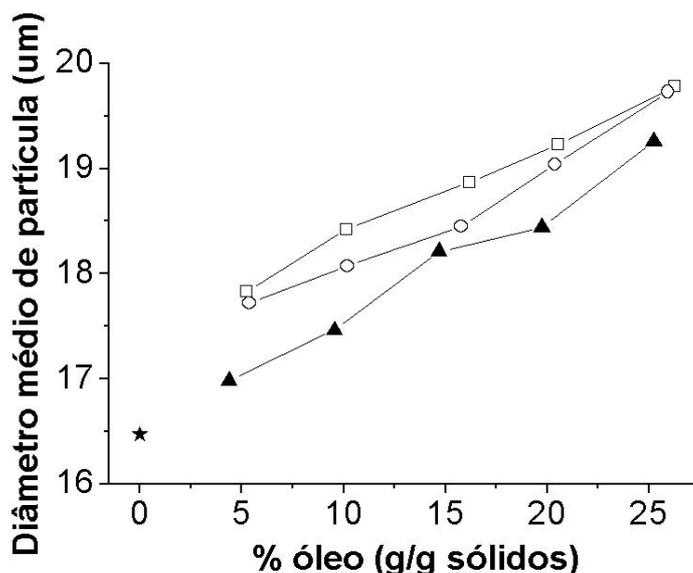


Figura 4.9: Diâmetro médio de partícula, $D(N, 0,5)$, de maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo: (★) *Mor-rex spray*; (□) *Mor-rex contendo oleína PN4*; (○) *Mor-rex contendo oleína PN6*; (▲) *Mor-rex contendo estearina*.

O valor do diâmetro médio por número de 50% das partículas ($D(N, 0,5)$) do pó *Mor-rex spray* foi de 16,42 μm . Esta distribuição cumulativa por número de partículas apresenta valores de mesma ordem de grandeza daquela obtida pela distribuição cumulativa volumétrica ($D(v, 0,5) = 29 \mu\text{m}$) determinada por difração a laser. O valor do $D(v, 0,5)$ foi maior que o do $D(N, 0,5)$, o que é coerente quando se compara estes dois tipos de distribuição de tamanho de partícula (ALLEN, 1997).

4.2.5 Densidade e porosidade dos pós *Mor-rex contendo óleo*

A Figura 4.10 apresenta os resultados da densidade real das partículas e densidade *bulk* e *tapping* dos pós de maltodextrina com e sem óleo em diferentes proporções de óleo. A densidade real dos pós *Mor-rex* com as mesmas proporções de *oleínas* e *estearina* apresentam valores próximos entre si. Com o aumento da proporção de óleo, a variação da densidade real das partículas foi similar, independentemente de conterem *oleínas* ou *estearina*.

Observa-se na Figura 4.10 um comportamento similar da variação da densidade *bulk* das amostras contendo os três tipos de óleo com o aumento da proporção de óleo. Porém, os pós com *estearina* apresentaram maiores valores de densidade *bulk* do que os pós contendo *oleínas*.

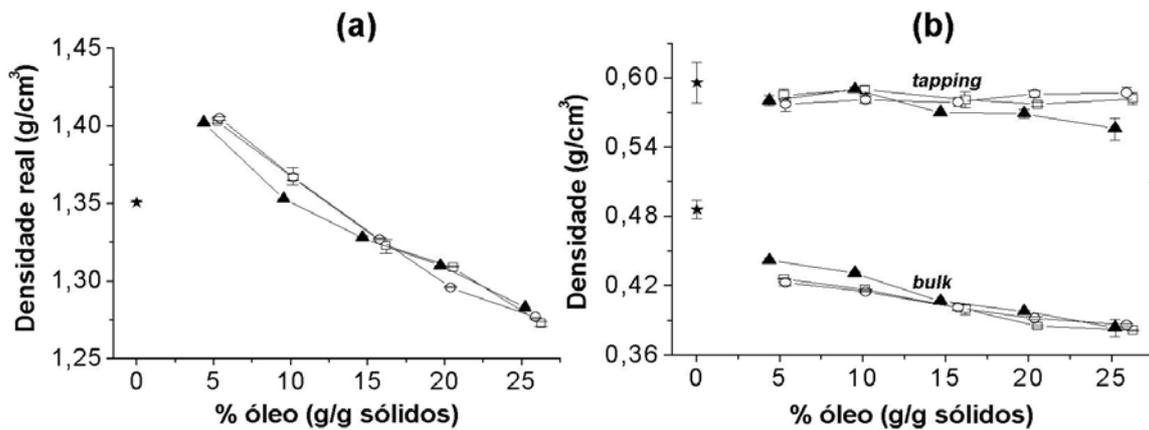


Figura 4.10: (a) Densidade real das partículas e (b) densidades *bulk* e *tapping* dos pós de maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo: (★) *Mor-rex spray*; (□) *Mor-rex contendo oleína PN4*; (○) *Mor-rex contendo oleína PN6*; (▲) *Mor-rex contendo estearina*.

A tendência de diminuição dos valores de densidade real e *bulk* dos pós com o aumento do conteúdo de óleo também foi encontrada por Fitzpatrick *et al.* (2004) analisando amostras de leite em pó com diferentes teores de gordura. O resultado incoerente é o da densidade real da maltodextrina pura que apresentou um valor inferior ao do material contendo baixos percentuais de lipídeos, cujo problema deve estar relacionada à determinação experimental.

A Figura 4.11 apresenta os valores de porosidade do leito de partículas dos pós de maltodextrina contendo diferentes proporções de lipídeos.

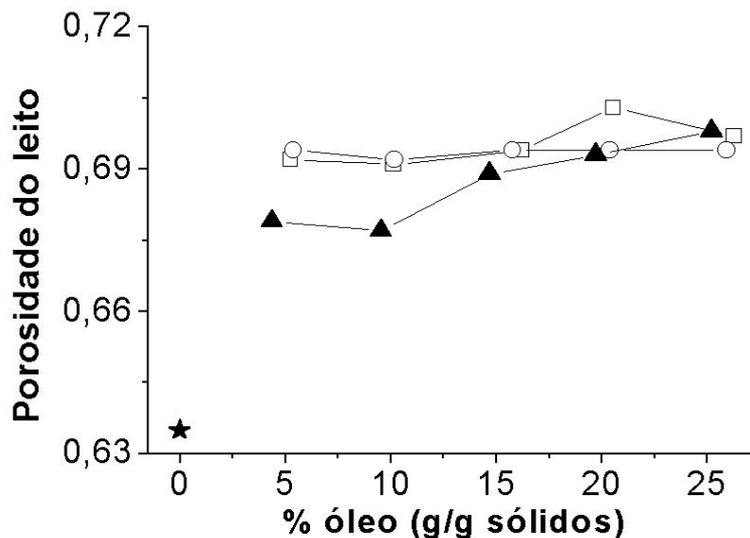


Figura 4.11: Porosidade dos pós de maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo: (★) *Mor-rex spray*; (□) *Mor-rex contendo oleína PN4*; (○) *Mor-rex contendo oleína PN6*; (▲) *Mor-rex contendo estearina*.

Os maiores valores de densidade *bulk* dos pós com *estearina* em relação ao material com *oleína*, podem estar associados à diferença de coesividade entre estes pós. Os pós com *oleína*, sendo um triglicerídeo líquido, estão mais sujeitos a formação de grumos promovendo um número maior de espaços vazios e porosidade do leito de sólidos, conforme os valores apresentados na Figura 4.11. À medida que aumenta o conteúdo de óleo, todos os três tipos de pó tendem a um mesmo valor de densidade *bulk*. A densidade *tapping* mostrou ser uniforme para todos os materiais pesquisados.

Os valores encontrados nas determinações de densidade dos pós contendo lipídeos estão apresentados na Tabela B.3.1 do Apêndice B.

4.2.6 Escoabilidade dos pós *Mor-rex* contendo óleo

Para a medida da escoabilidade dos pós foram realizados ensaios para a determinação do ângulo de repouso, conforme metodologia descrita no Apêndice A. Os resultados destes ensaios foram imprecisos devido a dificuldade de reprodutibilidade da medida em consequência da característica coesiva dos pós com conteúdos de óleo superiores a 15%. A medida do Número de Hausner e as determinações com o *Flodex Powder Flowability Test Instrument* foram as alternativas encontradas para a avaliação da escoabilidade destes pós.

A Figura 4.12 apresenta os resultados para o Número de Hausner da maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo, calculados a partir dos resultados encontrados nas determinações das densidades *bulk* e *tapping*. Os valores estão dispostos segundo a classificação de Geldart *et al.* (1982).

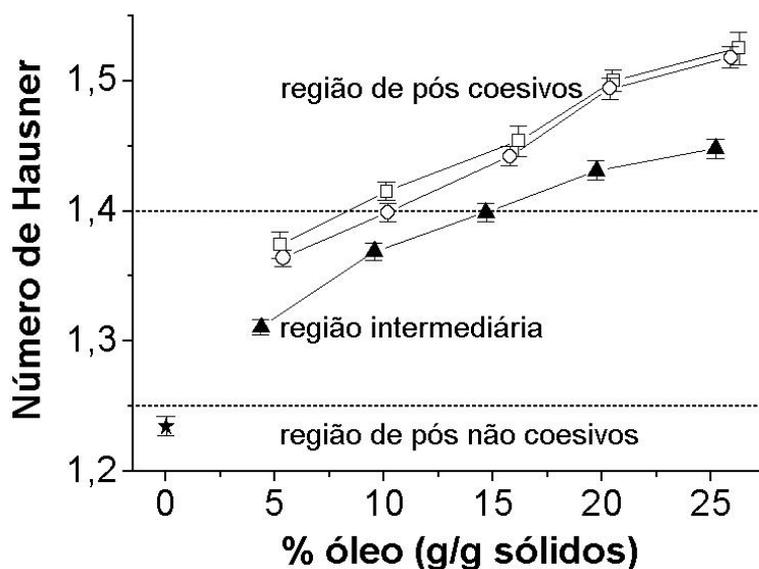


Figura 4.12: Número de Hausner da maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo: (★) *Mor-rex spray*; (□) *Mor-rex contendo oleína PN4*; (○) *Mor-rex contendo oleína PN6*; (▲) *Mor-rex contendo estearina*.

Na Figura 4.12 observa-se que o Número de Hausner calculado para a maltodextrina sem óleo a classifica como único pó não coesivo e, portanto, de boa escoabilidade. Os valores para os pós *Mor-rex* com as *oleínas* indicam que eles são mais coesos do que o material contendo *estearina*. A maior coesividade entre as partículas é encontrada nos pós com a *oleína PN4*. Os altos valores para o Número de Hausner das amostras com 20% e 25% de *oleína* e o fato das partículas com *oleína PN4* terem maior coesividade do que as com *PN6* estão relacionados com a presença de óleo livre entre as partículas, promovendo as pontes de ligações líquidas interpartículas e a formação de aglomerados. O principal responsável pela diferença quanto a coesividade dos pós contendo óleo é a fluidez da fase lipídica que é inversamente proporcional ao ponto de fusão dos ácidos graxos presentes em cada fração lipídica, expressa pela curva de sólidos (SFC) apresentada na Figura 2.15. Kim *et al.* (2005b) demonstraram que a redução da escoabilidade dos pós está relacionada com a presença de gordura livre na superfície das partículas, proporcionando as pontes de ligação e aderência do material particulado.

Os resultados do Número de Hausner e a classificação de *Geldart et al.* (1982) para escoabilidade dos pós encontram-se de acordo com a percepção de

maior pegajosidade dos pós durante sua manipulação, à medida que o conteúdo de óleo do produto aumentava. Os pós contendo oleínas em proporções superiores a 10% de óleo apresentavam uma maior dificuldade de despreendimento da espátula.

Os ensaios de medida direta da escoabilidade dos materiais realizados no *Flodex Powder Flowability Test Instrument* confirmam a alta coesividade dos pós contendo os maiores percentuais de lipídeos e a maior dificuldade dos pós contendo as oleínas em relação a maltodextrina com estearina. A caracterização da escoabilidade da maltodextrina contendo lipídeos foi dificultada utilizando o método direto, pois os pós contendo proporções acima de 15% de óleo não escoaram nem mesmo quando o disco de maior diâmetro de abertura do conjunto de discos perfurados foi usado. Os resultados dos ensaios realizados neste equipamento foram os seguintes:

- O *Mor-rex spray* escoou através do orifício com 3 cm de diâmetro;
- Os *Mor-rex* contendo 5% e 10% de estearina escoaram através dos orifícios com 3,2 e 3,4 cm de diâmetro, respectivamente;
- Os *Mor-rex* contendo 5% de PN4 e de PN6 escoaram apenas através do orifício com 3,4 cm de diâmetro;
- As demais formulações dos pós contendo óleo não escoaram através do orifício de 3,4 cm, classificando assim o material como altamente coesivo.

A maltodextrina sem óleo apresentou uma maior facilidade de escoamento em relação aos pós contendo óleo. Os pós contendo estearina apresentaram uma maior facilidade de escoamento através dos orifícios dos discos perfurados do que o produto com as oleínas, estimada pela maior massa de partículas que escoou do porta-amostra.

Essa avaliação prática está em concordância com os resultados obtidos pela classificação de Geldart *et al.* (1984) apresentada na Figura 4.12.

4.2.7 Tempo de molhamento dos pós *Mor-rex* contendo óleo

A Figura 4.13 mostra os resultados do tempo de molhamento da maltodextrina com o aumento do seu conteúdo de óleo. O resultado surpreende, pois indicam que o aumento do conteúdo de óleo dos pós diminui o tempo de molhamento. Os pós com *oleínas* em proporções de 15, 20 e 25% de óleo imergiram imediatamente após entrarem em contato com o volume de água. Estes resultados são contrários aos apresentados por Kyaw Hla e Hoge Kamp (1999) e Kim *et al.* (2002) nos quais ocorre um aumento do tempo de molhamento com o aumento do conteúdo de óleo dos pós.

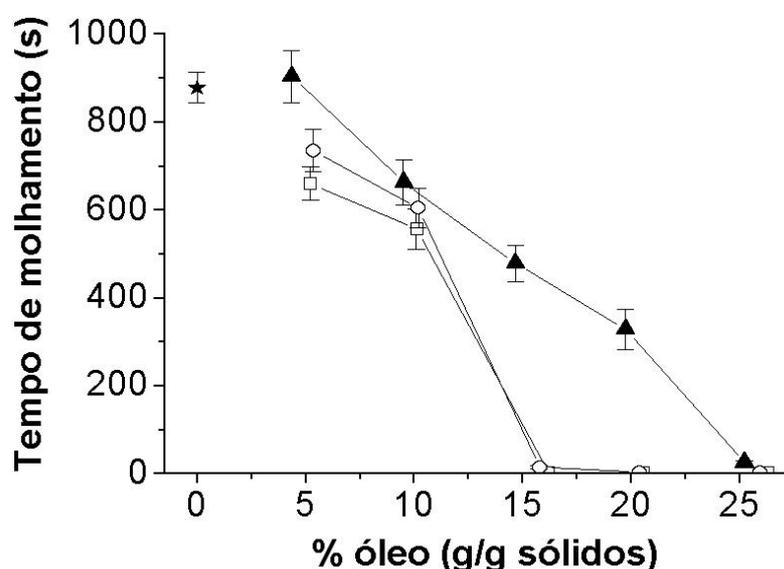


Figura 4.13: Tempo de molhamento, com água a 56 °C, de maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo: (★) *Mor-rex spray*; (□) *Mor-rex contendo oleína PN4*; (○) *Mor-rex contendo oleína PN6*; (▲) *Mor-rex contendo estearina*.

Essa aparente incongruência entre os resultados experimentais pode ser justificada se todo o processo de reconstituição for considerado. A diminuição do tempo nos ensaios de molhamento dos pós com o aumento do conteúdo de óleo, apresentada na Figura 4.13, não reflete a molhabilidade, mas sim a imersibilidade. A instantaneidade dos pós é quantificada segundo a facilidade de reconstituição do produto em uma fase líquida e envolve quatro eventos, normalmente, seqüenciais, conforme já mencionado no Item 2.3.7.2: a imersibilidade, a molhabilidade, a dispersibilidade e, se for o caso, a solubilidade das partículas (SCHUBERT, 1993). A imersibilidade é o evento inicial e descreve a habilidade da

massa de sólidos particulados em romper a tensão superficial da água e submergir no líquido. A molhabilidade ocorre logo após a imersão das partículas ou simultaneamente a ela, caso o pó não consiga inicialmente uma rápida imersão. A molhabilidade é caracterizada pela facilidade de penetração da água pelo leito de partículas. A água penetra por capilaridade nos interstícios entre partículas, ocupando os espaços vazios, substituindo o ar e promovendo sua submersão e a dispersão do pó. Em pós finos e solúveis (5 a 80 μm), como os obtidos neste trabalho, a penetração da água é lenta permitindo a dissolução parcial do produto e formação de uma solução concentrada e viscosa aderente à superfície das partículas. A reconstituição do material é prejudicada pela formação de grumos e torrões promovida por esta camada pegajosa de produto e que impede a entrada de água por capilaridade.

A dificuldade no molhamento encontrada para o pó *Mor-rex spray* é atribuída a solubilização parcial e formação de grumos (intensificada pelo fato da temperatura ser 56 °C).

O mecanismo clássico de reconstituição do pó em água ocorreu apenas no material que apresentou tempo de molhamento superior a 200s, pois esse produto imergiu como um todo ao mesmo tempo em que se molhou, dispersou-se e solubilizou-se. A rápida imersão em água dos pós contendo as maiores proporções de óleo é conseqüência da aglutinação entre suas partículas. Logo após a imersão do leito de partículas, ocorreu uma desagregação de porções da massa de material submersa, que subiram à superfície da água, onde, depois de muito tempo se molharam e se dispersaram.

Apesar da fase hidrofóbica ter dificultado o molhamento das partículas e retardado a imersão. Alguns produtos contendo considerável conteúdo de óleo, principalmente o pó com estearina, exibiram o comportamento seqüencial de reconstituição segundo Schubert (1993). A presença de óleo tende a diminuir a dissolução observada com maltodextrina pura e deve ter assim facilitado o molhamento e a dispersão das partículas.

4.3 Ensaio de aglomeração: triagem dos parâmetros de operação

Para definir as condições de operação a serem usadas nos ensaios definitivos de aglomeração por jato de vapor foi feita uma triagem para estabelecer os valores limites dos parâmetros de operação de maior influência nas características dos aglomerados: temperatura do ar de secagem e pressão do vapor. O diâmetro de partícula ($D_{p_{Sauter}}$) foi utilizado como resposta dos planejamentos experimentais por ser uma determinação simples e rápida. Os ensaios de triagem para a determinação dos parâmetros de operação foram realizados com a maltodextrina Mor-rex 1910 com e sem óleo (*oleína PN4 e estearina*) no mini-instantaneizador do Cereal Chocotec/ITAL.

4.3.1 Mor-rex spray

Os valores do diâmetro dos aglomerados do pó *Mor-rex spray* produzidos com as condições definidas no planejamento experimental estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Diâmetro dos aglomerados de *Mor-rex spray* segundo a matriz do planejamento experimental 2².

Ensaio	Pv (bar)	T(°C)	$D_{p_{Sauter}}$ (mm)*
1	1,90	100	0,83 ± 0,02
2	1,55	71	0,69 ± 0,01
3	1,20	100	0,58 ± 0,01
4	1,55	71	0,68 ± 0,01
5	1,90	42	0,78 ± 0,03
6	1,55	71	0,68 ± 0,01
7	1,20	42	0,56 ± 0,01
8	1,55	71	0,68 ± 0,01

*Média de duas determinações.

A temperatura e a pressão do vapor foram analisadas ao nível de significância de 95%. A Figura 4.14 apresenta o gráfico de Pareto da análise estatística para a resposta diâmetro de partícula dos aglomerados *Mor-rex spray*.

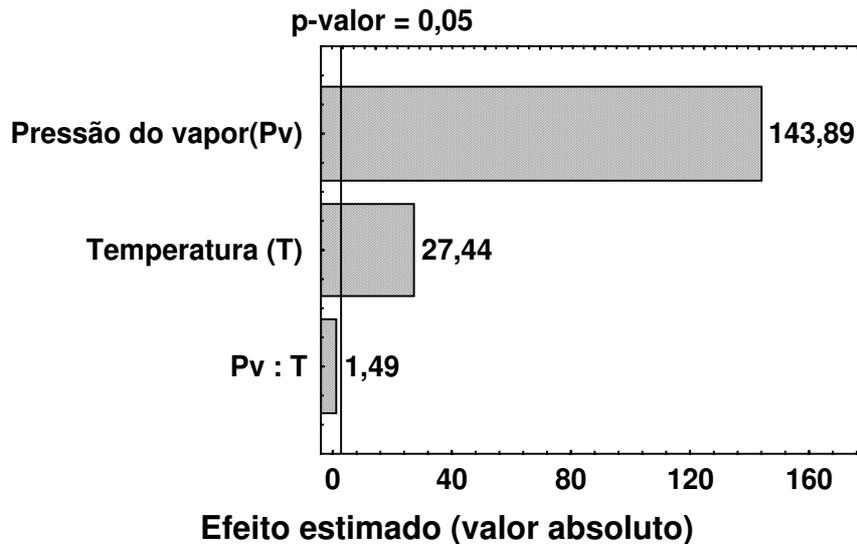


Figura 4.14: Gráfico de Pareto para a resposta “diâmetro de partícula ($D_{pSauter}$)” do planejamento experimental do pó *Mor-rex spray* (linha vertical representa significância de 5%).

O gráfico de Pareto identifica quais as variáveis significativas na resposta do planejamento estatístico utilizado, em um determinado intervalo de confiança estabelecido. Os resultados são apresentados através de um histograma dos valores do efeito estimado que expressa a razão entre o valor do efeito da variável e o seu desvio padrão. O efeito da temperatura do ar de secagem dos aglomerados, apesar de ser significativo ao nível de 95%, é 5 vezes menor que o encontrado para a pressão do vapor (Figura 4.14). A interação de primeira ordem entre os fatores temperatura e pressão do vapor não foi significativa ao nível de 95%.

Os resultados da análise estatística do planejamento experimental estão apresentados na Tabela C.1.1 do Apêndice C. O valor de $F_{calculado}$ é 730 vezes maior do que $F_{teste, 5\%}$ e o modelo estatístico obtido pode ser utilizado para a previsão de diâmetro dos aglomerados em função dos valores de pressão do vapor e temperatura de secagem. Ele satisfaz a condição de apresentar, pelo menos, cerca de 5 vezes o valor do ponto de distribuição F com o número apropriado de graus de liberdade, no intervalo de confiança escolhido (RODRIGUES e IEMA, 2005).

A Equação 4.1 apresenta o modelo estatístico do diâmetro dos aglomerados em função da temperatura e pressão do vapor, válido para os seguintes intervalos: 42 a 100°C e 1,2 a 1,9 bar.

$$D_p = 0,6849 + 0,1178 P_v + 0,0225 T \quad (4.1)$$

onde: D_p é diâmetro de partícula do aglomerados (mm), P_v é a pressão do vapor (forma codificada: -1, 0, +1) e T é a temperatura (forma codificada: -1, 0, +1).

A validade da análise estatística foi verificada através do gráfico da distribuição dos resíduos em função dos valores preditos que se apresentou aleatória em torno do zero (ver Figura C.1.1 do Apêndice C).

A Figura 4.15 apresenta os gráficos de superfície de resposta e curvas de níveis para a resposta de diâmetro de partícula do planejamento experimental.

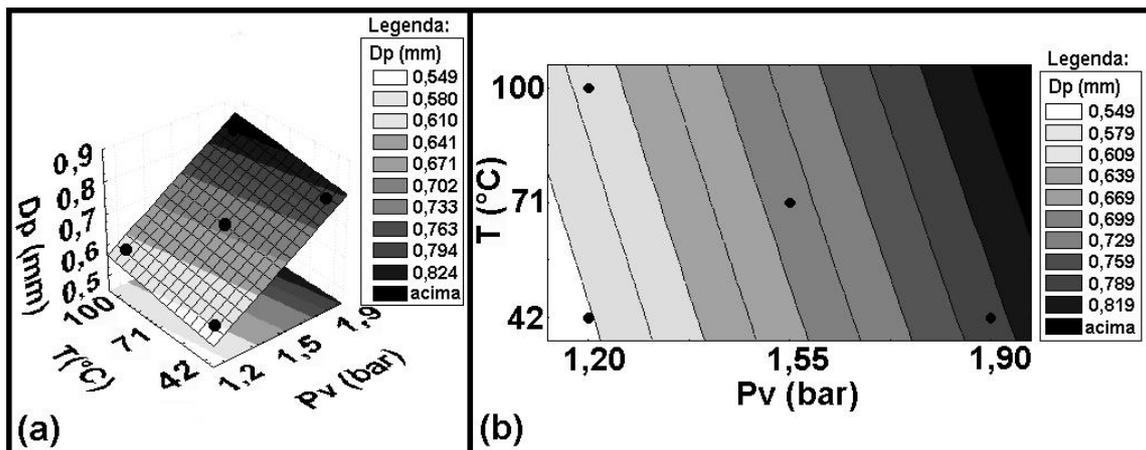


Figura 4.15: Gráficos da análise estatística para a resposta diâmetro de partícula ($D_{pSauter}$) dos aglomerados do pó *Mor-rex spray* em função da temperatura e da pressão do vapor: (a) Superfície de resposta ; (b) Curvas de nível.

Os gráficos de superfície de resposta e de curvas de níveis da Figura 4.15 demonstram que o diâmetro dos aglomerados *Mor-rex spray* aumenta com os aumentos da pressão do vapor e da temperatura. À medida que a pressão do vapor aumenta, a umidificação dos pós aumenta, favorecendo a formação de pontes líquidas interpartículas e o maior crescimento dos grânulos. A temperatura também proporciona o aumento das partículas, mas seu efeito é menor em relação à pressão do vapor, como evidenciado através do gráfico de Pareto. A influência da temperatura é significativa durante a etapa de secagem,

transformando as pontes líquidas em sólidas através dos mecanismos da transição vítrea.

Ocorreu um considerável aumento de tamanho dos aglomerados *Mor-rex spray* em relação ao seu pó original. O tamanho dos aglomerados foi 33 a 50 vezes o do pó.

4.3.2 *Mor-rex contendo oleína PN4 e Mor-rex contendo estearina*

Na Tabela 4.7 estão apresentados os valores de diâmetro de partícula dos aglomerados produzidos nos ensaios do planejamento experimental dos pós *Mor-rex contendo oleína PN4* e *Mor-rex contendo estearina*.

Tabela 4.7: Diâmetros dos aglomerados *Mor-rex contendo oleína PN4* e *Mor-rex contendo estearina* segundo a matriz do planejamento experimental 2³.

Ensaio (níveis)	% óleo (g/g _{sólidos})	Pv (bar)	T(°C)	Dp _{Sauter} (mm)	
				<i>oleína PN4</i>	<i>Estearina</i>
1	25	1,9	42	0,71 ± 0,01	0,73 ± 0,04
2	15	1,55	71	0,68 ± 0,01	0,69 ± 0,01
3	5	1,9	42	0,62 ± 0,01	0,64 ± 0,01
4	25	1,9	100	0,83 ± 0,01	0,84 ± 0,04
5	5	1,9	100	0,65 ± 0,02	0,71 ± 0,02
6	5	1,2	42	0,58 ± 0,01	0,57 ± 0,01
7	25	1,2	42	0,68 ± 0,01	0,61 ± 0,01
8	15	1,55	71	0,69 ± 0,01	0,68 ± 0,02
9	15	1,55	71	0,68 ± 0,01	0,69 ± 0,01
10	25	1,2	100	0,72 ± 0,02	0,64 ± 0,01
11	5	1,2	100	0,60 ± 0,01	0,59 ± 0,01
12	15	1,55	71	0,69 ± 0,01	0,68 ± 0,01

A Figura 4.16 apresenta o gráfico de Pareto da análise estatística para a resposta diâmetro de partícula dos aglomerados *Mor-rex contendo oleína PN4* e *Mor-rex contendo estearina* de palma com os fatores avaliados ao nível de significância de 95%.

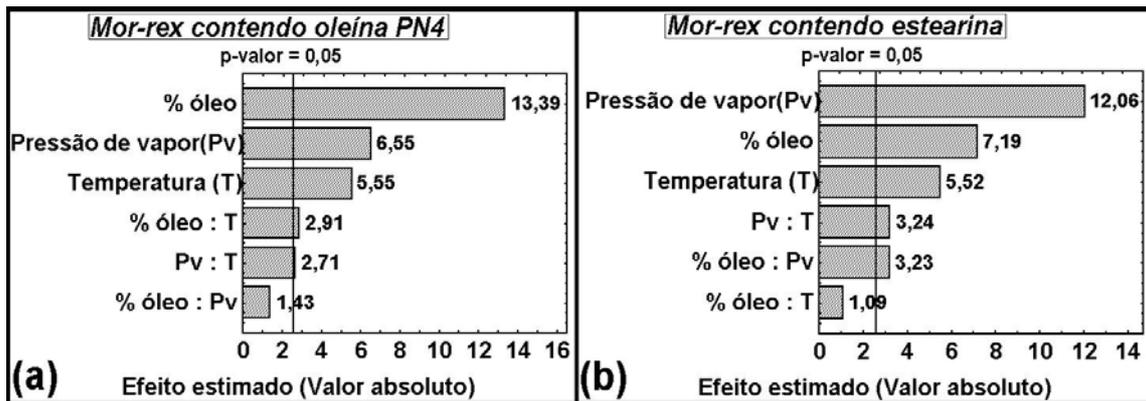


Figura 4.16: Gráfico de Pareto para a resposta diâmetro de partícula dos planejamentos experimentais: (a) *Mor-rex contendo oleína PN4*; (b) *Mor-rex contendo estearina*; a linha vertical representa significância de 5%.

