

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

2002.062.46

**Desprendimento de filmes de pastas alimentícias
durante a secagem sobre superfícies de sólidos e
sua relação com a Transição Vítreas.**

Autora: ***Fernanda Paula Collares***

Orientador: Prof.^o. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

Co-Orientador: Prof.^o. Dr. José Roberto Delalibera Finzer

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos
exigidos para a obtenção do título de Doutor
em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Outubro/2001

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	C684d
V.º	47488
T.º	837/10.2
P.º	0 2
PREC.º	25 11 00
DATA	05-02-02
N.º CPO	

CM0016347B-B

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C684d Collares, Fernanda Paula
Desprendimento de filmes de pastas alimentícias durante a secagem sobre superfícies de sólidos e sua relação com a transição vítrea / Fernanda Paula Collares. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientadores: Theo Guenter Kieckbusch, José Roberto Delalibera Finzer.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Secagem. 2. Alimentos - Desidratação. 3. Carboidratos. I. Kieckbusch, Theo Guenter. II. Finzer, José Roberto Delalibera. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Tese de Doutorado defendida por Fernanda Paula Collares e aprovada em 08 de outubro de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch – FEQ/UNICAMP - Orientador



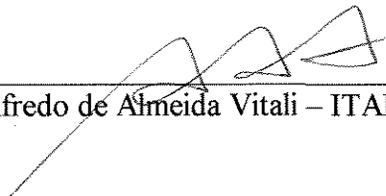
Prof. Dr. José Romário Limaverde – FEQ/UFU



Prof. Dr. José Teixeira Freire – FEQ/UFSCar



Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral – FZEA/USP



Dr. Alfredo de Almeida Vitali – ITAL

Ciente:



Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer – URI, Erechim, RS – Co-Orientador

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química, defendida por Fernanda Paula Collares e aprovada pela Comissão Julgadora em 8 de outubro de 2001.



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch - Orientador

Aos meus pais, Edgard e Marta, pelo amor incondicional, pelo apoio constante e pelo exemplo de honestidade e caráter que conduziram a minha formação pessoal e intelectual.

Agradecimentos

Ao Prof^o. Dr. Theo Guenter Kieckbusch, pela sua orientação precisa e ensinamentos transmitidos com objetiva clareza e pela sua tranqüilidade e amizade, que tornaram este caminho calmo e prazeroso.

Ao Prof^o José Roberto Delalibera Finzer, meu co-orientador, pela dedicação, paciência e direcionamento eficaz durante o andamento da pesquisa e pela grande amizade e carinho desenvolvidos durante estes anos.

À Prof^a Mônica Alonso Cotta, do Departamento de Física Aplicada da UNICAMP, pela disposição e gentileza em ajudar na aquisição das micrografias de superfície, obtidas no Microscópio de Força Atômica.

À Prof^a Telma Teixeira Franco e à mestranda Lianne Beatriz Grogolon, do Departamento de Processos Químicos da FEQ/UNICAMP, pelo empréstimo do Cromatógrafo de Permeação de Gel e pela grande ajuda na manipulação do mesmo.

À Prof^a Kátia Tannous, do Departamento de Termofluidodinâmica da FEQ/UNICAMP, por disponibilizar seu laboratório para a execução dos ensaios de desprendimento, sem o qual esta pesquisa não poderia ser finalizada.

Ao Sr. Levi e ao Cleyton, técnicos mecânicos da FEQ/UNICAMP, pelo auxílio de grande importância na confecção e manutenção dos equipamentos e pela amizade.

Ao Prof^o José Daniel Biasoli de Mello, do Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), pelo acompanhamento e empréstimo do Esclerômetro e do Microscópio Eletrônico de Varredura.

À Corn Products Brasil, pelo fornecimento das amostras de maltodextrinas.

À Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela utilização dos laboratórios e pelo suporte de seu pessoal, em especial, à secretária Cleide Lúcia Pereira e às técnicas de laboratório, Roberta e Zuleide, pela grande amizade e pronta disposição em ajudar.

Aos amigos, Eng. MSc. José Romário Limaverde Júnior e Eng. Andréia D. Menezes, ex-alunos da Faculdade de Engenharia Química da UFU, pela ajuda essencial na aquisição dos dados de secagem no Secador Rotatório com Recheio de Inertes.

Aos grandes amigos, Juliana de Souza Ferreira (July), Virgínia Aparecida da Silva Mori (Vivi), Daniela Pires (Dani), Lecsi M. Romero Peña (Lecsita) e Sérgio Bernardo (Cheirosinho), que me apoiaram em momentos difíceis no decorrer do doutorado, e que foram e são de grande importância e exemplo para a minha vida.

Ao meu cunhado, Luiz Eduardo Buzato, pela paciência e ajuda na obtenção e manutenção dos equipamentos de informática, e pelo carinho e incentivo constante.

Ao meu pai, Edgard Ferro Collares, pelo exemplo de grande pesquisador e homem de caráter.

À minha mãe, Maria Marta do Rosário Collares, pelo exemplo de dedicação e paciência e pelas correções ortográficas da Tese.

Aos meus irmãos, Carla Beatriz e André Renato, sempre presentes, e ao meu sobrinho Felipe, por transmitir a espontaneidade e criatividade de uma criança.

Resumo

Uma câmara de secagem, dotada de dispositivo que permite a formação de um filme uniforme de pasta alimentícia sobre uma placa sólida, foi desenvolvida com o objetivo de avaliar o comportamento de pastas, durante a secagem em equipamentos que usam corpos inertes como coadjuvantes. A umidade e a temperatura da película seca de pastas feitas com maltodextrinas, goma arábica ou melaço de cana-de-açúcar foram determinadas no momento de seu desprendimento da superfície sólida e comparadas à curva de temperatura de transição vítrea (T_g) do produto. Avaliou-se a influência de parâmetros como a espessura da película úmida, as propriedades da pasta (composição, concentração inicial e peso molecular), o uso de aditivos (sacarose), o material utilizado como sólido inerte e sua rugosidade (lâminas de vidro, aço inoxidável, Teflon[®] e Nylon[®]) e forças de compressão e de atrito sobre o material. Os resultados indicam que o fenômeno de desprendimento da película de pasta seca da superfície de um sólido é governado pela transição vítrea do material do filme. Quanto menor a temperatura de transição vítrea do material, mais seca deverá estar a película para que um auto-desprendimento ocorra. O uso de aditivos que diminuem a T_g resulta numa dificuldade maior na separação da película seca da pasta. A espessura da película úmida e a concentração inicial da pasta não influenciam significativamente as condições do desprendimento. Quanto maior o valor da rugosidade da superfície do sólido, mais difícil se torna o destaque da película, mas o tipo de material utilizado como sólido inerte também influencia as condições de desprendimento. A superfície de Nylon[®] foi a que resultou em maior facilidade de desprendimento. A ação de compressão e atrito entre os sólidos sobre a película de pasta, como ocorre em um secador, tende a facilitar a sua remoção. O controle do fenômeno da transição vítrea no desprendimento das películas secas das pastas formadas sobre superfícies sólidas foi comprovado por resultados obtidos em ensaios de secagem de maltodextrina em um secador rotatório com recheios de inertes. O conceito de transição vítrea poderá, portanto, servir de referência na otimização do processo de secagem de pastas, através de adequações no projeto de secadores ou na formulação da alimentação.

PALAVRAS-CHAVES: Transição vítrea, Pasta alimentícia, Secagem, Desprendimento.

Abstract

A drying chamber with a device that enables the spreading of a uniform film of food paste over a solid plate was developed with the purpose of evaluating the behaviour of paste-like materials during drying, in equipments that are assisted by the movement of inert bodies. The chamber temperature and the water content of the dried film of pastes made of maltodextrin, arabic gum or molasses were determined at the moment of detachment from the solid surface and compared with the corresponding glass transition temperature curve (T_g). The influence of parameters as film thickness, paste properties (composition, initial concentration and molecular weight), the use of additives (sucrose), the nature of the material used as inert solid and its roughness (plates of glass, stainless steel, Teflon[®] and Nylon[®]) and friction and compressible forces on the material were evaluated. Results indicate that the detachment phenomenon is controlled by the glass transition of the material. The lower the glass transition temperature (T_g) of the film material, the drier should the film be, in order to promote self-detachment. The use of additives that decrease T_g hinders the separation of the film. The wet film thickness and the initial concentration of the paste did not influence significantly the conditions at detachment. Larger surface roughness of the support material upsets the detachment, but the type of solid also influences the separation conditions. The Nylon[®] surface resulted in a quicker separation. Compression and friction between the support solids, as occurring in a dryer, enhance the removal of the dried film. The influence of the glass transition phenomenon on the detachment of dried films of pastes formed over surfaces was confirmed through drying tests of maltodextrin in a rotary dryer with inert bodies. The glass transition concept can be used as a reference in the optimization of drying processes of paste-like material, as a guide in the design of the dryer or in the formulation of the feed-paste.

Keywords: Glass transition, Food paste, Drying, Detachment.

Sumário

	página
ÍNDICE DAS FIGURAS.....	xiii
ÍNDICE DAS TABELAS.....	xx
NOMENCLATURA.....	xxii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1. Colóides : pastas alimentícias.....	11
2.2. Carboidratos.....	13
2.2.1. Sacarose.....	14
2.2.2. Maltodextrinas.....	15
2.2.3. Melaço de cana-de-açúcar.....	19
2.2.4. Goma arábica	21
2.3. Secagem de pastas alimentícias.....	23
2.3.1. Introdução.....	23
2.3.2. Isotermas de Sorção e Desorção.....	26
2.3.3. Mecanismo do processo de secagem.....	27
2.3.4. Cinética da secagem.....	29
2.3.5. Tipos de migração de umidade.....	33
2.3.6. Características de materiais usados como suporte de secagem	34
- Vidro.....	35
- Aço inoxidável.....	36
- Teflon [®]	37
- Nylon [®]	37
2.4. Transição vítrea.....	38
2.4.1. Conceito de metaestabilidade.....	38
2.4.2. Estado vítreo e transição vítrea.....	39
2.4.3. Plasticização da água.....	49
2.4.4. Efeito do peso molecular na T_g	52

2.4.5.	Efeito da composição na T_g	55
2.4.6.	Teoria de Williams-Landel-Ferry- cinética de WLF.....	57
2.4.7.	Fenômenos físicos relacionados à transição vítrea.....	61
2.5.	Determinação da temperatura de transição vítrea.....	67
2.6.	Determinação de peso molecular médio de polímeros.....	73
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	79
3.1.	Determinação das condições de desprendimento das pastas alimentícias durante a secagem.....	81
3.1.1.	Pastas alimentícias.....	81
3.1.2.	Sólidos de suporte.....	82
3.1.3.	Câmara de secagem.....	82
3.1.4.	Ensaio de desprendimento.....	85
3.1.5.	Influência de parâmetros.....	87
	- Concentração inicial da pasta.....	87
	- Espessura da película úmida.....	87
	- Material utilizado como suporte para secagem.....	87
	- Rugosidade da superfície do sólido inerte.....	88
	- Peso molecular do material alimentício.....	88
	- Aditivos.....	88
3.1.6.	Desprendimento de película de goma arábica.....	89
3.1.7.	Desprendimento de película de melão de cana-de-açúcar.....	89
3.2.	Efeito das forças de compressão e de cisalhamento no desprendimento da película de pasta.....	89
3.3.	Secagem de maltodextrina em secador rotatório com recheio de inertes (SRRI).....	92
3.3.1.	Unidade de secagem.....	92
3.3.2.	Ensaio de secagem.....	95
3.4.	Caracterização das pastas alimentícias.....	96
3.4.1.	Determinação do peso molecular médio.....	96
3.4.2.	Cálculo da temperatura de transição vítrea.....	97
3.5.	Caracterização dos sólidos inertes: Rugosidade.....	100

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
4.1. Ensaio de desprendimento.....	105
4.1.1. Maltodextrina MOR-REX® 1910 em lâmina de vidro comum.....	107
- Efeito da espessura da camada úmida.....	110
- Efeito da concentração inicial.....	114
4.1.2. Maltodextrina MOR-REX® 1910 em diferentes materiais de suporte.....	115
- Influência da rugosidade do suporte inerte.....	120
4.1.3. Desprendimento de maltodextrinas com diferentes pesos moleculares.....	125
4.1.4. Influência da composição da mistura.....	128
4.1.5. Desprendimento de goma arábica.....	131
4.1.6. Desprendimento de melão de cana-de-açúcar.....	133
4.2. Ensaio com esclerômetro.....	134
4.3. Ensaio de secagem no SRRI.....	136
5. CONCLUSÕES.....	143
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149
ANEXOS.....	165
ANEXO A - Incerteza nas medidas experimentais.....	167
ANEXO B - Determinação do peso molecular das maltodextrinas por CPG.....	175
ANEXO C - Determinação do teor de umidade da pasta.....	183
ANEXO D - Influência da condensação de umidade na superfície do pesa-filtro sobre a determinação da umidade da pasta.....	189
ANEXO E - Determinação do tempo de resfriamento do pesa-filtro no dessecador.....	193
ANEXO F - Determinação da umidade do ar.....	195
ANEXO G - Controle de temperatura e umidade do ar na sala de testes.....	199
ANEXO H - Perda de umidade do material vítreo.....	201
ANEXO I - Isotermas de equilíbrio.....	203

Índice de figuras

	PÁGINA
Figura 2.1. Estrutura química da sacarose.....	14
Figura 2.2. Reação de hidrólise enzimática da sacarose.....	15
Figura 2.3. Estrutura química dos componentes do amido: a amilose e amilopectina.....	16
Figura 2.4. Estrutura parcial proposta da goma arábica (WHISTER & DANIEL, 1985)....	22
Figura 2.5. Desenho esquemático das isotermas de equilíbrio para produtos alimentícios.	27
Figura 2.6. Movimento da umidade durante a desidratação de um produto alimentício (FELLOWS, 1988).....	28
Figura 2.7. Curvas de secagem. A temperatura e a umidade do ar de secagem são constantes e todo calor é suprido à superfície por convecção. (a) Conteúdo de umidade do material durante a secagem. (b) Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade do material (STRUMILLO & KUDRA, 1986).....	31
Figura 2.8. Curvas de taxa de secagem para (a) materiais porosos-capilares e (b) materiais coloidais porosos-capilares (STRUMILLO & KUDRA, 1986).....	32
Figura 2.9. Estrutura química do politetrafluoretileno.....	37
Figura 2.10. Estrutura química do nylon 66.....	38
Figura 2.11. Faixa de temperatura de transição vítrea para uma solução de 80% sacarose. Temperaturas inicial (T_g^o), média (T_g^m) e final (T_g^e) da região de transição vítrea. ΔC_p indica a mudança do calor específico na região da temperatura de transição vítrea (ROOS, 1995a).....	40
Figura 2.12. Estado físico de materiais. Mudança entre estados de equilíbrio e estado vítreo que sempre ocorre através do estado gomoso ou borrachudo (ROOS & KAREL, 1991b).....	42
Figura 2.13. Características da transição de um líquido para o estado vítreo. (a) Coeficiente de expansão, (b) volume, (c) calor específico e (d) entalpia (WHITE & CAKEBREAD, 1966).....	44

Figura 2.14. Viscosidade como uma função da temperatura reduzida (T_m/T) para material vítreo e polímeros parcialmente cristalinos (LEVINE & SLADE, 1992).....	45
Figura 2.15. Mapa de estabilidade para alimentos amorfos que descreve o efeito da temperatura na taxa relativa de mudanças que são controladas pela temperatura de transição vítrea, T_g .(ROOS, 1995b).....	46
Figura 2.16. Diagrama de estado esquemático mostrando as mudanças acima da temperatura de transição vítrea (T_g). A temperatura do começo da fusão do gelo, a temperatura de transição e a concentração das soluções na máxima concentração por congelamento são indicadas por T'_m , T'_g e C'_g , respectivamente. A linha T_m mostra o ponto de equilíbrio de fusão do gelo acima de T'_m (ROOS, 1995a)	47
Figura 2.17. Evolução da temperatura de transição vítrea do produto alimentício no decorrer do processo de desidratação (GENIN & RENÉ, 1995)	48
Figura 2.18. Temperaturas de transição vítrea de maltodextrinas (Maltrin [®] M040, M100, M200 e M365, dextrose equivalente de 5, 10, 20 e 36, respectivamente) como função da atividade de água (a_w) (ROOS & KAREL apud ROOS, 1995a).....	52
Figura 2.19. Efeito da adição de maltodextrina na temperatura de transição vítrea, T_g , da sacarose (ROOS & KAREL, 1991e).....	56
Figura 2.20. Um diagrama de estado esquemático de temperatura versus composição para muitos sistemas alimentícios, mostrando a posição das linhas de isoviscosidade em relação à posição da curva T_g (SCHENZ, 1995).....	57
Figura 2.21. Temperatura de transição vítrea (T_g) e ponto de pegajosidade de uma mistura amorfa de sacarose e frutose (7:1) mostrando a relação entre T_g e a pegajosidade (ROOS, 1995a).....	62
Figura 2.22. Temperaturas de transição vítrea (T_g), do ponto de pegajosidade (T_p) e de colapso (T_{co}) como uma função do conteúdo de umidade para a maltodextrina DE 10 (taxa de aquecimento de 10 °C/min) (CHUY & LABUZA, 1994).....	63
Figura 2.23. Correlação entre a temperatura de colapso, T_c , e a temperaturas de transição vítrea, T_g , para as maltodextrinas com valores de dextrose equivalente de 10 (M100), 15 (M150), 20 (M200) e 25 (M250). A T_g foi predita com a equação de Gordon e Taylor com os dados de ROOS & KAREL (1991e) e ROOS (1993b). (ROOS, 1995b).....	64
Figura 2.24. Representação esquemática do sistema de análise térmica DSC (LUND, 1983).....	69
Figura 2.25. Transição vítrea típica (—) e traçado da primeira derivada (—) de um material vítreo de sacarose-água, com 73% de sólidos (IZZARD <i>et al.</i> , 1991).....	70

Figura 2.26. Efeito da taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C} / \text{min}$) nos valores de T_g de um material vítreo de sacarose-água na concentração de 70% de sólidos (IZZARD <i>et al.</i> , 1991).....	71
Figura 2.27. Mecanismo de separação em cromatografia de permeação de gel (HANDLEY, 1995).....	75
Figura 2.28. Curvas de volume de eluição e de calibração (HANDLEY, 1995).....	76
Figura 3.1. Esquema da instalação experimental.....	83
Figura 3.2. Unidade experimental para os ensaios de desprendimento.....	84
Figura 3.3 . Desenho esquemático do interior da câmara de secagem. (1) Micro-ventilador; (2) Recipiente de vidro contendo a amostra a ser analisada; (3) Superfície de secagem de material inerte; (4) Lâmina de espalhamento; (5) Pesa-filtro de vidro; (6) Termopar de bulbo úmido; (7) e (8) Termopares.....	85
Figura 3.4. Foto do interior da câmara de secagem.....	86
Figura 3.5. Desenho esquemático do Esclerômetro. (1) Mesa XY; (2) Lâmina de vidro contendo a amostra a ser analisada; (3) e (4) Micrômetros; (5) Motor de passo; (6) Agulha em formato piramidal; (7) Braço móvel; (8) Suporte para cargas.....	90
Figura 3.6. Desenho esquemático da agulha piramidal e as forças que atuam sobre o material (F_N = força normal; F_t = força tangencial)	91
Figura 3.7. Desenho esquemático da unidade experimental de secagem de pastas. (1) Secador rotatório com recheio de inertes; (2) Sistema de separação e coleta de pó; (3) Soprador centrífugo; (4) Tubo de cimento amianto contendo resistências elétricas; (5) Manômetro diferencial em U; (6) Bomba peristáltica; (7) Banho-maria; (8) e (9) Variadores de voltagem; (10) Aquecedor com resistências elétricas para ar; (11) Indicador de temperatura (LIMAVERDE JÚNIOR <i>et al.</i> , 2000).....	93
Figura 3.8. Desenho esquemático longitudinal do secador rotatório com recheio de inertes (SRRI). (A) Seção de alimentação da pasta; (B) Placas perfuradas; (C) Cintas de aço-carbono; (E) Ciclone; (G) Coleta de pó; (K) Cremalheira; (M) Moto-reductor; (N) Anel de vedação em Teflon [®] ; (P) Pinhão de aço-carbono; (T) Rolamentos (LIMAVERDE JÚNIOR <i>et al.</i> , 1998).....	94
Figura 3.9. Corte transversal do secador rotatório com recheio de inertes (SRRI) (LIMAVERDE JÚNIOR <i>et al.</i> , 2000).....	95
Figura 3.10. Microscópio de força atômica AutoProbe cP da Park Scientific Instruments	100