Os resultados da análise de variância para o aumento de tamanho de partícula, expressos pelo gráfico de Pareto (Figura 4.16), apresentam como fatores mais significativos ao nível de 95% o conteúdo de óleo e a pressão do vapor para os aglomerados produzidos com os pós *Mor-rex contendo oleína PN4* e *Mor-rex contendo estearina*, respectivamente. A temperatura do ar de secagem dos aglomerados é o terceiro fator mais significativo. O efeito da interação da pressão do vapor com a temperatura do ar de secagem é significativo para o aumento de tamanho dos aglomerados produzidos pelos pós contendo os dois tipos de óleos. O efeito de interação do conteúdo de óleo com a pressão do vapor não foi significativo ao nível de 95% para o pó *Mor-rex contendo oleína PN4*, assim como a interação do conteúdo de óleo com a temperatura de secagem para o pó *Mor-rex contendo estearina*. Observa-se novamente que o efeito do agente ligante é mais significativo para a resposta diâmetro de partícula do que a temperatura. Esse efeito é analisado no Item 4.3.3

Os resultados da análise de variância dos planejamentos estatísticos dos pós com óleo estão apresentados nas Tabelas C.2.1 e C.2.2 do Apêndice C em Anexo. Os modelos obtidos, apresentados pelas Equações 4.2 e 4.3, foram preditivos, pois satisfazem a condição de serem 5 vezes maior que o tabelado apresentado por Barros Neto *et al.* (2002).

$$Dp_{Mor-rex+PN4} = 0,6789 + 0,0603 \%óleo + 0,0295 Pv + 0,0250 T + 0,0131 \%óleo + 0,0122 Pv T \quad (4.2)$$

$$Dp_{Mor\text{-}rex+estearina} = 0,6717 + 0,0371 \%óleo + 0,0625 Pv - 0,0286 T + 0,0167 \%óleo Pv + 0,0168 Pv T \quad (4.3)$$

onde: Dp é diâmetro de partícula (mm), $\%óleo$ é o conteúdo de óleo das amostras (forma codificada: -1, 0, +1), Pv é pressão do vapor (forma codificada: -1, 0, +1) e T é temperatura (forma codificada: -1, 0, +1).

A validade da análise estatística realizada foi verificada através dos gráficos da distribuição dos resíduos em função dos valores preditos, os quais foram aleatórios em torno do zero (Figuras C.2.1 e C.2.3 do Apêndice C).

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam os gráficos de superfície de resposta e curvas de níveis para a resposta diâmetro de partícula em função dos fatores pressão do vapor, temperatura e conteúdo de óleo das pós *Mor-rex contendo oleína PN4* e *Mor-rex contendo estearina*, respectivamente.

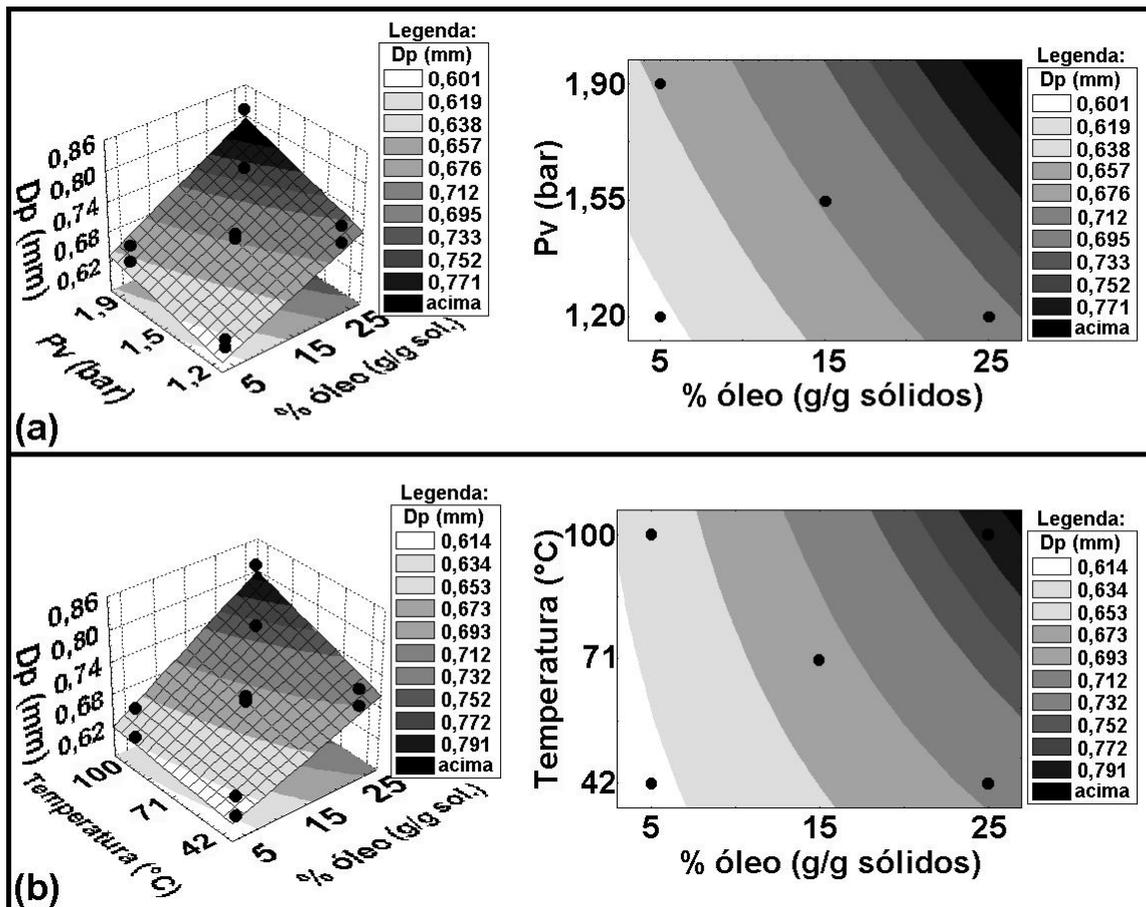


Figura 4.17: Superfícies de resposta e curvas de nível para Dp_{Sauter} dos aglomerados do pó *Mor-rex contendo oleína PN4* em função do conteúdo de óleo das amostras e dos parâmetros de operação: (a) Pressão do vapor; (b) Temperatura do ar de secagem.

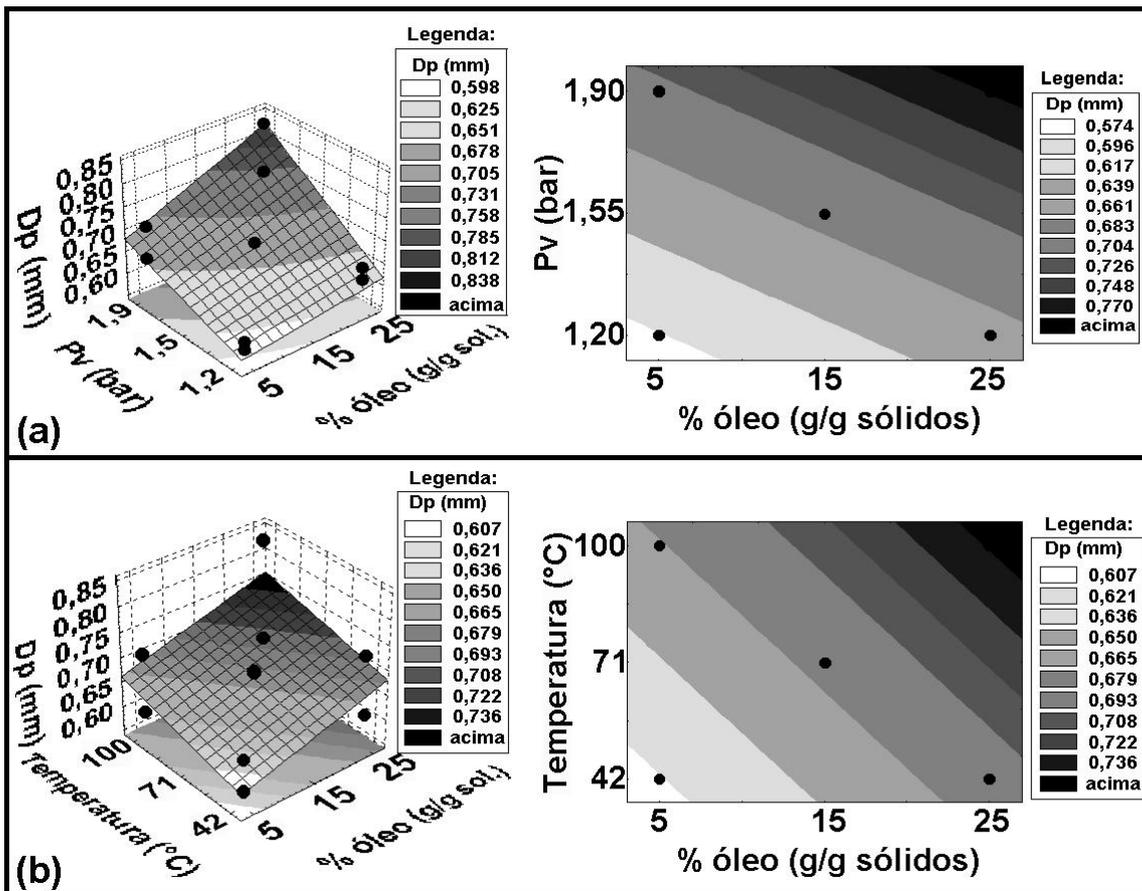


Figura 4.18: Superfícies de resposta e curvas de nível para $D_{p_{\text{Sauter}}}$ dos aglomerados do pó *Mor-rex contendo estearina* em função do conteúdo de óleo das amostras e dos parâmetros de operação: (a) Pressão do vapor; (b) Temperatura do ar de secagem.

Nos gráficos das Figuras 4.17 e 4.18 observa-se que o diâmetro dos aglomerados dos pós *Mor-rex contendo óleo* aumentou com o aumento do conteúdo de óleo e da pressão do vapor. A pressão do vapor e a temperatura apresentaram efeitos similares para o aumento de tamanho dos aglomerados. O aumento de tamanho dos aglomerados obtidos é de 34 a 42 vezes o do pó inicial.

4.3.3 Influência do agente ligante

O efeito do agente ligante nos ensaios de triagem com os três materiais investigados é superior ao da temperatura, conforme os resultados apresentados nos gráficos de Pareto da Figura 4.16. No entanto, ocorre uma inversão na ordem de importância do tipo de ligante na maltodextrina com lipídeos: o óleo é o agente ligante mais importante quando se usa oleína, enquanto que o vapor (umidade) é

o principal responsável pelo aumento de tamanho dos aglomerados quando a fase lipídica é a estearina.

Para averiguar possíveis causas para essa alternância entre o conteúdo de óleo e o de umidade foi realizada uma investigação mais detalhada com ensaios de aglomeração nos quais o material foi umidificado pela corrente de vapor a diferentes valores de pressão manométrica e coletado antes da etapa de secagem. A Figura 4.19 apresenta os resultados de conteúdo de umidade e ganho em conteúdo de umidade da maltodextrina com e sem óleo coletada nos ensaios de umidificação. O ganho foi determinado pela diferença em pontos percentuais entre o conteúdo de umidade do material umidificado pela corrente de vapor e o do pó inicial.

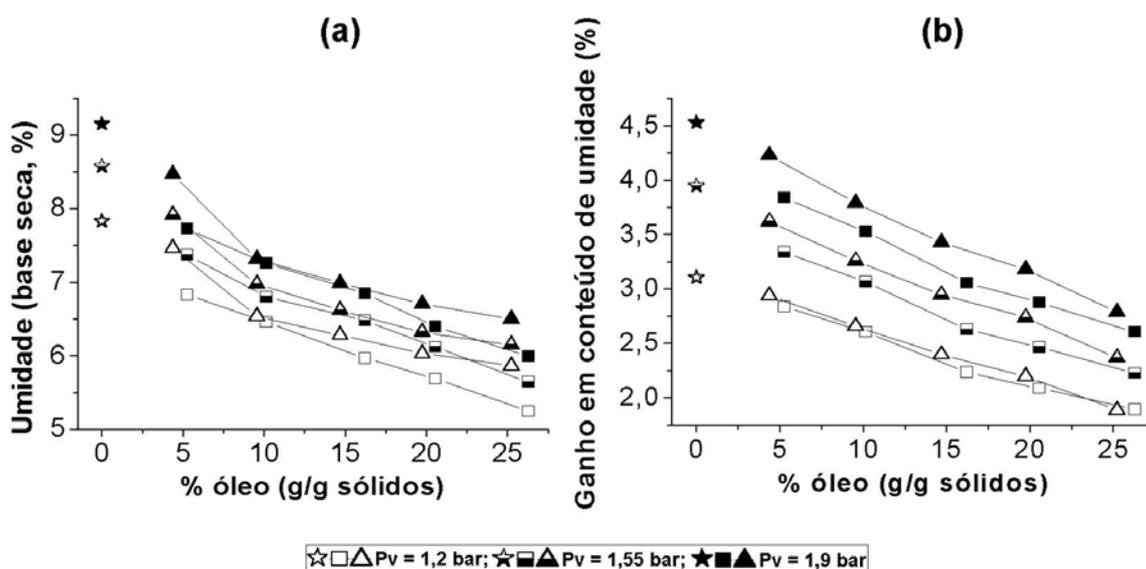


Figura 4.19: (a) Conteúdo de umidade e (b) ganho em conteúdo de umidade (pontos percentuais absolutos) da maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo: (☆-★) *Mor-rex spray*; (□-■) *Mor-rex contendo oleína PN4*; (△-▲) *Mor-rex contendo estearina*.

A Figura 4.19b indica que o ganho de umidade diminui linearmente com o aumento do conteúdo de óleo nas partículas. Com a estearina, essa linearidade se estende, inclusive, até o ponto correspondente ao material sem lipídeo. Essa diminuição na absorção de umidade, entretanto, é menor do que uma simples proporção que considera a substituição parcial da massa de maltodextrina pelo óleo, indicando que o óleo, além de servir como inerte hidrofóbico, também exerce uma resistência para a absorção de água pela matriz de maltodextrina. Essa

resistência é mais importante nas partículas com oleína provavelmente pela maior facilidade que esse lipídeo tem em se espalhar pela superfície das partículas. A diferença em capacidade de absorção entre os pós com os dois tipos de óleos diminui com o aumento do conteúdo de óleo e cresce com o aumento da pressão do vapor.

O aumento do conteúdo de umidade dos pós com o aumento da pressão do vapor de 1,2 bar até 1,9 bar foi significativo, observando-se um incremento de aproximadamente 50%, independentemente do tipo e da proporção de lipídeo usada. Este ganho em conteúdo de umidade dos pós promoveu um significativo aumento do diâmetro dos aglomerados de maltodextrina com e sem óleo produzidos nos ensaios de triagem dos parâmetros (na faixa de 15 a 30%).

É possível assumir que o aumento de tamanho das partículas do pó *Morrex contendo oleína PN4* esteja relacionado à etapa de pré-aglomeração, pois o óleo possui a capacidade de formar apenas pontes líquidas. Esse tipo de ligação não possui a capacidade de se solidificar durante a secagem a 100 °C, como as pontes formadas com solução aquosa. Na câmara de alimentação da matéria-prima do mini-instantaneizador, a massa de sólidos recebe uma constante compressão devido ao movimento rotativo da escova dosadora junto às paredes da câmara e a abertura da tela de alimentação controla o tamanho e formato dos pré-aglomerados antes de receberem a corrente de vapor. O efeito desta etapa de pré-aglomeração é controlado pela rotação da escova e pelo formato das aberturas da tela de alimentação e intensificado pelo grau de coesividade das partículas. Com a diminuição da umidificação dos pós devido ao aumento do conteúdo de óleo, o aumento da coesividade dos pós na formação de maiores pré-aglomerados pode ser a provável causa do aumento do tamanho dos aglomerados. Hoge Kamp (1999) constatou que a existência de aglomerados na alimentação favorece o crescimento das partículas.

Uma validação dessa hipótese pode ser obtida, analisando comparativamente o comportamento de aglomeração dos pós contendo oleína e dos pós contendo estearina, em uma situação de baixa umidificação e alta umidade. A Figura 4.20 detalha esta situação em termos de diâmetro de partícula,

utilizando os valores de D_p da condição de mais baixa temperatura do ar de secagem (42°C).

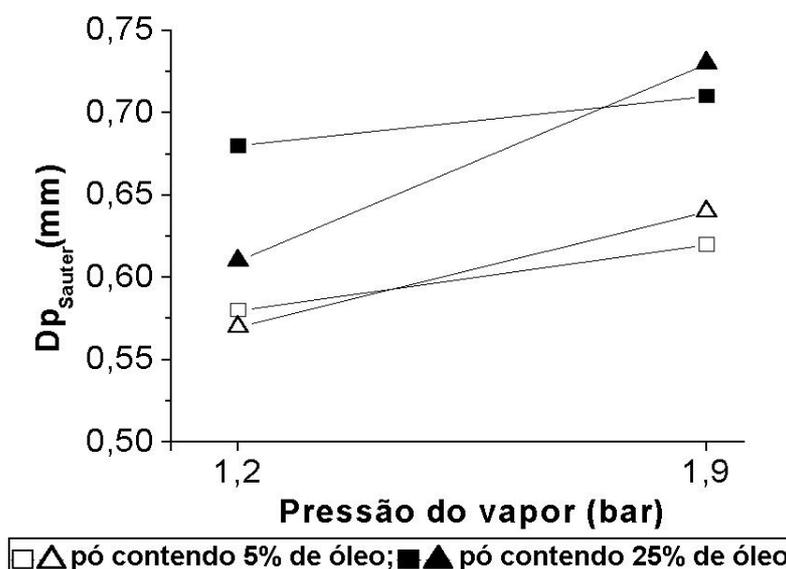


Figura 4.20: Diâmetro de partícula dos aglomerados dos pós *Mor-rex* contendo óleo em função da pressão do vapor dos ensaios de triagem a 42°C: (□-▣) *Mor-rex* contendo oleína PN4; (△-▲) *Mor-rex* contendo estearina.

Através dos resultados de $D_{p_{Sauter}}$ apresentados na Figura 4.20, percebe-se o efeito da etapa de pré-aglomeração na formação de maiores aglomerados dos pós mais coesos (*Mor-rex* com 25% de oleína) com baixa taxa de umidificação ($P_v = 1,2$ bar). Nos ensaios com menor pressão do vapor (1,2 bar) o diâmetro médio dos aglomerados formados com o pó *Mor-rex* contendo oleína PN4 é maior que os produzidos com o pó com estearina. Com o aumento da pressão do vapor e do conteúdo de umidade dos pós, os aglomerados com estearina apresentaram maior tamanho em relação aos com oleína PN4. A baixa temperatura do ar de secagem não influencia no aumento de tamanho dos aglomerados.

Nos ensaios com menor pressão do vapor e com amostras com maior conteúdo de óleo o efeito da coesividade na formação de pré-aglomerados é mais notável devido à dificuldade de umidificação das partículas. O pó com 25% de oleína PN4 é mais coeso em relação ao material com 25% de estearina ocorrendo a maior formação de pré-aglomerados e, conseqüentemente, maiores aglomerados com oleína do que com estearina. Nos ensaios com maior pressão do vapor os pré-aglomerados com estearina foram mais umidificados que os com

oleína e os seus aglomerados apresentam diâmetro superior ao produto com oleína.

Portanto, de acordo com a análise estatística, a coesividade dos pós *Mor-rex contendo oleína PN4* foi a maior responsável pelo aumento do tamanho de seus aglomerados. Para os pós *Mor-rex contendo estearina* o aumento dos seus aglomerados foi principalmente devido a maior umidificação das partículas.

4.3.4 Plastificação da maltodextrina

Para analisar separadamente a influência da maltodextrina no processo de aglomeração, é necessário considerar as condições que promovem a plastificação da camada superficial das partículas. Segundo Roos (1995a) a plastificação ocorre a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea do material, que por sua vez, é fortemente dependente do conteúdo de umidade do mesmo. No aglomerador utilizado, as partículas eram rapidamente umedecidas, permaneciam um curto tempo (cerca de 5 segundos) na placa vibratória e eram então alimentadas ao secador. Uma análise realista deveria considerar o histórico da umidade e da temperatura das partículas, mas como referência, uma avaliação relativa preliminar considerará a umidade final obtida na câmara de umidificação e a temperatura do ar de secagem.

Os valores de temperatura de transição vítrea dos pós umidificados foram estimados teoricamente através da equação de Gordon-Taylor para o sistema binário água e maltodextrina e os parâmetros e valores empregados estão apresentados nas Tabelas D.2.1 e D.2.2 do Apêndice D. Utilizou-se os conteúdos de umidade obtidos nos ensaios de umidificação. As temperaturas de transição vítrea calculadas estão apresentadas na Figura 4.21 e pode-se observar que ela varia em uma faixa de temperatura de 65 °C a 80 °C. Desta maneira, nos ensaios a uma temperatura do ar de secagem a 42°C, ter-se-ia uma situação de consolidação da aglomeração abaixo da Tg, e nos ensaios com ar a 100 °C o processo estava acima da Tg. A influência da presença da fase lipídica foi desprezada no cálculo da Tg dos pós *Mor-rex* com e sem óleo baseando-se nos estudos de Jouppila e Roos (1994) e Özkan *et al.* (2002), os quais observaram

que os valores de T_g do leite em pó integral e desnatado são similares para o material contendo a mesma quantidade de umidade.

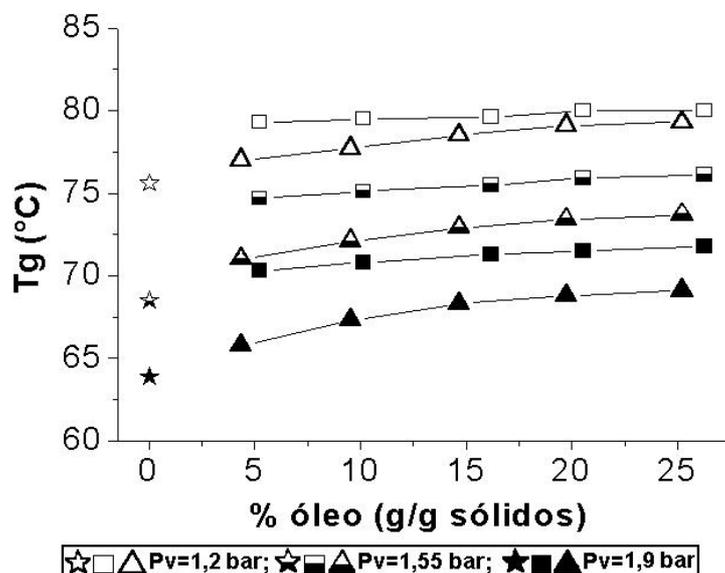


Figura 4.21: Temperatura de transição vítrea calculada através da eq. de Gordon-Taylor para um sistema binário (maltodextrina e água) dos pós umidificados contendo diferentes proporções de óleo: (\star - \blackstar) *Mor-rex spray*; (\square - \blacksquare) *Mor-rex contendo oleína PN4*; (\triangle - \blacktriangle) *Mor-rex contendo estearina*.

O efeito da temperatura do ar de secagem para o aumento de tamanho dos aglomerados pode ser visualizado na Figura 4.22, na qual se locou o diâmetro médio das partículas em função do afastamento da temperatura do ar de secagem em relação à temperatura de transição vítrea.

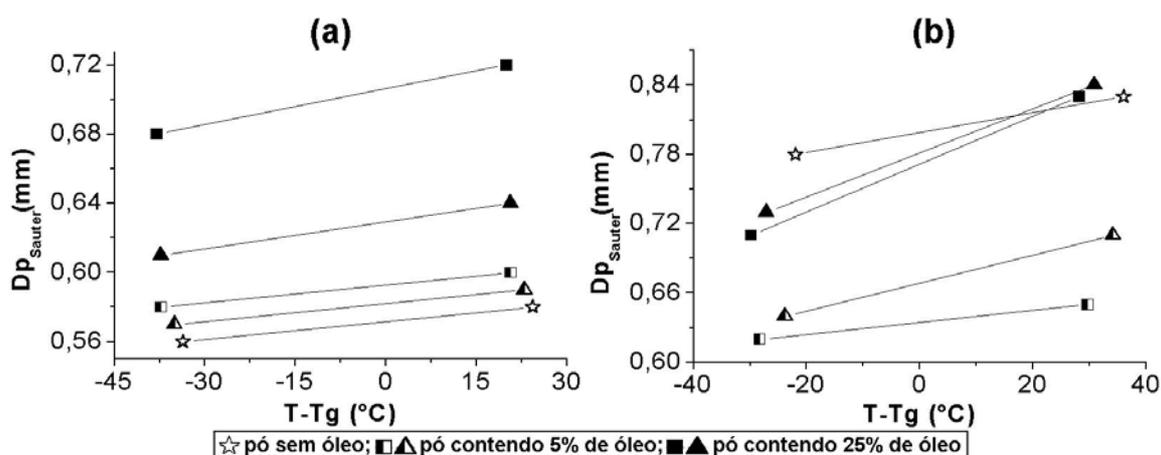


Figura 4.22: Diâmetro médio dos aglomerados em função da temperatura de secagem do ar dos ensaios de triagem: (a) $P_v = 1,2$ bar; (b) $P_v = 1,9$ bar; (\star) *Mor-rex spray*; (\square - \blacksquare) *Mor-rex contendo oleína PN4*; (\triangle - \blacktriangle) *Mor-rex contendo estearina*.

Comparando as Figuras 4.22a e b, observa-se que a temperatura promoveu um aumento de tamanho dos aglomerados a baixa e a alta umidificação dos pós (P_v igual a 1,2 e 1,9 bar). O efeito do aumento da temperatura de operação no aumento de $D_{p_{Sauter}}$ dos aglomerados é mais pronunciado na condição de maior pressão do vapor, na qual os pós apresentaram maiores conteúdos de umidade e, conseqüentemente, menores valores de T_g . Este comportamento está de acordo com o efeito da transição de fase no crescimento dos grânulos, através da maior plastificação da superfície das partículas, conforme os relatos da literatura (SLADE *et al.*, 1993; ROOS, 1995a; BHANDARI e HOWES, 1999). Entretanto, para uma confirmação desse mecanismo será preciso realizar ensaios com temperaturas intermediárias de ar de secagem.

4.4 Aglomeração de maltodextrina contendo uma fase lipídica

De acordo com os resultados dos ensaios preliminares, os ensaios definitivos de aglomeração por jato de vapor realizados no mini-instantaneizador utilizaram os valores de 1,9 bar e 100°C para a pressão do vapor e temperatura do ar de secagem. Os materiais processados foram os pós *Mor-rex comercial*, *Mor-rex spray*, *Mor-rex contendo oleína PN4*, *Mor-rex contendo oleína PN6* e *Mor-rex contendo estearina*.

4.4.1 Aspectos gerais subjetivos do processo

No manuseio do material no decorrer dos ensaios de aglomeração constatou-se um aumento da coesividade dos pós com o aumento da proporção da fase lipídica. A maltodextrina sem óleo não apresentou dificuldades operacionais durante a sua alimentação no aglomerador, escoando com facilidade através da tela perfurada no fundo do recipiente de recepção dos pós. O material contendo óleo apresentou crescente resistência ao passar pela tela à medida que a proporção de óleo aumentou. A maltodextrina contendo uma proporção superior a 15% de óleo formou grumos no interior do vaso de alimentação devido ao entupimento da tela perfurada e também ficou aderida as cerdas da escova rotatória. Para minimizar este problema e garantir uma constante alimentação do pó no equipamento, promovia-se uma vibração na tela, através de choques manuais contra a sua haste de sustentação, à medida que ocorria a obstrução da

malha. Outro cuidado necessário foi o de evitar a formação de grandes grumos no interior do vaso de alimentação, espalhando a massa de pó com um pincel.

Observou-se que as partículas de maltodextrina sem óleo, ao caírem sobre a tela vibratória, após o contato com a corrente de vapor, se uniam formando grânulos maiores à medida que elas se chocavam entre si. Nos pós contendo 5% e 10% de óleo, acontecia o mesmo, mas de forma menos pronunciada. Os pós contendo as maiores proporções de óleo eram praticamente extrusados através da tela e, visualmente, apresentavam os maiores tamanhos de partículas dentre o material que caía através da corrente de vapor. A formação de pré-aglomerados extrusados era perceptível nos pós contendo 20% e 25% de óleo e, esses, ao caírem sobre a tela vibratória, permaneciam intactos, isto é, sem se desmanchar, mas também sem um incremento de tamanho por aglomeração devido a vibração e os contatos nos choques.

Os aglomerados coletados apresentavam a mesma cor de seus pós iniciais, mas sua facilidade de escoamento era indiscutível. O maior tamanho de partícula foi observado nos aglomerados sem óleo e no material contendo 25% de óleo. A observação visual indicava uma maior uniformidade de tamanho dos aglomerados dos pós contendo 25% de óleo assim como uma maior resistência à quebra durante a sua manipulação. Os pós contendo as menores proporções de óleo apresentaram-se visivelmente menores e mais quebradiços em relação aos demais.

4.4.2 Umidade dos aglomerados

O conteúdo de umidade dos aglomerados diminuiu com o aumento do conteúdo de óleo dos pós conforme pode ser visto na Figura 4.23.

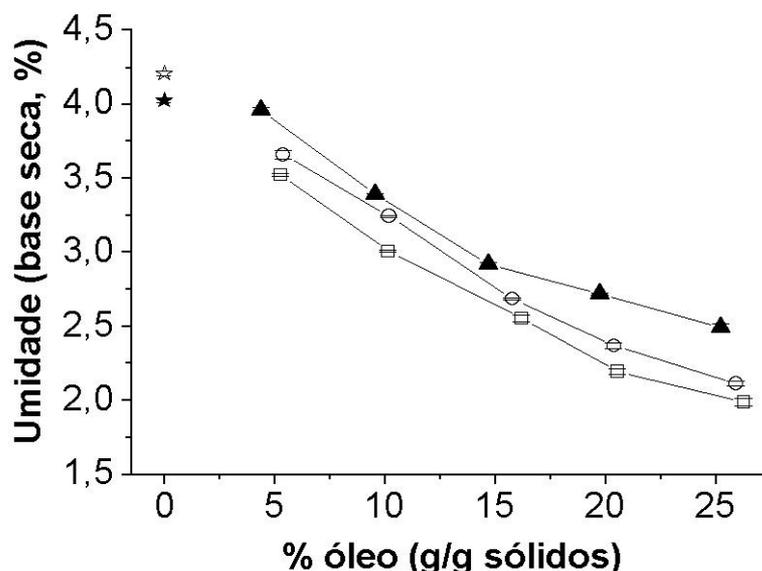


Figura 4.23: Curva do conteúdo de umidade dos aglomerados de maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo: (☆) *Mor-rex comercial*; (★) *Mor-rex spray*; (□) *Mor-rex contendo oleína PN4*; (○) *Mor-rex contendo oleína PN6*; (▲) *Mor-rex contendo estearina*.

Esse comportamento foi similar para todas as amostras com os diferentes tipos de óleo utilizados, sendo que os aglomerados com *oleína PN4* e com *estearina* apresentaram os menores e os maiores conteúdos de umidade, respectivamente. Um comportamento semelhante já havia sido encontrado com os pós não aglomerados (ver Figura 4.4). O pó aglomerado tem conteúdo de umidade ligeiramente mais baixo e a influência do tipo de óleo é mais evidente, pois as curvas para os três óleos estão bem separadas. Os valores do conteúdo de umidade dos aglomerados com e sem óleo estão apresentados na Tabela E.1.1 no Apêndice E.

4.4.3 Morfologia dos aglomerados

A Figura 4.24 apresenta micrografias dos aglomerados *Mor-rex spray* obtidas através de microscopia eletrônica de varredura. A estrutura dos aglomerados *Mor-rex spray* consiste de agrupamentos de pequenas partículas esféricas, assemelhando-se a um “cacho de uvas”.

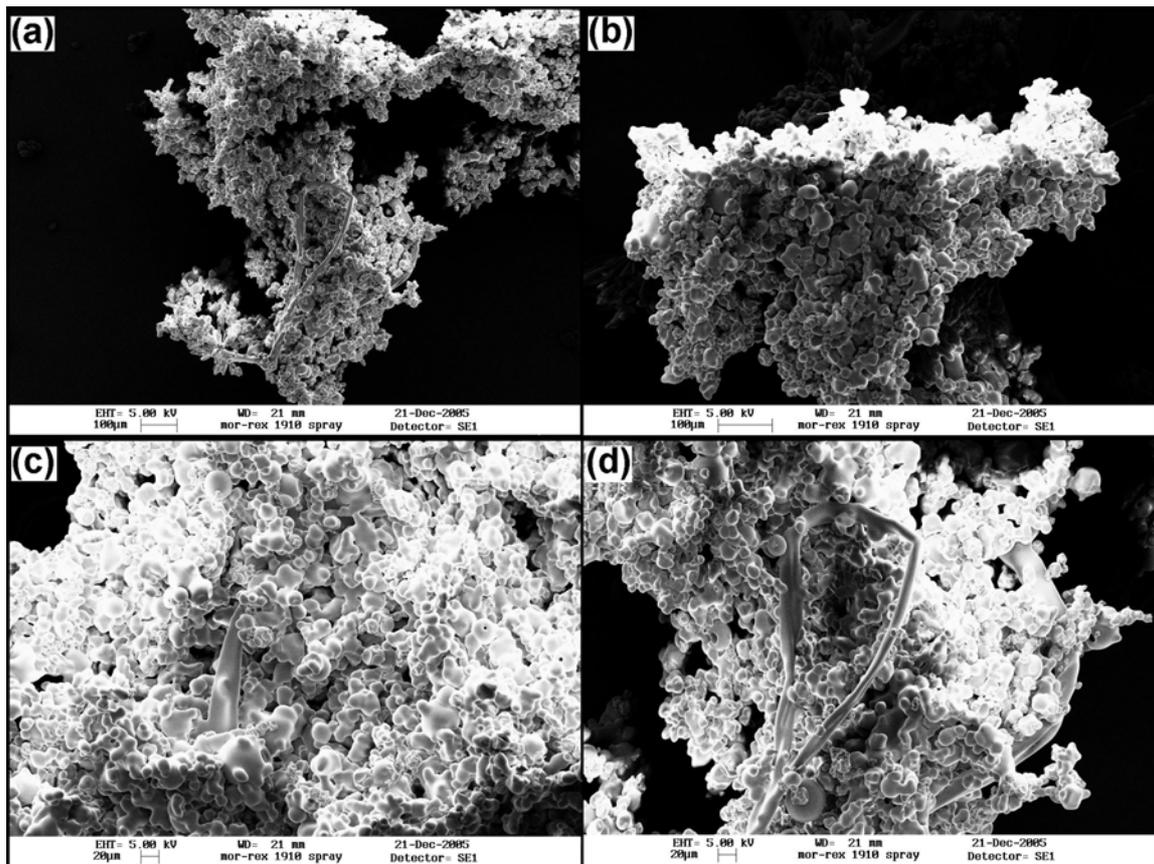


Figura 4.24: Micrografias eletrônicas de varredura dos aglomerados do pó *Mor-rex spray* com aumento de: (a) 200 vezes; (b) 300 vezes; (c) e (d) 500 vezes.

Apesar de ter ocorrido uma compactação parcial das partículas do pó, não houve a descaracterização da forma original das mesmas e uma porosidade interpartículas está evidente. A aparência do aglomerado satisfaz as características desejáveis em um pó instantâneo, exceto pela presença de filamentos alongados que são resultantes da transição de fase do material, provavelmente devido a um descontrole local da umidificação do pó e/ou temperatura.

A Figura 4.25 apresenta as micrografias dos aglomerados formados pelos pós *Mor-rex* com e sem as *oleínas* PN4 e PN6 em diferentes proporções.

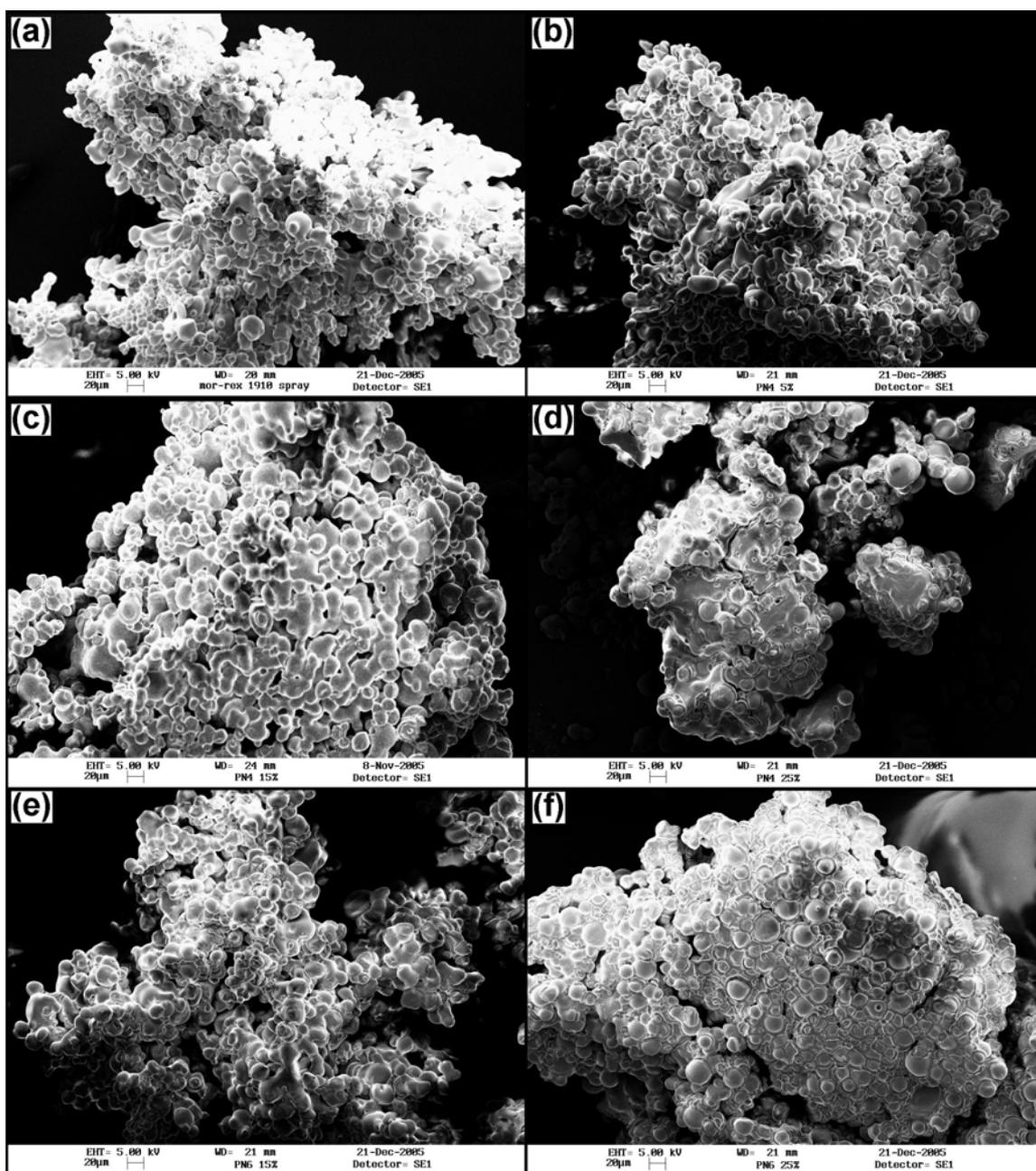


Figura 4.25: Micrografias eletrônicas de varredura dos aglomerados com e sem as *oleínas* (aumento de 500 vezes): (a) *Mor-réx spray* (sem óleo); (b) *Mor-réx com 5% de oleína PN4*; (c) *Mor-réx com 15% de oleína PN4*; (d) *Mor-réx com 25% de oleína PN4*; (e) *Mor-réx com 15% de oleína PN6*; (f) *Mor-réx com 25% de oleína PN6*.

As micrografias da Figura 4.25 indicam que houve um aumento na deformação das partículas dos aglomerados contendo *oleínas* com o aumento do conteúdo de óleo dos pós. O aglomerado do pó *Mor-réx com 5% de oleína PN4* (Figura 4.25b) apresenta uma estrutura próxima ao formato do aglomerado do pó

Mor-rex spray sem óleo (Figura 4.24a-b). Os aglomerados dos pós *Mor-rex com 15% de oleínas PN4 e PN6* apresentam uma maior compactação da sua matriz sólida, com a presença predominante de partículas colapsadas, cimentadas e com a sua forma original alterada (Figura 4.25c-e). Os aglomerados *Mor-rex com 25% de oleína* têm a forma de uma massa compacta formada de partículas densamente aglutinadas (Figura 4.25d-f). Esses aglomerados *com 25% de oleína* distinguem-se dos demais pelo acabamento de sua superfície externa, pois eles apresentam o formato de um paralelepípedo, produzido pela passagem (extrusão) da massa de partículas pré-aglomeradas através da tela perfurada de malha quadrada da câmara de alimentação do mini-instantaneizador. Os aglomerados *Mor-rex contendo 10% e 20% de oleína* apresentaram deformações estruturais de uma intensidade intermediária.

A Figura 4.26 apresenta as micrografias dos aglomerados de maltodextrina com e sem *estearina* em diferentes proporções.

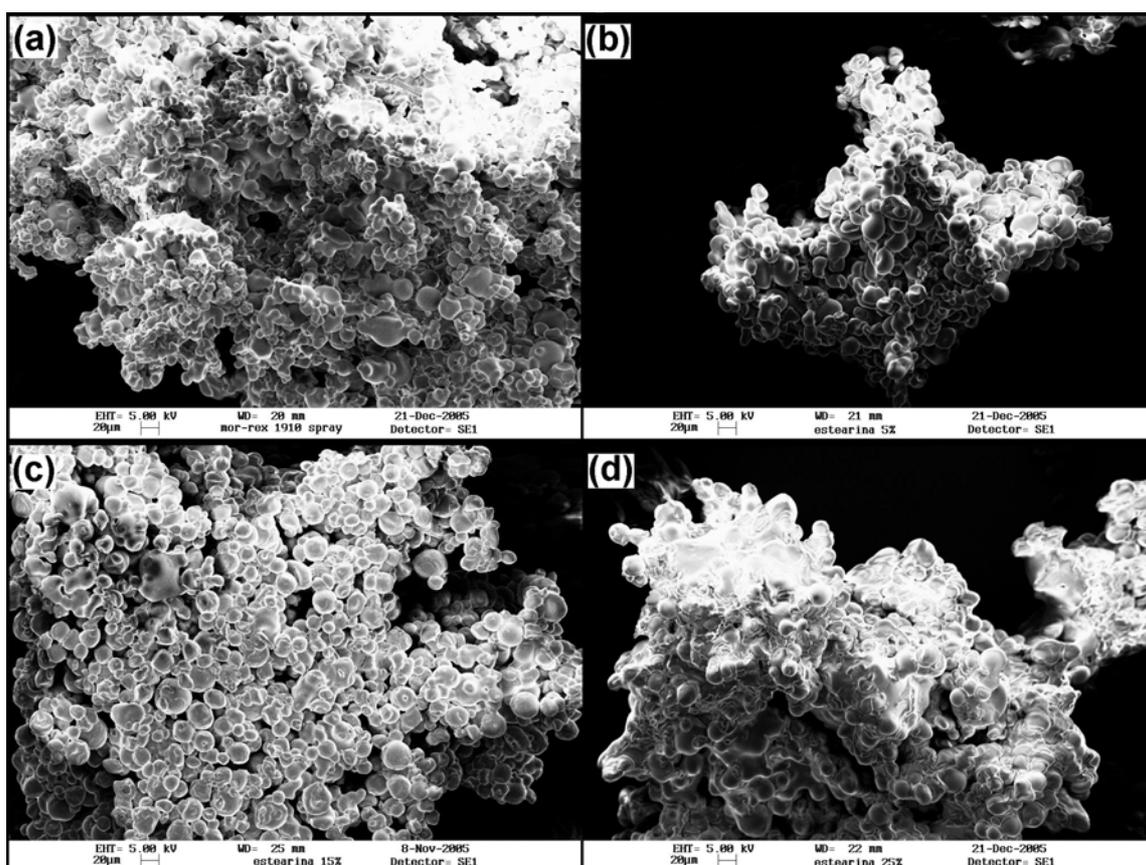


Figura 4.26: Micrografias eletrônicas de varredura dos aglomerados com e sem *estearina* (aumento de 500 vezes): (a) *Mor-rex spray*; (b) *Mor-rex com 5% de estearina*; (c) *Mor-rex com 15% de estearina*; (d) *Mor-rex com 25% de estearina*.

A seqüência de micrografias indica que também ocorre um aumento da compactação/deformação das partículas nos aglomerados dos pós *Mor-rex contendo estearina* em relação ao aglomerado sem óleo, mas em escala menor do que a observada com as oleínas. Isso fica evidente ao se comparar os aglomerados *Mor-rex com 15% estearina* com os formados pelos pós *Mor-rex com 15% de oleína* (ver Figs. 4.25c e 4.26c). A menor coesividade das partículas e menor fluidez da fase lipídica dos pós *Mor-rex contendo estearina* podem ser as causas para a menor compactação da estrutura do aglomerado.

4.4.4 Distribuição de tamanho dos aglomerados

A Figura 4.27 apresenta a distribuição de tamanho dos aglomerados obtida através de ensaios de peneiramento (nível de vibração: 3; tempo: 5 min).

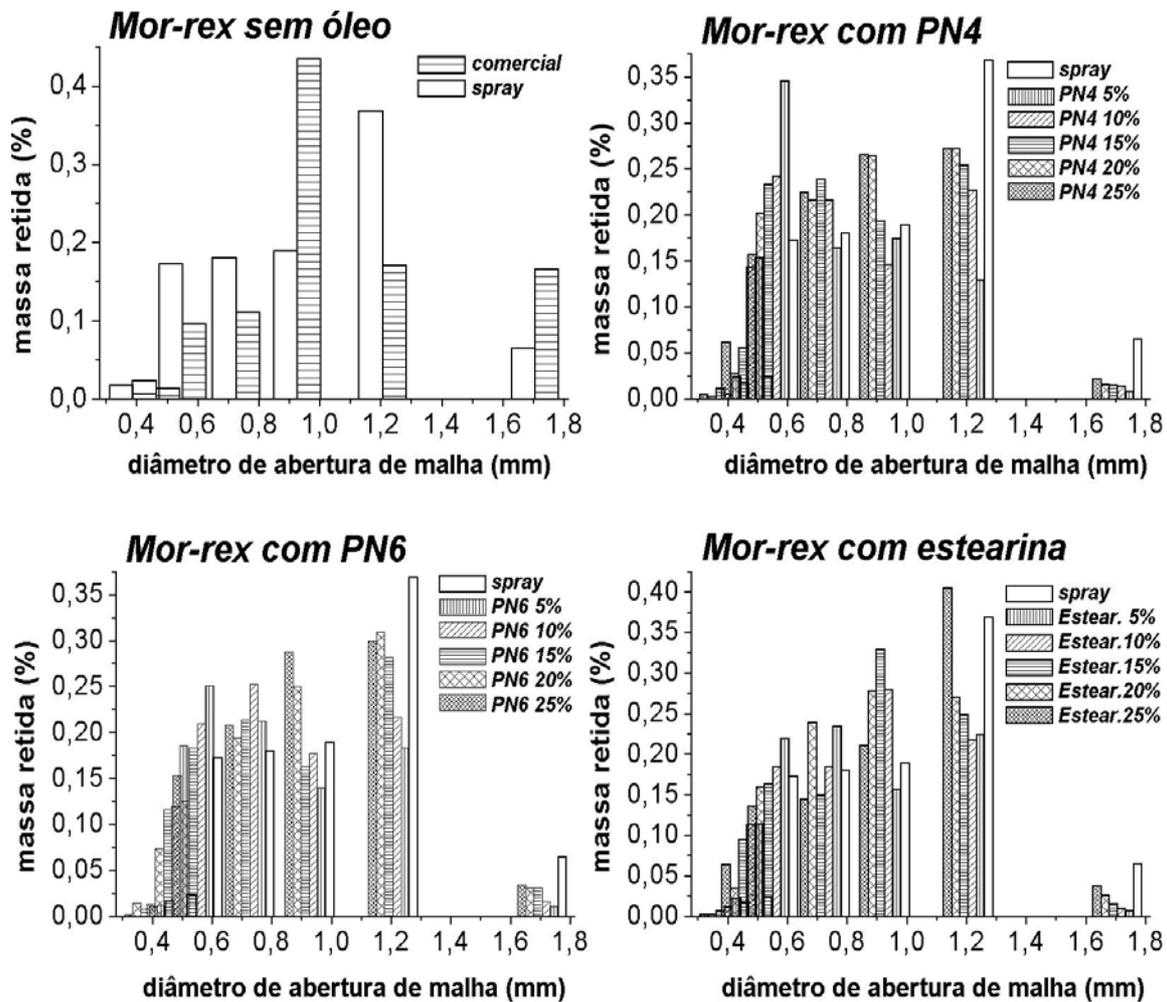


Figura 4.27: Distribuição de tamanho de partícula dos aglomerados de maltodextrina com e sem óleo obtida através de ensaios de peneiramento com nível de vibração igual a 3 e tempo de 5 min.

Os resultados da Figura 4.27 indicam que os aglomerados de maltodextrina sem óleo e contendo 25% apresentaram uma maior proporção de partículas maiores em relação aos demais. Percebe-se um aumento da proporção de aglomerados retido nas peneiras com menor abertura de malha para o produto com os menores conteúdos de óleo. Os resultados da análise mais esclarecedores da variação do tamanho dos aglomerados em função do conteúdo de óleo estão apresentados na Figura 4.28, onde se locou o diâmetro médio das partículas.

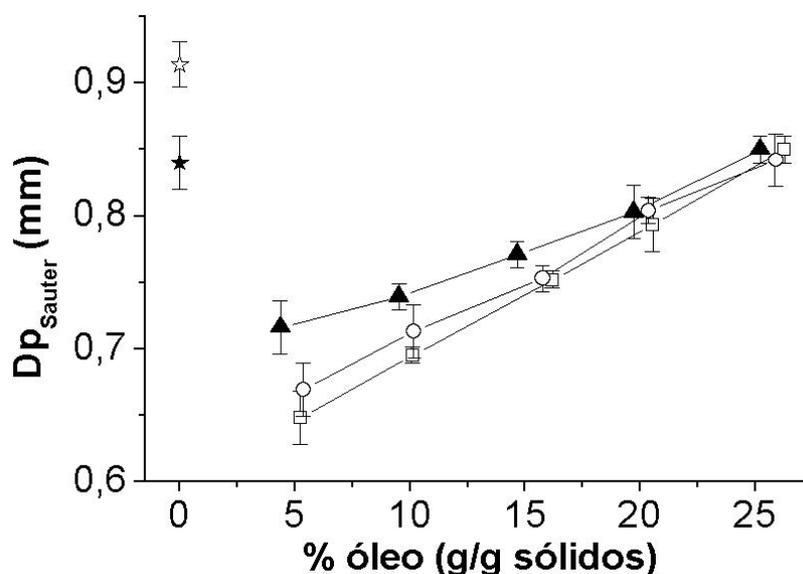


Figura 4.28: Curva do diâmetro médio de partícula dos aglomerados de maltodextrina contendo diferentes proporções de óleo: (☆) *Mor-rex comercial*; (★) *Mor-rex spray*; (□) *Mor-rex contendo oleína PN4*; (○) *Mor-rex contendo oleína PN6*; (▲) *Mor-rex contendo estearina*.

Os aglomerados dos pós *Mor-rex* sem óleo e com 25% de óleo apresentam os maiores valores de diâmetro de partícula (Figura 4.28). Dentre os aglomerados sem óleo, os de maior tamanho foram formados a partir do pó *Mor-rex comercial*. Os aglomerados dos pós *Mor-rex spray* apresentam resultados próximos aos diâmetros médios dos aglomerados com 25% de óleo. Este fato indica que a formação de pontes líquidas através da umidificação das partículas é muito importante para o crescimento e consolidação dos aglomerados com a conseqüente formação das pontes sólidas, após o resfriamento. O considerável aumento de tamanho dos aglomerados dos pós sem óleo confirma este efeito. Os

pós *Mor-rex comercial* e *spray* apresentaram o menor desempenho na formação de pré-aglomerados, durante sua alimentação, devido a sua menor coesividade, mas sofreram maior umidificação de suas partículas e ocorreu a formação de maiores aglomerados em relação aos pós com óleo. O óleo apresenta a capacidade de formar pontes líquidas, porém estas ligações não se tornam sólidas como as formadas através da plastificação. O efeito da pré-aglomeração somente compensa o efeito da umidificação das partículas em relação ao crescimento dos aglomerados quando a coesividade dos pós é alta (amostras com 25% de óleo). Os aglomerados do pó *Mor-rex comercial* apresentam maior tamanho de partícula do que o produto do pó *spray*, pois suas partículas são maiores e com maior dispersão de tamanho.

4.4.5 Estabilidade à vibração dos aglomerados

A determinação da distribuição de tamanho dos aglomerados através de peneiramento é influenciada pelo tempo de duração e pela intensidade de vibração. A variação dessa distribuição pode ser considerada como medida de estabilidade dos aglomerados a choques durante o manuseio. A Figura 4.29 apresenta os valores de diâmetro médio dos aglomerados de maltodextrina com e sem óleo obtidos através das distribuições de tamanho de partícula realizadas por peneiramento. Os ensaios foram realizados com dois tempos de vibração (5 e 10 min) ambos com um nível de vibração igual a 3.

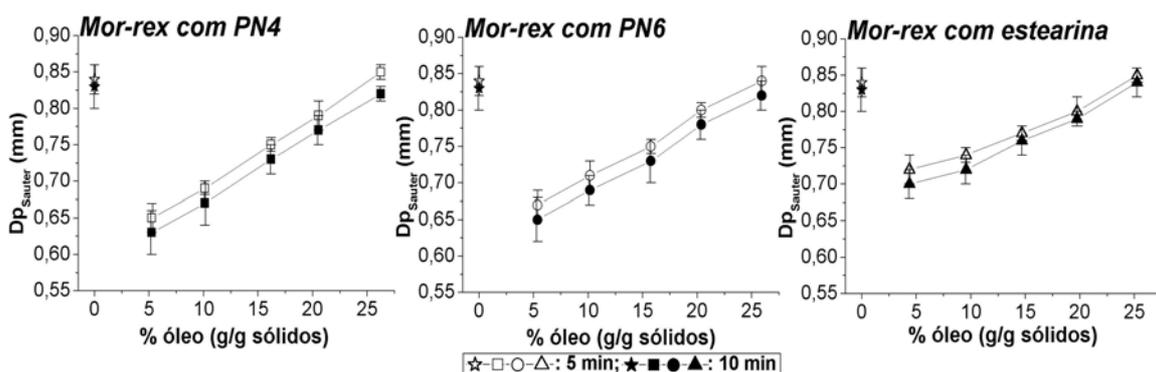


Figura 4.29: Diâmetro médio de Sauter dos aglomerados de maltodextrina em função do conteúdo de óleo com tempo de vibração de 5 e 10 min (nível de vibração: 3).

Observa-se pelo afastamento das curvas na Figura 4.29, que os diâmetros médios dos aglomerados dos pós *Mor-rex contendo óleo*, calculados através das

curvas de distribuição, apresentaram uma diminuição constante e muito pequena com o aumento do tempo de vibração. Essa diferença não necessariamente resulta da quebra de aglomerados, mas pode ser consequência de um peneiramento mais eficiente. Nos ensaios subseqüentes, para a avaliação do efeito da intensidade de vibração na distribuição de tamanho dos aglomerados manteve-se o tempo de 5 min (Figura 4.30).

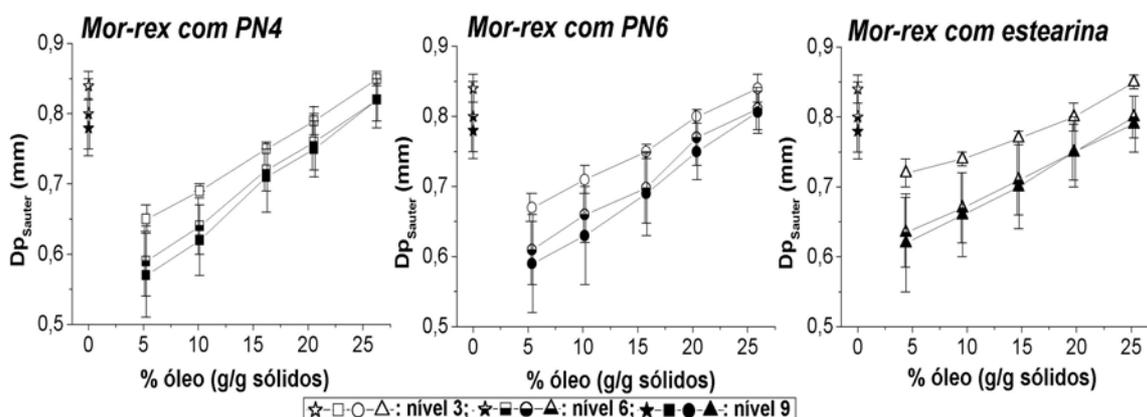


Figura 4.30: Diâmetro médio de Sauter dos aglomerados de maltodextrina em função do conteúdo de óleo com intensidade de vibração nos níveis de 3, 6 e 9 (tempo de vibração: 5 min).

As curvas correspondentes aos valores calculados do diâmetro médio de partícula dos aglomerados de maltodextrina traçadas na Figura 4.30 indicam que a intensidade de vibração do jogo de peneiras tem influência maior nas distribuições granulométricas do produto do que o tempo. A variação do Dp_{Sauter} tende a se estabilizar em níveis de vibração em torno de 9 de modo que a diferença do diâmetro médio calculado com o nível 3 e nível 9 pode ser considerada como uma resistência à vibração.

A Figura 4.31 compara as resistências dos produtos analisados em termos de variação do diâmetro médio, calculada como a diferença percentual do diâmetro médio dos aglomerados submetidos a condição de maior intensidade de vibração (nível 9) em relação ao diâmetro médio inicial (nível 3) dos ensaios com tempo de peneiramento igual a 5 min.