Figura 4.1. Seqüência de fotos da avaliação visual do momento de desprendimento de uma película de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 sobre a superfície de uma lâmina lisa de Nylon [®]	106
Figura 4.2. Temperatura de desprendimento da película de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 da superfície da lâmina de vidro comum (espessura da película úmida = 0,10 mm) em função da umidade final do material. Curva de transição vítrea (—) para a maltodextrina MOR-REX [®] 1910 obtida pela equação de Gordon-Taylor (ROOS,1993a).....	108
Figura 4.3. Micrografias de película vítrea de maltodextrina MOR-REX [®] 1910, aumentos de (a) 20x e (b) 30x.....	110
Figura 4.4. Micrografias de partículas comerciais de maltodextrina MOR-REX [®] 1910, aumentos de 500x (a) e 350x (b).....	110
Figura 4.5. Influência da espessura da película úmida no desprendimento da película seca de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 da superfície da lâmina de vidro comum.....	111
Figura 4.6. Tempo total no processo de desprendimento da película de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 da superfície da lâmina de vidro comum, para diferentes espessuras de espalhamento da película úmida (0,10; 0,15 e 0,20 mm).....	112
Figura 4.7. Tempo de secagem até o início do desprendimento da película seca de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 da superfície da lâmina de vidro comum, para diferentes espessuras de espalhamento da película úmida (0,10; 0,15 e 0,20 mm).....	113
Figura 4.8. Umidade relativa do ar no interior da câmara de secagem durante os ensaios de desprendimento da película seca de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 da superfície da lâmina de vidro comum.....	114
Figura 4.9. Influência da concentração inicial da solução aquosa de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 nas condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento.....	115
Figura 4.10. Efeito do material utilizado como suporte para a secagem da solução de maltodextrina MOR-REX [®] 1910, nas condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento. Curva de transição vítrea (—) para a maltodextrina MOR-REX [®] 1910 obtida pela equação de Gordon-Taylor (ROOS,1993).....	116
Figura 4.11. Micrografia da lâmina de aço inoxidável, na forma tridimensional.....	117
Figura 4.12. Micrografia da superfície da lâmina de Nylon [®] liso, na forma tridimensional.....	118

Figura 4.13. Micrografia da superfície da lâmina de Teflon [®] liso, na forma tridimensional	119
Figura 4.14. Micrografia da superfície da lâmina de vidro comum, na forma tridimensional	119
Figura 4.15. Efeito da rugosidade do material (vidro) utilizado como superfície de secagem da solução de maltodextrina MOR-REX [®] 1910, nas condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento.....	120
Figura 4.16. Micrografia da superfície da lâmina de vidro jateado, na forma tridimensional.....	121
Figura 4.17. Tempo total de desprendimento da película seca de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 da superfície dos sólidos inertes (vidro comum e vidro jateado).....	121
Figura 4.18. Efeito das diferentes rugosidades das lâminas de Nylon [®] utilizadas como superfície de secagem da solução de maltodextrina MOR-REX [®] 1910, nas condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento.....	122
Figura 4.19. Micrografia da superfície da lâmina de Nylon [®] tipo A, na forma tridimensional.....	123
Figura 4.20. Micrografia da superfície da lâmina de Nylon [®] tipo B, na forma tridimensional.....	124
Figura 4.21. Tempo total de desprendimento da película seca de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 da superfície de três lâminas de Nylon [®] com rugosidades diferentes.....	124
Figura 4.22. Variação da umidade relativa do ar no interior da câmara de secagem durante os testes para se avaliar a influência do material inerte (vidro liso, vidro jateado, aço inoxidável, Teflon [®] e Nylon [®]) no desprendimento da película seca de maltodextrina MOR-REX [®] 1910.....	125
Figura 4.23. Influência do peso molecular da maltodextrina nas condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento da película seca do sólido inerte (lâmina de vidro comum).....	126
Figura 4.24. Curvas de transição vítrea para maltodextrinas com diferentes pesos moleculares, (a) 4759 g/mol, DE 04 e (b) 957,5 g/mol, DE 19 e sua relação com as condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento da película do material sólido (lâmina de vidro liso).....	127

Figura 4.25. Influência do peso molecular da maltodextrina nas condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento da película seca do sólido inerte (lâmina de vidro).....	128
Figura 4.26. Curvas de transição vítrea (modelo de Gordon-Taylor) para as soluções aquosas a 61,5 % de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 e adicionadas de 5, 10 e 15 % sacarose em relação ao teor de sólidos.....	129
Figura 4.27. Curvas de transição vítrea e as condições de desprendimento para as soluções aquosas a 61,5 % de maltodextrina MOR-REX [®] 1910. (a) maltodextrina + 5 % sacarose, (b) maltodextrina + 10 % sacarose, (c) maltodextrina + 15 % sacarose.....	130
Figura 4.28. Variação nas condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento da película seca de goma arábica da superfície do sólido (lâmina de vidro).....	132
Figura 4.29. Curva de transição vítrea para o melaço de cana-de-açúcar obtida através da equação expandida de Gordon-Taylor para um sistema de multicomponentes (água-sacarose-frutose-glicose).....	133
Figura 4.30. Variação das forças tangenciais para a amostra de solução de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 utilizando-se cargas de 20,0; 40,0; 100,33; 140,33g; 200,79 e 240,79g.....	134
Figura 4.31. Maltodextrina com umidade média de 14,7%, submetida a uma carga de (a) 20g (aumento de 500X); (b) 240,79g (aumento de 270X).....	135
Figura 4.32. Variação das temperaturas da pasta na alimentação e do ar na entrada e na saída do SRRI, durante o Ensaio S1 (100 °C).....	137
Figura 4.33. Variação das temperaturas da pasta na alimentação e do ar na entrada e na saída do SRRI, durante o Ensaio S2 (60 °C).....	137
Figura 4.34. Taxa mássica e perda de carga do ar de secagem, durante o Ensaio S1 (100 °C) (a) e Ensaio S2 (60 °C) (b) no SRRI.....	138
Figura 4.35. Variação da umidade relativa do ar ambiente, determinada através das temperaturas de bulbo úmido e bulbo seco, durante o (a) Ensaio S1 (100 °C) e (b) Ensaio S2 (60 °C) no SRRI.....	139
Figura 4.36. Taxa mássica de pó de maltodextrina MOR-REX [®] 1910, durante os Ensaios S1(100 °C) e S2 (60 °C) no SRRI.....	139
Figura 4.37. Produção de pó de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 nos Ensaios S1(100 °C) e S2 (60 °C) no SRRI.....	140

Figura 4.38. Umidade final do pó de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 obtido nos Ensaio S1 e S2 no SRRI.....	140
Figura 4.39. Correlação entre a umidade final do pó de maltodextrina obtido pela secagem a 60 °C e 100 °C no SRRI e a curva de transição vítrea obtida pela (—) equação de Gordon-Taylor (ROOS, 1993) e (-----) dados de CHUY & LABUZA (1994).....	141
Figura B.1. Relatório de análise de peso molecular da maltodextrina RD-111 no CPG....	175
Figura B.2. Relatório de análise de peso molecular da maltodextrina RD-111 no CPG....	176
Figura B.3. Relatório de análise de peso molecular da maltodextrina MOR-REX [®] 1910 no CPG.....	177
Figura B.4. Relatório de análise de peso molecular da maltodextrina MOR-REX [®] 1910 no CPG.....	178
Figura B.5. Relatório de análise de peso molecular da maltodextrina MOR-REX [®] 1914 no CPG.....	179
Figura B.6. Relatório de análise de peso molecular da maltodextrina MOR-REX [®] 1914 no CPG.....	180
Figura C.1. Perda de massa da película de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 durante a determinação de umidade em estufa comum a 105 °C. Teste realizado com duas amostras 1 e 2, com diferença de pesagem entre elas de 10 minutos.....	183
Figura C.2. Correlação linear entre o índice de caramelização e o valor de absorbância..	185
Figura C.3. Índice de caramelização da película de maltodextrina em função do tempo de secagem em estufa a 105 °C e vácuo de 28 polHg.....	185
Figura D.1. Variação da massa de um pesa-filtro de vidro quando exposto ao ar ambiente em três situações distintas: (A) 30 s de exposição, secagem da superfície com lenço de papel e depois pesagem; (B) secagem da superfície com lenço de papel, exposição ao ar ambiente por 30 s e pesagem; (C) exposição ao ar ambiente por 30 s e pesagem.....	190
Figura D.2. Variação da massa de um pesa-filtro de vidro quando exposto ao ar ambiente em três situações distintas: (A) 60 s de exposição, secagem da superfície com lenço de papel e depois pesagem; (B) secagem da superfície com lenço de papel, exposição ao ar ambiente por 60 s e pesagem; (C) exposição ao ar ambiente por 60 s e pesagem.....	191

Figura E.1. Resfriamento do dessecador contendo um pesa-filtro a uma temperatura inicial de 105 °C.....	193
Figura F.1. Princípio do método do psicrômetro.....	196
Figura F.2. Variação da velocidade do ar gerado pelo microventilador em função da voltagem de alimentação.....	197
Figura F.3. Velocidade do ar passando pelo termopar de bulbo úmido.....	198
Figura F.4. Variação da temperatura do ar durante a determinação da velocidade do ar que passa pelo termopar de bulbo úmido.....	198
Figura G.1. Variação das temperaturas de bulbo úmido e bulbo seco da sala de testes.....	199
Figura G.2. Variação da umidade relativa do ar dentro da sala de testes.....	200
Figura H.1. Perda de umidade de uma película vítrea de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 submetida a secagem a 70 °C em intervalos de 15 minutos.....	202
Figura I.1- Isoterma de equilíbrio da maltodextrina RD-111 obtida a 20 °C.....	204
Figura I.2- Isoterma de equilíbrio da maltodextrina MOR-REX [®] 1910 obtida a 20 °C.....	204
Figura I.3- Isoterma de equilíbrio da maltodextrina MOR-REX [®] 1914 obtida a 20 °C.....	205
Figura I.4- Isoterma de equilíbrio da goma arábica obtida a 20 °C.....	205

Índice de tabelas

	PÁGINA
Tabela 2.1. Classificação de sistemas coloidais (WHITNEY, 1977).....	12
Tabela 2.2. Composição de maltodextrinas em função dos valores de <i>DE</i> (JUNK & PANCOAST, 1973).....	17
Tabela 2.3. Valores de solubilidade para maltodextrina em função da <i>DE</i> (JUNK & PANCOAST, 1973).....	18
Tabela 2.4. Viscosidade em centipoises de soluções de maltodextrina (<i>DE</i> 10-15 e <i>DE</i> 15-20) e de xarope de milho (<i>DE</i> 25-30) (JUNK & PANCOAST, 1973).....	19

Tabela 2.5. Constituintes do melão de cana-de-açúcar (RODRIGUES, 1998).....	20
Tabela 2.6. Propriedades de materiais utilizados como suporte de secagem (VAN VLACK, 1984).....	35
Tabela 2.7. Valores de temperatura de transição vítrea (T_g) para diferentes compostos.....	41
Tabela 2.8- Valores de T_g para carboidratos de diferentes pesos moleculares (LEVINE & SLADE, 1992; ROOS, 1995c).....	53
Tabela 2.9- Métodos para a medida da transição vítrea (SCHENZ, 1995).....	68
Tabela 3.1. Condições operacionais dos ensaios de secagem de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 no SRRI.....	96
Tabela 3.2. Temperatura de transição vítrea do sólido anidro e variação da capacidade calorífica a pressão constante (ΔC_p) dos componentes dos sistemas estudados (KALICHEVSKY & BLANSHARD, 1993a; ROOS, 1993a; ROOS, 1993b).....	99
Tabela 4.1. Valores de rugosidade e altura média da superfície das lâminas de aço inoxidável, Nylon [®] liso, Teflon [®] e vidro comum.....	113
Tabela 4.2. Valores de rugosidade e altura média da superfície das lâminas de Nylon [®] liso, A e B.....	118
Tabela 4.3. Parâmetros utilizados para determinação das curvas de transição vítrea, segundo o modelo de Gordon-Taylor.....	127
Tabela A.1- Conjunto de dados característicos (m_{Tu} , m_{Ts} , m_{pf} , e X) para a determinação incerteza da medida de umidade da película de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 seca sobre a superfície de uma lâmina de vidro.....	172
Tabela A.2- Dados para a determinação da incerteza na medida da temperatura de desprendimento da película de maltodextrina MOR-REX [®] 1910 seca sobre a superfície de uma lâmina de vidro.....	172
Tabela B.1. Valores de peso molecular médio numérico (M_n), peso molecular médio ponderal (M_w) e índice de polidispersão (I), para as diferentes maltodextrinas analisadas, obtidos pela média aritmética dos dados (duplicata) encontrados por CPG.....	181

Nomenclatura

A	área de secagem	m^2
	fator pré-exponencial	--
A'	constante	--
A_p	constante psicrométrica	--
a_w	atividade de água	--
B	constante	--
	fator exponencial	--
C_1	constante característica	--
C_2	constante característica	K
C_p	capacidade calorífica ou calor específico	J/ kg K
ΔC_p	variação na capacidade calorífica ou no calor específico	J/ kg K
c_H	calor úmido	J/ kg K
DE	dextrose-equivalente	--
F	força	N
G	energia livre de Gibbs	J / kg
H	entalpia	J / kg
ΔH	calor latente	J / kg
h	altura	μm
	coeficiente de transferência de calor	J/ m^2 K s
I	índice de polidispersão	--
K_g	constante	--
k	constante	--
k_a	coeficiente de transferência de massa	kg/ m^2 s
L	tamanho da área varrida	μm^2
N	intensidade de secagem	s^{-1}
M	peso molecular	g/mol
M_0	peso molecular da unidade repetida no polímero	g/mol

M_n	peso molecular médio numérico	g/mol
M_p	peso molecular médio do ápice do pico	g/mol
M_w	peso molecular médio ponderal	g/mol
M_z	peso molecular médio z	g/mol
M_{z+1}	peso molecular médio $z+1$	g/mol
m	massa	kg
n	número de variáveis	--
P	pressão total	Pa
P_v	pressão de vapor da água	Pa
\bar{p}	pressão parcial de vapor	Pa
R	constante dos gases	J/gmol K
	Função linear de n variáveis	--
r	constante	--
r_{sc}	taxa de variação da temperatura	°C/s
T	temperatura	K ou °C
T'_g	temperatura de transição vítrea para solução maximamente concentrada por congelamento	K ou °C
t	tempo	s
u	velocidade superficial	m/s
V	volume	m ³
VR	volume de retenção	cm ³
V_o	volume intersticial da coluna empacotada	cm ³
V_i	volume do poro do empacotamento	cm ³
V_t	volume total de permeação	cm ³
X	conteúdo de umidade em base seca	kg/kg
X'	conteúdo de umidade em base úmida	kg/kg
x	variável independente	--
Y	umidade absoluta do ar em base seca	kg/kg
ΔY	variação do fluxo de calor	mW
W	rugosidade média	μm

$W()$	forma diferencial de distribuição de massa	--
w_D	fluxo de massa difusional ou taxa de secagem	kg/m ² s
w	fração em peso	--

Letras Gregas

α	coeficiente de expansão térmico	K ⁻¹
ε	coeficiente dielétrico	
ϕ	frações volumétricas	--
η	viscosidade absoluta para fluidos não newtonianos	Pa.s
φ	umidade relativa	%
μ	potencial químico	J / g mol

Subscritos

a	água
	ar
co	colapso
d	total de desprendimento
g	transição vítrea
i	início do desprendimento
m	fusão
	material
n	normal
o	ponto de saturação
p	pegajosidade
pf	pesa-filtro

S	referência
s	material seco
t	tangencial
Ts	total material seco
Tu	total material úmido
u	material úmido
W	bulbo úmido
0	estado padrão, referência
1, 2 ou 3	constituintes de um sistema

Sobrescritos

e	final
m	média
0	inicial

Introdução

Capítulo 1

Introdução

A secagem é um dos métodos mais antigos de conservação de alimentos utilizados pelo homem. Ela envolve a aplicação simultânea de calor e a remoção física de umidade, com conseqüente redução da atividade de água do alimento.

Este processo é o mais amplamente utilizado método de preservação de alimentos (DESROSIER & DESROSIER, 1977). A secagem de alimentos e de produtos biológicos é aplicada, não apenas com o propósito do aumento da vida útil do produto mas, também, com a finalidade de reduzir custos de embalagem e transporte, melhorar atributos sensoriais, encapsular *flavor* e preservar o valor nutricional (ACHANTA & OKOS, 1996).

Atualmente, o termo desidratação refere-se à secagem artificial sob condições controladas. Para a secagem de alimentos existem vários tipos de secadores, de acordo com as características do alimento, a facilidade do processamento, o volume processado, o estado e as condições da matéria-prima, fatores de origem econômica e, principalmente, a forma que se deseja dar ao produto final (EVANGELISTA, 1994).

A diversidade de características físicas dos materiais pastosos leva à inexistência de um padrão de secador recomendado (FREIRE, 1992). Devido às dificuldades de manuseio, a secagem de pastas, normalmente, compreende três etapas (MROWIEC & CIESIELCZYK, 1977): o material é depositado na forma de uma camada fina sobre uma superfície sólida, promove-se a redução de umidade e, finalmente, remove-se mecanicamente a película seca aderida ao sólido.

No caso de pastas alimentícias, como extratos vegetais, purê de batata, polpa de tomate, polpa de umbu, polpa de urucum, levedura, melão de cana-de-açúcar e amido, os sistemas de secagem mais investigados são: secador vibrorrotacional e leito vibrofluidizado com partículas inertes; leito pulsovibrofluidizado com recolocação do fluxo gasoso; leito de jorro bidimensional e leito de jorro com turbilhonamento com partículas inertes; secador

rotatório de contato direto de particulados; leito fluidizado ativo e *spray dryer* com sorção por contato; e secador rotatório com recheio de inertes (FREIRE, 1992; KUDRA, 1992).

Em 1996, BURJAILI investigou a utilização de um secador rotativo com recheio de inertes para a secagem de pasta de levedura termolisada proveniente da indústria de álcool etílico.

O secador rotatório com recheio de inertes é um secador giratório que utiliza os efeitos de *cascata* e de *rolagem* dos secadores rotativos e o aproveitamento do calor condutivo dos inertes e o convectivo do ar de secagem (BURJAILI, 1996).