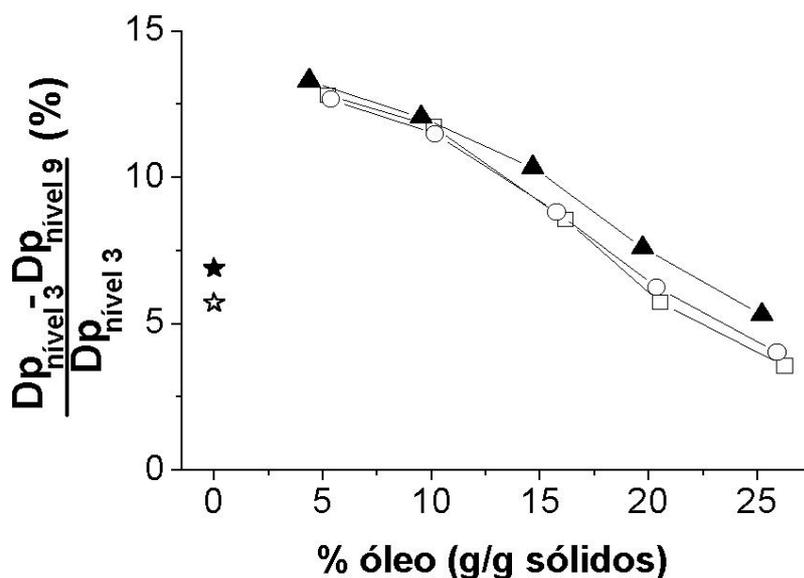


Figura 4.31: Diferença entre os valores de Dp_{Sauter} dos aglomerados de maltodextrina em função do conteúdo de óleo devido ao aumento da intensidade de vibração: (☆) *Mor-rex comercial*; (★) *Mor-rex spray*; (□) *Mor-rex contendo oleína PN4*; (○) *Mor-rex contendo oleína PN6*; (▲) *Mor-rex contendo estearina*.

Observa-se na Figura 4.31 que à medida que aumenta o conteúdo de óleo dos pós, seus aglomerados apresentam uma menor diferença de Dp_{Sauter} em relação à intensidade de vibração. A variação de tamanho dos aglomerados de maltodextrina sem óleo é similar ao produto contendo 20% de óleo. Os aglomerados de maltodextrina contendo 25% foram os mais estáveis em relação a intensidade vibração. Os resultados dos ensaios de estabilidade de peneira dos aglomerados indicam que pós com altas proporções de óleo podem produzir aglomerados com estabilidade de tamanho similar ou maior do que o produzido com o mesmo material sem óleo.

4.4.6 Resistência à compressão dos aglomerados

Os resultados das determinações de resistência mecânica dos aglomerados são expressos através da medida da força de compressão que a sonda do texturômetro detecta através de seu deslocamento pelo leito de sólido. Quanto maior a força de compressão detectada, maior a resistência mecânica dos aglomerados. A Figura 4.32 apresenta os resultados de força de compressão dos aglomerados de maltodextrina com e sem lipídeos e em diferentes proporções de óleo.

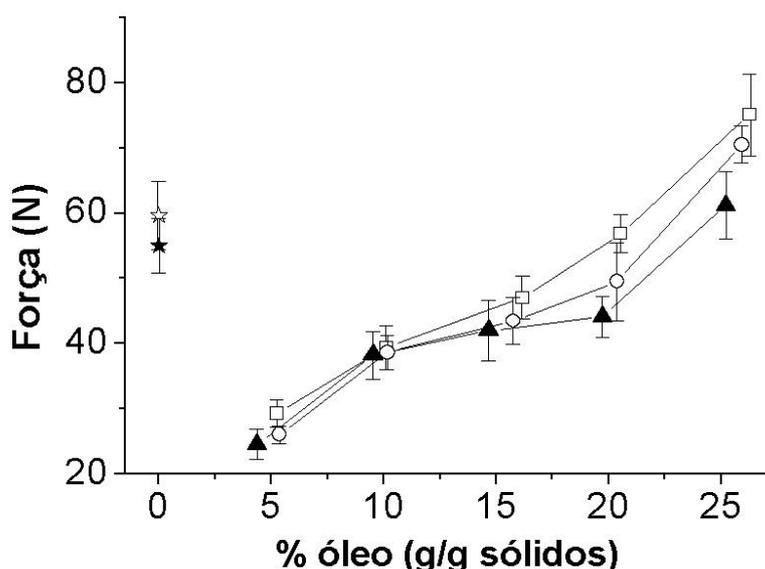


Figura 4.32: Força de compressão dos aglomerados de maltodextrina em função do conteúdo de óleo: (☆) *Mor-rex comercial*; (★) *Mor-rex spray*; (□) *Mor-rex contendo oleína PN4*; (○) *Mor-rex contendo oleína PN6*; (▲) *Mor-rex contendo estearina*.

A resistência à compactação mecânica do leito de partículas é função do tipo de ligação interpartículas e da porosidade do material. As ligações sólidas, formadas a partir da plastificação e resfriamento das partículas, são mais fortes e estáveis em relação às pontes líquidas formadas pelo óleo. Assim, os aglomerados dos pós sem óleo apresentam altos valores de força de compressão. Inicialmente a adição de lipídeo a essa estrutura, além de prejudicar a formação de pontes sólidas, funciona como lubrificante e a força de compressão do leito diminui sensivelmente. A medida que se aumenta o conteúdo de óleo, dois outros fatores passam a controlar a força de compressão: as ligações entre as partículas, promovidas pela fase óleo (ver Figuras 4.28), e a diminuição da porosidade do aglomerado devido a sua compactação, conforme observado pelas micrografias (Figuras 4.24, 4.25 e 4.26). O produto contendo estearina apresenta resistência à compressão ligeiramente menor em relação aos demais aglomerados contendo óleo por ter uma estrutura mais porosa (factível de se comprimir), apesar de ter um diâmetro médio ligeiramente maior, indicativo de uma coesão mais forte.

A tendência de aumento da resistência mecânica dos aglomerados com o aumento do conteúdo de óleo dos pós já havia sido previamente observada nos ensaios de estabilidade de peneira (Figura 4.31).

Os valores de força de compressão dos aglomerados de maltodextrina medidos estão apresentados na Tabela E.3.1 e nas Figuras E.3.1, E.3.2 e E.3.3 no Apêndice E.3.

4.4.7 Densidade e porosidade do leito de aglomerados

A densidade real dos aglomerados apresentou resultados similares aos de seus pós. Isto já era esperado, pois as condições do processo de aglomeração (temperatura, pressão) não deveriam alterar a estrutura molecular e composição das partículas dos pós. Os resultados sugerem que os aglomerados apresentaram um conteúdo de óleo próximo ao dos pós originais já que os valores de densidade real não se alteram significativamente.

A Tabela 4.8 apresenta os resultados de densidade real dos pós. Observa-se o mesmo comportamento de diminuição da densidade real dos aglomerados e dos pós com o aumento do conteúdo de óleo, devido a menor densidade dos lipídeos em relação à maltodextrina.

A maior diferença entre os valores de densidade real (4,25%) dos aglomerados em relação ao seu pó ocorre com o *Mor-rex spray*. É possível que a transição de fase em algumas regiões, como, por exemplo, os filamentos, possa ter causado uma mudança na estrutura das partículas.

Tabela 4.8: Densidade real das partículas dos pós e dos aglomerados de maltodextrina com e sem lipídeos.

Mor-rex 1910	Densidade real (g/cm ³)*	
	Pó	Aglomerados
<i>comercial</i>	1,367 ± 0,001	1,351 ± 0,001
<i>spray</i>	1,351 ± 0,001	1,408 ± 0,001
<i>contendo PN4:</i>		
5	1,403 ± 0,002	1,421 ± 0,002
10	1,367 ± 0,006	1,344 ± 0,001
15	1,323 ± 0,005	1,334 ± 0,001
20	1,309 ± 0,001	1,314 ± 0,001
25	1,273 ± 0,001	1,276 ± 0,001
<i>contendo PN6:</i>		
5	1,405 ± 0,001	1,398 ± 0,001
10	1,367 ± 0,002	1,394 ± 0,001
15	1,327 ± 0,001	1,335 ± 0,001
20	1,296 ± 0,001	1,317 ± 0,001
25	1,277 ± 0,001	1,278 ± 0,001
<i>contendo estearina:</i>		
5	1,402 ± 0,001	1,417 ± 0,001
10	1,353 ± 0,001	1,359 ± 0,001
15	1,328 ± 0,001	1,305 ± 0,001
20	1,310 ± 0,001	1,300 ± 0,001
25	1,283 ± 0,001	1,287 ± 0,001

* Média de dois ensaios realizados em picnômetro automático a gás.

As densidades *bulk* e *tapping* dos aglomerados são consideravelmente menores do que os valores encontrados para seus respectivos pós, como pode ser observado na Figura 4.33a. Este comportamento deve-se a maior porosidade dos grânulos segundo descrito por Peleg (1983). Entretanto, diferentemente dos pós originais, ocorre um aumento consistente das densidades *bulk* e *tapping* dos aglomerados de acordo com o aumento do conteúdo de óleo dos pós.

Na Figura 4.33b encontram-se os valores da porosidade do leito de aglomerados de maltodextrina calculados a partir dos resultados da densidade real das partículas e da densidade *bulk* dos aglomerados.

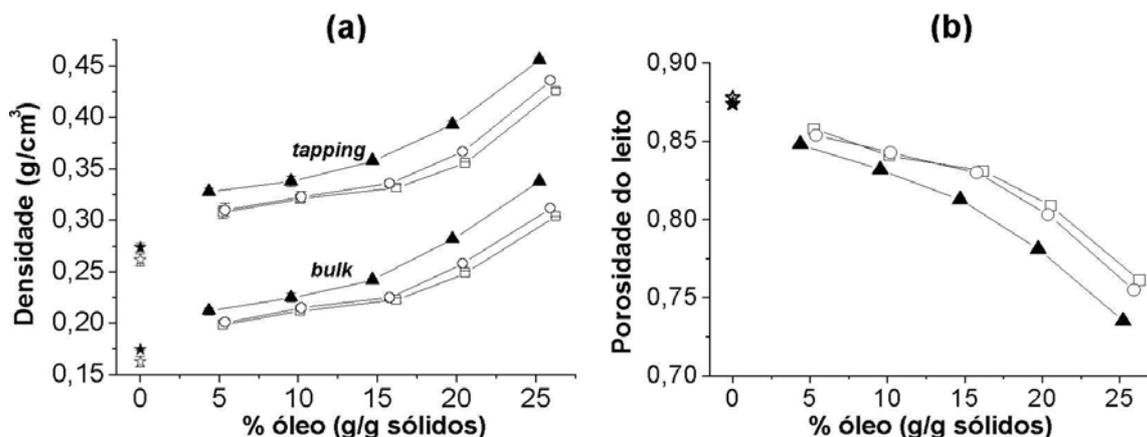


Figura 4.33: (a) Densidades *bulk* e *tapping* e (b) porosidade do leito de maltodextrinas em função do conteúdo de óleo: (☆) *Mor-réx comercial*; (★) *Mor-réx spray*; (□) *Mor-réx contendo oleína PN4*; (○) *Mor-réx contendo oleína PN6*; (▲) *Mor-réx contendo estearina*.

Os aglomerados dos pós sem óleo (*comercial* e *spray*) apresentaram os menores valores de densidade do leito de sólidos. Para os aglomerados dos pós contendo óleo os valores de densidade *bulk* e *tapping* aumentaram com o aumento do conteúdo de óleo dos pós. Pode-se relacionar este comportamento da porosidade à geometria e ao tamanho das partículas, conforme as informações de Peleg (1983) e Key (1992). Os aglomerados de maltodextrina sem óleo apresentam uma estrutura morfológica com diversas ramificações, proporcionando um leito com maior número de vazios e de menor densidade. Já os aglomerados dos pós contendo lipídios aproximam-se da forma de um cubo ou paralelepípedo, à medida que aumenta o conteúdo de óleo dos pós e a coesividade de suas partículas. Os espaços entre os aglomerados diminuem gradativamente com a sua maior uniformidade geométrica e os valores de densidade *bulk* aumentam.

4.4.8 Escoabilidade dos aglomerados

O manuseio dos aglomerados obtidos indicou uma maior facilidade de escoamento em relação aos seus pós originais. A Figura 4.34 apresenta os resultados do Número de Hausner, calculados através dos valores de densidade *bulk* e *tapping*, e dos ensaios no *Flodex Powder Flowability Test Instrument* dos aglomerados de maltodextrina e confirma a impressão subjetiva inicial.

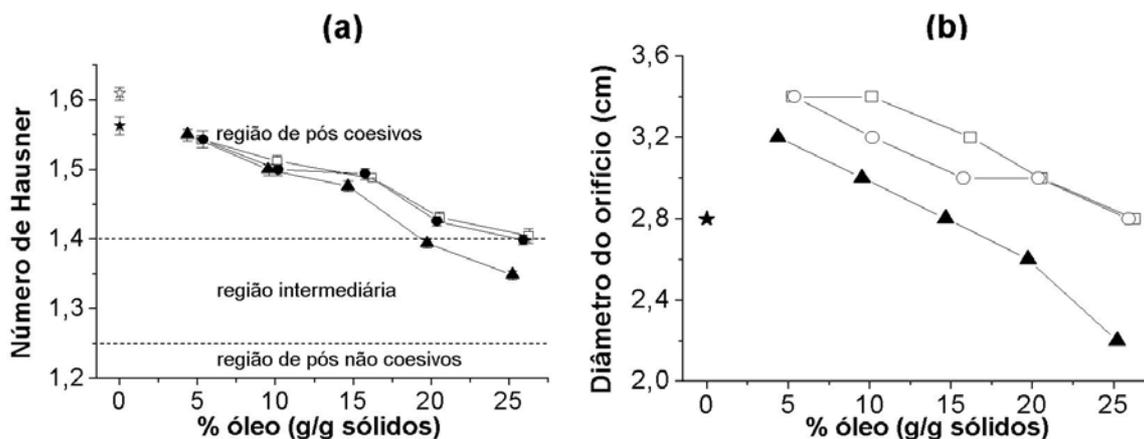


Figura 4.34: (a) Número de Hausner e (b) Resultados dos ensaios de escoabilidade dos aglomerados de maltodextrina em função do conteúdo de óleo: (☆) *Mor-rex comercial*; (★) *Mor-rex spray*; (□) *Mor-rex contendo oleína PN4*; (○) *Mor-rex contendo oleína PN6*; (▲) *Mor-rex contendo estearina*.

Na Figura 4.34, observa-se um comportamento semelhante entre o número de Hausner e o Índice de Escoabilidade na qualificação da facilidade de escoamento dos aglomerados com o aumento do conteúdo de óleo do material, para os dois métodos utilizados. Esse resultado é oposto ao dos pós não aglomerados, pois a Figura 4.12 indica uma maior dificuldade no escoamento com o aumento do teor de lipídeos.

Os dois métodos de aferição de escoabilidade têm certas peculiaridades e limitações e se complementam. Os valores do número de Hausner dos aglomerados são muito próximos aos dos seus pós (ver Figura 4.12) e não refletem a magnitude do aumento da escoabilidade obtida pela aglomeração constatada subjetivamente.

Os ensaios de escoabilidade no *Flodex* demonstraram que os pós têm uma dificuldade de escoamento muito superior a de seus aglomerados, tendo sido muito difícil quantificar o comportamento do escoamento da maioria dos produtos com óleo através do conjunto de discos disponíveis (ver Item 4.2.5). Os resultados dos ensaios no *Flodex* quantificaram corretamente o desempenho dos aglomerados em relação a sua maior facilidade de escoamento. O único material cujo comportamento de escoabilidade não pode ser definido pelo *Flodex* foi o *Mor-rex comercial*, que não escoou nem com o orifício de 3,4 cm.

Os efeitos da geometria e do tamanho de partícula são provavelmente os principais responsáveis pelo aumento da escoabilidade dos aglomerados de maltodextrina com o aumento do conteúdo de óleo dos pós. Os aglomerados de maltodextrina sem óleo apresentam um relevo ramificado mais susceptível ao engate entre as partículas, evidenciada pelas micrografias do Item 4.4.3, formando um leito de sólidos com certa dificuldade de escoamento. Os aglomerados com os menores conteúdos de óleo têm maior dificuldade de escoamento do que o produto sem óleo, pois têm geometria similar e, ainda, tamanho de partícula menor. Com a compactação e extrusão dos pós contendo as maiores proporções de óleo, na etapa de alimentação, os pré-aglomerados tornaram-se cada vez mais uniformes, maiores e com um formato mais definido (paralelepípedo ou cúbico) produzindo aglomerados com estas mesmas características. O fato da escoabilidade dos aglomerados contendo as oleínas ser menor do que a do produto com estearina pode estar relacionado à presença de óleo livre na superfície dos aglomerados, assim como, ocorreu com os pós.

A avaliação da escoabilidade realizada através do Número de Hausner é representativa quando se compara o conjunto de pós e o de aglomerados separadamente. No momento que se contrapõe os resultados destes dois grupos percebe-se uma imprecisão acentuada dos valores de Número de Hausner dos aglomerados em relação aos resultados dos pós para descrever a maior facilidade de escoamento destes produtos. Os resultados dos ensaios no *Flodex* confirmaram esta incapacidade apresentando o escoamento dos aglomerados do *Mor-rex spray* em um orifício menor (2,8 cm) do que o de seus pós (3,0 cm).

4.4.9 Tempo de molhamento dos aglomerados

Na Figura 4.35 encontram-se os valores do tempo de molhamento dos aglomerados de maltodextrina. Observa-se um comportamento similar ao dos pós, pois o tempo de molhamento dos aglomerados também diminui com o aumento do conteúdo de óleo. Porém, os aglomerados apresentaram um tempo de molhamento muito inferior do que o de seus pós originais (cerca de duas ordens de grandeza menor). Neste caso, os aglomerados de maltodextrina sem óleo apresentaram os menores tempos de molhamento em água a 56°C, juntamente com o produto dos pós contendo 25% de óleo.

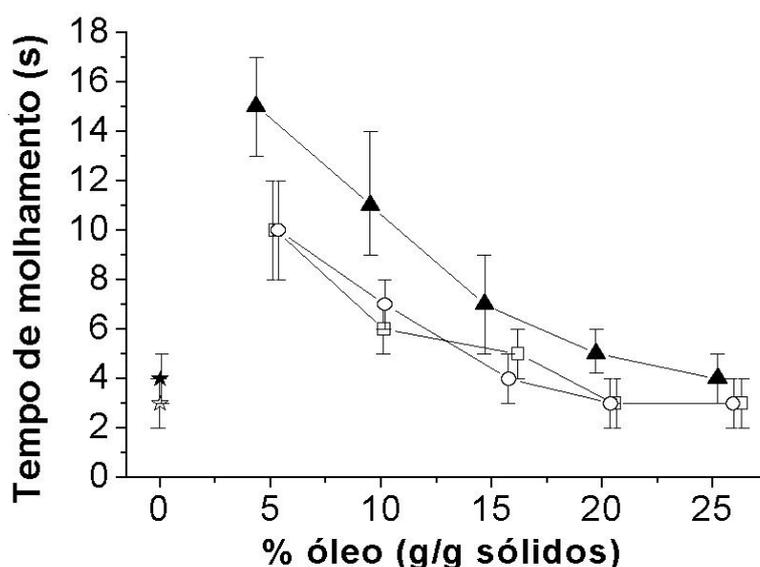


Figura 4.35: Tempo de molhamento ($T_{\text{água}} = 56^{\circ}\text{C}$) dos aglomerados de maltodextrina em função do conteúdo de óleo: (☆) *Mor-rex comercial*; (★) *Mor-rex spray*; (□) *Mor-rex contendo oleína PN4*; (○) *Mor-rex contendo oleína PN6*; (▲) *Mor-rex contendo estearina*.

A diminuição do tempo de molhamento dos aglomerados contendo lipídeos com o aumento do conteúdo de óleo deve estar relacionada ao tamanho de partícula e a porosidade do leito. Nos aglomerados de maltodextrina sem óleo, os resultados de tamanho de partícula (Figura 4.28) e porosidade do leito (Figura 4.33) estão coerentes com os mecanismos de reconstituição das partículas em água descritos por Schubert (1993). Os aglomerados do pó comercial apresentaram maior tamanho de partícula e porosidade do leito do que os aglomerados *Mor-rex spray* e, portanto, menor tempo para a imersão.

Nos aglomerados contendo óleo observa-se que tempo de imersão diminui com o tamanho de partícula, mas também, com a diminuição da porosidade do leito. Este comportamento demonstra que, assim como nos pós, o tempo de molhamento que se mediu é na verdade o tempo de submersão do leito de partículas em água. O aumento do diâmetro de partícula contribui para a diminuição do tempo de imersão dos aglomerados com óleo, formando partículas mais pesadas e com maior facilidade de submergir. A menor porosidade do leito de aglomerados contendo estearina em relação ao produto com as oleínas pode ter sido uma das causas para o seu maior tempo de imersão.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

A seguir, estão listadas as conclusões definidas através das informações obtidas pela caracterização física dos pós e de seus aglomerados produzidos nos ensaios de aglomeração.

5.1 Com relação à produção de pó

- A secagem em *spray-dryer* em escala piloto, com disco atomizador e a temperaturas relativamente baixas do ar, de uma solução de 30% p/p de maltodextrina produz um pó com conteúdo de umidade, densidades (*real*, *bulk*, *tapping*) e porosidade próximos aos do material comercial, porém com partículas mais esféricas e uniformes e de menor tamanho, com maior dificuldade de escoamento e um tempo de molhamento maior.

- A estearina tende a se localizar em regiões bem definidas na superfície das partículas. As oleínas têm mais facilidade de cobrir toda a superfície.

- A adesividade de estearina à matriz de maltodextrina é maior do que a adesão das oleínas. Uma alimentação com mais de 15% de oleína gera pós contendo gotículas de óleo (sem maltodextrina).

- Conteúdos crescentes de oleínas e de estearina de palma diminuem o conteúdo de umidade, a densidade e a imersibilidade dos pós obtidos no *spray-dryer* e aumenta o tamanho e a coesividade inter-partículas.

- A secagem de emulsões contendo frações de óleo de palma produz partículas esféricas com a maior parte da fase lipídica depositada na superfície das partículas, retida em cavidades e outras deformações físicas.

5.2 Com relação à aglomeração dos pós

- O processo de aglomeração produziu produtos com tamanho de partícula desejável (0,6 a 0,9 mm) e com maior facilidade de escoamento e menor tempo de imersão do que seus pós originais.

- A aglomeração de pós de maltodextrina (sem lipídeos) ocorre devido às forças de ligação após contatos entre partículas cuja camada superficial sofreu plastificação devido ao aumento no conteúdo de umidade e temperatura. Esse aglomerado se caracteriza por:

- a)** constituir-se em um pó de boa aparência;
- b)** apresentar morfologia típica: as partículas primárias mantêm o formato original e estão unidas por pontes vítreas, formando aglomerados porosos;
- c)** ter boa reconstituição: apresentam um menor tempo de molhamento, imersão e solubilização do que seus pós originais;
- d)** ter boa escoabilidade: possui uma maior facilidade de escoamento em relação aos seus pós;
- e)** apresentar tamanho médio encontra-se na faixa desejável para assegurar as características de instantaneidade dos produtos em pó;
- f)** apresentar adequada resistência à quebra (vibração) durante o manuseio, mantendo a integridade física dos agregados;
- g)** a resistência à compressão destes aglomerados porosos é alta, aproximando-se a de aglomerados compactos, obtidos através da extrusão das partículas primárias.

O pó comercial apresenta partículas maiores do que a maltodextrina sem óleo obtida por secagem em *spray-dryer* piloto e produz aglomerados maiores, estruturalmente ramificados, mais resistentes a vibração e a compressão e com uma qualidade de reconstituição ligeiramente superior. A escoabilidade desse aglomerado, entretanto, é muito inferior a do aglomerado obtido de pós secos em *spray-dryer* piloto.

- A aglomeração de pós de maltodextrina com alto conteúdo de lipídeos ($\geq 20\%$ p/p) ocorre devido à alta coesividade interpartículas e as características dos aglomerados refletem a intensidade da pré-aglomeração. Como consequência esses aglomerados apresentam:

- a)** aparência de um sólido consolidado (paralelepípedo ou cubo), formado por uma aglutinação de partículas e exibindo baixa porosidade;
- b)** morfologia diferente dos seus pós originais, com uma cimentação das partículas primárias, que perdem sua individualidade;

- c) boa escoabilidade e tamanho de partícula na faixa de produtos de fácil reconstituição;
- d) boa resistência mecânica ao manuseio (vibração e compressão) devido a sua estrutura compacta que mantém a integridade física do produto.

A maior coesividade dos pós contendo oleína em relação aos com estearina ocasionou a formação de aglomerados mais compactos e uniformes, em decorrência do processo de extrusão mais intenso do material na etapa de pré-aglomeração. Os aglomerados contendo estearina têm estrutura mais porosa e apresentam maior facilidade de escoamento em relação ao produto com as oleínas. A maior fluidez da oleína diminui a escoabilidade dos aglomerados.

- A aglomeração de pós de maltodextrina com baixo conteúdo de lipídeos ($\leq 10\%$ p/p) não apresenta um mecanismo de crescimento de partícula bem definido. A presença de 5% de lipídeos afeta drasticamente a plastificação da superfície das partículas, sem redundar em aglomeração por coesão. Como conseqüência, a aparência e a morfologia dos aglomerados com 5% de lipídeos pouco se diferenciam do produto sem lipídeos, porém apresentam:

- a) o menor tamanho de partícula;
- b) a menor resistência mecânica (à vibração e a compressão);
- c) a maior dificuldade de escoamento e de imersão em água.

- Na aglomeração de pós contendo lipídeos (0 a 25% p/p) observa-se que com o aumento do conteúdo de lipídeos dos pós ocorre uma gradativa formação de aglomerados com maior tamanho, resistência mecânica, escoabilidade e imersibilidade. O aumento da coesividade dos pós para a formação de maiores pré-aglomerados compensa a dificuldade de umidificação e plastificação da superfície das partículas para a formação dos aglomerados. A principal diferença entre os aglomerados contendo alto conteúdo de óleo em relação ao produto sem óleo está relacionada à morfologia. À medida que aumenta o conteúdo de óleo dos pós, o efeito da pré-aglomeração se intensifica e ocorre uma crescente aglutinação das partículas primárias e a formação de aglomerados cada vez mais compactos e a maior descaracterização estrutural das partículas primárias. A aglomeração de pós contendo uma fase líquida mais fluída (oleínas) produz aglomerados mais estáveis (maiores e mais resistentes à quebra).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGROPALMA. < <http://www.agropalma.com.br>>, acesso em: 27 de novembro de 2005.
- AGUILERA, J.M., DEL VALLE, J.M., KAREL, M. Caking in amorphous food powders. *Trends in Food Science & Technology*, v. 6, p. 149-155, 1995.
- ALAMILLA-BELTRÁN, L., CHANONA-PÉREZ, J.J., JIMÉNEZ-APARICIO, A.R., GUTIÉRREZ-LÓPEZ, G.F. Description of morphological changes of particles along spray drying. *Journal of Food Engineering*, vol. 67, p. 179-184, 2005.
- ALLEN, T. *Particle size measurement volume 1: Powder sampling and particle size measurement*, Fifth edition. Chapman & Hall, 1997. Cap.1: p. 44-54, Cap. 10: p. 404-419.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. *Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na Ciência e na Indústria*, Editora Unicamp, 2002, 401p.
- BECHER, P., SCHICK, M.J. Macroemulsions, chapter 8, **In:** *Nonionic Sufactants: physical chemistry*, edited by Martin J. Schick; Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, p. 435-491, 1987.
- BELL, W.K., VAN BRAKEL, J.; HEERTJES, P.M. Mercury penetration and retraction hysteresis in closely packed spheres. *Powder Technology: A special Issue devoted to Mercury Porosimetry*. v.29, n.1, p. 75-88, 1999.
- BHANDARI, B.R., HOWES, T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. *Journal of Food Engineering*, v. 40, p. 71-79, 1999.
- BHANDARI, B.R., HOWES, T. Glass transition in processing and stability of food. *Food Australia*, v. 52, n. 12, p. 579-585, 2000.
- BHANDARI, B.R., DATA, N., HOWES, T. Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. *Drying Technology*, v. 15, n. 2, 671-684, 1997.

- BIRCHAL, V.S., PASSOS, M.L.A., MAZZA, M.G.G., BISCAIA JR., E.C. Análise preliminar da secagem de suspensão de leite em secadores do tipo *spray*. *Revista Universidade Rural*, Série Ciência Exatas e da Terra, v. 21, n. 1, p. 1-10, 2002.
- BLIGH, E.G.; DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.
- CARR, R.L. Evaluating flow properties of solids. *Chemical Engineering*, vol. 18, n. 1, p. 163-168, 1965.
- CARVALHO, P. D., BORBA, E.L., LUCHESE Variação no número de glândulas e produção de óleo em flores de *Stigmaphyllon paralias* A. Juss (Malpighiaceae). *Acta Botânica Brasileira*, vol. 19, n. 2, p. 209-214, 2005.
- CHRISTENSEN, K.L., PEDERSEN, G.P., KRISTENSEN, H.G. Preparation of redispersible dry emulsion by spray drying. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 212, p. 187-194, 2001.
- COCOULAS, L. Agglomeration. In: *Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*, Ed. Academic Press Limited, London, vol. 1, 1993, p. 63-71.
- COLLARES, F.P. *Influência do fenômeno de transição vítrea no processo de aglomeração de maltodextrinas*. Universidade Estadual de Campinas, 2002. Relatório Científico do Projeto de Pesquisa n.01/131321-3, FAPESP/SP, 67p.
- COUCHMAN, P.R., KARASZ, F.E. A classical thermodynamic discussion of effect of composition on glass transition temperatures. *Macromolecules*, v.11, p. 117-119, 1978.
- COULSOS, J.M.; RICHARDSON, J.F.; BACKHURST, J.R.; HARKER, J.H. *Chemical Engineering vol. 2 - Particle technology and separation processes*, fourth edition. Ed. BUTTERWORTH-HEINEMANN, Oxford, 1991. Cap. 1: Particulate solids, p.3-13.

- CRUZ, M.A.A., PASSOS, M.L., FERREIRA, W.R. Final drying of whole milk powder in vibrated-fluidized beds. *Drying Technology*, v. 23, p. 2021-2037, 2005.
- DESS, P.J.; POLDERMAN, J. Mercury porosimetry in pharmaceutical technology. *Powder Technology: A special Issue devoted to Mercury Porosimetry*. v.29, n.1, p. 187-197, 1981.
- DOKIC, P., JAKOVLJEVIC, J., DIKIC-BAUCAL, Lj. Molecular characteristics of maltodextrins and rheological behaviour of dilute and concentrated solutions. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 141, p. 435-440, 1998.
- DOMBROWKI, N., JOHNS, W.R. The aerodynamic instability and disintegration of viscous liquid sheets. *Chemical Engineering Science*, v. 18, p. 203-208, 1963.
- DOWNTON, G.E., FLORES-LUNA, J.L., KING, C.J. Mechanism of stickiness in hygroscopic amorphous powders. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, v.21, p. 447-451, 1982.
- DUKHIN, S., SJÖBLOM, J. Kinetics of Brownian and gravitation coagulation in dilute emulsions, **In:** *Emulsions and emulsions stability*, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1996, chapter 2, p. 41-180.
- FITZPATRICK, J.J., IQBAL, T., DELANEY, C., TWONEY, T., KEOGH, M.K. Effect of powder properties and storage conditions on the flowability of milk powders with different fat contents. *Journal of Food Engineering*, vol. 64, p. 435-444, 2004.
- GELDART, D., HARNBY, N., WONG, A.C. Fluidization of cohesive powders. *Powder Technology*, v.37, p. 25-37, 1984.
- GELDART, D. *Gas Fluidization Technology*. Ed. John Wiley & Sons, Chichester-New York- Brisbane- Toronto- Singapore, 1986, 468 p.
- GRANTGES, J.R. Handling of bulk solids and packaging of solids and liquids. **In:** PERRY, R.H., GREEN, D.W. *Chemical Engineers Handbook*, sixth edition. MacGraw-Hill International Editions, 1984. section 7, p. 7.26-7.34.

- GREENSMITH, M. *Practical dehydration*, 2nd edition, Cambridge-Woodhead Publishing, 1998, 274p.
- GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of the Research of the National Bureau of Standards- A Physics and Chemistry*, v. 81A, n. 1. January-February, p. 89-85, 1977.
- HOGKAMP, S. Steam jet agglomeration – Part 1: Production of redispersible agglomerates by steam jet agglomeration. *Chemical Engineering Technology*, v. 21, n. 5, p. 421-424, 1999.
- HOGKAMP, S., POHL, M. Porosity of fragile agglomerates. *Powder Technology*, vol. 130, p. 385-392, 2003.
- HOGKAMP, S., SCHURBERT, H., WOLF, S. Steam jet agglomeration of water-soluble material. *Powder Technology*, v.86, p. 49-57, 1996.
- HOORNAERT, F., WAUTERS, P.A.L., MEESTERS, G.M.H., PRATSINIS, S.E., SCARLET, B. Agglomeration behaviour of powders in a Lödige mixer granulator. *Powder Technology*, vol. 96, p. 116-128, 1998.
- IVENSON, S.M.; LITSTER, J.D., HAPGOOD, K., ENNIS, B. Nucleation, growth, phenomena in agitated wet granulation processes: a review. *Powder Technology*, v. 117, p. 3-39, 2001.
- JOUPPILA, K., ROOS, Y.H. Glass transitions and crystallization in milk powders. *Journal of Dairy Science*, vol. 77, n. 10, p. 2907-2915, 1994.
- JUNK, W.R., PANCOAST, H.M. Corn syrups an sugar, **In:** *Handbook of sugars : for processors, chemists and technologists*; The Avi Publishing Company, INC. Westport, Connecticut, 1973, section II, p. 89-181.
- KEEY, R.B. *Drying of loose and particulate materials*. Hemisphere Publishing Corporation: New York, 1992. Cap.2: Particle property, p. 11-27.
- KENNEDY, J. F., KNILL, C. J., TAYLOR, D. W. Maltodextrins. In: KEARSLEY, M.W., DZIEDZIC, S.Z. ed. *Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives*, Glasgow, Blackie Academic & Professional, 1995, 275 p. Chapter 2, p. 65-82.

- KIM, E.H.-J., CHEN, X.D., PEARCE, D. Surface characterization of four industrial spray-dried dairy powders in relation to chemical composition, structure and wetting property. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol.26, p. 197-212, 2002.
- KIM, E.H.-J., CHEN, X.D., PEARCE, D. On the mechanisms of surface formation and the surface compositions of industrial milk powders. *Drying Technology*, vol.21. n. 2, p. 265-278, 2003.
- KIM, E.H.-J., CHEN, X.D., PEARCE, D. Melting characteristics of fat present on the surface of industrial spray-dried powders. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol.42, p. 1-8, 2005a.
- KIM, E.H.-J., CHEN, X.D., PEARCE, D. Effect of surface composition on the flowability of industrial spray-dried dairy powders. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol.46, p. 182-187, 2005b.
- KOUSAKA, Y. Size Measurement. Particle characterization and measurement, **In:** GOTOH, K., MASUDA, H., HIGASHITAN, K. *Powder Technology Handbook*. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York-Basel-Hong Kong, 1991. Cap I, p. 15-34.
- KUDRA, T. Sticky region in drying: definition and identification. *Drying Technology*, vol. 21, n. 8, p. 1457-1469, 2003.
- KYAW HLA, P., HOGEKAMP, S. Wetting behavior of instantized cocoa beverage powders. *International Journal of Food Science and Technology*, v.34, p. 335-342, 1999.
- LAWSON, H. *Food Oils and Fats: technology, utilization and nutrition*, Chapman & Hall, 1995, chapter 5: Sources of oil and fats, p. 39-48.
- MARCHAL, L.M., BEEFTING, TRAMPER, J. Towards a rational design of commercial maltodextrins. *Trends in Food Science & Technology*, v.10, p. 345-355, 1999.
- MARTINS, P.C. *Determinação da área superficial de pó de maltodextrina*. Universidade Estadual de Campinas, 2003. Relatório de aula Prática da disciplina IQ-158, 15p.

- MASTERS, K. *Spray Drying, an introduction to principles, operational practice and applications*; Leonard Hill Books, 1972. 668 p.
- MASTERS, K., STOLTZE, A. Agglomeration Advances, *Food Engineering*, February, p. 64-68, 1973.
- McCLEMENTS, D.J. *Foods Emulsions: Principles, Practice and Techniques*,; CRC Press LLC, USA, 1999. Chapter 1: Context and background, Chapter 4: Emulsion ingredients, p. 1-16, p. 83-125.
- NIJDAM, J.J., LANGRISH, T.A.G. The effect of surface composition on the functional properties of milk powders. *Journal of Food Engineering*, 2005, 7 p. (article in press).
- NIRO. < <http://www.niro.com> >, acesso em: 27 de maio de 2006.
- OAKLEY, D.E. Produce uniform particles by *spray drying*. *Chemical Engineering Progress*, vol. 10, p. 48-54, 1997.
- O'BRIEN, R.D. *Fats and Oils. Formulating and processing for applications*. Technomic Publishing Company, Inc., 1998, 694 p. Chapter 3. Fats and oils analysis, p. 181-249.
- OMOBUWAJO, T.O., BUSARI, O.T., OSEMWEGIE, A.A. Thermal agglomeration of chocolate drink powder. *Journal of Food Engineering*, v.46, p. 73-81, 2000.
- ÖZKAN, N., WALISINGHE, N., CHEN, X.D. Characterization of stickiness and cake formation in whole and skim powders. *Journal of Food Engineering*, vol. 55, p. 293-303, 2002.
- PALZER, S. The effect of glass transition on the desired and undesired agglomeration of amorphous food powders. *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 3959-39-68, 2005.
- PELEG, M. Physical characteristics of food powders. In: PELEG, M., BAGLEY, E.B. *Physical properties of food*, AVI Publishing Company, Inc. Westport. Chapter 10, p. 293-323, 1983.
- PIETSCH, W. An interdisciplinary approach to size enlargement by agglomeration. *Powder Technology*, vol. 130, p. 8-13, 2003.

- PODMORE, J. Fats in bakery and kitchen products. In: MORAN, D.P.J., RAJAH, K.K. *Fats in food products*, edited by Blackie, London, 1994, 415p. Chapter 6, p. 213-252.
- PRESCOTT, J.K., BARNUM, R.A. On powder flowability. *Pharmaceutical Technology*, October, p. 60-84, 2000.
- RASTOGI, S., DHODAPKAR, V., CABREJOS, F., BAKER, J., WEINTRAUB, M., KLINZING, G.E. Survey of characterization techniques of dry ultrafine coals and their relationships to transport, handling and storage. *Powder Technology*, vol. 74, p. 47-93, 1993.
- RAWLE, A. Basis principles of particle size analysis. Malvern Instruments Limited, 2003. 8p, disponível em: <<http://www.malvern.co.uk>>, acesso em: 15 de maio de 2003.
- REFSTRUP, E. Recent Advances in agglomeration during spray drying. Translation of reprint n. S-351 from *Zeitschrift für Lebensmitteltechnologie- ZFL*, October, 1992. 3p.
- RENNIE, P.R., CHEN, X.D., HARGREAVES, C., MACKERETH, A.R. A study of cohesion of dairy powders. *Journal of Food Engineering*, vol. 39, p. 277-284, 1999.
- RODRIGUES, M.I., IEMMA, A.F. *Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos*, Casa do Pão Editora, 2005, 323p.
- ROMERO-PEÑA, L.M. *Estudo da instantaneização de misturas contendo cacau em pó por aglomeração por jato de vapor*. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2003 (Tese de doutorado). 258 p.
- ROOS, Y.H. Water activity and physical state effects on amorphous food stability. *Journal of Food Processing and Preservation*, vol. 16, p. 433-447, 1993.
- ROOS, Y.H. *Phase Transitions in Foods*. 1 ed., Academic Press, California, 1995a, 360p.
- ROSS, Y.H. Glass transition-related physicochemical changes in foods. *Food Technology*, October, p. 97-102, 1995b.

- ROOS, Y., KAREL, M. Applying state diagrams to food processing and development. *Food Technology*, December, p. 66-71, 1991a.
- ROOS, Y., KAREL, M. Water and molecular weight effects on glass transitions in amorphous carbohydrates and carbohydrate solutions. *Journal of Food Science*, vol. 56, n. 6, p. 1676-1681, 1991b.
- ROSSEL, J.B. Vegetable oils and fats. In: ROSSEL, J.B., PRITCHARD, J.L.R. *Analysis of oilseeds, fats and fatty foods*, Elsevier Science Publishers LTD, 1991, 558 p. Chapter 7: Vegetable oils and fats, p. 261-327.
- SCHUBERT, H. Food particle technology. Part I: Properties of particles and particulate food systems. *Journal of Food Engineering*, vol. 6, n. 1, p. 1-32, 1987.
- SCHUBERT, H. Instantization of powdered food products. *International Chemical Engineering*, v.33, n. 1, p. 28-45, 1993.
- SCHUCHMANN, H. Production of instant foods by jet agglomeration. *Food Control*, v. 6, n. 2, p. 95-100, 1995.
- SCHUCHMANN, H., HOGEKAMP, S., SCHUBERT, H. Jet agglomeration processes for instant foods. *Trends in Food Science & Technology*, v.4, June, p. 179-183, 1993.
- SEVILLE, J.P.K, WILLETT, C.D., KNIGHT, P.C. Interparticle forces in fluidisation: a review. *Powder Technology*, vol. 113, p. 261-268, 2000.
- SCHAAFSMA, SH., VONK, P., SEGERS, P., KOSSEN, N.W.F. Description of agglomerate growth. *Powder Technology*, vol. 97, p. 183-190, 1998.
- SIMONS, S.J.R., FAIRBROTHER, R.J. Direct observations of liquids binders-particle interactions: the role of wetting behaviour in agglomerate growth. *Powder Technology*, vol. 110, p. 44-58, 2000.
- SLADE, L., LEVINE, H., IEVOLELLA, J., WANG, M. The glassy state phenomenon in applications for the food industry: application of the food polymer science approach to structure-function relationships of sucrose in cookie and cracker systems. *Journal of Science and Food Agricultural*, vol.63, p. 133-176, 1993.

- SNOW, R.H.; ALLEN, T.; ENNIS, E.; LISTER, J.D. Size reduction and size enlargement. **In:** PERRY, R.H; GREEN, D.W. *Chemical Engineers Handbook*, seventh edition. MacGraw-Hill, 1997. section 20: p. 20-5 a 20-10.
- SVAROVSKY, L. *Powder Test Guide: Methods of measuring the physical properties of bulk powders*. British Material Handling Board, Elsevier Applied Science Publishers Ltda, London, 1987. Cap 2: Particle density, p. 16-20.
- SVAROSKY, L. Characterization of powder. **In:** RHODES, M.J. *Principles of powders technology*. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1990. Cap. 3, p. 35-68.
- SUGISAKI, M., SUGA, H., SEKI, S. Calorimetric study of the glassy state. IV. Heat capacities of glassy water and cubic ice. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 41, November, p. 2591-2599, 1968.
- TAKEITI, C.Y. *Transição vítrea e a instantaneização de maltodextrinas por processo de aglomeração úmida*. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2006 (Tese de doutorado em andamento). 137 p.
- TARDOS, G.I., IRFAN KHAN, M, MORT, P.R. Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powder. *Powder Technology*, vol. 94, p. 245-258, 1997.
- TARDOS, G.I., GUPTA, R. Forces generated in solidifying liquid bridges between two small particles. *Powder Technology*, v. 87, p. 175-180, 1996.
- TEUNOU, E., VASSEUR, J., KRAWCZYK, M. Measurement and interpretation of bulk solids angle of repose for industrial process design. *Powder Handling and Processing*, volume 7, n. 3, p. 219-227, 1995.
- TSOUROUFLIS, S., FLINK, M., KAREL, M. Loss of structure in freeze-dried carbohydrates solutions: Effect of temperature, moisture content and composition. *Journal of Science Food and Agriculture*. v 27, p. 509-519, 1976.
- TSUJII, K. *Surface Activity: Principles, phenomena and applications*, Academic Press, New York, 1998. Chapter 2: Surface active substance p. 15-42.
- VIÉGAS, I.J.M., MÜLLER, A.A. *A Cultura do dendezeiro na Amazônia Brasileira*, 1ª edição; Ed. Embrapa Amazônia Ocidental, Belém, PA, 2000, 374 p.

- WANG, Y.J., JANE, J. Correlation between glass transition temperature and starch retrogradation in the presence of sugar and maltodextrins. *Carbohydrates*, v.71, n. 6, 1994.
- WEBB, P.A. Volume and density determinations for particle technologists. *Micromeritics Instrument Corporation*, 2001. 16p.
- WEBB, P.A., ORR C. *Analytical methods in fine particle technology*. First edition, 1997. 320p. Cap. III e V, p. 53-153 e 193-199.
- WOODS, D.R., DIAMADOPOULOS, E. Importance of surfactants and surface phenomena on separating dilute oil-water emulsions and dispersions, **In:** Wasan, D.T., Gin, M.E., Shah, D.O *Surfactants in Chemical Process Engineering*, Marcel Dekker, Inc, USA, 1988. Chapter 10, p. 369-539.
- YOKOYAMA, T. Fluidity of powder. **In:** FAYED, M.E., OTTEN, L. *Handbook of Powder Science and Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1984, 850 p. Chapter II: Physical and chemical properties of powder, p. 127-138.
- YOUNG, F.V.K. Refining and fractionation of palm oil, cap. 4, **In:** *Palm oil, critical reports on applied chemistry*, vol. 15, by John Wiley & Sons, New York, 1987, p. 39-69.
- YU, A.B., STANDICH, N., LU, L. Coal agglomeration and its effect on bulk density. *Powder Technology*, v. 82, p. 177-189, 1995.

APÊNDICE A: Ensaio de aglomeração térmica

Inicialmente este trabalho de pesquisa se propôs a investigar a aglomeração térmica de pós alimentícios. Como modelo de alimento escolheu-se maltodextrinas, devido as informações sobre suas características físico-químicas apresentadas na literatura. A maltodextrina Mor-rex 1920 (DE: 17 a 19,9) da *Corn Products* do Brasil foi escolhida devido ao seu baixo valor de T_g e, conseqüentemente, a maior facilidade operacional para a execução dos ensaios de sinterização em relação às outras maltodextrina de DE diferentes.

O principal desafio deste estudo foi o desenvolvimento de um equipamento que através do aquecimento e agitação dos pós e sem adição a adição do ligante, promovesse a plastificação da superfície das partículas e a fusão incipiente do material, resultando na formação de agregados que, ao serem resfriados, produzissem aglomerados de alta resistência mecânica.

A.1 Desenvolvimento de um equipamento de aglomeração térmica

Para os ensaios de aglomeração térmica foi desenvolvido um equipamento experimental no LEPPbio, formado por um sinterizador–aglomerador e uma câmara com condicionamento de ar, denominado de câmara de sinterização.

O sinterizador-aglomerador foi baseado no equipamento utilizado por Omobuwajo *et al.* (2000). É uma placa de teflon[®] (20 x 30 cm) com laterais de alumínio (5 cm de altura) e dotado de um sistema de aquecimento elétrico (faixa de controle de temperatura de 50 a 350°C) da marca *Tecnal* (Brasil). A placa de aquecimento está acoplada sobre um vibrador eletromagnético com controle de intensidade de vibração da marca *Donar* (potência de 110 W, Brasil). Um termopar tipo T (cobre-constantan) está colocado sob a superfície da placa e conectado a um registrador de temperatura da marca *Consistec* (Brasil), modelo ID-02A.

A câmara com condicionamento de ar foi uma implementação no equipamento experimental de sinterização para tentar manter o leito de partículas com umidade constante durante o processo. A câmara é uma caixa de madeira compensada (2,0 cm de espessura) com a face superior fechada por uma tampa

móvel de acrílico e com a base separada do sistema de vibração por divisória feita de uma manta de borracha (4,0 mm de espessura). A recirculação e umidificação do ar que escoam no interior da câmara garantem uma condição de umidade relativa do ar ambiente constante durante os ensaios. Este sistema de condicionamento do ar é constituído de um ventilador axial (potência de 30 W) e de uma torre cilíndrica para a umidificação do ar (altura de 50 cm e diâmetro interno de 24 cm) com um chuveiro residencial acoplado ao seu topo. Os fluxos de ar e água encontram-se em contra-corrente na torre de umidificação. O controle da umidade de ar no interior da câmara é realizado através das vazões de entrada de ar e água na torre de umidificação.

A umidade e temperatura do ar no interior da câmara são monitoradas através de um termohigrômetro portátil da marca *Trisence* (USA), modelo 91090-70. A velocidade da corrente de ar é determinada através de um anemômetro portátil da marca *TSI Incorporated* (USA), modelo 8330.

As Figuras A.1 e A.2 apresentam o desenho esquemático e as fotografias da câmara de sinterização e seus principais componentes.

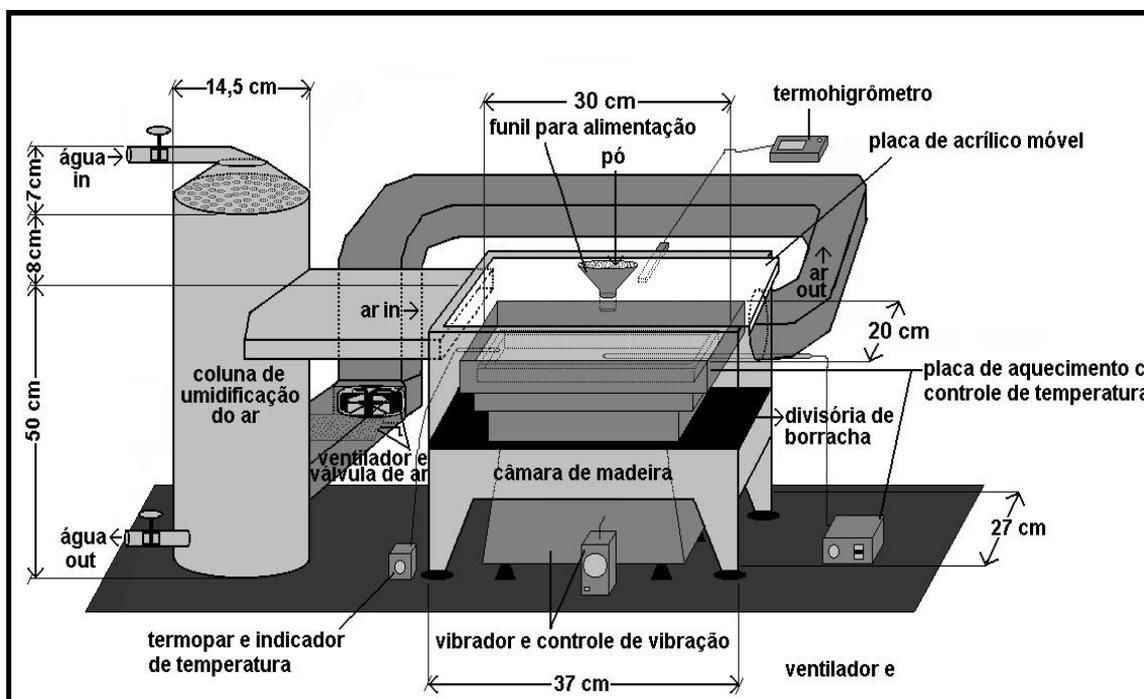


Figura A.1: Desenho esquemático da câmara de sinterização desenvolvida no LEPPbio/DTF/FEQ/Unicamp.

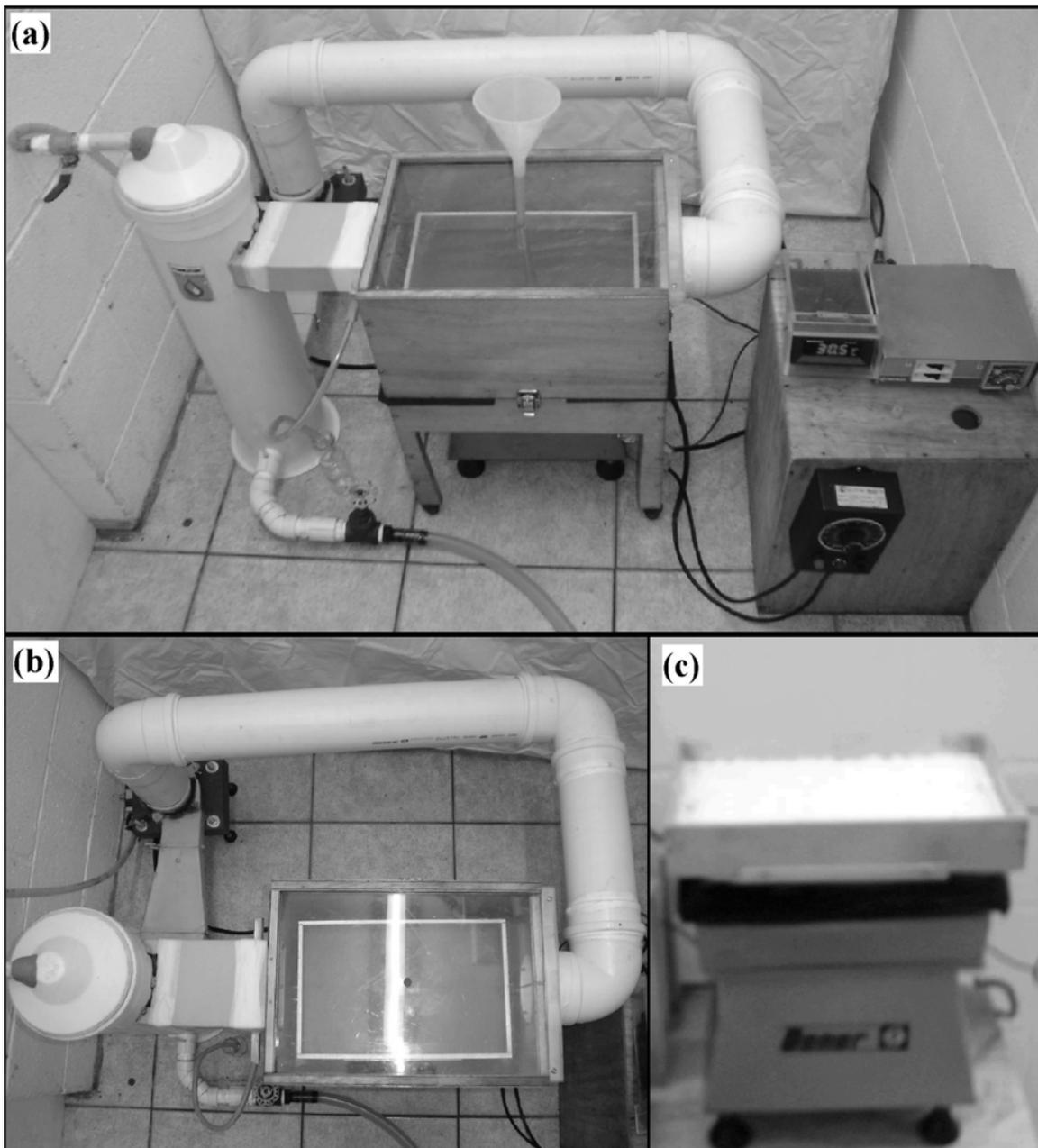


Figura A.2: Fotografias do equipamento de aglomeração térmica desenvolvido no LEPPbio/DTF/FEQ/Unicamp: (a) câmara de sinterização, vista frontal; (b) câmara de sinterização, vista superior; (c) sinterizador-aglomerador.

A.2 Ensaios experimentais

Inicialmente foram realizados ensaios somente com o sinterizador-aglomerador, sem a coluna de umidificação, utilizando valores para a temperatura de operação de 5 e 35 °C superiores a temperatura de transição vítrea do pó de maltodextrina Mor-rex 1920. Como temperatura de operação foi considerada a temperatura da superfície da placa de aquecimento, monitorada através de um

termopar. A finalidade destes ensaios foi observar a ocorrência do fenômeno de pegajosidade na superfície das partículas e um melhor desempenho do processo de aglomeração.

A temperatura de transição vítrea das amostras foi determinada através da Equação de Gordon-Taylor para a mistura binária água-maltodextrina. Os parâmetros utilizados foram obtidos literatura e apresentam os seguintes valores: T_g da maltodextrina anidra de DE 20 = 141°C, T_g da água = -135°C; Δc_p da maltodextrina de DE 20= 0,45 J/g °C; Δc_p da água= 1,94 J/g °C (SUGISAKI et al., 1968; ROOS e KAREL, 1991b).

Os ensaios foram realizados com a máxima intensidade do vibrador (potência de 110W). A umidade relativa e temperatura do ar ambiente foram de 55% e 26°C. Os tempos de processo e massa de amostra foram fixados em 15 minutos e 50 gramas.

Ensaio de sinterização complementares foram realizados com a utilização do sistema de condicionamento de ar, na câmara de sinterização, com a maltodextrina Mor-rex 1920. A temperatura da superfície da placa foi mantida a 130°C, a velocidade e a umidade da corrente de ar acima da superfície da placa foram de 0,4 m/s e 43%, a intensidade de vibração permaneceu no nível máximo de potência do vibrador (110W) e a massa de pó utilizada foi de 25 g. Os ensaios foram realizados em tempos de operação de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 50 minutos. O material coletado dos ensaios foi submetido às determinações de umidade e diâmetro de partícula por peneiramento.

Dois tipos de leite em pó (integral e desnatado, marca Glória, Parmalat do Brasil) foram utilizados em outros ensaios de sinterização para uma avaliação preliminar da influência da gordura na aglomeração dos pós. A temperatura da superfície da placa foi de 80°C, a vibração foi mantida no nível de máxima intensidade do vibrador (110 W de potência), a umidade relativa e a velocidade da corrente de ar foram de 48% e 0,3 m/s, o tempo de processo e massa de pó utilizada foram de 10 minutos e 25 g. Foram realizadas determinações de diâmetro de partícula e tempo de molhamento do leite em pó comercial e do produto sinterizado.

A.3 Caracterização dos pós e seus produtos

A avaliação do processo de aglomeração térmica foi realizada através da comparação das características de instantaneidade dos pós com a dos seus produtos sinterizados. Foram utilizadas as determinações de conteúdo de umidade (estufa a vácuo), de tempo de molhamento e de distribuição de tamanho de partícula (difração a laser e peneiramento) já mencionadas em Materiais e Métodos (Capítulo 3). As determinações de tempo de dissolução e a escoabilidade das partículas, medida através da medida do ângulo de repouso, foram realizadas segundo a seguinte metodologia:

a) tempo de dissolução das partículas: a determinação do tempo de dissolução dos pós de maltodextrinas foi realizada conforme a metodologia descrita por Omobujawo *et al.* (2000). Ela corresponde ao tempo para dissolução completa de 1,0 g de amostra em 100 mL de água destilada mantida sob agitação e temperatura ambiente. Por ser uma técnica de quantificação do tempo através da visualização das partículas em meio aquoso não pode ser empregada para os pós contendo a fração lipídica, pois durante a dissolução, a fase óleo turva a água e o meio aquoso torna-se uma emulsão de coloração branca.

b) ângulo de repouso: é a medida do ângulo de repouso dinâmico das amostras. O método utilizado consiste na rotação de um cilindro horizontal de acrílico (diâmetro de 17 e altura de 4 cm) acoplado a um transferidor circular. Coloca-se uma determinada massa de amostra no seu interior de maneira a preencher exatamente a metade do seu volume e aplica-se manualmente uma lenta rotação. À medida que ocorre a rotação, o leito de sólidos tende a se deslocar. No momento em que a primeira massa de partícula se movimenta, a rotação é interrompida e o ângulo de repouso é lido através da escala do transferidor. O dispositivo usado integra o equipamento para estudos de manipulação dos sólidos da *Armfield Technical Education Co. Ltd* do Laboratório de Processos Sólido-Fluído do DTF/FEQ/Unicamp. Este método não apresentou uma reprodução de resultados confiáveis para amostras de pó com óleo devido a coesividade das partículas e a compactação do leito durante o preenchimento do equipamento.