Neste processo de secagem, o material que reveste os inertes seca, torna-se quebradiço e se desprende e, em consequência, a superfície dos inertes, reaquecida, é exposta, novamente, à pasta alimentícia a ser desidratada. Ocorre, portanto, o desenvolvimento e a renovação da interface gás-sólido durante o processo de secagem no secador rotativo com recheio de inertes. BURJAILI (1996) obteve excelentes resultados trabalhando com levedura termolizada. O secador, entretanto, teve rendimento baixo quando trabalhou com melão de cana-de-açúcar e maltodextrina MOR-REX[®] 1910 (LIMAVERDE JÚNIOR *et al.*, 2000)

Entre vários outros trabalhos conhecidos que se utilizam de inertes para a secagem de pastas, menciona-se: secagem de sangue animal em secador de leito de jorro tronco cone-cilindro com partículas inertes de polipropileno (PHAM, 1983) e em secador de leito de jorro cônico diluído com partículas de inertes de teflon em forma de cubos (MARKOWSKI, 1992), secagem da levedura *Saccharomyces cerevisiae* em secador de tambor (VASSEUR & LONCIN, 1985), secagem de extratos vegetais em leito de jorro tronco cone-cilindro (RÉ & FREIRE, 1987), utilização de leito de jorro tronco cone-cilindro com partículas esféricas de vidro como inertes para a secagem de polpa de banana (HUFENÜSSLER, 1985) e de polpa de tomate (KACHAN, 1988) e com partículas de poliestireno para a secagem de polpa de umbu (LIMA *et al.*, 1991), secagem de ovo de galinha homogeneizado em leito de jorro tronco cone-cilindro com recheio de partículas inertes constituído de esferas de vidro (CUNHA *et al.*, 1998).

Esses trabalhos definiram condições de operação para otimizar a produção do secador, não tendo havido uma preocupação em caracterizar melhor os mecanismos envolvidos na aderência e no desprendimento das camadas de pasta sobre os inertes.

O sucesso na desidratação de produtos como as pastas alimentícias, com um mínimo de alterações organolépticas e nutricionais, está na adequada aplicação de conhecimento dos fenômenos que ocorrem durante o processo de desidratação, sendo possível então controlá-los.

A teoria e a prática de desidratação tem-se tornado um amplo campo de estudo na última década, como é evidente pela freqüência de artigos publicados na literatura nacional e internacional. Entretanto, o sucesso tem-se limitado a sistemas “idealizados”. Estamos no ponto onde a próxima etapa deve ser o entendimento dos sistemas “reais” (PAPADAKIS & BAHU, 1992).

Um dos problemas que aparecem na prática, durante o processo de desidratação, é o fenômeno de pegajosidade (*stickiness*). Este termo refere-se tanto à pegajosidade partícula-partícula, como também à pegajosidade partícula-parede. No primeiro caso, tem-se o que se chama de coesão que é uma propriedade interna do pó e é uma medida das forças que mantêm as partículas juntas. Por outro lado, as forças que mantêm o pó aderido à superfície de outro material são medidas através da adesão, que é uma propriedade interfacial (PAPADAKIS & BAHU, 1992).

Vários pesquisadores têm relacionado este fenômeno de pegajosidade à transição vítrea do material que está sendo desidratado (LAZAR *et al.*, 1956; WHITE & CAKEBREAD, 1966; BRENNAN *et al.*, 1971; HYND, 1980; DOWNTON *et al.*, 1982; LEVINE & SLADE, 1989; PAPADAKIS & BAHU, 1992; CHUY & LABUZA, 1994; PASLEY *et al.*, 1995; ROOS, 1995a).

Durante a remoção de água pela evaporação, muitas substâncias, incluindo álcoois, gorduras, soluções de proteínas, açúcares e soluções de açúcares podem ser convertidos em um estado amorfo (WHITE & CAKEBREAD, 1966; ROOS & KAREL, 1991b).

A mais importante alteração, característica do estado amorfo, é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g), que envolve a transição de um sólido “vítreo”, com viscosidade acima de 10^{12} Pa.s (WHITE & CAKEBREAD, 1966; ROOS, 1995a), para um “líquido” de estado “elástico ou borrachudo” (ROOS & KAREL, 1991b).

A principal consequência da transição vítrea é um aumento exponencial da mobilidade molecular e do volume livre, e uma diminuição da viscosidade quando a temperatura do processo atinge valores acima de T_g , resultando em transformações estruturais dependentes do tempo, como é o caso da pegajosidade durante a desidratação de produto alimentício (ROOS & KAREL, 1991b; ROOS, 1995a).

Outros processos e propriedades encontrados em ciência de alimentos também são afetados ou causados pelo fenômeno de transição vítrea. Alguns exemplos incluem estabilidade na estocagem sob congelamento (WHITE & CAKEBREAD, 1966; NOEL *et al.*, 1990; ROOS & KAREL, 1991a,b; GOFF *et al.*, 1993; GOFF, 1994; GENIN & RENÉ, 1995; ROOS, 1995a; ROOS, 1995c; SCHENZ, 1995), liofilização (WHITE & CAKEBREAD, 1966; ROOS, 1987; NOEL *et al.*, 1990; PÄÄKKÖNEN & ROOS 1990; ROOS & KAREL, 1991b; GENIN & RENÉ, 1995), colapso durante a liofilização (TSOUROUFLIS *et al.*, 1976; TO *et al.*, 1978a; TO *et al.*, 1978b; TO *et al.*, 1978c; NOEL *et al.*, 1990; ROOS, 1995c; BONELLI *et al.*, 1997), textura de alimentos (SLADE *et al.*, 1993; ROOS, 1995c; NIKOLAIDIS & LABUZA, 1996), propriedades de pós, incluindo atomização por *spray dryer* (LAZAR *et al.*, 1956; GENIN & RENÉ, 1995), pegajosidade (LAZAR *et al.*, 1956; WHITE & CAKEBREAD, 1966; BRENNAN *et al.*, 1971; McDERMOT, 1974; HYND, 1980; DOWNTON *et al.*, 1982; ROOS & KAREL, 1991b; PAPADAKIS & BAHU, 1992; CHUY & LABUZA, 1994; ROOS, 1995a; ROOS, 1995c; SCHENZ, 1995), compactação (ROOS & KAREL, 1991b; SCHENZ, 1995), cristalização (WHITE & CAKEBREAD, 1966; JOUPPIA & ROOS, 1994; ROOS, 1995a) e recristalização (NOEL *et al.*, 1990), gelatinização (BILIADERIS *et al.*, 1986; WANG *et al.*, 1991; LIU & LELIÈVRE, 1992; VODOVOTZ & CHINACHOTI, 1996) e retrogradação do amido (FERRERO *et al.*, 1993; WANG & JANE, 1994; BAIK *et al.*, 1997), estabilidade na estocagem de produtos extrusados (KALETUNC & BRESLAUER, 1993; STRAHM,

1998), comportamento de fratura de glúten e amido em produtos extrusados (NICHOLLS *et al.*, 1995) e influência no escurecimento não-enzimático (KARMAS *et al.*, 1992; LIEVONEN *et al.*, 1998; WHITE & BELL, 1999). Portanto, o fenômeno de transição vítrea é importante para melhorar a estabilidade e processabilidade de produtos alimentícios (SCHENZ, 1995).

Um outro problema importante no processo de desidratação de pastas alimentícias aparece quando ocorre uma secagem vigorosa, onde o exterior do produto pode tornar-se mais seco que o interior, e a perda da água, eventualmente, levará à formação de um material vítreo. Como resultado, a secagem pode tornar-se menos eficiente devido a uma lenta taxa de difusão de água através desta camada. Em adição, a camada quebradiça externa pode rachar. Portanto, a umidade, a taxa de secagem e a temperatura devem ser bem controladas (NOEL *et al.*, 1990).

Essa tese pretende avaliar as condições de umidade e temperatura para que ocorra a separação ou desprendimento da película seca de pastas alimentícias que sofreram desidratação sobre sólidos inertes, estabelecer sua dependência em relação à composição da pasta e às condições da superfície do sólido e determinar uma possível correlação entre este ponto de desprendimento e a transição vítrea do material, durante o processo de desidratação. O conhecimento destes mecanismos permitirá otimizar o processo de secagem de pastas através de uma adequação no projeto de secadores ou na formulação do produto.

Na revisão bibliográfica são consideradas as características dos sistemas coloidais, essencialmente das pastas alimentícias, destacando-se as maltodextrinas e o melado de cana-de-açúcar. Posteriormente, são abordados os diversos aspectos envolvidos na secagem destas pastas alimentícias e, finalizando, o aspecto físico e termodinâmico do fenômeno de transição vítrea.

No Capítulo 3, apresenta-se a metodologia utilizada e descreve-se a câmara de secagem utilizada para os ensaios de desprendimento.

No Capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho e, no Capítulo 5, são listadas as conclusões alcançadas.

Revisão Bibliográfica

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Colóides: pastas alimentícias

Os colóides são misturas de substâncias nas quais pelo menos um dos componentes é constituído por partículas que são grandes comparadas às outras moléculas, embora ainda suficientemente pequenas de modo que não possam ser analisadas usando um microscópio de potência moderada (KRIEGER, 1983).

O estado coloidal pode ser definido como uma dispersão de uma substância em outra, cujo grau de subdivisão confere propriedades diferentes daquelas substâncias em soluções verdadeiras. Os vários sistemas coloidais podem ser classificados de acordo com o estado físico das duas fases presentes: a fase dispersa, a substância que é subdividida, e o meio dispersante, a substância na qual a fase dispersa está subdividida (WHITNEY, 1977).

Em 1977, WHITNEY classificou os sistemas coloidais em oito tipos distintos: névoa, fumaça, espuma, emulsão, sóis, espuma sólida, inclusão líquida e sóis sólidos, cujas características que os distinguem podem ser vistas na Tabela 2.1.

Os géis são outro exemplo de sistemas coloidais sólido-líquido, no qual a fase sólida forma uma longa estrutura em rede, imobilizando o líquido e conferindo ao sistema propriedades semelhantes aos sólidos (KRIEGER, 1983).

Algumas das propriedades que são características do estado coloidal são : difusão lenta da fase dispersa, grande razão entre superfície e volume, movimento Browniano, habilidade de dispersar facilmente a luz ou fenômeno de Tyndall, alta energia interfacial, e alta capacidade de adsorção. Estas propriedades são função do tamanho da partícula e, portanto, representam a extensão coloidal que geralmente é considerada na faixa de 1µm (WHITNEY, 1977).

Tabela 2.1. Classificação de sistemas coloidais (WHITNEY, 1977).

Fase dispersa	Meio dispersante	Classificação	Exemplo
- Líquido	Gás	névoa	<i>sprays</i> aerosol
	Líquido	emulsão	maionese
	Sólido	inclusão líquida	água em manteiga
- Sólido	Gás	fumaça	leite em pó (<i>spray dryer</i>)
	Líquido	sóis	soro de leite
	Sólido	sóis sólidos	bombons
- Gás	Líquido	espuma	clara de ovo batida
	Sólido	espuma sólida	pão

As pastas alimentícias podem ser consideradas, do ponto de vista reológico, como um sistema coloidal, ou seja, um sistema sólido-líquido constituído de partículas microscópicas ou de partículas coloidais dispersas em um líquido (FREIRE, 1992). São difíceis de definir pois compreendem um grupo de materiais úmidos em variadas formas físicas: pastas duras (tortas de filtração e precipitados), pastas moles e lamas (pastas de amido e polpas em geral), suspensões (soro de leite), emulsões (leite natural e maionese) e soluções (açúcar em água) (STRUMILLO *et al.*, 1983; FREIRE, 1992).

Uma variedade de formas e uma ampla faixa de distribuição de tamanhos de partículas resultam em numerosas formas estruturais no sistema sólido-líquido, sendo difícil distinguir tipos particulares de estrutura. STRUMILLO *et al.* (1983), entretanto, classificaram-os em dois grupos, de acordo com o conteúdo de sólidos:

- grupo disperso não-ligado : as partículas sólidas estão livremente suspensas em uma fase dispersa líquida, como é o caso de emulsões e suspensões finas.
- grupo disperso ligado : as partículas estão interconectadas, como em pastas duras, pastas moles e suspensões densas.

O tamanho de polímeros e de outras macromoléculas qualificam-nos a serem considerados como partículas coloidais. Os colóides macromoleculares encontrados em muitas pastas alimentícias incluem as soluções de polissacarídeos e proteínas (KRIEGER, 1983).

Os polissacarídeos consistem de polímeros de comprimentos variados, formados de um simples monossacarídeo ou de seus derivados, como a D-glicose no amido (homopolissacarídeos) ou de monossacarídeos diferentes ou seus derivados (heteropolissacarídeos).

Os fenômenos associados com o comportamento coloidal de macromoléculas e agregados de moléculas estão, em muitos casos, intimamente associados com sua estrutura primária e a configuração que as macromoléculas assumem, ditada pela sua estrutura, seu ambiente e o tratamento a que têm sido sujeitas (WHITNEY, 1977).

2.2. Carboidratos

Os carboidratos constituem três-quartos do universo biológico e aproximadamente 80 % da necessidade calórica da espécie humana. Os membros importantes desta classe de compostos são: açúcares, dextrinas, celulose, hemicelulose, pectina e certas gomas. São fonte de energia, armazenadores de energia (no caso de glicogênio, nos animais) e formadores de unidades estruturais das células. Abrangem um dos maiores grupos de compostos orgânicos encontrados na natureza. Juntamente com as proteínas formam os constituintes principais do organismo vivo. É a fonte de energia mais abundante e econômica para o homem.

Os carboidratos são, por definição, poli-hidroxiáldeídos, poli-hidroxicetonas, poli-hidroxiálcoois, poli-hidroxiácidos e seus derivados simples, e polímeros desses compostos unidos por ligações hemiacetálicas.

Estes compostos são classificados, de acordo com o tamanho da cadeia, em:

- ⇒ Monossacarídeos ⇒ compostos que não podem ser hidrolisados a compostos mais simples. *ex*: glucose e frutose.
- ⇒ Oligossacarídeos ⇒ carboidratos, de cuja hidrólise total resultem até dez unidades de monossacarídeos, podem ser dissacarídeos (dois monômeros), trissacarídeos (três monômeros), etc. *ex* : sacarose e maltodextrinas.
- ⇒ Polissacarídeos ⇒ polímeros de alto peso molecular, formados por um grande número de monossacarídeos. *ex*: amido e goma arábica.

2.2.1. Sacarose

A sacarose é um dissacarídeo não-redutor (Figura 2.1), conhecido também como açúcar-de-cana ou açúcar-de-beterraba, sendo o mais importante, tanto pela quantidade e frequência com que é encontrado na natureza, como pela sua importância na alimentação humana. É encontrado em todas as plantas que sofrem o processo da fotossíntese, e facilmente hidrolisado por soluções diluídas de ácidos minerais ou por enzimas (*invertase*) com formação de D-glucose e D-frutose.

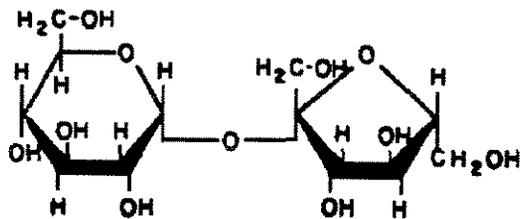


Figura 2.1. Estrutura química da sacarose.

Neste processo de hidrólise da sacarose, ocorre a inversão da rotação ótica da solução inicial (Figura 2.2), e o produto final da hidrólise é conhecido como açúcar invertido.

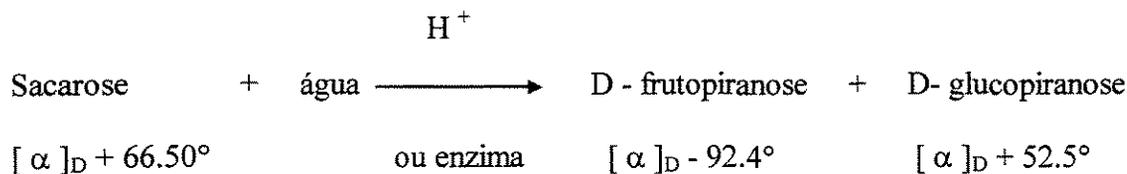


Figura 2.2. Reação de hidrólise enzimática da sacarose.

2.2.2. Maltodextrinas

A indústria de moagem úmida de milho tem definido maltodextrinas como soluções concentradas de sacarídeos nutritivos, obtidas do amido, tendo um valor de *DE* inferior a 20 (JUNK & PANCOAST, 1973). Este termo também tem sido aplicado a esses produtos desidratados, obtidos pela remoção de umidade de uma solução concentrada.

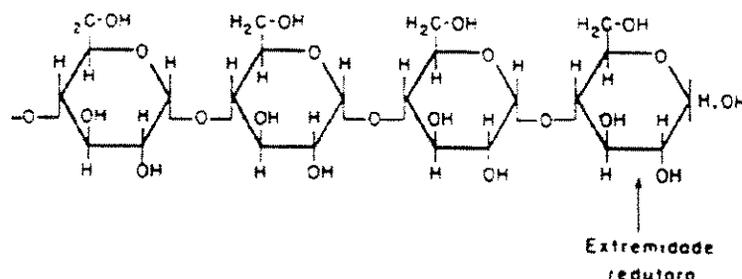
As maltodextrinas são, por definição, hidrolisados de amido (Figura 2.3) que consistem em unidades de α -D-glicose ligadas principalmente por ligações glicosídicas (1 \rightarrow 4) com uma fórmula geral igual a $[(C_6H_{10}O_5)_nH_2O]$ (KENNEDY *et al.*, 1995).

Maltodextrina, portanto, é o nome comum para oligo- e polissacarídeos de glucose, formados durante a decomposição parcial do amido. Dextrinas ou maltodextrinas são produzidas pelo aquecimento do amido (gelatinização) seguido da hidrólise enzimática. O grau de decomposição química fica entre aquele do amido e do xarope de amido, com um *DE* entre 2 e 20.

Usualmente, estes compostos são produzidos na forma de pó. O conteúdo de umidade varia de 3,0 a 5,0 %. Estes produtos na forma seca são brancos, têm boa escoabilidade (*free-flowing*), com sabor muito suave, e com pouca ou nenhuma doçura.

Estes carboidratos podem ser reconstituídos em água para clarear ou turvar soluções, dependendo do tipo de produto. Eles são igualmente solúveis em alimentos líquidos comestíveis, incluindo leite, sucos de frutas, sopas e outros produtos aquosos.

Amilose



Amilopectina

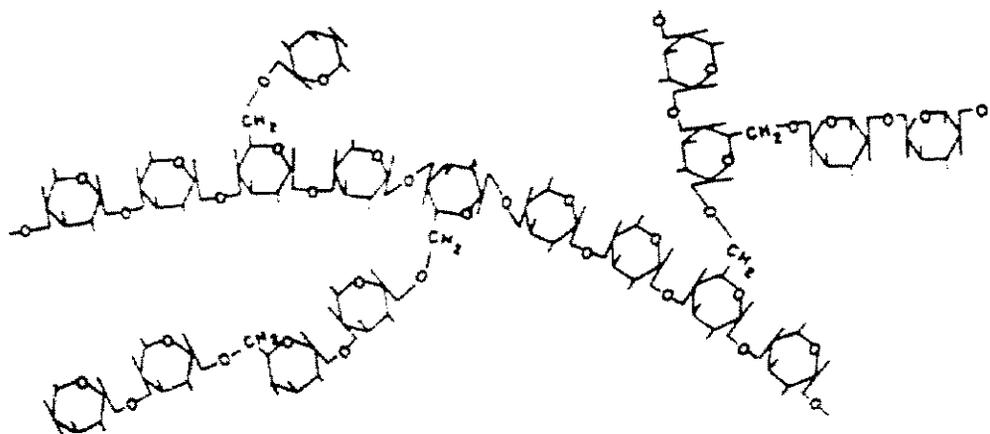


Figura 2.3. Estrutura química dos componentes do amido: amilose e amilopectina.

Produção de maltodextrinas

A produção de maltodextrinas é, por definição, realizada pela hidrólise do amido a polímeros de glicose com comprimento médio da cadeia de 5 a 10 unidades de glicose por molécula (KENNEDY *et al.*, 1995).

Teoricamente, elas podem ser produzidas pela hidrólise enzimática (α -amilase) ou ácida (ácido clorídrico) controlada; entretanto, na prática, a hidrólise ácida produz excesso de glicose livre junto com as maltodextrinas, resultando em um produto que tem uma grande tendência à retrogradação, resultando na formação de soluções turvas. Em hidrolisados ácidos de baixos valores de *DE*, os fragmentos lineares do amido têm grande tendência em reassociar-se em agregados insolúveis causando soluções turvas que são

indesejáveis em muitas aplicações. Portanto, a nível comercial, maltodextrinas são invariavelmente preparadas pela hidrólise enzimática controlada do amido.