A.3 Resultados e Discussão

O conteúdo de umidade da maltodextrina comercial foi de $4,25 \pm 0,01\%$, em base seca. Nessa umidade, a temperatura de transição da Mor-rex 1920, calculada através da equação de Gordon-Taylor, foi igual a $99\text{ }^\circ\text{C}$.

A Tabela A.1 apresenta os resultados das determinações que foram utilizadas para caracterizar e comparar a instantaneidade da maltodextrina comercial e do produto dos ensaios de aglomeração realizados no sinterizador-aglomerador (Figura A.2c). A quantidade de pó, a intensidade de vibração e o tempo de processo foram fixados em 50 g, nível máximo e 15 min, respectivamente.

Tabela A.1: Tempo de molhamento, tempo de dissolução, diâmetro de partícula e ângulo de repouso da maltodextrina *Mor-rex 1920* e do produto sinterizado.

Maltodextrina Mor-rex 1920	Temperatura da placa de aglomeração	Tempo de molhamento* (s)	Tempo de dissolução* (s)	Dp** (μm)	Ângulo de repouso* ($^\circ$)
<i>comercial</i>	---	444 ± 90	150 ± 13	59 ± 1^i	$64,3 \pm 1,7$
Produto sinterizado	Tg + 5°C	708 ± 92	149 ± 29	Dp < 74^{ii}	$66,2 \pm 1,7$
	Tg + 35°C	1089 ± 136	190 ± 24	Dp < 74^{ii}	$66,3 \pm 3,1$

*Média de três determinações;

**Média de duas determinações;

ⁱ Diâmetro médio volumétrico D[4,3], obtido por difração a laser;

ⁱⁱ Diâmetro de Sauter, determinado por peneiramento.

Comparando os resultados da maltodextrina comercial e do seu produto sinterizado apresentados na Tabela A.1, observa-se que este método não foi apropriado para a aglomeração das partículas. O material sinterizado apresentou um menor desempenho quanto à imersão e dissolução em água, expressos pelos valores de tempos de molhamento e de dissolução, superiores ao da matéria-prima. Os valores de diâmetro de partícula do produto sinterizado foram similares ao do pó comercial ($59\ \mu\text{m} \leq \text{Dp}_{\text{Sauter}} < 75\ \mu\text{m}$). Os valores para ângulo de repouso do material sinterizado e da matéria-prima não apresentaram diferenças significativas.

A ineficiência do método de sinterização empregado pode estar relacionada à diminuição do conteúdo de umidade das partículas. Como o material

é mantido em constante aquecimento, acima de 100°C, a umidade das partículas pode ter diminuído. Foram realizados outros ensaios com o mesmo material, nas mesmas condições de vibração, utilizando temperatura 30°C acima do valor de Tg do material anidro (141 °C) em tempos de operação de 20 e 30 minutos. Nestes ensaios também não foi observada a formação de aglomerados. O produto obtido ficou apenas mais escuro, como se tivesse sido torrado (ver Fig. A.3).

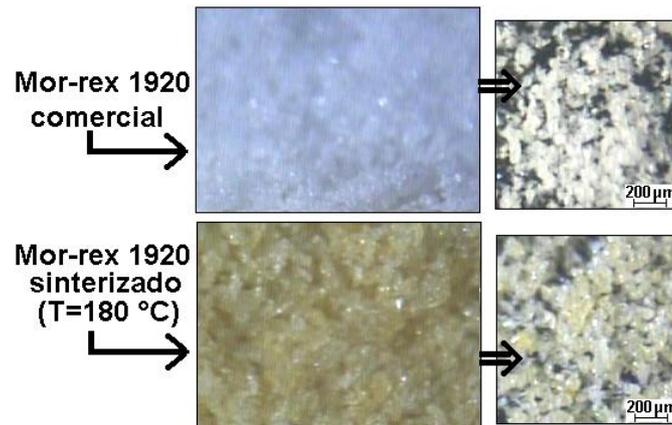


Figura A.3: Imagens obtidas por microscopia ótica dos pós *Mor-rex 1920* antes e após a sinterização.

A.3.1 Influência da umidade

Para tentar evitar o efeito da secagem das partículas durante a sinterização foi implementado um sistema para manter a temperatura e a umidade do ar controlada, denominado de câmara de sinterização (Figura A.2a-b). Os ensaios foram realizados com a mesma maltodextrina, nível máximo de intensidade de vibração do vibrador (110 W de potência) e 25 g de amostra.

Apesar desses cuidados, observou-se que o conteúdo de umidade do material submetido à sinterização ($T_{\text{placa}} = 130$ °C) também diminui no decorrer do tempo do processo, conforme demonstra o gráfico da Figura A.4a. O perfil de umidade e temperatura do ar no interior da câmara de sinterização está apresentado na Figura A.4b.

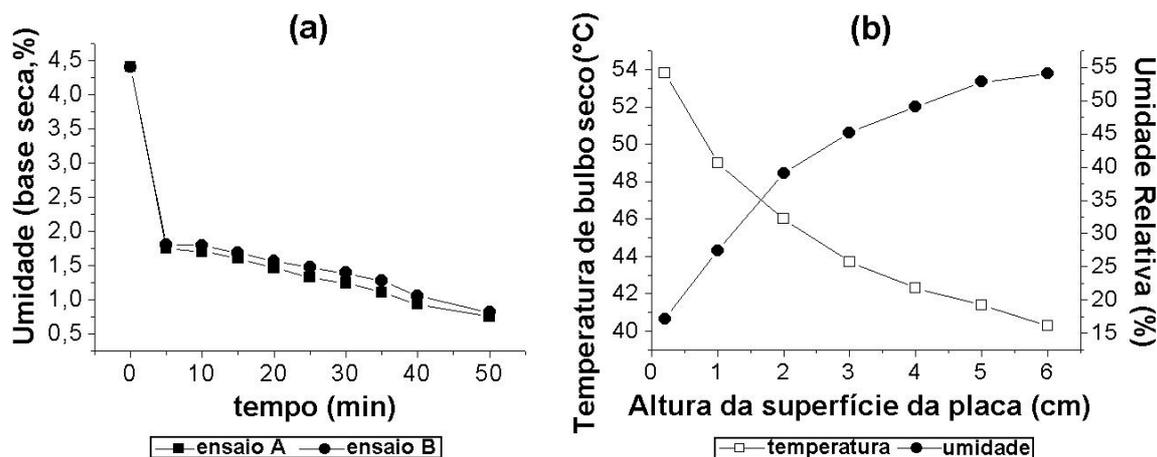


Figura A.4: (a) Variação do conteúdo de umidade do pó *Mor-rex 1920* em função do tempo de operação a $T_{placa} = 130\text{ °C}$ e (b) Condições do ar no interior da câmara de sinterização (placa de aquecimento a 110 °C).

Observa-se na Figura A.4 que a câmara de sinterização não conseguiu manter o conteúdo de umidade das amostras em um percentual que promovesse a aglomeração das partículas. Logo nos primeiros 5 minutos ocorreu uma redução significativa no conteúdo de umidade das amostras, de 4,1% para 1,8%. A partir deste momento, o conteúdo de umidade das amostras sofreu uma diminuição menos acentuada. As amostras dos ensaios com 50 minutos de aquecimento apresentaram conteúdos de umidade relativamente baixos, de aproximadamente 0,8%. A diminuição da umidade do material durante a aglomeração térmica está relacionada ao perfil de umidade e de temperatura do ar na corrente de recirculação em relação ao afastamento vertical da superfície da placa, apresentada na Figura 4.14b. A temperatura e a umidade relativa do ar a 1,0 cm da superfície da placa permaneceram, aproximadamente, a 61 °C e a 17%, respectivamente, quando a corrente de ar que entrava tinha 29 °C , e estava praticamente, saturada de vapor d'água. A uma distância de 5,0 cm da superfície da placa, a temperatura e umidade relativa do ar apresentaram valores de 43 °C e 42%, respectivamente.

Outros ensaios de sinterização realizados com amostras de pó *Mor-rex 1920* pré-umidificadas (9,1% de umidade, em base seca) e temperaturas de sinterização superiores a T_g do material também não formaram aglomerados. O material apresentava inicialmente uma rápida aglutinação com a formação de grumos frágeis que logo se desfaziam. Ensaios complementares de sinterização

utilizando pó de maltodextrina 1920, temperaturas de sinterização inferiores a Tg do material e níveis de intensidade de vibração abaixo da potência máxima do equipamento (até a mínima movimentação das partículas) também não promoveram o aumento de tamanho das partículas. Somente quando foi feita uma aspersão de água sobre o leito de partículas aquecida e agitada foi observada a formação de grânulos estáveis de maltodextrina.

Os resultados destes ensaios com o pó *Mor-rex 1920* indicaram que a câmara de sinterização, da forma como foi construída, não apresenta a capacidade de formação de aglomerados com esse material devido à dificuldade de manter a umidade do produto.

A.3.2 Influência do conteúdo de óleo

Para avaliar o efeito de outro agente ligante na sinterização foram realizados ensaios com leite em pó integral e desnatado. O leite em pó integral apresenta o óleo como agente ligante que permanece em contato com as partículas durante o aquecimento.

A Tabela A.2 apresenta os valores de conteúdo de umidade, diâmetro de partícula e tempo de molhamento do leite em pó integral e desnatado antes e depois de ser submetido ao processo de sinterização a 80 °C e 10 min de operação. Os valores de conteúdo de óleo e de Tg dos pós foram obtidos através da especificação do produto pelo fabricante e da literatura.

Tabela A.2: Diâmetro de partícula ($D_{p_{\text{Sauter}}}$) e tempo de molhamento (t_m) para o leite em pó integral e desnatado antes e após o processo de sinterização.

Material		% óleo, base seca ¹	Umidade, base seca*	Tg (°C) ²	$D_{p_{\text{Sauter}}}$ (mm)**	t_m (s)*
leite em pó comercial	integral	26	4,1 ± 0,1	62 ⁱ	0,25 ± 0,05	49 ± 10
	desnatado	0	3,4 ± 0,1	58 ⁱⁱ	0,31 ± 0,03	12 ± 3
leite em pó sinterizado	integral	-	2,7 ± 0,1	-	0,49 ± 0,09	294 ± 18
	desnatado	-	2,0 ± 0,1	-	0,32 ± 0,07	81 ± 7

*Média de três determinações;

**Média de duas determinações realizadas através de peneiramento;

¹Valores fornecidos pelo fabricante: Parmalat Brasil S/A Indústria de Alimentos (vide rótulo da embalagem).

²Jouppila e Ross (1994), valores apresentados para leite em pó com conteúdo de umidade, em base seca, de: (i) 4,0%, (ii) 3,7 %.

Na Tabela A.2 observa-se que o método de aglomeração térmica empregado proporcionou o aumento do tamanho das partículas de leite em pó integral. O leite desnatado não apresentou alteração quanto ao seu diâmetro de partícula. Pode-se concluir, portanto, que a presença de gordura favorece a adesão das partículas e a formação de aglomerados. No entanto, as amostras de leite em pó integral e desnatado submetidas a sinterização apresentaram valores de tempo de molhamento superiores ao material inicial. O método de aglomeração térmica utilizando óleo como agente ligante aumentou o diâmetro das partículas de leite em pó integral, mas diminuiu a instantaneidade do produto.

A.4 Conclusões

- O equipamento desenvolvido para a aglomeração térmica ou sinterização de pós não mantém o conteúdo de umidade das amostras em níveis desejáveis para a aglomeração e conseqüentemente não consegue aumentar o tamanho de partículas do pó comercial de maltodextrina Mor-rex 1920 e do leite em pó desnatado.

- A sinterização de leite em pó integral promove o aumento do tamanho das partículas (devido à presença do óleo com agente ligante), porém os aglomerados apresentam uma redução da sua instantaneidade em relação ao pó inicial.

APÊNDICE B: Caracterização dos pós *Mor-rex* contendo óleo

Neste apêndice estão os resultados das determinações físicas utilizadas na caracterização dos pós de maltodextrina *Mor-rex* 1910 contendo as frações de óleo de palma refinado.

B.1: Conteúdo de umidade dos pós contendo óleo

Tabela B.1.1: Conteúdo de umidade dos pós *Mor-rex* contendo óleo em diferentes proporções.

% lipídeos dos pós de maltodextrina (valores nominais)	Umidade dos pós <i>Mor-rex</i> contendo óleo, em base seca (%)*		
	oleína PN4	oleína PN6	estearina
5	3,99 ± 0,04	4,06 ± 0,01	4,20 ± 0,04
10	3,84 ± 0,03	3,88 ± 0,04	4,02 ± 0,01
15	3,77 ± 0,02	3,80 ± 0,01	3,83 ± 0,05
20	3,57 ± 0,04	3,49 ± 0,03	3,60 ± 0,02
25	3,36 ± 0,02	3,36 ± 0,01	3,50 ± 0,02

*Média de três determinações.

B.2: Diâmetro médio dos pós contendo óleo

Tabela B.2.1: Diâmetros de partícula dos pós de maltodextrina *Mor-rex* 1910 com as frações de óleo de palma em diferentes proporções.

% lipídeos (valores nominais)	Pós com as frações lipídicas:					
	Mor-rex + oleína PN4		Mor-rex + oleína PN6		Mor-rex + estearina	
	Dp (µm)*	N ^o partículas**	Dp (µm)*	N ^o partículas**	Dp (µm)*	N ^o partículas**
5	17,83	472	17,72	464	16,98	401
10	18,42	226	18,07	290	17,46	549
15	18,87	242	18,45	243	18,21	300
20	19,23	444	19,04	230	18,44	338
25	19,78	231	19,73	278	19,26	305

* D(N, 0,5)= diâmetro médio por número e comprimento de 50% das partículas; medida maior do diâmetro da elipse.

**Número de partículas da amostragem.

B.3: Densidade dos pós contendo óleoTabela B.3.1: Densidade real, *bulk* e *tapping* dos pós *Mor-rex* contendo óleo.

Maltodextrina Mor-rex 1910 contendo lipídeos (valores nominais)	Densidade (g/cm ³)		
	real*	<i>bulk</i> **	<i>tapping</i> **
com oleína PN4:			
5%	1,403 ± 0,002	0,426 ± 0,002	0,585 ± 0,005
10%	1,367 ± 0,006	0,417 ± 0,001	0,590 ± 0,004
15%	1,323 ± 0,005	0,400 ± 0,005	0,581 ± 0,007
20%	1,309 ± 0,001	0,385 ± 0,001	0,577 ± 0,002
25%	1,273 ± 0,001	0,382 ± 0,001	0,582 ± 0,005
com oleína PN6:			
5%	1,405 ± 0,001	0,423 ± 0,003	0,577 ± 0,006
10%	1,367 ± 0,002	0,415 ± 0,001	0,581 ± 0,003
15%	1,327 ± 0,001	0,401 ± 0,001	0,579 ± 0,004
20%	1,296 ± 0,001	0,392 ± 0,001	0,586 ± 0,003
25%	1,277 ± 0,001	0,386 ± 0,001	0,587 ± 0,005
com estearina:			
5%	1,402 ± 0,001	0,442 ± 0,001	0,580 ± 0,005
10%	1,353 ± 0,001	0,431 ± 0,001	0,590 ± 0,002
15%	1,328 ± 0,001	0,407 ± 0,001	0,570 ± 0,001
20%	1,310 ± 0,001	0,398 ± 0,001	0,569 ± 0,004
25%	1,283 ± 0,001	0,384 ± 0,008	0,556 ± 0,010

*Média de duas determinações realizadas em picnômetro automático a gás;

**Média de três determinações realizadas através de ensaios de proveta.

B.4: Número de Hausner e tempo de molhamento dos pós contendo óleo

Tabela B.4.1: Tempo de molhamento e de Número de Hausner dos pós contendo óleo.

Maltodextrina Mor-rex 1910 contendo lipídios (valores nominais)	tempo de molhamento (s)*		Número de Hausner*
	água a 24°C*	água a 56°C	
com oleína PN4:			
5%	1273 ± 68	660 ± 38	1,374 ± 0,010
10%	1209 ± 40	557 ± 45	1,415 ± 0,007
15%	4 ± 1	3 ± 1	1,454 ± 0,011
20%	3 ± 1	3 ± 1	1,500 ± 0,008
25%	3 ± 1	3 ± 1	1,525 ± 0,012
com oleína PN6:			
5%	1508 ± 78	735 ± 48	1,364 ± 0,007
10%	1458 ± 49	605 ± 44	1,399 ± 0,007
15%	28 ± 4	15 ± 3	1,442 ± 0,007
20%	5 ± 2	3 ± 1	1,494 ± 0,008
25%	4 ± 1	3 ± 1	1,518 ± 0,008
com estearina:			
5%	submersão parcial	904 ± 59	1,311 ± 0,006
10%	submersão parcial	663 ± 51	1,369 ± 0,007
15%	submersão parcial	479 ± 41	1,399 ± 0,007
20%	submersão parcial	329 ± 46	1,431 ± 0,007
25%	submersão parcial	26 ± 4	1,448 ± 0,007

*Média de três determinações.

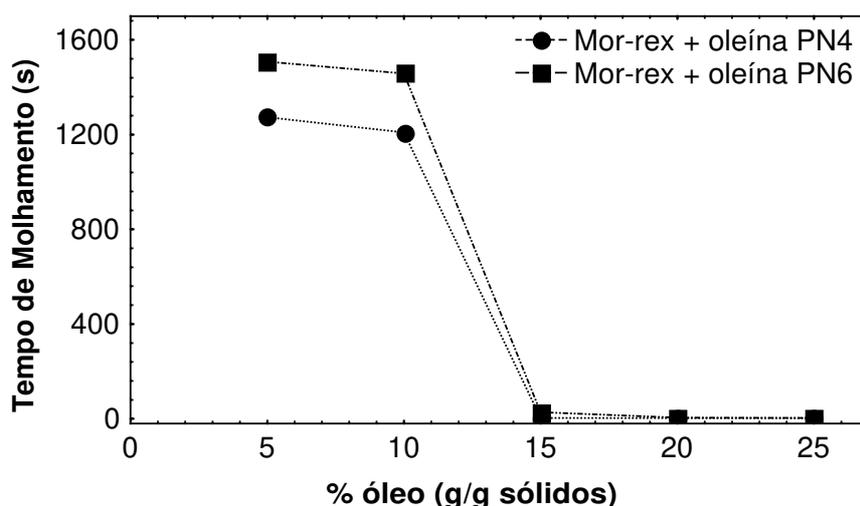


Figura B.4.1: Tempo de molhamento da maltodextrina contendo as oleínas PN4 e PN6 em diferentes proporções de óleo e água a temperatura ambiente (24 °C).

APÊNDICE C: Análise estatística dos planejamentos experimentais

O Apêndice C apresenta os resultados complementares da análise estatística obtida através dos planejamentos experimentais fatoriais utilizados para a realização dos ensaios de triagem dos parâmetros de operação no mini-instantaneizador por jato de vapor.

C.1: Planejamento experimental do pó *Mor-rex spray*

Tabela C.1.1: Análise de variância dos diâmetros de partícula dos aglomerados para o planejamento experimental 2² do pó *Mor-rex spray*.

Fonte	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{teste, 5%}
Regressão	0,05755 ^a	3 ^f	0,0191 ^k	4513,88 ^m	6,39*
Resíduos	1,7 10 ^{-5b}	4 ^g	4,25 10 ^{-6l}		
Falta de ajuste	1,4 10 ^{-5c}	1 ^h			
Erro puro	3,0 10 ^{-6d}	3 ⁱ			
Total	0,05757 ^e	7 ^j			
% da máxima variação explicada (R ² _{Aj.})		99,96 ⁿ			
% de máxima variação explicável (R ²)		99,98 ^o			

$$^a SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

$$^b SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$$

$$^c SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$$

$$^d SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$$

$$^e SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

$$^k MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$$

$$^l MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$$

$$^m F_{calculado} = \frac{MQ_R}{MQ_r}$$

$$^n R_{AJ.}^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T}$$

$$^o R^2 = \frac{SQ_T - SQ_R}{SQ_T}$$

^f calculado através da diferença: (nº de parâmetros do modelo estatístico – 1)

^g calculado através da diferença: (nº de ensaios – nº de parâmetros)

^h calculado através da diferença: (nº de ensaios distintos – nº de parâmetros)

ⁱ calculado através da diferença: (nº de pontos centrais – 1)

^j calculado através da diferença: (nº de experimentos – 1)

* valor obtido da Tabela A.4: Pontos de Percentagem de distribuição F, 5% apresentada por Barros Neto *et al.* (2002), p. 397.

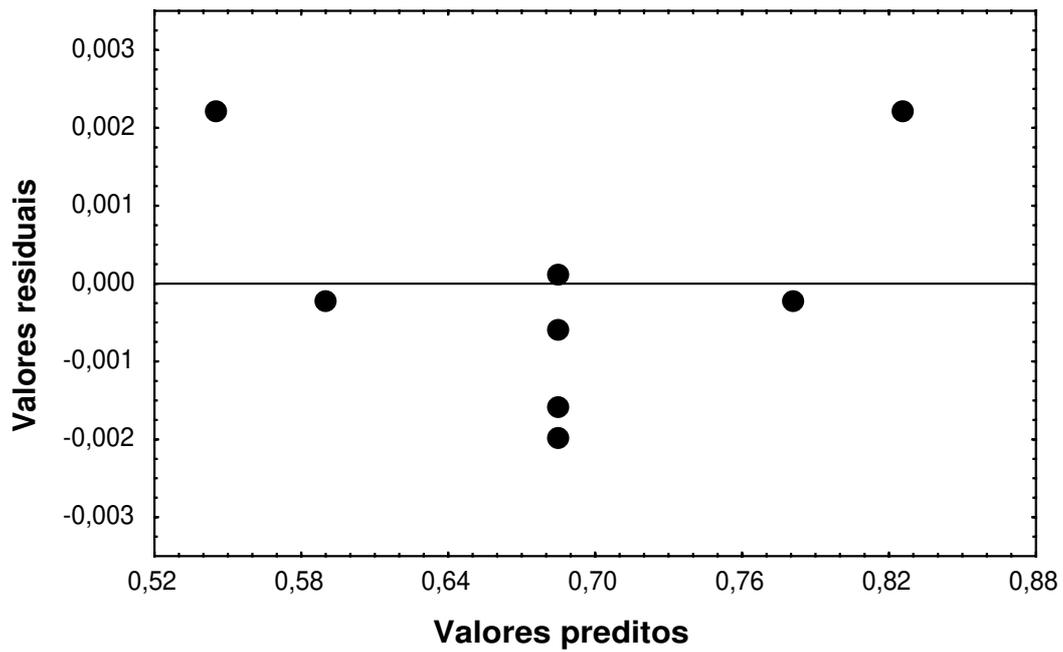


Figura C.1.1 Resíduos para o diâmetro dos aglomerados *Mor-rex spray*.

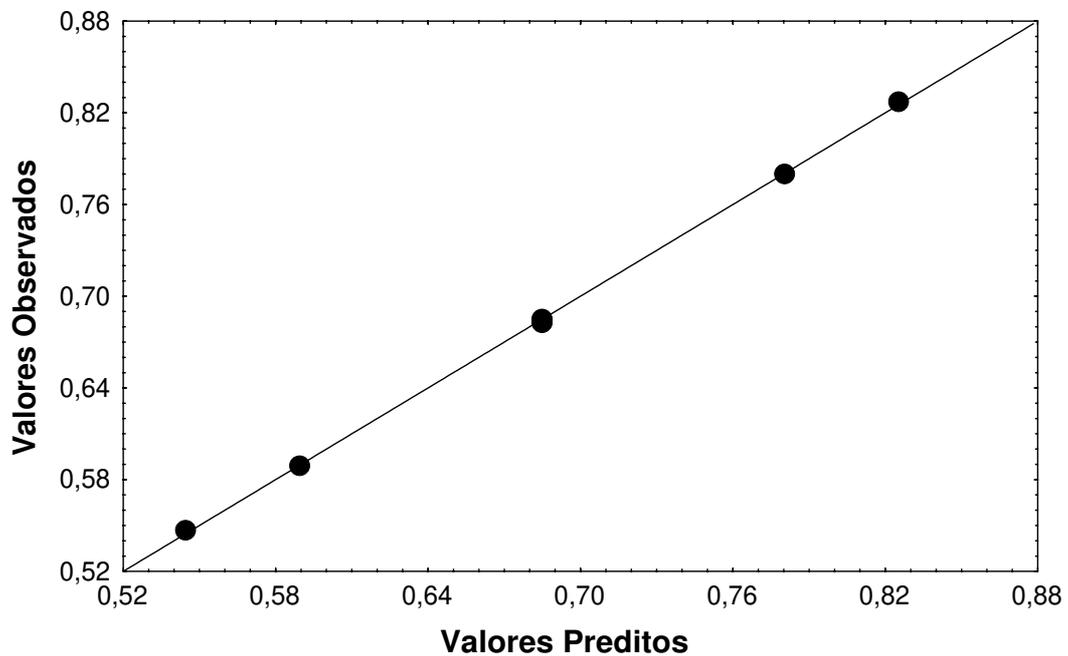
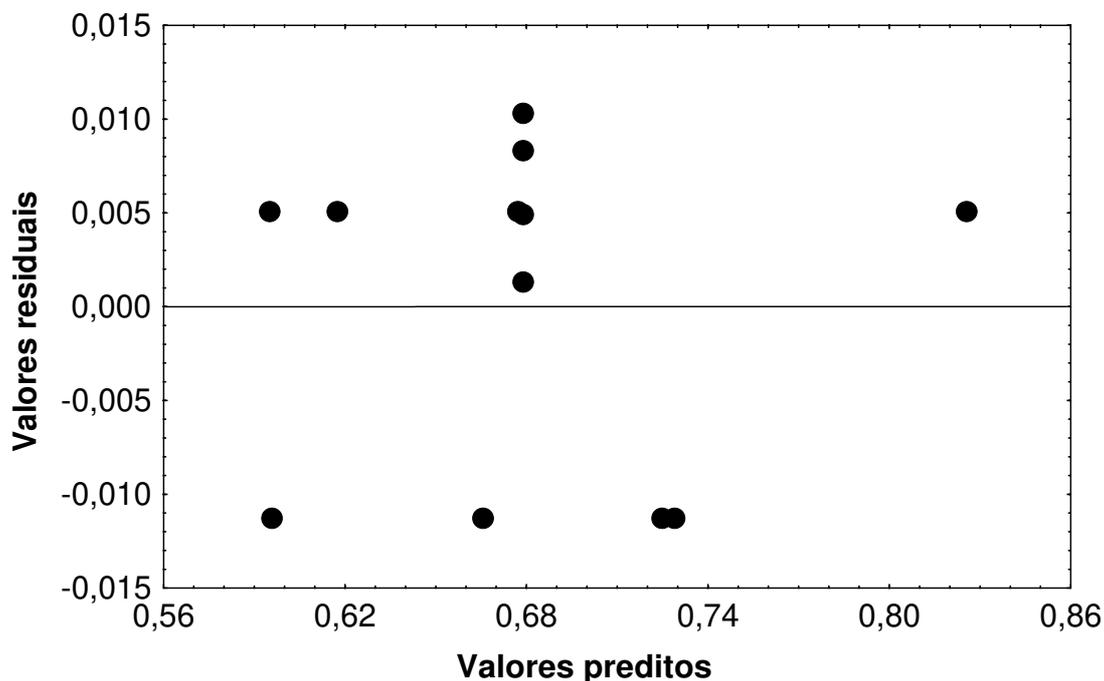


Figura C.1.2 Valores observados em função dos valores preditos para o diâmetro dos aglomerados *Mor-rex spray*.

C.2: Planejamento experimental dos pós *Mor-rex* contendo óleoTabela C.2.1: Análise de variância dos diâmetros de partícula dos aglomerados para o planejamento experimental 2^3 do pó *Mor-rex* contendo oleína PN4.

Fonte	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{teste, 5%}
Regressão	0,0437	6	$7,28 \cdot 10^{-3}$	31,75	4,95*
Resíduos	$1,14 \cdot 10^{-3}$	5	$2,29 \cdot 10^{-4}$		
Falta de ajuste	$1,09 \cdot 10^{-3}$	2			
Erro puro	$4,7 \cdot 10^{-5}$	3			
Total	0,04485	11			
% da máxima variação explicada (R ² ajuste)		95,32			
% de máxima variação explicável (R ²)		97,45			

* valor obtido da Tabela A.4: Pontos de Percentagem de distribuição F, 5% apresentada por Barros Neto *et al.* (2002), p. 397.

Figura C.2.1 Resíduos para o diâmetro dos aglomerados *Mor-rex* contendo oleína PN4.