Após a hidrólise, o pH da solução de maltodextrina bruta é ajustado até aproximadamente 4,5 e a solução é centrifugada para remover pequenas quantidades de fibras, lipídios e proteínas. A solução clarificada é posteriormente refinada utilizando-se carvão ativado que remove odores e pigmentos formados durante o processo de fabricação. A solução refinada é então concentrada em evaporadores a vácuo para a obtenção de xaropes contendo aproximadamente 75 % de sólidos, geralmente, é transformada num pó branco contendo cerca de 3 a 5 % de umidade, por atomização em *spray dryer*.

Tipos de maltodextrinas

As maltodextrinas são freqüentemente classificadas pelos seus valores de *DE*. A Tabela 2.2 resume esses dados.

Tabela 2.2. Composição de maltodextrinas em função dos valores de *DE* (JUNK & PANCOAST, 1973).

Faixa de DE	Composição em carboidratos (%)			
	Monossacarídeos	Dissacarídeos	Trissacarídeos	Tetrassacarídeos ou superior
9-12 ¹	1	4	5	90
13-17 ²	1	5	7	87
17-20 ¹	1	7	9	83

Fontes: ¹CPC International ²American Maize-Products Co.

Estas faixas de níveis de *DE* incluem a grande maioria dos produtos correntemente em produção. A tecnologia de produção está mudando muito rapidamente, de maneira que novos valores de *DE* podem ser obtidos.

Propriedades funcionais

As maltodextrinas podem ser usadas em fórmulas alimentícias, tanto na forma de pó seco como em soluções aquosas. Elas formam uma classe de hidrolizados de amido que é única nas suas funções em muitas aplicações em alimentos.

A variação das propriedades das maltodextrinas está ligada ao *DE* e ao grau de polimerização (*DP*), que mudam com o grau de hidrólise e o tratamento enzimático (KENNEDY *et al.*, 1995).

A solubilidade destes compostos varia com o valor de *DE*, conforme mostra a Tabela 2.3. A faixa exata de solubilidade de cada produto também irá variar, dentro de certos limites, entre diferentes fabricantes. A causa disto é que o tipo de procedimento enzimático usado na hidrólise do amido produz algumas diferenças na composição do carboidrato. Isso é observado quando há variações significativas na porcentagem de carboidratos maiores que os pentassacarídeos.

Tabela 2.3. Valores de solubilidade para maltodextrina, em função da *DE* (JUNK & PANCOAST, 1973).

Faixa de <i>DE</i>	Solubilidade aproximada em água à temperatura ambiente (%)
9-12	40
13-17	60
17-20	70

Estes compostos são pouco higroscópicos e por essa razão têm aplicação naqueles produtos onde ganhos significantes de umidade são indesejáveis. As maltodextrinas de menores valores de *DE* têm menor tendência para absorver umidade do ar (KENNEDY *et al.*, 1995).

As maltodextrinas produzem excelente efeito de consistência em muitos produtos alimentícios. Isso se deve à grande porcentagem de polissacarídeos presentes nestes compostos. A Tabela 2.4 apresenta valores de viscosidade de algumas maltodextrinas em

comparação com xarope de milho com *DE* na faixa de 25-30 (JUNK & PANCOAST, 1973).

Tabela 2.4. Viscosidade em centipoises de soluções de maltodextrina (*DE* 10-15 e *DE* 15-20) e de xarope de milho (*DE* 25-30) (JUNK & PANCOAST, 1973).

Concentração a 37,8 °C	Maltodextrinas		Xarope de milho
	10-15 <i>DE</i>	15-20 <i>DE</i>	25-30 <i>DE</i>
50	125	12.5	1.2
60	1.250	125	12
70	20.000	2.000	200

Maltodextrinas de baixos valores de *DE* podem também ser usadas em sistemas alimentícios para controlar a cristalização de sacarose e dextroses. A presença de partículas de maltodextrina irá impedir que estes dois açúcares se aglomerem em uma estrutura endurecida.

2.2.3. Melaço de cana-de-açúcar

O mel final das usinas de açúcar, também denominado mel residual, mel esgotado, mel exausto ou, simplesmente, melaço, é um líquido espesso, de consistência xaroposa, de coloração escura pardo-negra, de odor variável (do aromático à frutas até ao desagradável), de sabor característico, não raras vezes, amargo (de OLIVEIRA, 1964).

O melaço é constituído pelo resíduo final das diversas cristalizações necessárias para a obtenção do açúcar, ou seja, é um subproduto da usina de açúcar do qual não é mais economicamente viável a extração de sacarose (ÁLVARES, 1990). Setenta por cento da produção anual mundial de melaço é utilizada como suplemento de carboidratos para a indústria de ração animal, e o restante como substrato de fermentação para obtenção de dezenas de produtos como o ácido cítrico, ácido acético, dextrana, rum, glicerol, goma xantana, glutamato monossódico e etanol (RODRIGUES, 1998).

A composição deste subproduto varia com inúmeros fatores destacando-se, pela importância, os seguintes: qualidade da matéria-prima (variedade, idade, sanidade, maturação, adubação, queima, solo, clima, etc.), sistema de clarificação (sulfitação, defecação, carbonatação e suas combinações), sistema de evaporação e cozimento, sistema de resfriamento das massas, sistema de turbinagem, tipo de açúcar produzido, etc. (de OLIVEIRA, 1964).

A constituição média do melaço de cana-de-açúcar pode ser vista na Tabela 2.5.

A sacarose contida nos melaços constitui a mais importante perda a ser contabilizada nas usinas de açúcar. Por isso, pode-se considerar a composição do melaço como um índice global do processamento industrial da cana-de-açúcar, o que vale dizer, o seu grau de esgotamento é um determinante da eficiência do processo de fabricação (de OLIVEIRA, 1964).

Tabela 2.5. Constituintes do melaço de cana-de-açúcar (RODRIGUES, 1998).

Componentes	Percentual
1. Água	20
2. Compostos orgânicos	72
2.1. Açúcares	62
- Sacarose	32
- Glicose	14
- Frutose	16
2.2. Não açúcares (Matérias nitrogenadas, Ácidos livres e combinados, Substâncias gomosas solúveis)	10
3. Compostos inorgânicos	4
- CaO	1,5
- MgO	0,1
- P ₂ O ₅	0,2
- SO ₃	1,6
- Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O, Al ₂ O ₃	0,2
- Cloretos	0,4

2.2.4. Goma arábica

A goma arábica é um dos mais antigos e melhor conhecido polissacarídeo proveniente de exsudado de plantas. É produzida quando o córtex das árvores do gênero *Acacia* sofre cortes, exsudando glóbulos no formato de gotas (WHISTLER & DANIEL, 1985).

É um heteropolissacarídeo complexo de estrutura muito ramificada (Figura 2.4), cuja cadeia principal é formada por unidades de D-galactopiranosose, unidas por ligações glicosídicas em β -D-(1 \rightarrow 3). Cadeias laterais com diferentes estruturas químicas, formadas de D-galactopiranosose, L-ramnose, L-arabinofuranose e ácido D-glucurônico estão ligadas à cadeia principal por ligações β (1 \rightarrow 6) (POTTER & HOTCHKISS, 1995; BOBBIO & BOBBIO, 1992a).

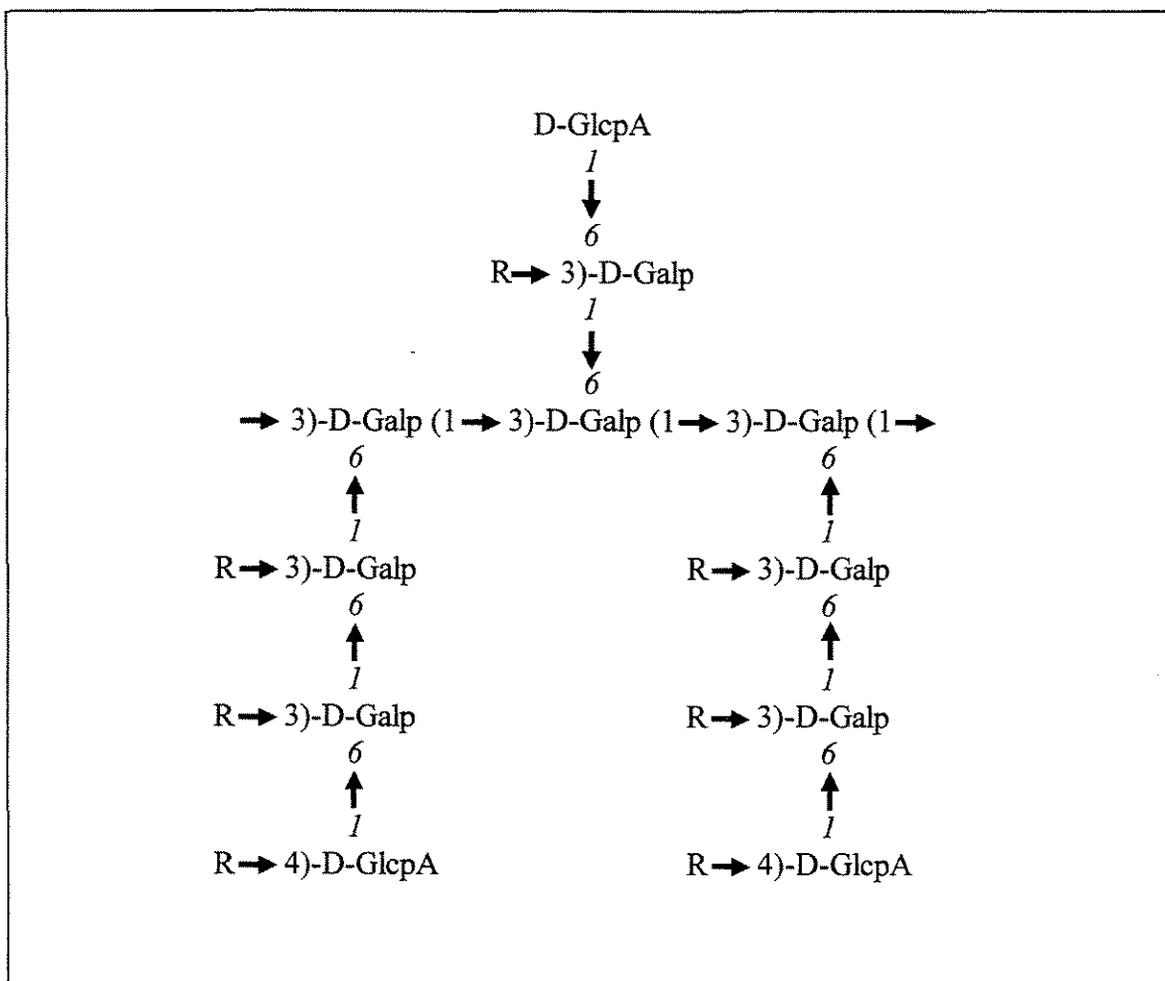
As moléculas existem como pequenas e inflexíveis espirais de 1050-2400 Å de comprimento, dependendo da carga molecular (WHISTLER & DANIEL, 1985).

A goma arábica é muito solúvel em água (50 %) mas, devido ao seu baixo peso molecular (de 250.000 a 1.000.000) e estrutura ramificada, forma soluções pouco viscosas. Ela pode ser dissolvida até 50 % em peso para formar gel de alto teor de sólidos, similar ao obtido com o amido. A concentrações menores que 40 %, essas soluções exibem reologia newtoniana, mas acima da concentração de 40 %, as dispersões são pseudoplásticas. (WHISTLER & DANIEL, 1985; BOBBIO & BOBBIO, 1992a).

Devido à presença de cargas iônicas, a viscosidade das soluções de goma arábica muda com o pH. A viscosidade é baixa a pHs altos e baixos e atinge um máximo a pH de 6 a 8.

Industrialmente, a goma arábica é utilizada para retardar ou prevenir a cristalização de açúcares em produtos de confeitaria, para estabilizar emulsões e para aumentar a viscosidade de alimentos (efeito espessante). Em produtos de laticínios congelados, como nos sorvetes, ela ajuda na formação e retenção de pequenos cristais de gelo. Em bebidas, a goma arábica tem a função de estabilizar a espuma. É especialmente

importante como material encapsulante em misturas de bebidas cítricas em pó com a função de reter os componentes voláteis de *flavor* (WHISTLER & DANIEL, 1985).



onde:

R= L-Rhap (1►, L-Araf (1►, D-Galp (1►3)-L-Araf (1►, ou L-Arap (1►3)-L-Araf (1►

D-GlcpA = ácido D-glucopiranosidurônico
 D-Galp = D-galactopiranosose
 L-Rhap = L-ramnopiranosose

L-Arap = L-arabinopiranosose
 L-Araf = L-arabinofuranose

Figura 2.4. Estrutura parcial proposta da goma arábica (WHISTLER & DANIEL, 1985).

2.3. Secagem de pastas alimentícias:

2.3.1. Introdução

As operações de desidratação ou secagem são etapas importantes nas plantas de processamento de alimentos. O objetivo básico em secar produtos alimentícios é a remoção de água dos sólidos a um nível tal que a deterioração microbológica é minimizada. Além da preservação, a desidratação de alimentos apresenta outras vantagens como a redução de volume e peso, resultando em economia no transporte e redução do custo das embalagens. Entretanto, alguns processos de desidratação são escolhidos justamente por manterem o tamanho e a forma do alimento original como é o caso da liofilização (POTTER & HOTCHKISS, 1995).

De acordo com o comportamento durante a secagem, os materiais úmidos podem ser divididos em três grupos (BRUIN & LUYBEN, 1980; STRUMILLO & KUDRA, 1986):

- * Corpos coloidais típicos → que mudam de tamanho mas preservam suas propriedades elásticas durante a secagem, como acontece com os géis elásticos (gelatina e agar) e as soluções líquidas (soluções de carboidratos e proteínas, leite, extrato de café e sucos de frutas);
- * Corpos porosos-capilares rígidos → que tornam-se quebradiços, levemente encolhidos e podem facilmente ser triturados após a secagem, como ocorre com os géis quebradiços (carvão vegetal);
- * Corpos coloidais porosos-capilares → que têm as propriedades dos dois primeiros corpos. As paredes dos capilares são elásticas e elas se expandem durante a umidificação. São os materiais com uma estrutura porosa desenvolvida durante a secagem, com uma matriz de natureza coloidal, como por exemplo vegetais e tecidos de carnes.

As pastas alimentícias comportam-se como corpos coloidais porosos-capilares durante o processo de secagem, sendo suas partículas do mesmo tamanho de microcapilares (isto é, diâmetro inferior a 10^{-8} m). O processamento térmico de tais materiais muda suas propriedades físicas. O corpo passa do estado elastoplástico para um estado elastoquebradiço. A alteração é condicionada à natureza da ligação da umidade com o material. A remoção da umidade do corpo é acompanhada por um distúrbio dessas ligações, requerendo uma certa quantidade de energia. No caso de pastas, estas ligações podem ser capilares ou osmóticas. Em alguns casos, as ligações podem ser químicas (por exemplo, sais orgânicos hidratados) ou adsortivas (STRUMILLO *et al.*, 1983).

A ligação entre a umidade e o material sólido está intimamente relacionada ao equilíbrio hidrotérmico do material e à atmosfera ambiente (isotermas de sorção).

O conteúdo de umidade de um material pode ser definido de duas maneiras:

- Base seca:

$$X = \frac{m_a}{m_s} \quad [2.1]$$

- Base úmida:

$$X' = \frac{m_a}{m_u} = \frac{m_a}{m_a + m_s} \quad [2.2]$$

onde: m_a = massa de água no material (kg); m_s = massa de material seco (kg); m_u = massa do material úmido (kg); X = conteúdo de umidade em base seca (kg de umidade / kg de material seco); X' = conteúdo de umidade em base úmida (kg de umidade / kg de material úmido).

Este conteúdo de umidade de um sólido úmido ou solução líquida exerce uma pressão de vapor a um grau dependente da natureza da umidade, da natureza do sólido e da

temperatura. Se um sólido úmido é exposto a um suprimento contínuo de gás contendo uma pressão parcial de vapor fixa \bar{p} , o sólido perderá umidade por evaporação ou ganhará umidade do gás até que a pressão de vapor da umidade do sólido se iguale a \bar{p} . O sólido e o gás estarão, portanto, em equilíbrio, e o conteúdo de umidade do sólido é chamado de conteúdo de umidade de equilíbrio nas condições predominantes (TREYBAL, 1980).

Uma isoterma de equilíbrio é simplesmente uma curva mostrando o conteúdo de umidade de equilíbrio de um produto em função da umidade relativa.

A umidade relativa do ar é determinada pela razão entre a pressão parcial do vapor de água no ar e a pressão de vapor de água saturada na mesma temperatura.

Em lugar da umidade relativa de equilíbrio, a isoterma pode ser construída em relação à atividade termodinâmica de água, a_w , que é definida por (FORTES & OKOS, 1980):

$$a_w = \frac{P_{vm}}{P_{vo}} = \frac{\phi}{100} \quad [2.3]$$

onde: P_{vm} = pressão de vapor da água no material alimentício (Pa); P_{vo} = pressão de vapor da água na saturação (Pa); ϕ = umidade relativa na qual o alimento nem ganha e nem perde umidade para a atmosfera (%).

O grau de interação da água com os componentes do alimento e a sua contribuição para a textura do alimento é determinada tanto pelo conteúdo de umidade, como pela atividade de água. Esta última está relacionada ao potencial químico, de acordo com a equação:

$$\mu_a = \mu_0 + R T \ln a_w \quad [2.4]$$

onde: μ_a = potencial químico da água; μ_0 = potencial químico no estado padrão; R = constante dos gases (8,3144 J/gmol K); T = temperatura absoluta (K).

2.3.2. Isotermas de Sorção e Desorção

A relação entre o conteúdo de umidade de equilíbrio do material com o ar é determinada, experimentalmente, permitindo-se suficiente tempo de contato do material com o ar a temperatura e umidade constantes. Pontos obtidos para vários valores de umidade do ar, à mesma temperatura, formam a curva chamada isoterma de equilíbrio (STRUMILLO & KUDRA, 1986).

Muitos sólidos exibem diferentes características de umidade de equilíbrio, dependendo deste ser alcançado pela condensação (absorção e adsorção) ou evaporação (desorção) da umidade (TREYBAL, 1980). Portanto, como o equilíbrio pode ser atingido por caminhos distintos dependendo se a umidade foi absorvida ou desorvida, as isotermas são estritamente chamadas de isotermas de sorção ou desorção (STRUMILLO & KUDRA, 1986). Um exemplo típico de curva de equilíbrio pode ser visto na Figura 2.5.

Na região A, da Figura 2.5, a água está ligada firmemente a sítios individuais e não está disponível para reação. Nesta região, a curva é côncava em relação ao eixo da atividade de água e representa a adsorção da primeira camada de vapor de água, na superfície do material adsorvente. A energia de ligação depende da superfície, da estrutura e sua constituição química, e das propriedades físicas e químicas da água.

Na região B, a água está mais frouxamente ligada e corresponde a uma segunda camada, e sua pressão total se reduz por estar presente em pequenos capilares. A energia envolvida é predominantemente a de condensação. Na região C, a água está presente em grandes capilares e está relativamente livre para reações químicas, sendo, portanto, capaz de agir como solvente. Esta região corresponde à deposição de sucessivas camadas e condensação capilar. A pressão de vapor do sistema é, então, influenciada somente pelas

camadas precedentes. A diferença entre as isotermas de sorção e desorção é chamada *histerese* (FORTES & OKOS, 1980).

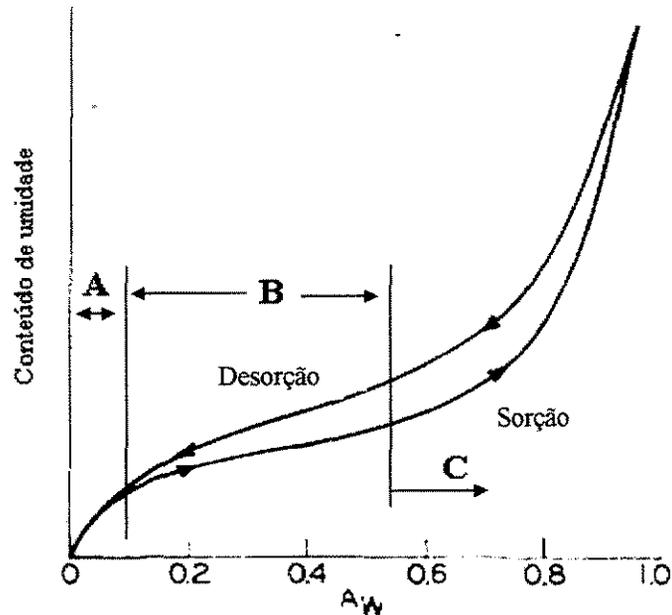


Figura 2.5. Desenho esquemático das isotermas de equilíbrio para produtos alimentícios.

Nas operações de secagem, o equilíbrio de desorção é de fundamental importância, e sempre mostrará o maior valor dos dois conteúdos de umidade de equilíbrio para uma dada pressão parcial de vapor (TREYBAL, 1980).

2.3.3. Mecanismo do processo de secagem

Os produtos alimentícios podem ser desidratados através de ar quente, vapor superaquecido, vácuo, gás inerte e aplicação direta de calor. O ar é geralmente usado como meio de secagem devido à sua abundância, conveniência, possibilidade de controle do aquecimento excessivo do alimento e, além disso, nenhum sistema aperfeiçoado de recuperação de umidade é requerido, como acontece com os outros gases (DESROSIER & DESROSIER, 1977).

No processo de desidratação, o ar quente escoar sobre o alimento úmido, transferindo calor para a sua superfície, levando à evaporação da água devido ao fornecimento de calor latente de vaporização. O vapor de água se difunde através da camada limite de ar sendo arrastado pelo escoamento deste (Figura 2.6). Isso cria uma região de baixa pressão de vapor de água na superfície do alimento, e um gradiente de pressão de vapor de água é estabelecido entre o interior úmido do alimento e o ar seco. Este gradiente fornece a “força motriz” para a remoção da água do alimento (FELLOWS, 1988).

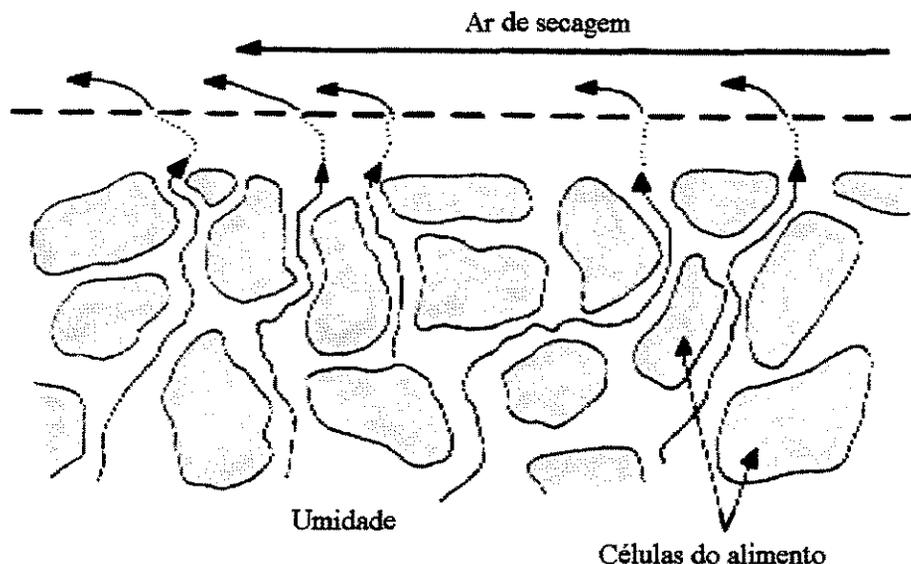


Figura 2.6. Movimento da umidade durante a desidratação de um produto alimentício (FELLOWS, 1988).

A secagem envolve, simultaneamente, mecanismos de transferência de calor e massa entre o material úmido e o agente de secagem, que dependem de muitos parâmetros internos e externos. Se as condições externas dominam, isso significa que a resistência de transferência de massa da camada limite do ar é maior que a resistência da migração de umidade interna, tal que a intensidade da secagem depende principalmente das condições do lado do ar e é aproximadamente independente dos parâmetros do material (região de controle da camada limite). O processo de secagem, neste caso, é controlado pelo balanço de calor e massa na superfície do sólido.

Quando a resistência à transferência de massa no interior do material é maior que a resistência difusional da camada limite do ar, os parâmetros do material úmido influenciam grandemente a taxa de secagem (região de controle de difusão interna).

As condições internas e externas serão ambas importantes no controle da secagem quando as resistências de transferência de massa no agente de secagem e material úmido são de mesma ordem. Assim, os parâmetros do material úmido e do agente de secagem devem ser considerados (região de controle de camada limite e difusão interna).

2.3.4. Cinética da secagem

Quando um alimento é colocado em um secador, há um curto período inicial de ajuste durante o qual a superfície se aquece até atingir a temperatura de bulbo úmido (etapa de AB na Figura 2.7).

Mais raramente, o secador pode ser alimentado com material úmido à temperatura acima da temperatura de saturação e, então, o período inicial de secagem é representado pela linha A'B (Figura 2.7). Frequentemente, este período inicial é muito curto e na prática pode ser desprezado. Depois do período de ajuste preliminar, começa a secagem que proporciona o movimento da água do interior do alimento à mesma taxa com que a água evapora da superfície, mantendo-a úmida. Esta etapa corresponde ao primeiro grande período da secagem que é chamado de *período de taxa-constante* (intervalo BC na Figura 2.7), que pode estar ausente se o conteúdo de umidade inicial do sólido estiver abaixo de um certo limite ou se ela estiver na forma de uma solução (FELLOWS, 1988; STRUMILLO & KUDRA, 1986; McCABE *et al.*, 1993).

A taxa de secagem é definida como a quantidade de umidade removida do material a ser seco ao longo do tempo por unidade da superfície de secagem (STRUMILLO & KUDRA, 1986):

$$w_D = - \frac{m_s dX}{A dt} \quad \text{ou} \quad N = \frac{dX}{dt} \quad [2.5]$$

onde: w_D = fluxo de massa na secagem ou taxa de secagem ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$); A = área de secagem (m^2); t = tempo (s); N = intensidade de secagem (s^{-1}).

O *período de taxa-constante* se caracteriza por uma taxa de secagem independente do conteúdo de umidade. Durante este período, o sólido está tão úmido que uma película contínua de água existe sobre toda a superfície de secagem, e esta água age como se o sólido não existisse. Se o sólido é não-poroso, a água removida neste período é, principalmente, a água superficial do sólido. Em sólidos porosos, a maior parte da água removida no *período de taxa-constante* provém do interior do sólido (McCABE *et al.*, 1993).

O processo de secagem continua, com conseqüente decréscimo da umidade até alcançar um determinado conteúdo de umidade, chamado de *ponto crítico*. Este ponto marca o instante em que a água líquida na superfície é insuficiente para manter uma película contínua cobrindo a área total de secagem. Em sólidos não-porosos, o ponto crítico ocorre aproximadamente quando a umidade superficial é evaporada. Já nos sólidos porosos, o ponto crítico é alcançado quando a taxa de fluxo de umidade para a superfície não é tão grande quanto a taxa de evaporação (McCABE *et al.*, 1993).

Quando o conteúdo de umidade do alimento cai abaixo do conteúdo de umidade crítica, o *período de taxa-constante* termina e a taxa de secagem diminui lentamente até se aproximar de zero, no *conteúdo de umidade de equilíbrio* (quando o alimento atinge o equilíbrio com o ar de secagem). Este período, subseqüente ao ponto crítico, é chamado de *período de taxa-decrescente* (etapa CD na Figura 2.7) (FELLOWS, 1988; McCABE *et al.*, 1993).

Durante este segundo período da secagem, a taxa de movimento da água do interior do alimento para a superfície cai abaixo da taxa máxima na qual água evapora para o ar nas vizinhanças, levando à desidratação da superfície. Este é, freqüentemente, o período mais longo da operação de secagem e em alguns alimentos nos quais o conteúdo de umidade

inicial está abaixo do conteúdo de umidade crítica, o *período de taxa-decrescente* é a única parte da curva de secagem a ser observada.

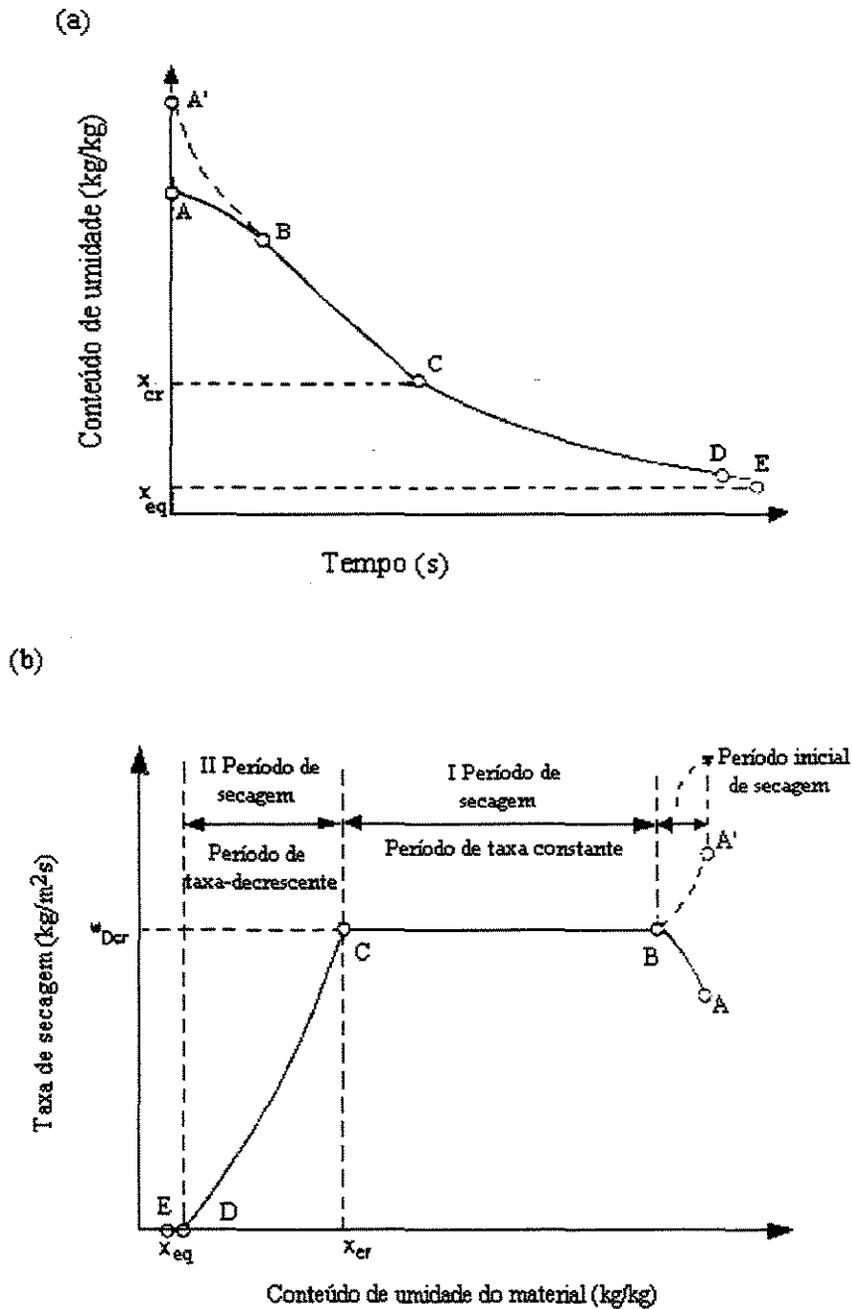


Figura 2.7. Curvas de secagem. A temperatura e a umidade do ar de secagem são constantes e todo calor é suprido à superfície por convecção. (a) Conteúdo de umidade do material durante a secagem. (b) Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade do material (STRUMILLO & KUDRA,1986)

Normalmente, os alimentos não-higroscópicos, que têm uma pressão de vapor de água constante a diferentes conteúdos de umidade, têm um único *período de taxa-decrescente*, enquanto que os alimentos higroscópicos, cujas pressões parciais de vapor de água variam com o conteúdo de umidade, podem apresentar dois períodos. No primeiro período de taxa-decrescente, a superfície de evaporação move-se no interior do alimento, e a água difunde através dos sólidos a serem secos para o ar de secagem. Este período termina quando o plano de evaporação alcança o centro do alimento e a pressão parcial de água cai abaixo da pressão de vapor da água saturada. O segundo período ocorre quando a pressão parcial de água está abaixo da pressão de vapor saturado, e a secagem é por desorção (FELLOWS, 1988).

No *período de taxa-decrescente*, a taxa de secagem é controlada pelo transporte de umidade no material que depende do gradiente de concentração de umidade. A forma da curva do *período de taxa-decrescente* é característica de cada tipo de material a ser desidratado. Já foram diferenciados seis tipos de curvas de secagem durante este período, que podem ser vistos na Figura 2.8.

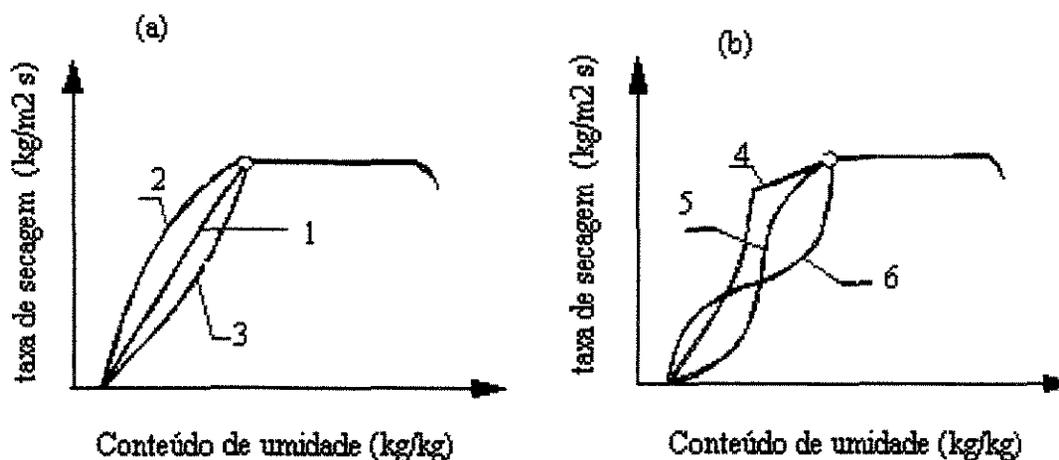


Figura 2.8. Curvas de taxa de secagem para (a) materiais porosos-capilares e (b) materiais coloidais porosos-capilares (STRUMILLO & KUDRA, 1986).

As primeiras duas curvas (1 e 2) são características de corpos porosos-capilares com grande superfície específica de evaporação. As outras curvas são características dos

corpos porosos-capilares com pequenas superfícies específicas de evaporação (curva 3) e dos corpos coloidais porosos-capilares (curvas 4, 5 e 6) (STRUMILLO & KUDRA, 1986).

2.3.5. Tipos de migração de umidade

O mecanismo de secagem, que envolve o movimento da umidade através do sólido e a saída desta com o ar durante o processo de secagem, é, em muitas situações práticas, influenciado pela etapa de transferência interna de massa (CHIRIFE, 1983).

A água pode mover-se até a superfície do alimento pelos seguintes mecanismos (TREYBAL, 1980; CHIRIFE, 1983; FELLOWS, 1988) :

◆ Movimento do líquido por forças capilares:

A umidade não ligada em sólidos granulares e porosos move-se através de capilares e interstícios de sólidos por um mecanismo envolvendo tensão superficial. Quando a desidratação começa, a primeira umidade se move por capilaridade para a superfície, rápido o suficiente para manter uma uniformidade da umidade na superfície e a taxa de secagem constante. A água é substituída por ar que entra no sólido através de relativamente poucas aberturas e fendas. A umidade superficial é eventualmente expulsa para os espaços entre os grânulos da superfície, a área umedecida na superfície diminui, e segue-se o período de secagem da superfície não saturada. Os reservatórios subsuperficiais, conseqüentemente, secam, a superfície líquida recua para dentro dos capilares, evaporação ocorre abaixo da superfície em uma zona ou plano que gradualmente retrocede para o interior do sólido, resultando no segundo período de taxa-decrescente de secagem. Durante este período, a difusão de vapor dentro do sólido ocorrerá do lugar de vaporização para a superfície.

◆ Difusão de líquidos, causada pelas diferenças na concentração de solutos nas diferentes regiões do alimento:

Resulta dos gradientes de concentração entre as profundezas do sólido, onde a concentração é alta, e a superfície, onde é baixa. Estes gradientes são estabelecidos durante a secagem da superfície. Esta forma de transporte de umidade está, provavelmente, limitada a casos onde soluções de sólidos de única fase são formadas com a umidade, como no caso de sopas e gelatinas e, para certos casos, onde a umidade ligada está sendo seca, como na secagem das últimas porções de água de argila e papel.

◆ Difusão do vapor de água nos poros cheios de ar dentro do alimento, causada pelos gradientes de pressão de vapor:

Este é o principal mecanismo de transferência de vapor de água em um material. Acontece em materiais onde o diâmetro característico dos espaços de ar é maior que 10^{-7} m. Se o calor é suprido a uma superfície de um sólido, a umidade pode evaporar abaixo da superfície e difundir para o exterior como um vapor. Porções de umidade em sólidos granulares, fluindo através de capilares, podem também ser evaporadas abaixo da superfície.

◆ Além dos mecanismos já citados, o transporte de umidade pode se realizar por difusão de líquidos que são adsorvidos nas superfícies dos componentes sólidos dos produtos alimentícios; pelo fluxo causado pelos gradientes de pressão; pelo fluxo devido à seqüência de vaporização-condensação e ainda por uma mistura de todos esses mecanismos.

2.3.6. Características de materiais usados como suporte de secagem

Vários materiais podem ser utilizados como suportes inertes para a secagem de pastas. A melhor opção dependerá das propriedades dos materiais sólidos, das características da pasta e do equipamento de secagem.

Na Tabela 2.6, são apresentadas algumas das propriedades de alguns materiais que merecem destaque.

Tabela 2.6. Propriedades de materiais utilizados como suporte de secagem (VAN VLACK, 1984).

Material	Densidade (g/ml)	Condutividade térmica (W/mm °C)	Dilatação linear (°C ⁻¹)	Resistividade elétrica (ohm.m)	Módulo de elasticidade médio (MPa)
- Vidro comum	2,5	0,00075	9×10^{-6}	10^{12}	70.000
- Aço Inoxidável (18-8)	7,93	0,015	9×10^{-6}	700×10^{-9}	205.000
- Teflon [®]	2,2	0,00020	100×10^{-6}	10^{14}	350-700
- Nylon [®]	1,15	0,00025	100×10^{-6}	10^{12}	2.800

Vidro

O vidro é um produto inorgânico (silicato) obtido pelo resfriamento a uma taxa apropriada do material fundido sem que haja cristalização, obtendo-se, portanto, um sólido amorfo (VAN VLACK, 1984).

Em alguns aspectos, o vidro assemelha-se aos líquidos, como ocorre com suas estruturas que são ordenadas sob distâncias relativamente pequenas, de somente poucos espaços interatômicos (tal como, um simples SiO₄ tetraédrico). Entretanto, ao contrário dos líquidos, sua viscosidade é muito alta, e para muitos propósitos práticos ele comporta-se como sólido (SHRIVER *et al.*, 1996).