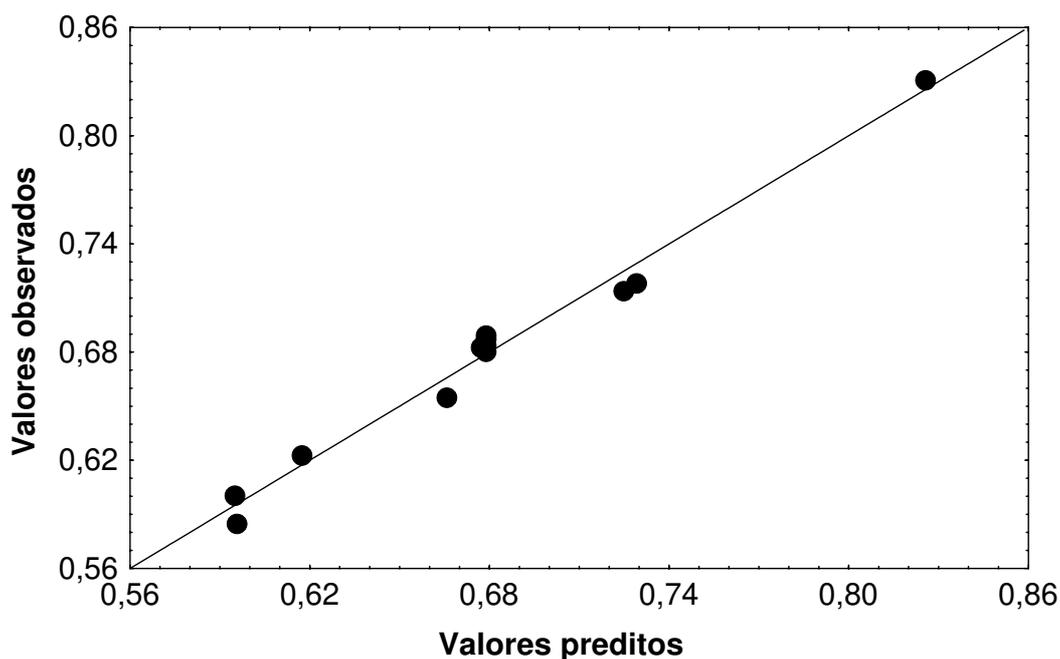


Figura C.2.2 Valores observados em função dos valores preditos para o diâmetro dos aglomerados *Mor-rex contendo oleína PN4*.

Tabela C.2.2: Análise de variância dos diâmetros de partícula dos aglomerados para o planejamento experimental 2³ do pó *Mor-rex contendo estearina*.

Fonte	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{teste, 5%}
Regressão	0,05343	6	8,9 10 ⁻³	33,47	4,95*
Resíduos	1,33 10 ⁻³	5	2,6 10 ⁻⁴		
Falta de ajuste	1,32 10 ⁻³	2			
Erro puro	2,0 10 ⁻⁶	3			
Total	0,05476	11			
% da máxima variação explicada (R ² ajuste)		95,55			
% de máxima variação explicável (R ²)		97,57			

* valor obtido da Tabela A.4: Pontos de Percentagem de distribuição F, 5% apresentada por Barros Neto *et al.* (2002), p. 397.

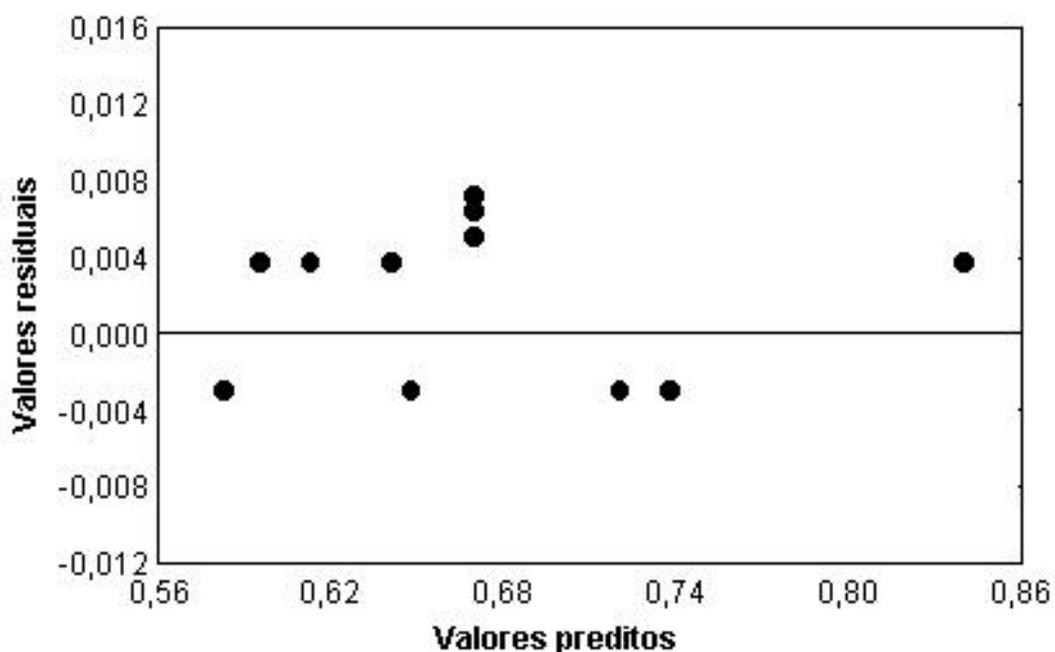


Figura C.2.3 Resíduos para o diâmetro dos aglomerados *Mor-rex contendo estearina*.

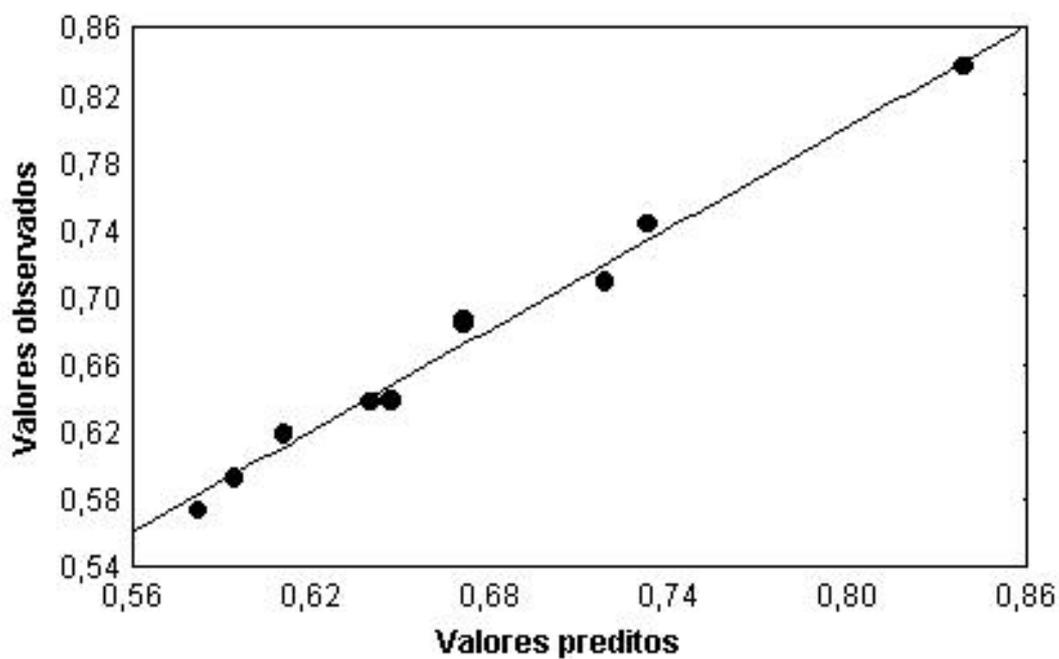


Figura C.2.4 Valores observados em função dos valores preditos para o diâmetro dos aglomerados *Mor-rex contendo estearina*.

APÊNDICE D: Ensaio de umidificação dos pós com e sem óleo

Os resultados do conteúdo de umidade e do ganho em conteúdo de umidade dos pós de maltodextrina com e sem óleo estão apresentados nas Tabelas D.1.1 e D.1.2, Item D.1. O material foi coletado antes de sua secagem.

No Item D.2, a Tabela D.2.1 apresenta os valores das frações mássicas de maltodextrina e do conteúdo de umidade dos pós contendo lipídeos, calculados a partir dos resultados dos ensaios de umidificação (Tabela D.1.1). Na Tabela D.2.2 estão os valores da temperatura de transição vítrea destes pós, calculados através da Equação de Gordon-Taylor para o sistema binário maltodextrina – água, com os resultados da Tabela D.2.1 e os valores de literatura.

D.1: Ganho em conteúdo de umidade dos pós

Tabela D.1.1: Conteúdo de umidade, em base seca (%), dos pós de maltodextrina em função do aumento da pressão do vapor.

Maltodextrina Mor-rex 1910	% óleo (valores nominiais)	Conteúdo de umidade (%) dos aglomerados dos ensaios sem secagem*		
		1,2 bar	1,55 bar	1,9 bar
<i>spray</i>	---	7,64 ± 0,02	8,48 ± 0,01	9,06 ± 0,01
	5	6,83 ± 0,03	7,33 ± 0,02	7,83 ± 0,02
	10	6,45 ± 0,01	6,91 ± 0,01	7,37 ± 0,02
com oleína PN4	15	6,01 ± 0,03	6,40 ± 0,01	6,83 ± 0,01
	20	5,66 ± 0,01	6,04 ± 0,01	6,45 ± 0,01
	25	5,25 ± 0,03	5,59 ± 0,02	5,96 ± 0,03
	5	7,15 ± 0,01	7,82 ± 0,02	8,43 ± 0,01
	10	6,68 ± 0,01	7,28 ± 0,01	7,81 ± 0,02
com estearina	15	6,23 ± 0,04	6,78 ± 0,01	7,26 ± 0,04
	20	5,80 ± 0,02	6,34 ± 0,01	6,78 ± 0,01
	25	5,39 ± 0,01	5,88 ± 0,02	6,29 ± 0,01

*Média de três determinações.

Tabela D.1.2: Ganho em conteúdo de umidade (%) da maltodextrina com e sem óleo em função do aumento da pressão do vapor dos ensaios de aglomeração por jato de vapor realizados sem a etapa de secagem.

Maltodextrina Mor-rex 1910	% óleo (valores nominais)	Ganho em conteúdo de umidade dos pós (%)*, razão de umidificação:		
		1,2 bar	1,55 bar	1,9 bar
<i>spray</i>	---	3,11	3,95	4,53
com oleína PN4	5	2,84	3,34	3,84
	10	2,61	3,07	3,53
	15	2,24	2,63	3,06
	20	2,09	2,47	2,88
	25	1,90	2,23	2,61
Com estearina	5	2,94	3,62	4,23
	10	2,66	3,26	3,79
	15	2,40	2,95	3,43
	20	2,20	2,74	3,18
	25	1,89	2,37	2,79

*Resultados obtidos através da diferença entre os valores de umidade do material coletado nos ensaios de umidificação (Tabela D.1.1) e o dos pós produzidos no *spray-dryer* da Planta Piloto (Tabela B.1.1).

D.2: Estimativa da Tg dos pós umidificados

Tabela D.2.1: Frações mássicas de maltodextrina e de umidade dos pós com e sem óleo umidificados.

Maltodextrina Mor-rex 1910	%óleo (g/g _{sólidos})	Fração mássica de maltodextrina, Pv (bar):			Fração mássica de água, Pv (bar):		
		1,2	1,55	1,9	1,2	1,55	1,9
<i>spray</i>	0	0,924	0,915	0,909	0,076	0,085	0,091
	5,241	0,879	0,874	0,869	0,068	0,073	0,078
	10,124	0,834	0,830	0,825	0,065	0,069	0,074
com oleína PN4	16,188	0,778	0,774	0,770	0,060	0,064	0,068
	20,538	0,738	0,734	0,730	0,057	0,060	0,065
	26,264	0,685	0,681	0,678	0,053	0,056	0,060
	4,366	0,885	0,878	0,872	0,071	0,078	0,084
	9,539	0,838	0,832	0,827	0,067	0,073	0,078
com estearina	14,682	0,791	0,785	0,781	0,062	0,068	0,073
	19,736	0,745	0,739	0,735	0,058	0,063	0,068
	25,223	0,694	0,689	0,685	0,054	0,059	0,063

Tabela D.2.2: Valores de Tg dos pós com e sem óleo umidificados.

Maltodextrina Mor-rex 1910	%óleo (g/g _{sólidos})	Tg calculada através da Eq. de Gordon- Taylor para sistema binário, Pv (bar)*:		
		1,2	1,55	1,9
<i>spray</i>	0	75,6	68,5	63,9
	5,241	79,3	74,7	70,3
	10,124	79,5	75,1	70,8
com oleína PN4	16,188	79,6	75,5	71,3
	20,538	80,0	75,9	71,5
	26,264	80,0	76,1	71,8
	4,366	77,0	71,0	65,8
	9,539	77,7	72,1	67,3
com estearina	14,682	78,5	72,9	68,3
	19,736	79,1	73,4	68,8
	25,223	79,3	73,7	69,1

*Valores da literatura utilizados: Água: Tg = -135 °C; cp = 1,94 kJ/g °C (SUGISAKI *et al.*, 1968); Maltodextrina DE 10 anidra: Tg = 160 °C; cp = 0,11 kJ/g °C (ROOS e KAREL, 1991b).

APÊNDICE E: Caracterização dos aglomerados de maltodextrina

O Apêndice E apresenta os resultados das determinações físicas utilizadas para caracterizar os aglomerados e avaliar a influência do conteúdo e tipo de fase lipídica na aglomeração por jato de vapor da maltodextrina Mor-rex 1910 com e sem óleo.

As Figuras E.1.1, E.2.1 e E.2.2 apresentam as distribuições de tamanho dos aglomerados de maltodextrina obtidos pelos ensaios de peneiramento que avaliaram a diâmetro médio dos produtos e a sua estabilidade à vibração.

E.1: Conteúdo de umidade e diâmetro médio dos aglomerados

Tabela E.1.1: Conteúdo de umidade e diâmetro médio dos aglomerados com e sem óleo produzidos nos ensaios de aglomeração a 100°C e 1,9 bar.

Aglomerados de Maltodextrina Mor-rex 1910	Umidade, base seca (%)**	Dp _{Sauter} *** (mm)
Comercial	4,21 ± 0,01	0,91 ± 0,02
<i>spray</i>	4,03 ± 0,01	0,84 ± 0,02
com oleína PN4*:		
5%	3,52 ± 0,01	0,65 ± 0,02
10%	3,01 ± 0,01	0,69 ± 0,01
15%	2,55 ± 0,02	0,75 ± 0,01
20%	2,19 ± 0,02	0,79 ± 0,02
25%	1,99 ± 0,03	0,85 ± 0,01
com oleína PN6*:		
5%	3,66 ± 0,03	0,67 ± 0,02
10%	3,24 ± 0,01	0,71 ± 0,02
15%	2,69 ± 0,01	0,75 ± 0,01
20%	2,37 ± 0,02	0,80 ± 0,01
25%	2,11 ± 0,01	0,84 ± 0,02
com estearina*:		
5%	3,96 ± 0,02	0,72 ± 0,02
10%	3,39 ± 0,01	0,74 ± 0,01
15%	2,92 ± 0,02	0,77 ± 0,01
20%	2,72 ± 0,01	0,80 ± 0,02
25%	2,49 ± 0,03	0,85 ± 0,01

*Valores nominais de conteúdo de lipídeos

**Média de três determinações.

*** Média de quatro determinações (duplicatas dos ensaios de aglomeração A e B), tempo e intensidade de vibração do jogo de peneiras iguais a 5 min e a nível 3, respectivamente.

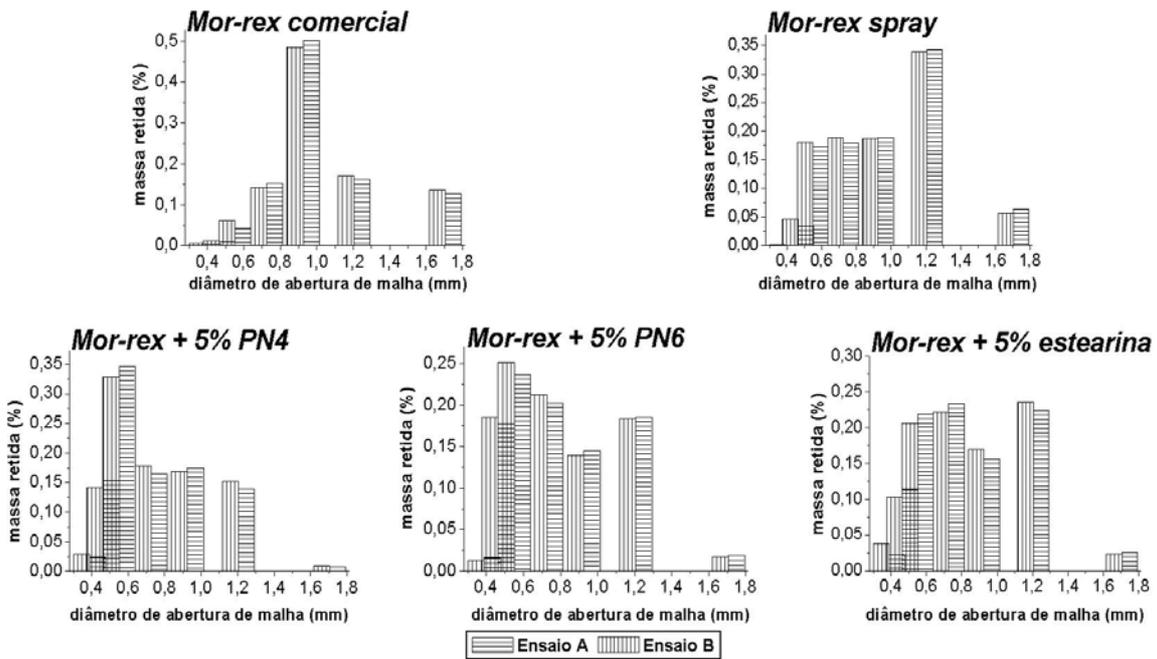


Figura E.1.1: Distribuição de tamanho de partícula dos aglomerados de maltodextrina obtidos nos ensaios de aglomeração e suas réplicas (tempo de vibração: 5 min; intensidade de vibração: nível 3).

E.2: Estabilidade à vibração dos aglomerados

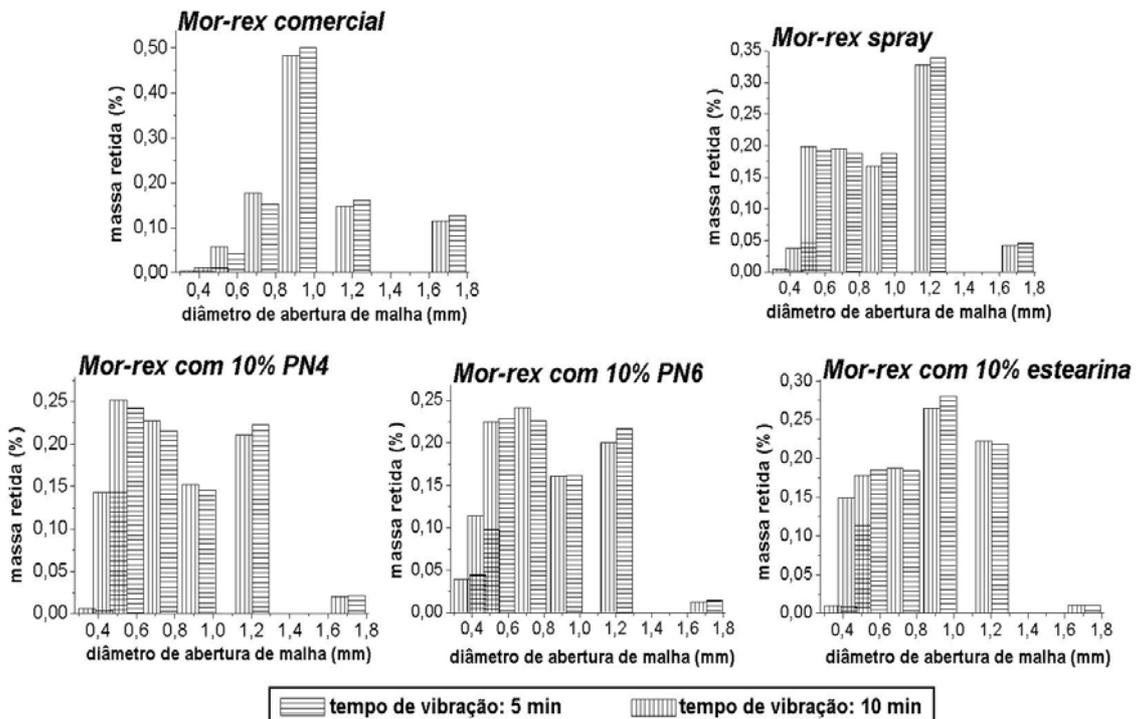


Figura E.2.1: Distribuição de tamanho de partícula dos aglomerados de maltodextrina. Tempo de vibração: 5 e 10 min; intensidade de vibração: nível 3.

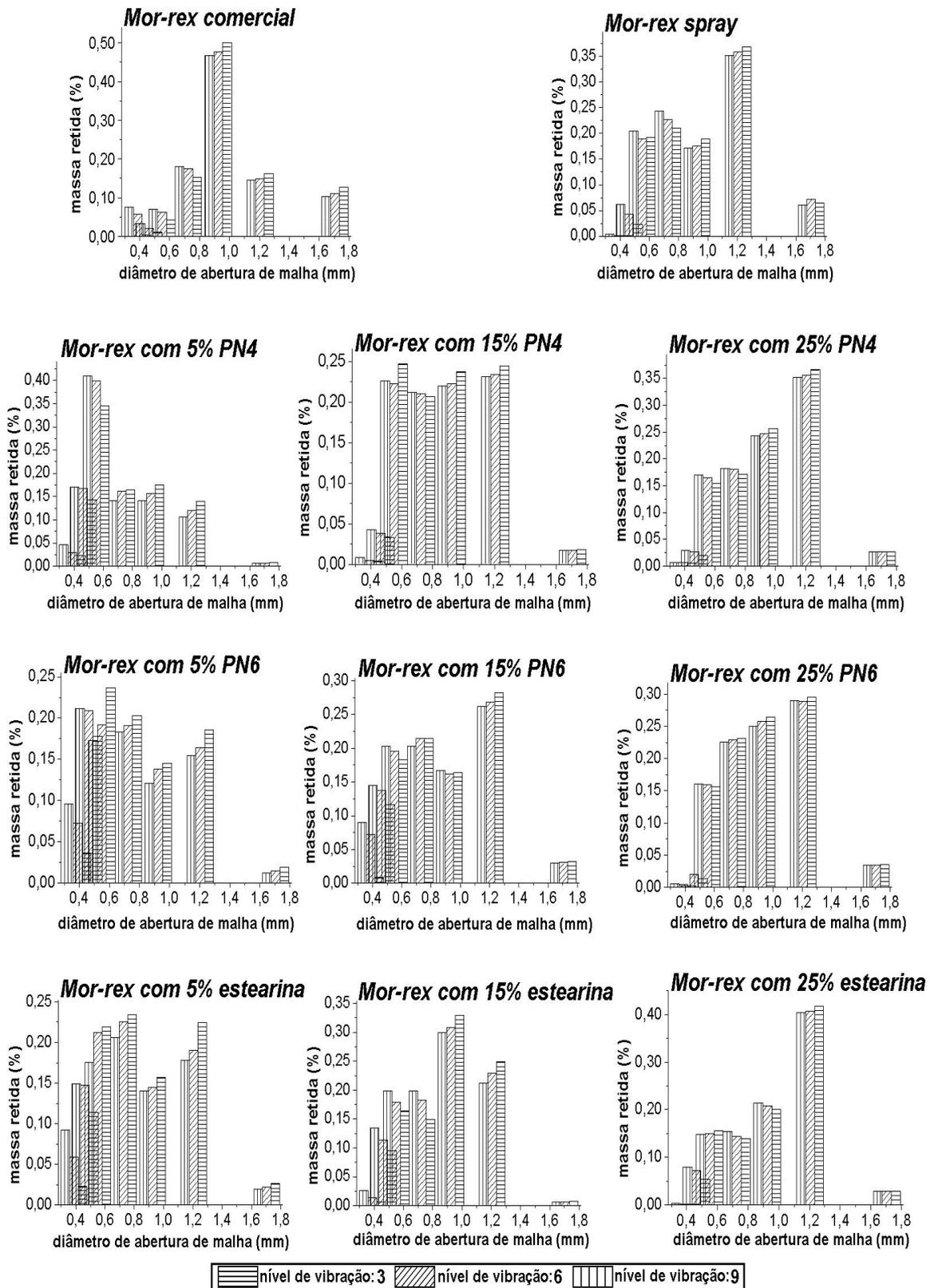


Figura E.2.2: Distribuição de tamanho de partícula dos aglomerados de maltodextrina. Intensidade de vibração: níveis 3, 6 e 9; tempo de vibração: 5 min.

Tabela E.2.1: Diâmetro médio dos aglomerados ($D_{p_{Sauter}}$) de maltodextrina obtidos nos ensaios de estabilidade à vibração.

Aglomerados de Maltodextrina Mor-rex 1910	% óleo (valores nominais)	Diâmetro de partícula, $D_{p_{Sauter}}$ (mm); variáveis			
		Nível de vibração =3; tempos:		Tempo = 5 min; níveis de vibração:	
		5 min	10 min	6	9
comercial	---	$0,91 \pm 0,02$	$0,91 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,03$
<i>spray</i>	---	$0,84 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,05$	$0,80 \pm 0,02$	$0,80 \pm 0,06$
com oleína PN4	5	$0,65 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,05$	$0,56 \pm 0,03$
	10	$0,69 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,03$	$0,64 \pm 0,08$	$0,62 \pm 0,02$
	15	$0,75 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,07$	$0,71 \pm 0,03$
	20	$0,79 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,03$	$0,76 \pm 0,09$	$0,75 \pm 0,09$
	25	$0,85 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,09$	$0,81 \pm 0,09$
com oleína PN6	5	$0,67 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,03$	$0,61 \pm 0,09$	$0,59 \pm 0,05$
	10	$0,71 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,04$	$0,63 \pm 0,01$
	15	$0,75 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,03$	$0,69 \pm 0,09$	$0,69 \pm 0,02$
	20	$0,80 \pm 0,01$	$0,80 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,09$	$0,75 \pm 0,02$
	25	$0,84 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,02$	$0,81 \pm 0,03$	$0,82 \pm 0,09$
com estearina	5	$0,72 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,04$
	10	$0,74 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,03$	$0,67 \pm 0,09$	$0,66 \pm 0,08$
	15	$0,77 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,02$	$0,71 \pm 0,09$	$0,70 \pm 0,04$
	20	$0,80 \pm 0,02$	$0,79 \pm 0,03$	$0,75 \pm 0,09$	$0,75 \pm 0,05$
	25	$0,85 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,02$	$0,79 \pm 0,09$	$0,79 \pm 0,02$

*Valores obtidos na distribuição de tamanho de partícula para determinação do diâmetro médio dos aglomerados (ver Tabela E.1.1);

**Média de duas determinações.

Tabela E.2.2: Variação do diâmetro médio dos aglomerados dos ensaios de estabilidade à vibração em relação ao diâmetro médio obtido com tempo de 5 min e nível de intensidade de vibração igual a 3.

Aglomerados de maltodextrina Mor-rex 1910	% óleo (valores nominais)	$\frac{Dp_{\text{nível 3, 5 min}} - Dp}{Dp_{\text{nível 3, 5 min}}} \times 100$		
		$Dp_{\text{nível 3, 10 min}}$	$Dp_{\text{nível 6, 5 min}}$	$Dp_{\text{nível 9, 5 min}}$
comercial	---	0,66	4,70	5,72
<i>spray</i>	---	0,86	5,20	6,89
com oleína PN4	5	2,78	8,63	12,80
	10	2,65	8,30	11,72
	15	2,15	7,26	8,55
	20	1,99	4,34	5,72
	25	1,86	3,00	3,55
com oleína PN6	5	3,11	10,12	12,67
	10	3,07	7,55	11,48
	15	2,72	7,49	8,81
	20	2,56	4,26	6,25
	25	2,27	3,52	4,02
com estearina	5	3,25	11,34	13,29
	10	3,05	10,39	12,05
	15	3,16	9,30	10,34
	20	2,81	7,00	7,59
	25	2,41	4,47	5,30

E.3: Resistência mecânica dos aglomerados

Tabela E.3.1: Força de compressão dos aglomerados de maltodextrina.

Aglomerados de Maltodextrina Mor-rex 1910	% óleo (valores nominais)	Força de compressão (N)*	
		Média e desvio padrão	Coefficiente de variação (%)
Comercial	---	59,62 ± 5,29	7,60
<i>spray</i>	---	54,97 ± 4,20	6,46
com oleína PN4	5	29,30 ± 2,07	7,07
	10	39,42 ± 3,37	8,54
	15	47,02 ± 3,31	7,04
	20	56,85 ± 2,93	5,15
	25	75,08 ± 6,27	8,35
com oleína PN6	5	26,02 ± 1,31	5,02
	10	38,69 ± 2,61	6,75
	15	43,48 ± 3,65	8,39
	20	49,50 ± 5,97	12,06
	25	70,47 ± 2,85	4,04
com estearina	5	24,56 ± 2,27	9,23
	10	38,19 ± 3,72	9,73
	15	42,00 ± 4,68	11,15
	20	44,10 ± 3,19	7,24
	25	61,16 ± 5,15	8,42

*Média de quatro a oito determinações.

As Figuras E.3.1, E.3.2 e E.3.3 apresentam os resultados das determinações de resistência mecânica dos aglomerados de maltodextrina obtidos nos ensaios de força de compressão realizados no texturômetro *TA-XT2i*[®] *Texture Analyser* com sonda modelo SMS P/20L do Laboratório de Instrumentação do Departamento de Tecnologia de Alimentos da FEA/Unicamp.