Um vidro e um sólido cristalino também diferem no seu comportamento de fusão. Um vidro amolece e funde sob uma ampla faixa de temperatura, enquanto que um sólido cristalino tem um ponto de fusão definido e nítido (PETRUCCI & HARWOOD, 1997).

A composição dos vidros silicatos tem uma grande influência nas suas propriedades físicas. Por exemplo, quartzo fundido (SiO₂ amorfo) amolece acima de 1600

°C, vidro borossilicato (que contém óxido de boro) amolece acima de 800 °C, e vidro soda-cal amolece a temperaturas menores.

A variação no ponto de amolecimento pode ser entendida levando-se em consideração que as ligações Si-O-Si em vidros silicatos formam a estrutura que concede a rigidez. Quando óxidos básicos, tais como Na₂O e CaO são incorporados (como em vidros soda-cal, que são os vidros comuns utilizados em frascos e janelas), eles reagem com o SiO₂ fundido e converte as ligações Si-O-Si em grupos SiO terminais e conseqüentemente abaixa a temperatura de amolecimento. Quando B₂O₃ é utilizado, os vidros borossilicatos resultantes têm menor coeficiente de expansão térmica que os vidros soda-cal e, portanto, são menos plausíveis de rachar devido ao choque térmico. O vidro borossilicato (também conhecido com o nome comercial de Pirex[®]) é, por este motivo, amplamente usado para vidraria de laboratório (SHRIVER *et al.*, 1996; PETRUCCI & HARWOOD, 1997).

O vidro tem excelente resistência a todos os ácidos, exceto ácido fluorídrico com aquecimento e H₃PO₄ concentrado. Ele está sujeito também ao ataque de soluções alcalinas aquecidas (PERRY *et al.*, 1984).

Aço inoxidável

Existem mais de 70 tipos padrão de aço inoxidável e muitos com ligas especiais. Geralmente, todos têm o ferro como base, com 12 a 30 % de cromo, 0 a 22 % de níquel e quantidades menores de carbono, nióbio, cobre, molibdênio, selênio, tântalo e titânio (PERRY *et al.*, 1984). A função do cromo é a de contribuir para a formação de uma película superficial passiva (VAN VLACK, 1984).

Estas ligas são muito populares nas indústrias de processos. Elas são resistentes ao calor e à corrosão, são inertes quimicamente, e facilmente fabricadas em formas complexas.

O alto teor de elementos-liga em um metal como o aço inoxidável 18-8 (assim chamado porque contém 18 % Cr- 8% Ni), causa a formação de austenita, que, neste caso, é estável à temperatura ambiente. Estes aços não são usados, a princípio, em aplicações que

exijam alta dureza, a prioridade do seu uso decorre das características corrosivas do meio ambiente em que vai atuar. Portanto, o carbono, normalmente requisitado para exigências de alta dureza e que é mais solúvel em austenita a altas temperaturas que em baixas, é mantido num teor mínimo (VAN VLACK, 1984).

Teflon[®]

O Teflon[®], um polímero de F₂C=CF₂ (politetrafluoretileno), contém somente átomos de carbono e de flúor (Figura 2.9). Quimicamente são tão inertes que somente sódio e potássio fundidos o atacam (BRADY & HOLUM, 1996).

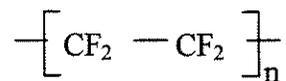


Figura 2.9. Estrutura química do politetrafluoretileno.

Os laminados de Teflon[®] são conhecidos pela estabilidade térmica, baixa constante dielétrica e baixa tensão superficial. A adesão aos laminados de materiais de alta tensão superficial, como os metais, é desprezível (TZENG *et al.*, 1997).

Nylon[®]

Alguns polímeros são feitos de diaminas e ácidos dicarboxílicos, e eles constituem uma família de poliamidas chamada família Nylon[®]. Um exemplo é o nylon-66 (Figura 2.10), provavelmente o membro mais comum.

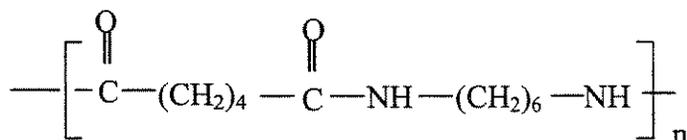


Figura 2.10. Estrutura química do nylon 66.

As moléculas de nylon são muito longas, muito simétricas ao redor de seus longos eixos, e elas têm regularmente espaçados grupos NH e C=O. Estes dois grupos são hábeis em atrair um ao outro por pontes de hidrogênio (N—H O=C). Como as moléculas de nylon se agregam lado a lado, inúmeras pontes de hidrogênio se instalam entre as cadeias, o que torna possível a formação de fibras muito fortes (BRADY & HOLUM, 1996).

2.4. Transição vítrea

2.4.1. Conceito de metaestabilidade

Existem estados de equilíbrio que não são estáveis, ou seja, podem ser permanentemente alterados como um resultado de alguma pequena perturbação. Estes são chamados de metaestáveis (MODELL & REID, 1983).

Um sistema termodinâmico, a uma temperatura específica, está em uma condição ou estado metaestável se toda mudança isotérmica pequena de qualquer de suas variáveis termodinâmicas resulta em um aumento na sua energia livre, enquanto alterações isotérmicas grandes nestas variáveis podem levar a um estado com menor energia livre. Um líquido super-resfriado, por exemplo, que se mantém por um longo período a temperaturas bem abaixo de seu ponto de congelamento, sem cristalizar, acredita-se estar em um estado metaestável com relação a sua fase cristalina.

A idéia de metaestabilidade, por definição, requer que, ao longo de todas as possíveis rotas entre os estados metaestável e estável de um sistema termodinâmico, haja estados de maior energia livre que o estado metaestável. Estes estados intermediários dão aumento às barreiras de energia livre, impedindo a transformação do estado metaestável para o estável. Um líquido super-resfriado, em cristalização, deve passar através de estados intermediários que têm maiores energias livres que o líquido ou o cristal. Portanto, a cristalização espontânea é interpretada como o resultado do acúmulo de suficiente energia livre para o líquido passar por essas barreiras.

O estado vítreo de um líquido é também um estado de metaestabilidade suportado por barreiras de energia que impedem as mudanças nas posições das moléculas (KAUZMANN, 1948).

2.4.2. Estado vítreo e transição vítrea

Estado vítreo é um termo utilizado para designar o estado amorfo comum ou estado metaestável não-cristalino de um sólido (GOFF, 1992).

Este estado vítreo pode também ser caracterizado como um líquido super-resfriado, de alta viscosidade (acima de 10^{10} - 10^{14} Pa.s), que existe em um estado metaestável, sendo capaz de suportar seu próprio peso em oposição à deformação devido à força da gravidade (WHITE & CAKEBREAD, 1966; HAWARD citado por LEVINE & SLADE, 1992).

O estado vítreo é uma forma da matéria que mantém a estrutura, energia e volume de um líquido, mas, cujas mudanças na energia e no volume com a temperatura são similares, em magnitude, àquelas de um sólido cristalino (KAUZMANN, 1948).

Um material vítreo é formado quando um líquido típico, com uma estrutura molecular desordenada, é resfriado abaixo de sua temperatura de fusão do equilíbrio cristalino (T_m) ou temperatura de congelamento, a uma taxa suficientemente alta para evitar a cristalização do líquido (FERRY, 1980).

A mais importante mudança, característica do estado amorfo que envolve a transição de um sólido vítreo para um estado borrachudo ou gomoso, ou ao contrário de um estado borrachudo para um vítreo, ocorre na chamada temperatura de transição vítrea (T_g) (HERRINGTON & BRANFIELD, 1984; ROOS & KAREL, 1991b; ROOS & KAREL, 1991c; ROOS, 1995a).

A temperatura de transição vítrea (T_g) não é um ponto nitidamente localizado, mas define o centro de uma região em torno de 20 °C ou superior, na qual a transformação ocorre (Figura 2.11) (WHITE & CAKEBREAD, 1966). Abaixo de T_g , um material está em um estado vítreo que é caracterizado por um sólido rígido embora quebradiço, com uma viscosidade da ordem de 10^{12} Pa.s. Nos sistemas vítreos, a mobilidade ou difusão das moléculas é praticamente inexistente. Quando a temperatura aumenta através e acima da temperatura de transição vítrea, o material vítreo torna-se mole ou borrachudo e demonstra uma considerável diminuição da viscosidade e um aumento da mobilidade (BELL & HAGEMAN, 1994).

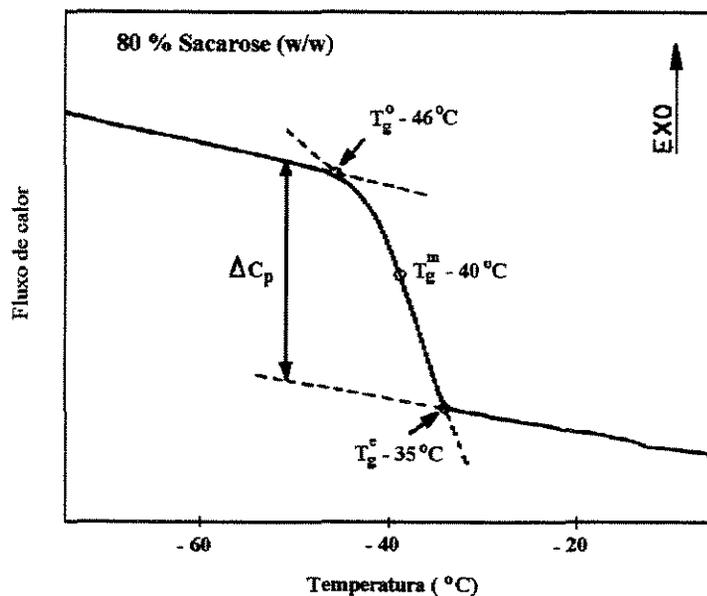


Figura 2.11. Faixa de temperatura de transição vítrea para uma solução de 80% (em peso) sacarose. Temperaturas inicial (T_g^o), média (T_g^m) e final (T_g^e) da região de transição vítrea. ΔC_p indica a mudança do calor específico na região da temperatura de transição vítrea (ROOS, 1995a).

A viscosidade em T_g é sempre da ordem de 10^{12} Pa.s, mas T_g varia grandemente de sistema para sistema, como pode ser visto na Tabela 2.7.

Alguns fatores tendem a dificultar que as moléculas de um líquido em resfriamento assumam posições corretas no retículo cristalino para formar um cristal, favorecendo, assim, a formação do estado vítreo. Dentre eles, pode-se citar (WHITE & CAKEBREAD, 1966):

- alta viscosidade no líquido justamente acima do ponto de solidificação;
- taxa rápida de resfriamento;
- complexa estrutura molecular;
- presença de mais de uma espécie molecular.

Tabela 2.7. Valores de temperatura de transição vítrea (T_g) para diferentes compostos.

Compostos	T_g (°C)	Referência
- Frutose	5; 7; 10; 11;13	(A); (B); (C); (D); (E)
- Glicose	21;29; 30; 31; 35	(F); (G); (H); (A) e (D) ; (I)
- Lactose	101	(A) e (D)
- Maltose	43; 70; 87; 91; 92; 95	(D); (J); (K); (L); (C); (B)
- Sacarose	52; 57; 67; 70	(D) e (F); (E); (C) e (M); (B)
- Glúten	39,3	(N)
- Maltodextrina M 040	188	(O)
- Maltodextrina M 100	160	(O)
- Maltodextrina M 250	121	(O)
- Morangos	36	(O)
- Água	-150 a -125	(P)

(A) ROOS, 1995a ; (B) ORFORD *et al.* (1990) citado por SLADE *et al.*, 1993; (C) ROOS citado por SLADE *et al.*, 1993; (D) SLADE *et al.*, 1993; (E) FRANKS (1990) citado por SLADE *et al.*, 1993; (F) FRANKS (1989); (G) CHAN *et al.*, 1986; (H) ROOS & KAREL,1991d; (I) WHITE & CAKEBREAD, 1966; (J) GREEN & ANGELL (1989); (K) ROOS & KAREL citado por SLADE *et al.*, 1993; (L) ORFORD *et al.* (1989) citado por SLADE *et al.*, 1993; (M) KAUZMANN, 1948; (N) NICHOLLS *et al.*, 1995; (O) ROOS, 1993b; (P) PRYDE & JONES citado por WHITE & CAKEBREAD, 1966.

A baixa mobilidade molecular devido à alta viscosidade, na temperatura de transição vítrea (T_g), resultará na inabilidade de se atingir configurações de equilíbrio e, conseqüentemente, ocorrerá a formação de um material vítreo. Este material, estando em um estado metaestável, poderá se converter em um cristal se as moléculas alcançarem mobilidade adequada (FLINK, 1983). Termodinamicamente, a presença de um estado metaestável indica que há barreiras de energia livre que retardam a obtenção do estado estável (KAUZMANN, 1948).

A formação do estado vítreo e sua relação com as condições de equilíbrio podem ser vistas na Figura 2.12.

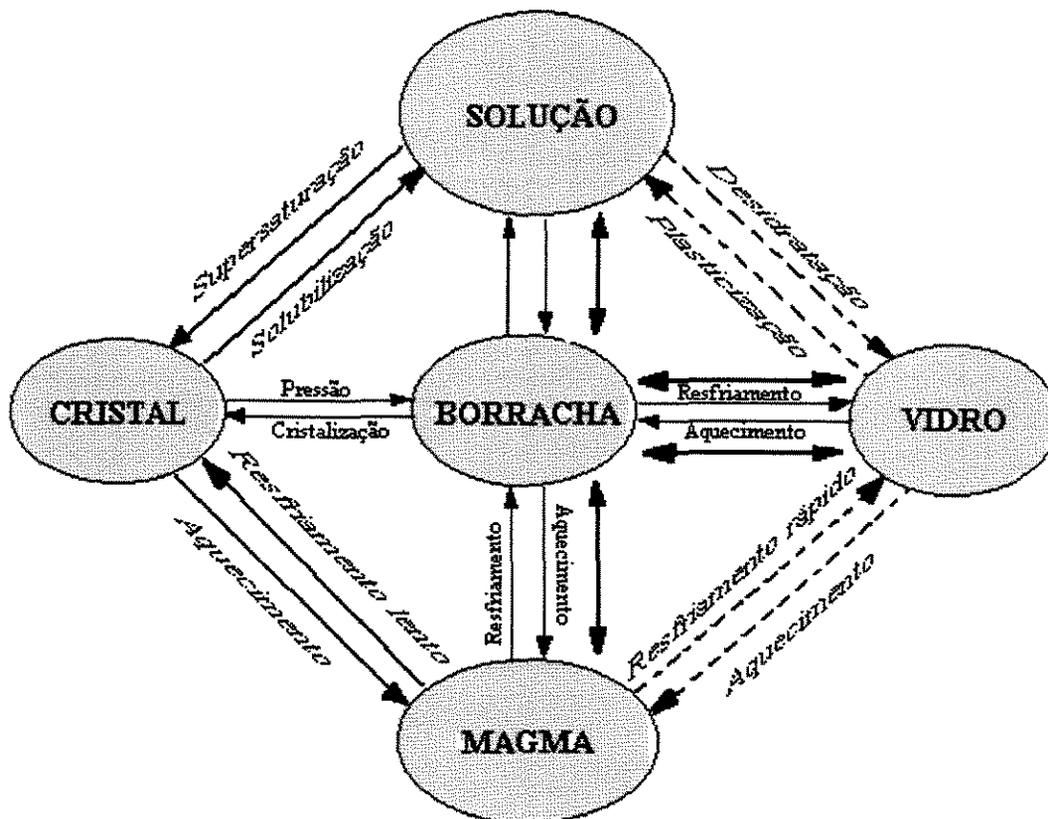


Figura 2.12. Estado físico de materiais. Mudança entre estados de equilíbrio e estado vítreo que sempre ocorre através do estado gomoso ou borrachudo (ROOS & KAREL, 1991b).

A transição vítrea em sistemas amorfos é um fenômeno cinético de mudança no estado físico que depende da temperatura, do tempo (ou frequência) e da composição do

material específico (FERRY, 1980; WUNDERLICH citado por LEVINE & SLADE, 1992; GOFF, 1992).

Em termos termodinâmicos, a transição vítrea é definida como uma transição de segunda ordem (em contraste com a fusão de um cristal, que é de primeira ordem), ou seja, as duas fases envolvidas diferem nas segundas derivadas da energia livre, G , em relação à temperatura e pressão, mas não nas suas energias livres por si mesmas ou nas suas derivadas primeiras. Portanto, a transição vítrea é caracterizada por (KAUZMANN, 1948; LEVINE & SLADE, 1992):

(i) Descontinuidade no coeficiente de expansão térmica:

O volume, $V = (\partial G / \partial P)_T$, não se altera na transição, mas o coeficiente de expansão, α , definido por:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right) \quad [2.6]$$

passa por uma mudança muito rápida.

(ii) Descontinuidade na capacidade calorífica :

Similarmente ao item anterior, a entalpia, H , que é dada por:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad [2.7]$$

não se altera, mas a capacidade calorífica, C_p , que é definida por:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad [2.8]$$

sofre uma mudança brusca durante a transição.

A natureza destas mudanças está resumida nos diagramas da Figura 2.13.

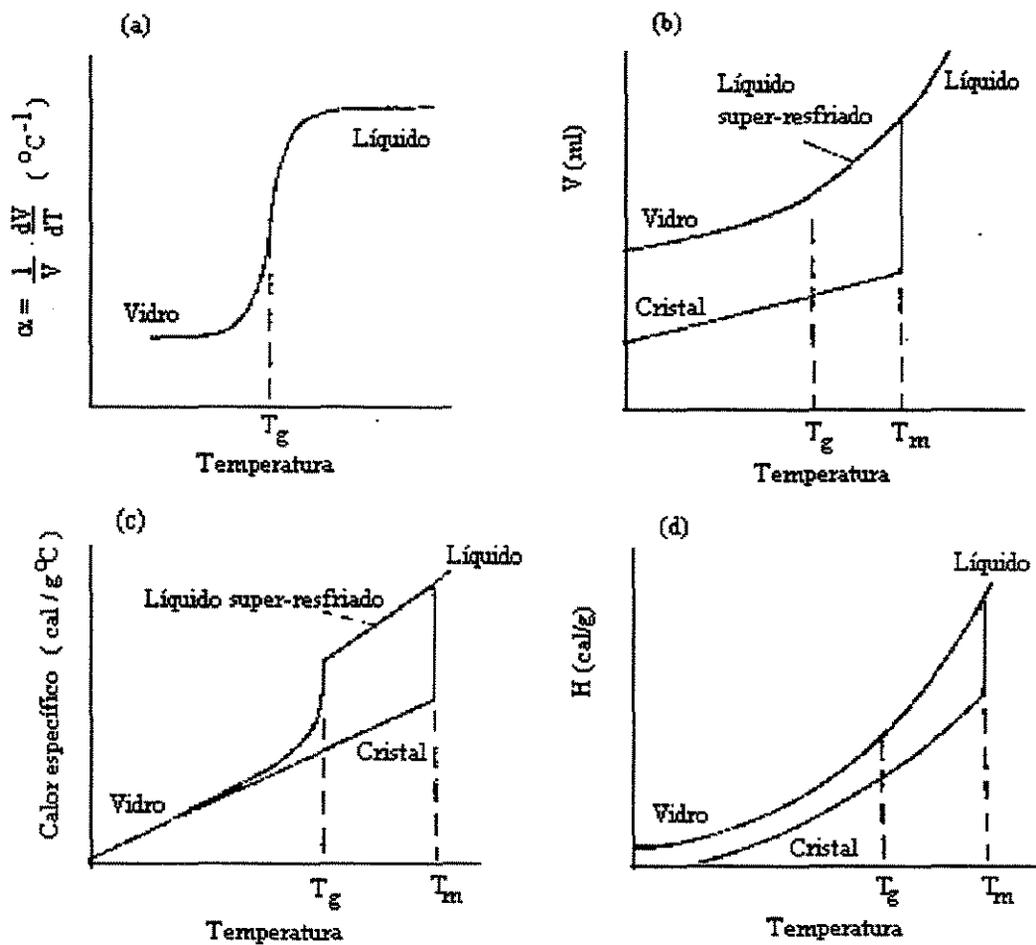


Figura 2.13. Características da transição de um líquido para o estado vítreo. (a) Coeficiente de expansão, (b) volume, (c) calor específico e (d) entalpia (WHITE & CAKEBREAD, 1966).

A transição vítrea pode também ser definida operacionalmente, baseada nas propriedades mecânicas, em termos de um processo de relaxação mecânica, tal como a viscosidade (FERRY, 1980).

Quando a temperatura (T) é reduzida abaixo daquela do estado líquido de baixa viscosidade ($T_g < T < T_m$), uma cinética não-linear completamente diferente da cinética de Arrhenius (que se aplica a $T > T_m$ ou $T < T_g$), com uma dependência da temperatura extraordinariamente grande, torna-se operante (Figura 2.14) (LEVINE & SLADE, 1992). Esta última, que é chamada de cinética de WLF ou teoria de Williams-Landel-Ferry, assim como a cinética de Arrhenius, serão discutidas posteriormente no Item 2.4.6.

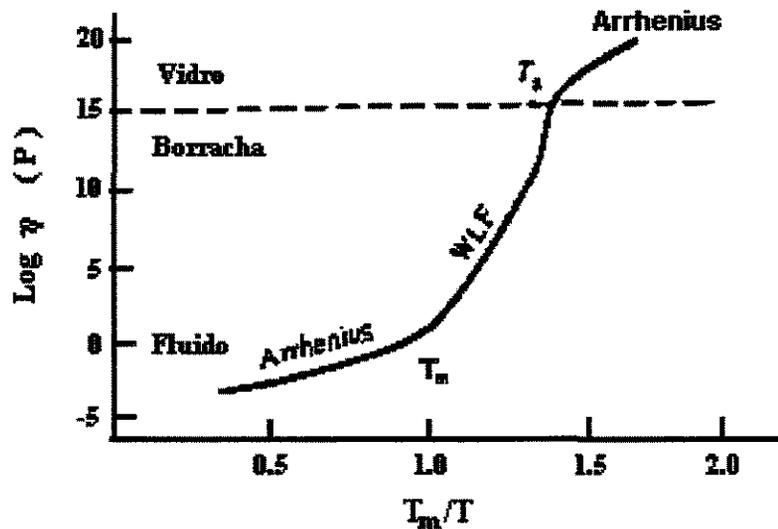


Figura 2.14. Viscosidade como uma função da temperatura reduzida (T_m/T) para material vítreo e polímeros parcialmente cristalinos (LEVINE & SLADE, 1992).

A cinética de Arrhenius torna-se novamente operante no estado sólido vítreo, a temperaturas inferiores a T_g , mas as taxas de todos os processos limitados por difusão são muito menores neste estado sólido, altamente viscoso, do que no estado líquido a $T > T_g$ (LEVINE & SLADE, 1992).

A principal consequência da transição vítrea é um aumento exponencial na mobilidade molecular e no volume livre acima de T_g , assim como, mudanças nas

propriedades mecânicas e elétricas (ROOS & KAREL, 1991b; ROOS, 1993b). O volume livre, que corresponde ao volume não ocupado pelo material, representa o espaço disponível para o movimento livre das moléculas (FLINK, 1983). Acima de T_g , a mobilidade molecular melhora a difusão, afetando a cristalização, as taxas de reações e a deterioração de alimentos, como pode ser observado na Figura 2.15 (ROOS, 1995a).

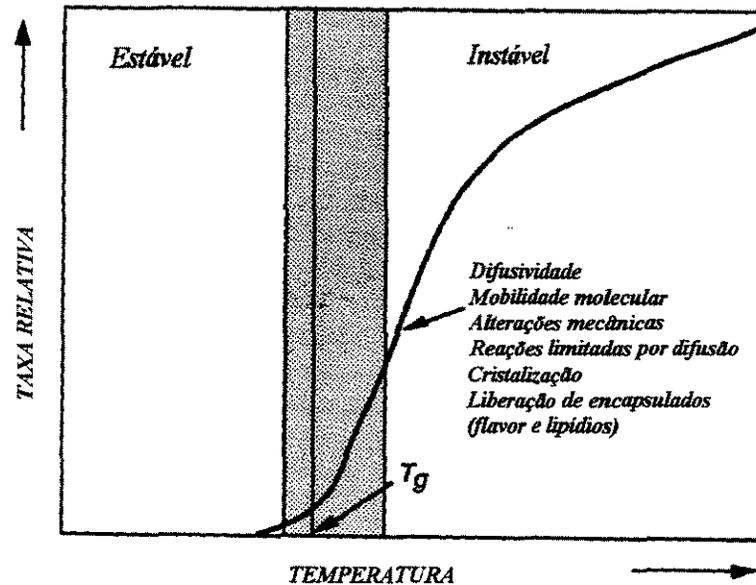


Figura 2.15. Mapa de estabilidade para alimentos amorfos que descreve o efeito da temperatura na taxa relativa de mudanças que são controladas pela temperatura de transição vítrea, T_g (ROOS, 1995b).

Portanto, a transição vítrea pode resultar em um índice para o comportamento físico e físico-químico de um produto alimentício, o que tem despertado muita atenção devido às conseqüências no processamento e vida de prateleira (*shelf life*) dos mesmos (ROOS & KAREL, 1991c).

Em vários alimentos e materiais biológicos, os sólidos estão em um estado metaestável, que é muito sensível a mudanças na temperatura e conteúdo de umidade (ROOS & KAREL, 1991c).

Os carboidratos e as proteínas, nutrientes macromoleculares encontrados nos produtos alimentícios em quantidades variáveis, podem formar estruturas de não-equilíbrio, amorfas, supersaturadas ou parcialmente amorfas, quando sujeitos a processos nos quais a

temperatura é rapidamente reduzida abaixo do ponto de fusão desses componentes ou, então, a água é removida por evaporação ou por formação de gelo (KAUZMANN, 1948; WHITE & CAKEBREAD, 1966; ROOS, 1995a).

Para indústrias alimentícias, particularmente aquelas que utilizam processos de conservação por desidratação (secagem, atomização e liofilização) ou por processos a baixas temperaturas (congelamento), o conhecimento da temperatura de transição vítrea e do mecanismo da transformação vítrea são de interesse primordial (GENIN & RENÉ, 1995).

Um entendimento básico das transições vítreas em sistemas alimentícios começa com o *diagrama de estado*. O diagrama de estado é assim chamado porque representa não somente um diagrama de fases de equilíbrio, mas uma combinação de estado de equilíbrio e eventos metaestáveis ou cinéticos (SCHENZ, 1995).

Um diagrama de estado representa estados nos quais um sistema pode existir como uma função da temperatura, concentração, tempo e pressão (LEVINE & SLADE, 1986). Diagramas de estados simplificados mostram o estado físico de materiais alimentícios como uma função da concentração e da temperatura, como na Figura 2.16 (ROOS & KAREL, 1991b).

Na Figura 2.16, T_m representa a curva de equilíbrio de fusão de um sistema alimentício (que pode ser desde um simples soluto, tal como a sacarose, até um sistema complexo, como o leite) e T_g representa a curva de transição vítrea do sistema alimentício. Quando uma solução de soluto diluído é resfriada abaixo da temperatura ambiente, gelo cristalizará à T_m . Como o sistema continua a ser resfriado, mais e mais gelo será formado até que, na temperatura T'_m , a solução concentrada torna-se tão viscosa que mais nenhum gelo cristalizará. Com um resfriamento adicional, o sistema cruzará a curva de transição em T'_g . Este ponto representa a solução na máxima concentração possível de ser alcançada por congelamento. Considerando-se intervalos curtos de tempo, o resfriamento posterior deste sistema não mais provocará a cristalização de gelo; ele se tornou um sólido mecânico com viscosidade extraordinariamente alta, um sistema vítreo (SCHENZ, 1995).

Os diagramas de estado podem ser usados para mostrar a formação do estado amorfo no processamento de alimentos e para descrever os vários fenômenos, dependentes da temperatura, umidade e tempo, típicos deste estado (ROOS, 1995a).

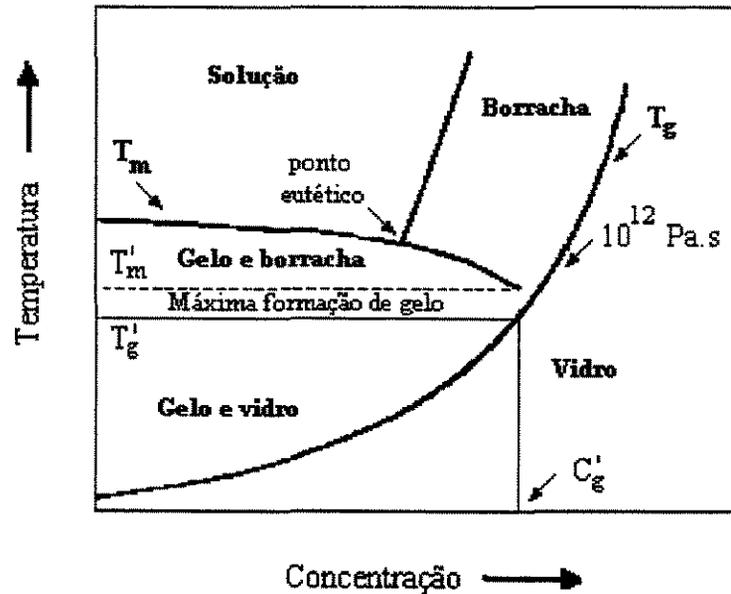


Figura 2.16. Diagrama de estado esquemático mostrando as mudanças acima da temperatura de transição vítrea (T_g). A temperatura do começo da fusão do gelo, a temperatura de transição e a concentração das soluções na máxima concentração por congelamento são indicadas por T'_m , T'_g e C'_g , respectivamente. A linha T_m mostra o ponto de equilíbrio de fusão do gelo acima de T'_m (ROOS, 1995a).

A rápida remoção de água e a transformação de solutos em um estado amorfo são típicas da desidratação (ROOS & KAREL, 1991b; ROOS, 1995a). A operação de secagem inicia-se com um aumento da temperatura do produto alimentício, sem modificação de sua composição (trajeto A→B na Figura 2.17). Posteriormente, a evaporação da água do produto se dá a uma temperatura quase constante (trajeto B→C). Após a secagem, o produto é resfriado a uma temperatura próxima à temperatura inicial para ser armazenado (trajeto C→D) (GENIN & RENÉ, 1995).

Pode ser constatado, pela Figura 2.17, que a temperatura de transição vítrea do produto se eleva no decorrer do processo de secagem, como consequência do aumento da

concentração de sólidos do material. É aconselhável que a temperatura final do produto desidratado, $T(D)$, seja inferior à temperatura de transição vítrea (T_g), na concentração de sólidos alcançada e, portanto, o material encontra-se no estado vítreo durante o armazenamento.

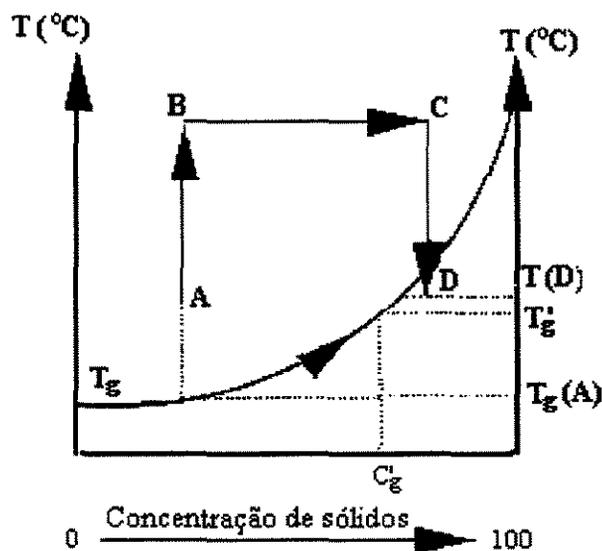


Figura 2.17. Evolução da temperatura de transição vítrea do produto alimentício no decorrer do processo de desidratação (GENIN & RENÉ, 1995).

A temperatura de transição vítrea é diferente para cada material e é afetada por três principais fatores: o material plasticizador, o peso molecular e a composição.

2.4.3. Plasticização da água

Baseado na ciência dos polímeros sintéticos, um plasticizador é definido como um “material incorporado em um polímero para aumentar sua praticabilidade, flexibilidade e extensibilidade” (LEVINE & SLADE, 1992).

A plasticização, a um nível molecular, leva a um aumento do espaço intermolecular ou volume livre, diminuindo a viscosidade local e, concomitantemente,

aumentando a mobilidade (FERRY, 1980). A plasticização implica na íntima compatibilidade de mistura e também molecular, de modo que um plasticizador é homogeneamente misturado em um polímero ou um polímero em um plasticizador (SLADE *et al.*, 1993).

Os plasticizadores são adicionados para aumentar a plasticidade e flexibilidade de materiais poliméricos, pela atenuação das forças intermoleculares entre as macromoléculas (AGUILERA & STANLEY, 1990).

A temperatura de transição vítrea (T_g) de um polímero não diluído é muito maior do que aquela de um típico diluente de baixo peso molecular, formador de material vítreo. Quando a concentração de um diluente de uma solução aumenta, T_g diminui, pois o peso molecular médio da mistura homogênea de polímero-plasticizador diminui, e seu volume livre aumenta (LEVINE & SLADE, 1992; SLADE *et al.*, 1993).

A água é um exemplo de um plasticizador que afeta a T_g de polímeros completamente amorfos, e T_g e T_m , de polímeros parcialmente cristalinos (LEVINE & SLADE, 1992). Ela é um “realçador de mobilidade”, isto é, seu baixo peso molecular leva a um grande aumento na mobilidade, devido ao aumento no volume livre e diminuição da viscosidade local (SLADE *et al.*, 1993). Quanto mais água estiver presente, maior a mobilidade dos solutos e mais difícil para eles se transformarem em estados vítreo ou borrachudo. Conseqüentemente, menor a temperatura necessária para os ingredientes (incluindo a água) se transformarem nestes estados amorfos (BEST, 1992).

A água, portanto, age como um plasticizador de materiais alimentícios amorfos, e o conteúdo de água define a localização de T_g . A plasticização pela água é típica de carboidratos de baixo peso molecular, oligossacarídeos, polissacarídeos e proteínas (ROOS, 1995a).

O efeito plasticizante da água pode ser analisado através de diagramas de estado. Em tais diagramas, exemplificado pelo esquema da Figura 2.16, a curva contínua de transição vítrea de T_g em função da concentração de sólidos, demonstra o efeito da água na T_g , especialmente a baixos conteúdos de umidade. BONELLI *et al.* (1997), estudando o efeito do conteúdo de umidade residual no colapso estrutural de matrizes de açúcares

lioofilizados (lactose, maltose, sacarose e trealose), observaram que esta umidade residual promove notável mudança na T_g , devido à extrema sensibilidade ao efeito plasticizante da água na faixa de baixa umidade.

A água, portanto, diminui drasticamente a temperatura de transição vítrea de polímeros alimentícios, sendo que esta depressão pode ser vantajosa ou não no processamento, propriedades funcionais e estabilidade na estocagem de produtos alimentícios (LEVINE & SLADE, 1992; SLADE *et al.*, 1993; ROOS, 1995a).

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

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} \quad [2.9]$$

onde w_1 e w_2 são as frações em peso dos compostos constituintes, T_{g1} e T_{g2} são as temperaturas absolutas de transição vítrea dos compostos constituintes, e k é uma constante. O subscrito '1' refere-se ao material sólido e '2' à água.

Segundo COUCHMAN e KARASZ (1978), o valor de k pode ser obtido através da expressão:

$$k = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}} \quad [2.10]$$

onde ΔC_{pi} é a variação nas capacidades caloríficas de cada componente que constitui o material analisado.

Como os valores exatos de ΔC_{pi} são difíceis de se obter experimentalmente, ROOS e KAREL (1991a e b) têm usado experimentalmente valores de T_g a vários conteúdos de água para calcular valores de k para carboidratos.

A equação de Gordon-Taylor tem sido aplicada na predição da plasticização da água de muitos componentes e materiais alimentícios, incluindo carboidratos e proteínas (ROOS & KAREL, 1991a, c e f; KALICHEVSKY *et al.*, 1993), assim como materiais farmacêuticos (HANCOCK & ZOGRAFI, 1994).

Em aplicações práticas, o efeito da água na T_g pode também ser expresso em termos da atividade de água (a_w). O efeito da a_w na T_g pode ser predito pelo gráfico de T_g em função de a_w e usando-se uma aproximação por regressão linear (a verdadeira relação é sigmoïdal), como mostra a Figura 2.18 (ROOS, 1995a).

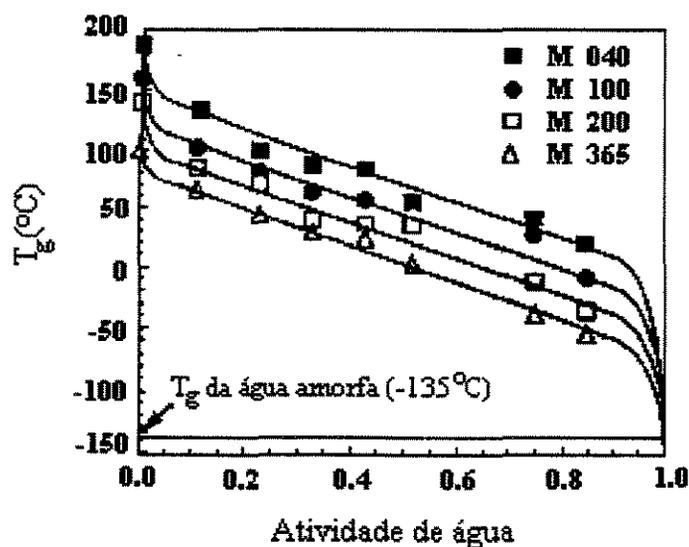


Figura 2.18. Temperaturas de transição vítrea de maltodextrinas (Maltrin[®] M040, M100, M200 e M365, dextrose equivalente de 5, 10, 20 e 36, respectivamente) em função da atividade de água (a_w) (ROOS & KAREL citado por ROOS, 1995a).

2.4.4. Efeito do peso molecular na T_g

Os parâmetros moleculares que influenciam no valor de T_g são o peso molecular, a inflexibilidade da cadeia e as forças intermoleculares. Um aumento em cada um destes parâmetros diminui a mobilidade molecular, que, por consequência, resulta num aumento no valor de T_g . Biopolímeros com maiores pesos moleculares têm, em geral, estrutura mais

embaraçada, cadeias moleculares mais inflexíveis, que são inerentemente menos móveis, e forças intermoleculares que tendem a ligar estas cadeias. Todas estas características reduzem a mobilidade do polímero. Destes parâmetros moleculares, o mais importante é o peso molecular (STRAHM, 1998).

Na família dos polímeros alimentícios homólogos (isto é, desde o monômero glicose, passando por maltose, maltotrioses, maltodextrinas, até polímeros de alto peso molecular como a amilose e a amilopectina, que são os constituintes do amido), T_g aumenta com o aumento do peso molecular do composto, como indicado pelos dados da Tabela 2.8 (LEVINE & SLADE, 1992).

Tabela 2.8- Valores de T_g para carboidratos de diferentes pesos moleculares (LEVINE & SLADE, 1992; ROOS, 1995c).