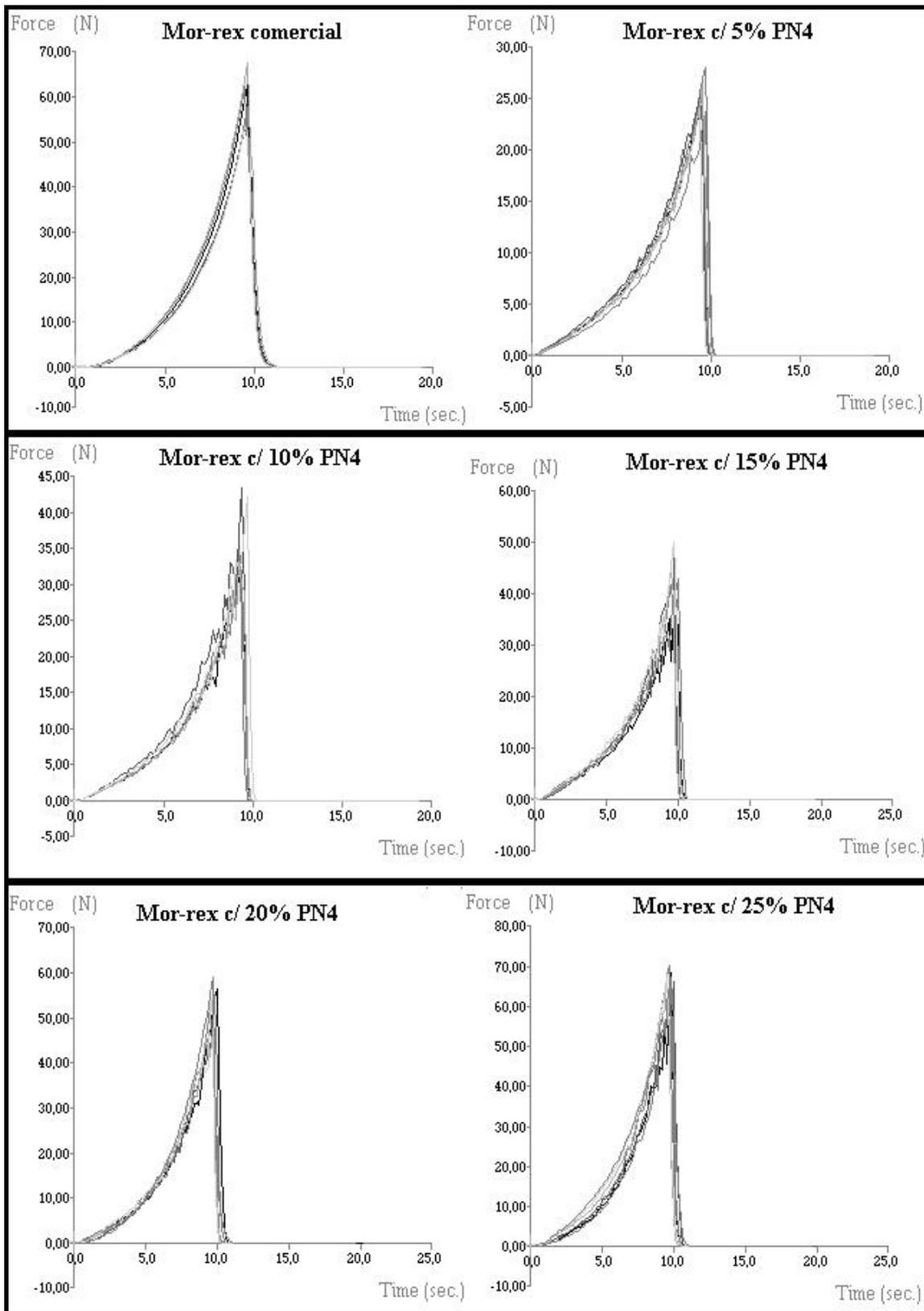


Figura E.3.1: Resistência mecânica dos aglomerados dos pós *Mor-rex comercial* e *Mor-rex contendo oleína PN4* em diferentes proporções de óleo.

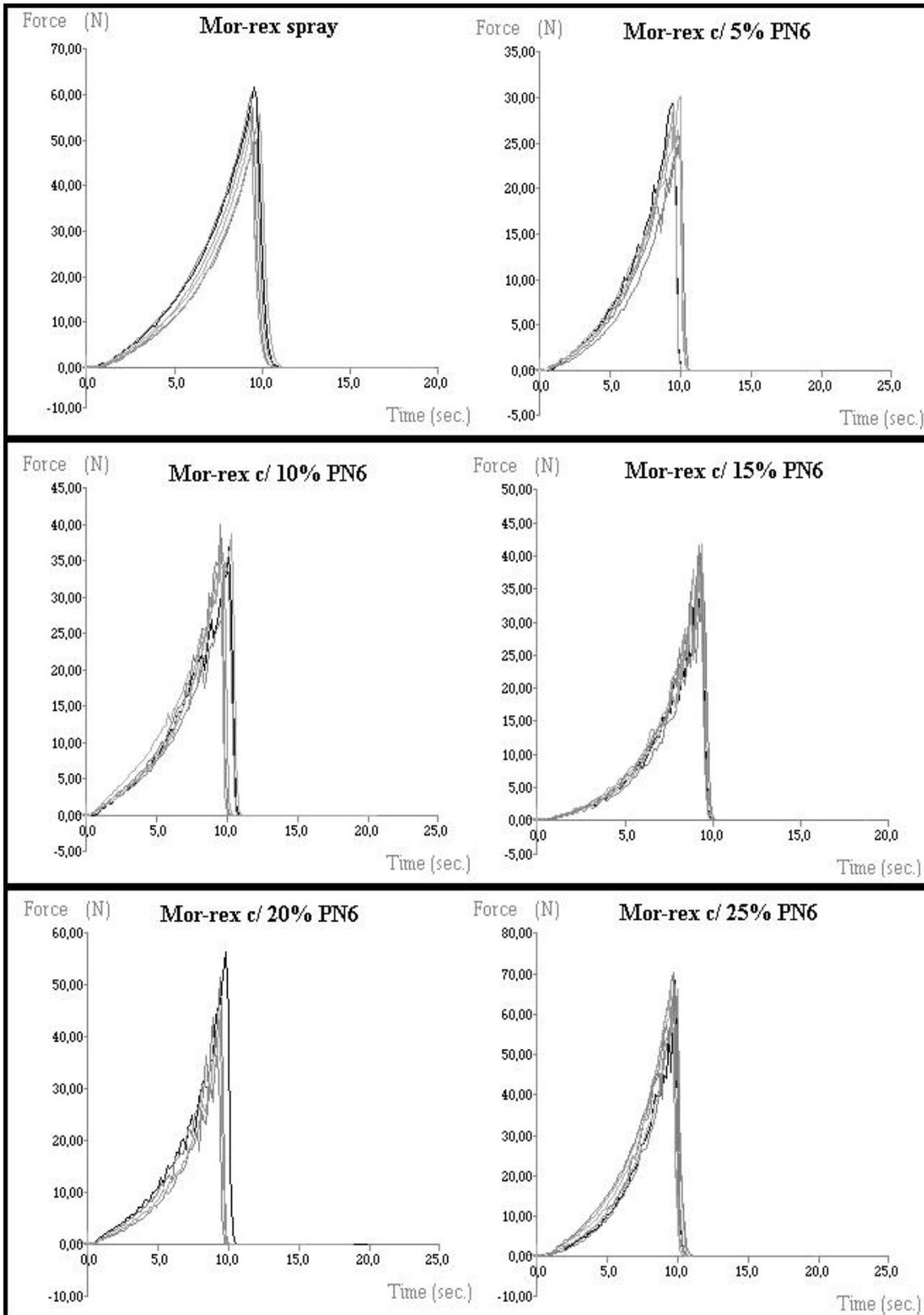


Figura E.3.2: Resistência mecânica dos aglomerados dos pós *Mor-rex spray* e *Mor-rex* contendo oleína PN6 em diferentes proporções de óleo.

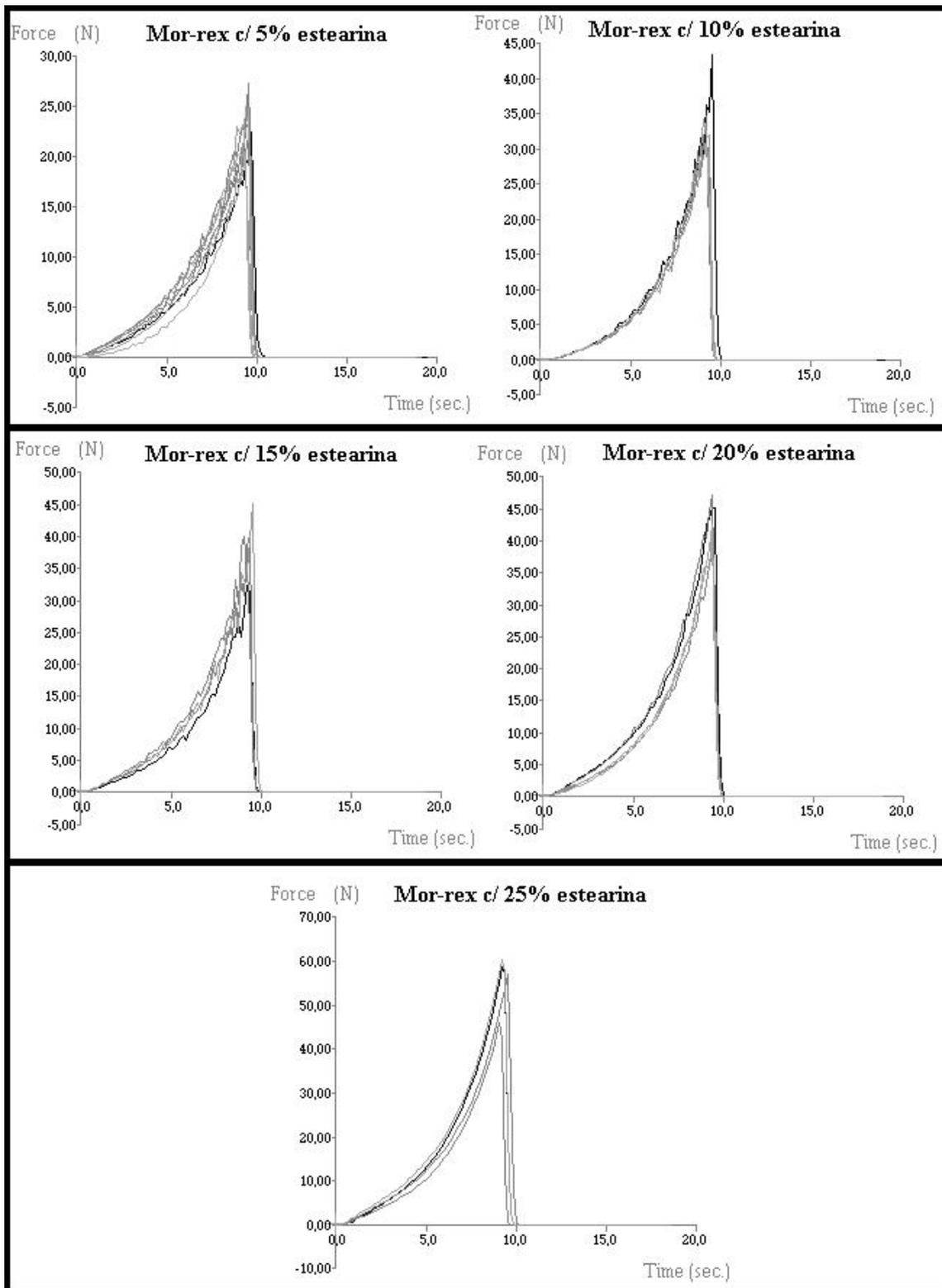


Figura E.3.3: Resistência mecânica dos aglomerados dos pós *Mor-rex* contendo estearina em diferentes proporções de óleo.

E.4: Densidade dos aglomeradosTabela E.4.1: Densidade real, *bulk* e *tapping* dos aglomerados dos pós maltodextrina Mor-rex 1910 com e sem óleo.

Aglomerados de maltodextrina Mor-rex 1910	Densidade (g/cm ³)		
	real*	<i>bulk</i> **	<i>tapping</i> **
comercial		0,163 ± 0,005	0,262 ± 0,006
<i>spray</i>	1,408 ± 0,001	0,175 ± 0,001	0,274 ± 0,004
com oleína PN4***:			
5%	1,421 ± 0,002	0,199 ± 0,002	0,308 ± 0,006
10%	1,344 ± 0,001	0,212 ± 0,003	0,321 ± 0,003
15%	1,334 ± 0,001	0,223 ± 0,002	0,332 ± 0,004
20%	1,314 ± 0,001	0,249 ± 0,002	0,356 ± 0,001
25%	1,276 ± 0,001	0,304 ± 0,001	0,426 ± 0,002
com oleína PN6***:			
5%	1,398 ± 0,001	0,201 ± 0,003	0,310 ± 0,007
10%	1,394 ± 0,001	0,215 ± 0,003	0,323 ± 0,005
15%	1,335 ± 0,001	0,225 ± 0,003	0,336 ± 0,003
20%	1,317 ± 0,001	0,258 ± 0,002	0,367 ± 0,002
25%	1,278 ± 0,001	0,312 ± 0,001	0,436 ± 0,002
com estearina***:			
5%	1,417 ± 0,001	0,212 ± 0,003	0,328 ± 0,004
10%	1,359 ± 0,001	0,225 ± 0,004	0,338 ± 0,005
15%	1,305 ± 0,001	0,242 ± 0,001	0,358 ± 0,000
20%	1,300 ± 0,001	0,282 ± 0,001	0,393 ± 0,003
25%	1,287 ± 0,001	0,338 ± 0,001	0,456 ± 0,003

*Média de duas determinações realizadas em picnômetro automático a gás;

**Média de três determinações realizadas através de ensaios de proveta.

***Valores nominais de conteúdo de lipídeos.

E.5: Número de Hausner e tempo de molhamento dos aglomerados

Tabela E.5.1: Tempo de molhamento e Número de Hausner dos aglomerados dos pós maltodextrina Mor-rex 1910 com e sem óleo.

Maltodextrina	Mor-rex 1910	Número de Hausner	Tempo de molhamento (s)*, água a 56°C
	Comercial	1,610 ± 0,009	3 ± 1
	<i>spray</i>	1,563 ± 0,013	4 ± 1
com oleína PN4**:			
	5%	1,543 ± 0,013	10 ± 2
	10%	1,512 ± 0,008	6 ± 1
	15%	1,488 ± 0,000	5 ± 1
	20%	1,431 ± 0,007	3 ± 1
	25%	1,405 ± 0,011	3 ± 1
com oleína PN6**:			
	5%	1,543 ± 0,013	10 ± 2
	10%	1,500 ± 0,008	7 ± 1
	15%	1,494 ± 0,008	4 ± 1
	20%	1,426 ± 0,007	3 ± 1
	25%	1,399 ± 0,007	3 ± 1
com estearina**:			
	5%	1,550 ± 0,009	15 ± 2
	10%	1,500 ± 0,008	11 ± 2
	15%	1,476 ± 0,008	7 ± 2
	20%	1,394 ± 0,007	5 ± 1
	25%	1,349 ± 0,006	4 ± 1

*Média de três determinações.

**Valores nominais de conteúdo de lipídeos.

APÊNDICE F: Calibração dos equipamentos

Neste apêndice encontram-se os resultados dos testes de calibração dos equipamentos utilizados para o monitoramento dos parâmetros de operação dos ensaios de aglomeração.

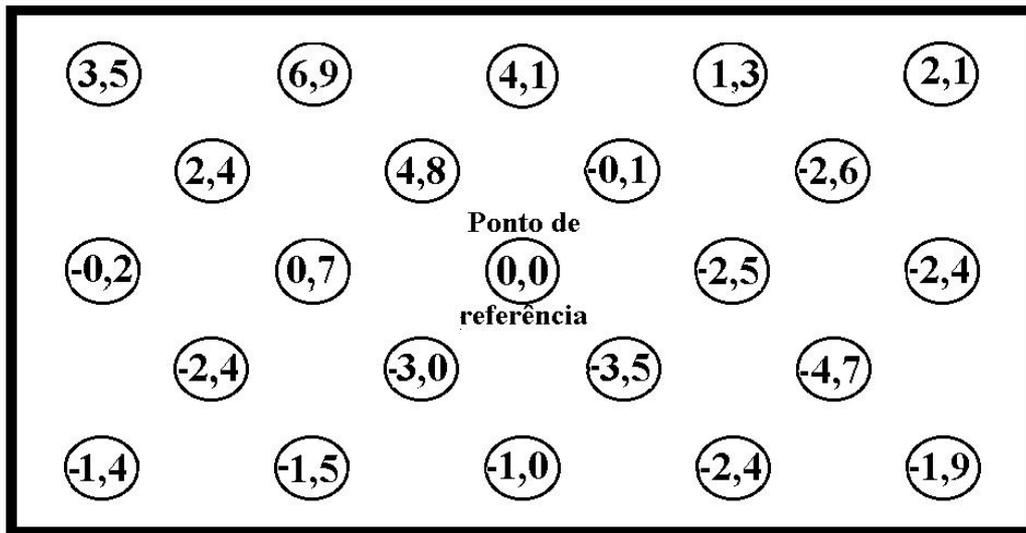


Figura F.1: Distribuição de temperatura na superfície da placa do sinterizador-aglomerador. Temperatura de referência: 120°C.

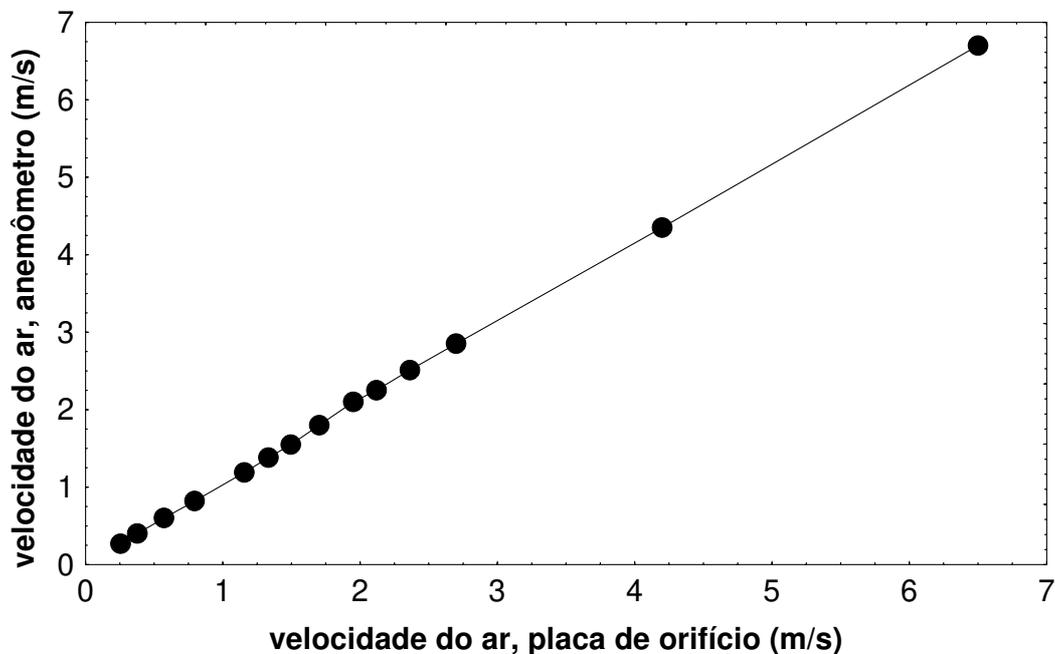


Figura F.2: Valores de velocidade do ar do anemômetro em função dos resultados da placa de orifício do Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem do DTF/FEQ/Unicamp a temperatura ambiente (27°C).

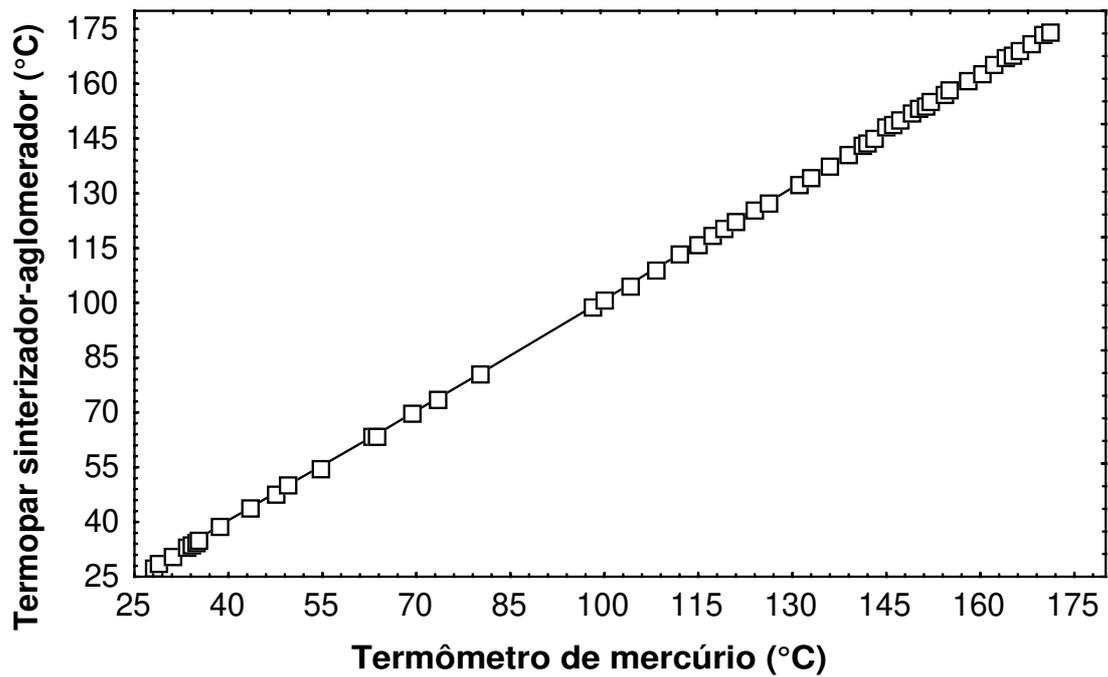


Figura F.3: Valores de temperatura do termopar localizado na superfície da placa de aquecimento em função dos resultados do termômetro de mercúrio padrão.

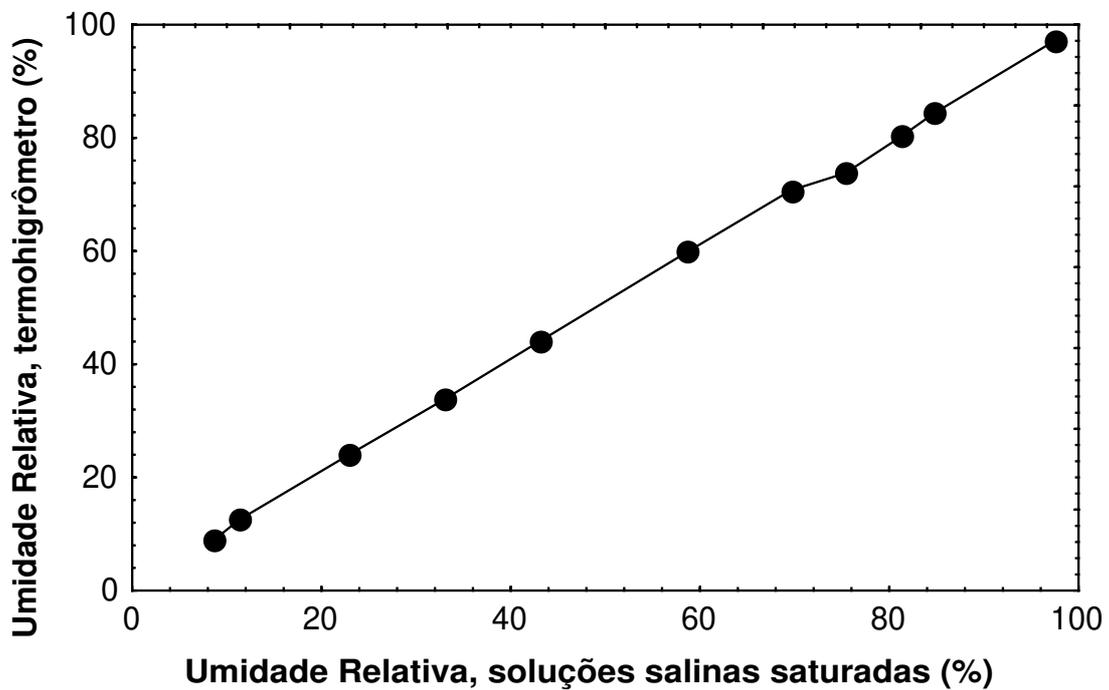


Figura F.4: Valores de umidade relativa do termohigrômetro em função dos resultados obtidos através de soluções saturadas salinas apresentadas por Greenspan (1977).

APÊNDICE G: Fotos das etapas dos ensaios experimentais

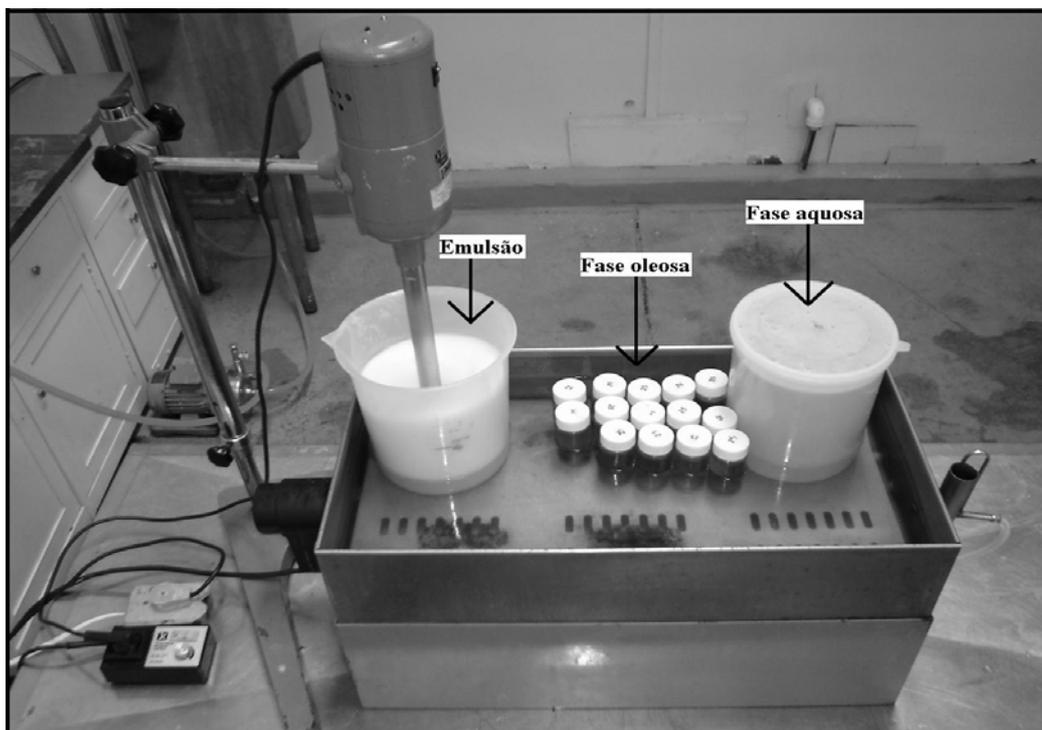


Figura G.1: Fotografia do sistema utilizado para o preparo das emulsões de maltodextrina com estearina de palma.

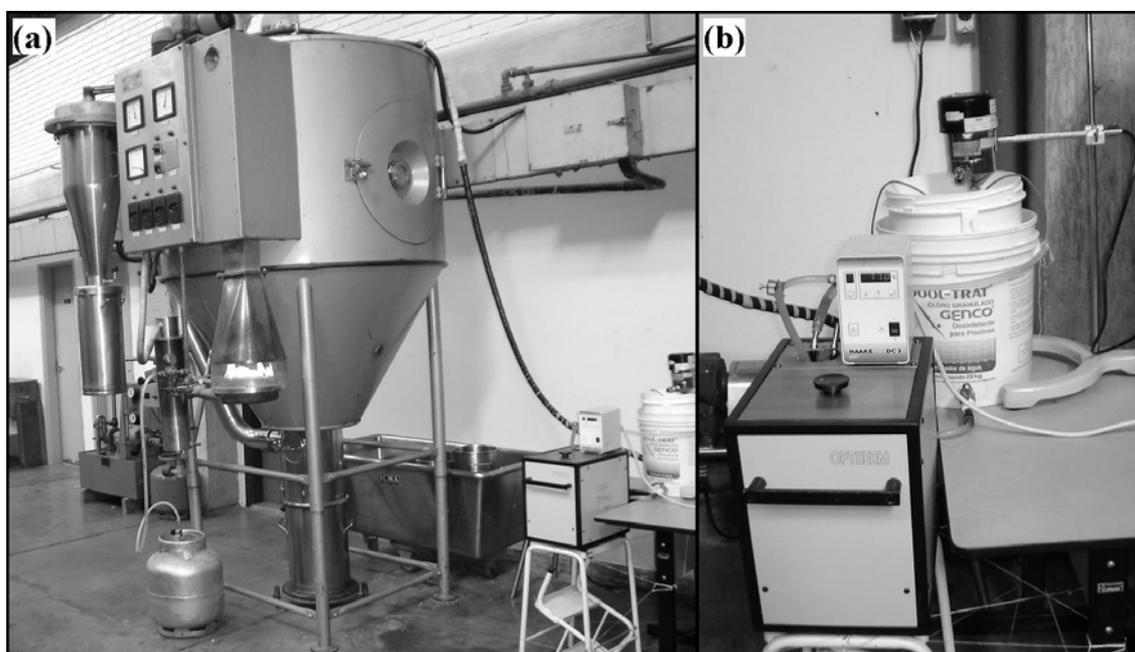


Figura G.2: Fotografias dos equipamentos utilizados para a produção dos pós com óleo: (a) *Spray-dryer* da Planta Piloto do DEA/FEA/Unicamp; (b) sistema de alimentação em banho-maria das emulsões de maltodextrina com estearina.



Figura G.3: Fotografia do sistema utilizado para a coleta do produto umidificado dos ensaios para determinação do ganho de umidade dos pós Mor-rex com e sem óleo realizados no mini-instantaneizador do Cereal Chocotec/ITAL.