Composto	Peso Molecular (g)	T_g (°C)
- Glicose	180,2	31
- Frutose	180,2	5
- Maltose	342,3	43
- Sacarose	342,3	52
- Maltotriose	504,5	76
- Maltodextrina M 250	900,8 *	141
- Maltodextrina M 100	1801,8 *	160
- Maltodextrina M 040	3603,5 *	188
- Amido	?	243

* O peso molecular médio (M_n) foi calculado pela expressão $M_n = 18016/DE$ (LEVINE & SLADE, 1986), onde os valores de DE (porcentagem de dextrose equivalente) para maltodextrina M 040, M 100 e M 250 são, respectivamente, 5, 10 e 25. O valor de DE é um índice do grau de hidrólise do amido para a obtenção do composto, onde altos valores de DE correspondem a grandes extensões de hidrólise, isto é, baixo peso molecular médio.

FOX e FLORY (1950) observaram que T_g de homopolímeros, tais como os polímeros de glicose, estavam relacionados com seu peso molecular. A T_g foi relatada diminuir linearmente com o aumento do valor do inverso do peso molecular, de acordo com a Equação [2.11], que pode ser usada para prever o valor de T_g para compostos de alto peso molecular.

$$T_g = T_g(\infty) - K_g \frac{1}{M} \quad [2.11]$$

onde: M é o peso molecular; K_g é uma constante; $T_g(\infty)$ é o T_g limite a alto peso molecular.

A influência do peso molecular na T_g pode também ser vista na Figura 2.18, onde maltodextrinas com maiores valores de DE , ou seja, baixos pesos moleculares médios, apresentaram menores valores de T_g a diferentes atividades de água.

A correlação geral entre o aumento no peso molecular de glicídios e aumento em T_g foi confirmada em estudos realizados por ORFORD *et al.* (citado por SLADE *et al.*, 1993) sobre o comportamento de T_g de misturas amorfas de carboidratos de baixo peso molecular. Aditivos de baixo peso molecular diminuem a T_g de polímeros, pelo aumento no volume livre disponível para o polímero (KALICHEVSKY & BLANSHARD, 1993).

Embora a correlação geral entre o peso molecular de uma série de carboidratos e T_g tenha se tornado bem estabelecida e amplamente aceita, T_g pode variar substancialmente, até mesmo com uma série de compostos de mesmo peso molecular e com diferenças sutis na estrutura molecular (SLADE *et al.*, 1993). Por exemplo, na Tabela 2.8, a glicose e a frutose, que são dois monossacarídeos de mesmo peso molecular (180,2 g), apresentam valores de T_g bem distintos, o mesmo ocorrendo com os carboidratos sacarose e maltose.

Em uma mistura de solutos de pesos moleculares altos e baixos, a T_g resultante tende a ser uma média das temperaturas de transição vítrea de cada soluto individual (SCHENZ, 1995).

2.4.5. Efeito da composição na T_g

O efeito da composição é particularmente importante na desidratação, uma vez que valores de T_g afetam tanto a processabilidade como a estabilidade na estocagem dos materiais (ROOS, 1995a).

Existem duas relações fundamentais para o efeito da composição na temperatura de transição vítrea: uma origina-se da condição de continuidade da entropia em T_g e a outra da condição de continuidade do volume (COUCHMAN & KARASZ, 1978).

A primeira relação, para um sistema de dois componentes, já foi apresentada anteriormente para a avaliação do efeito da plasticização pela água na T_g , pelas Equações [2.9] e [2.10]. A Equação [2.9] pode ser expandida para descrever sistemas com grande número de componentes, como foi demonstrado por ARVANITTOYANNIS *et al.* (1993) para o sistema ternário glicose-frutose-água e por KALICHEVSKY e BLANSHARD (1993) para o sistema água-frutose-amilopectina:

$$T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} T_{g2} + w_3 \Delta C_{p3} T_{g3}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2} + w_3 \Delta C_{p3}} \quad [2.12]$$

onde os subscritos 1, 2 e 3 referem-se a cada um dos componentes do sistema ternário.

A expressão para a dependência de T_g em relação à condição de continuidade do volume é similar, ou equivalente, à Equação [2.9] (COUCHMAN & KARASZ, 1978):

$$T_g = \frac{\phi_1^o \Delta \alpha_1 T_{g1} + \phi_2^o \Delta \alpha_2 T_{g2}}{\phi_1^o \Delta \alpha_1 + \phi_2^o \Delta \alpha_2} \quad [2.13]$$

As frações volumétricas ϕ_1^o e ϕ_2^o são definidas em termos dos volumes molares V_1^o e V_2^o avaliados nas respectivas T_{g1} e T_{g2} . Os incrementos do coeficiente de expansão volumétrica na transição isobárica, $\Delta\alpha_1$ e $\Delta\alpha_2$, são derivados da definição $\alpha_i = 1/V_i^o (\partial V_i / \partial T)_p$.

A Figura 2.19 mostra o efeito da adição de maltodextrinas, com valores de dextrose-equivalente iguais a 4, 10 e 20, na temperatura de transição vítrea, T_g , da sacarose. A T_g da mistura aumenta com o aumento do peso molecular do aditivo e conseqüentemente com a diminuição da dextrose-equivalente (DE).

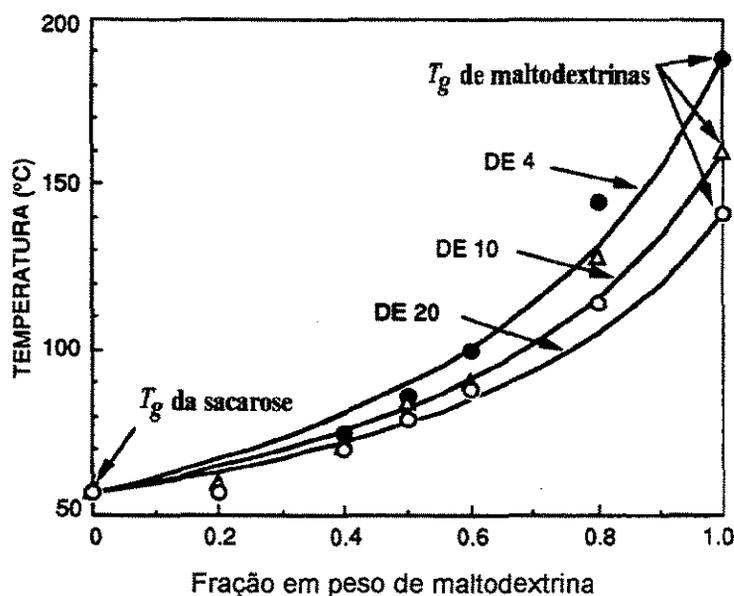


Figura 2.19. Efeito da adição de maltodextrina na temperatura de transição vítrea, T_g , da sacarose (ROOS & KAREL, 1991e).

Esse efeito da adição de um componente no valor de T_g de um produto alimentício com conseqüente diminuição da sua higroscopicidade e pegajosidade, poderá ser predito pelos modelos de Gordon-Taylor expandidos (Equações [2.12] e [2.13]) (ROOS, 1995b).

2.4.6. Teoria de Williams-Landel-Ferry - cinética de WLF

O estado vítreo de materiais amorfos é considerado um estado de isoviscosidade com uma viscosidade extremamente alta, de aproximadamente 10^{12} Pa.s (ROOS, 1995c). No entanto, há uma grande quantidade de curvas de isoviscosidade que podem ser desenhadas em um diagrama de estado (Figura 2.20).

Os modelos que relacionam a viscosidade à temperatura são uma ferramenta essencial em qualquer análise quantitativa do fenômeno de transição vítrea e seu impacto nas propriedades físicas do material (PELEG, 1992).

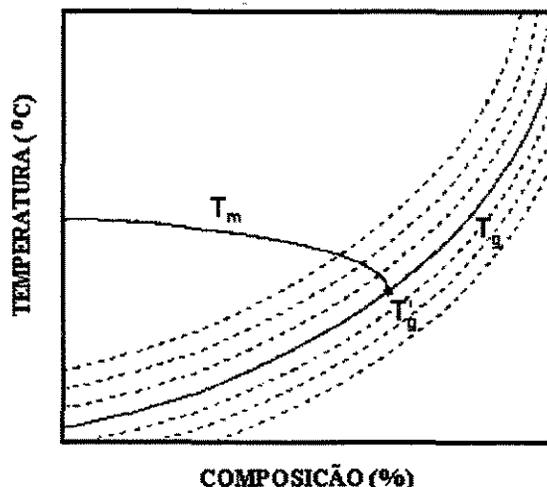


Figura 2.20. Um diagrama de estado esquemático de temperatura em relação à composição para muitos sistemas alimentícios, mostrando a posição das linhas de isoviscosidade em relação à posição da curva T_g (SCHENZ, 1995).

A exata relação das curvas de viscosidade com a temperatura, em qualquer composição, é importante na avaliação da estabilidade devido à importância da região borrachuda ou gomosa para os eventos cinéticos controlados por difusão.

Existem muitas equações desenvolvidas para relacionar a viscosidade, η , e a temperatura. Uma delas é a equação de Arrhenius:

$$\eta = A e^{-B/T} \quad [2.14]$$

onde o fator pré-exponencial A e o fator exponencial B são constantes para um dado sistema e T é a temperatura absoluta. Em geral, para uma mudança de dez graus na temperatura, a viscosidade (ou qualquer processo controlado pela difusão) irá variar por um fator de dois (SCHENZ, 1995).

A equação de Arrhenius é aplicável para valores de temperatura acima ou abaixo de T_g , como comentado anteriormente e representado na Figura 2.14.

Além da equação de Arrhenius, a mais popular, pelo menos na mais recente literatura sobre ciência de alimentos, é conhecida como o modelo de WLF ou equação de Williams-Landel-Ferry.

A equação semi-empírica de WLF (Equação [2.15]), derivada da teoria de volume livre, descreve a natureza cinética da transição vítrea e defini a dependência exponencial da temperatura com propriedades viscoelásticas de polímeros amorfos e líquidos formadores de material vítreo, para a faixa de temperatura do estado gomoso ou borrachudo de T_g a T_g+100 °C (LEVINE & SLADE, 1986; LEVINE & SLADE, 1992) .

WILLIAMS *et al.* (1955) observaram que a diminuição da viscosidade acima de T_g de várias substâncias formadoras de estado vítreo era aproximadamente igual, e podia ser expressa pela equação abaixo:

$$\log \frac{\eta}{\eta_s} = \frac{-C_1 (T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad [2.15]$$

onde T_s é a temperatura de referência; C_1 e C_2 são constantes características do sistema e dependem da T_s selecionada; η é a viscosidade na temperatura T e η_s é a viscosidade na temperatura de referência T_s .

Para uma alteração de dez graus na temperatura, a equação de WLF prevê uma mudança de 10^4 a 10^5 no membro esquerdo da equação, para processos controlados por difusão (SCHENZ, 1995).

Os valores de C_1 e C_2 descrevem a dependência da temperatura dos processos de relaxação à temperaturas acima da temperatura de referência. Para um polímero não diluído, quando T_g é usada como a temperatura de referência, C_1 é proporcional ao inverso do volume livre do sistema a T_g , enquanto C_2 é a razão entre o volume livre a T_g e o coeficiente de expansão do volume livre. Este último, por sua vez, é a constante que descreve a dependência linear, em ΔT acima de T_g , do aumento no volume livre devido à expansão térmica acima de T_g (isto é, a diferença entre os volumes dos estados líquido gomoso e sólido vítreo) (LEVINE & SLADE, 1992).

Segundo PELEG (1992), o modelo de WLF tem-se mostrado válido, principalmente, quando a temperatura de referência, T_s , que pode ser selecionada arbitrariamente, é pelo menos 50°C acima da temperatura de transição vítrea. O uso de T_g como a temperatura de referência, com os valores das constantes C_1 e C_2 igual a 17,44 (adimensional) e 51,6 (K), respectivamente (que são os valores das 'constantes universais', extraídos de dados experimentais de muitos polímeros amorfos sintéticos), pode, muitas vezes, ser inapropriado.

Entretanto, a equação de WLF pode ser linearizada para determinar as constantes C_1 e C_2 através de dados experimentais, como mostrado a seguir (ROOS, 1995b):

$$\frac{(T - T_s)}{\log \eta - \log \eta_s} = -\frac{C_2}{C_1} - \frac{1}{C_1} (T - T_s) \quad [2.16]$$

O modelo de WLF não é limitado somente à viscosidade, mas pode, também, acomodar outras relaxações mecânicas ou classes de parâmetros, como a resistência à tração (PELEG, 1992).

A aplicação da equação de WLF para os sistemas alimentícios tem conduzido a um entendimento do comportamento dos alimentos a partir de uma perspectiva da ciência de polímeros. Isso tem sido forjado da aproximação à ciência dos polímeros alimentícios. Os princípios chaves desta aproximação são:

- (i) os sistemas alimentícios podem ser tratados como sistemas poliméricos clássicos;
- (ii) T_g é importante no entendimento e predição do comportamento dos sistemas alimentícios;
- (iii) a água é um plasticizador onipresente de polímeros alimentícios;
- (iv) a cinética de sistemas poliméricos de alimentos na região gomosa ou borrachuda não segue a expressão de Arrhenius, sendo melhor descrita pela equação de WLF;
- (v) a cinética é controlada pela difusão e depende do tempo.

Outras equações aplicáveis para a descrição da dependência da viscosidade, em relação à temperatura, na transição vítrea são a equação de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) (Equação [2.17]) e a expressão da regra da potência (Equação [2.18]) (NOEL *et al.*, 1990; ROOS, 1995a):

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad [2.17]$$

e

$$\eta = A' (T - T_g)^r \quad [2.18]$$

onde: η é a viscosidade; A , A' , B e r são constantes; T é a temperatura ($^{\circ}\text{C}$); T_0 é a temperatura de referência ($^{\circ}\text{C}$) e T_g é a temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$).

2.4.7. Fenômenos físicos relacionados à transição vítrea

Os produtos alimentícios em pó, que contêm carboidratos amorfos, podem passar por mudanças físicas, tais como: cristalização, pegajosidade e compactação durante o processamento, manipulação e estocagem (LEVINE & SLADE, 1986). Estas mudanças físicas em materiais desidratados estão diretamente relacionadas à temperatura de transição vítrea, T_g (ROOS & KAREL, 1991d).

Tanto a pegajosidade, como a compactação e a cristalização estão relacionadas ao fenômeno do colapso. O colapso ocorre quando uma matriz não pode suportar, por longo tempo, seu próprio peso, levando a mudanças estruturais como a diminuição no volume e pegajosidade de pós secos, contendo carboidratos amorfos. A compactação é observada quando ocorre o endurecimento e a redução do escoamento das partículas de pós, que pode levar a uma pobre reidratação e dispersibilidade. Durante o colapso, a umidade é liberada das regiões cristalizadas para as amorfas. Isso reduz a viscosidade local, aumentando, desse modo, a taxa de cristalização dos carboidratos amorfos presentes. Portanto, todos os três resultados são fenômenos físicos relacionados ao fluxo viscoso de pós secos (TSOUROUFLIS *et al.*, 1976).

O fenômeno da pegajosidade (*stickiness*) é freqüentemente encontrado durante a produção ou na estocagem de pós desidratados. Em secadores por atomização, esta pegajosidade pode ser um enorme problema, quando as partículas, que foram insuficientemente secas, colidem com outras (*coesão*) ou com a parede do equipamento de secagem (*adesão*), aderindo a esta. Isso pode levar a baixos rendimentos de produto, problemas operacionais e dificuldade de manipulação do pó. Para produtos sensíveis ao calor, este fenômeno pode também levar ao superaquecimento, resultando em características sensoriais indesejáveis e/ou degradação do alimento (LAZAR *et al.*, 1956; BRENNAN *et al.*, 1971; DOWNTON *et al.*, 1982; PAPADAKIS & BAHU, 1992; CHUY & LABUZA, 1994).

Problemas com a pegajosidade de pós durante o processamento foram observados durante a secagem por atomização de polpa de tomate (LAZAR *et al.*, 1956) e de suco

concentrado de laranja (BRENNAN *et al.*, 1971). Estes estudos mostraram que o fenômeno da pegajosidade é consequência do aumento nas condições de temperatura e umidade relativa.

WHITE e CAKEBREAD (1966) foram os primeiros a reconhecer que um alimento desidratado é um material vítreo amorfo, isto é, um líquido metaestável super-resfriado, abaixo de sua temperatura de transição vítrea (T_g), com viscosidade da ordem de 10^{12} Pa.s. A temperaturas acima de T_g e umidade alta, o produto desidratado poderá passar do estado vítreo para o estado gomoso ou borrachudo (com uma viscosidade menor), provocando o fenômeno da pegajosidade (DOWNTON *et al.*, 1982).

A temperatura na qual ocorre a pegajosidade (ponto de *stickiness*) é governada pela temperatura de transição vítrea (T_g). A viscosidade crítica para a pegajosidade é em torno de 10^7 Pa.s (Figura 2.21) que corresponde à viscosidade do ponto final da transição vítrea (ROOS e KAREL, 1991b).

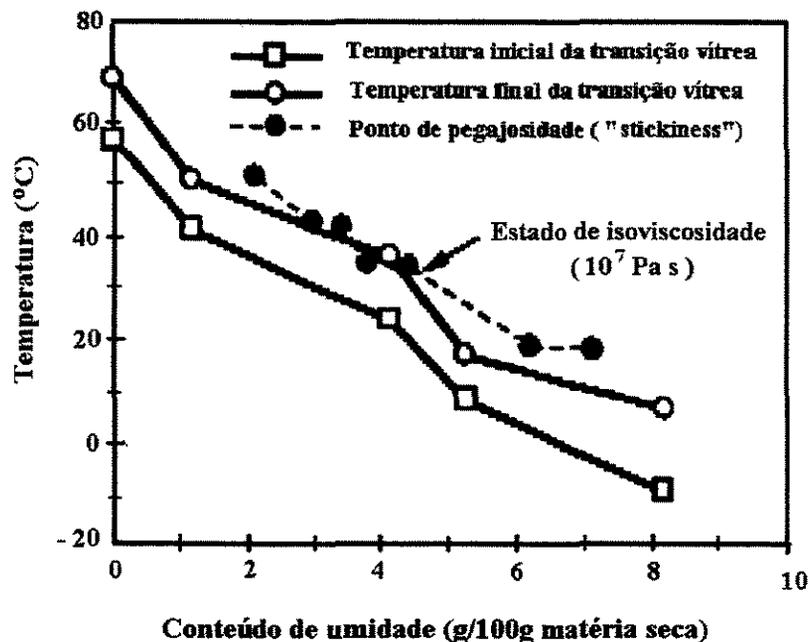


Figura 2.21. Temperatura de transição vítrea (T_g) e ponto de pegajosidade de uma mistura amorfa de sacarose e frutose (7:1) mostrando a relação entre T_g e a pegajosidade (ROOS, 1995a).

CHUY e LABUZA (1994) mostraram que, para fórmulas lácteas infantis em pó e para a maltodextrina *DE 10*, a temperatura de transição vítrea é inferior as temperaturas do ponto de pegajosidade e de colapso (Figura 2.22). Ambas medem o mesmo fenômeno físico relacionado à transição vítrea, mas são observações de um grau diferente de colapso. A temperatura de colapso é uma medida do endurecimento inicial, enquanto a temperatura de pegajosidade mede um estágio avançado do colapso.

Informações sobre as temperaturas de pegajosidade e colapso são valiosas no projeto de processos de aglomeração, que usam a pegajosidade controlada para aumentar o tamanho das partículas dos alimentos em pó e, conseqüentemente, melhorar sua dispersibilidade (ROOS & KAREL, 1991b; ROOS, 1995a).

As temperaturas do ponto de pegajosidade e de colapso diminuem com o aumento do conteúdo de água concorrentemente com T_g (devido ao efeito plasticizante da água na matriz), e a viscosidade crítica se correlaciona com a viscosidade de materiais amorfos a temperaturas 10-20 °C acima de T_g (ROOS & KAREL, 1991c).

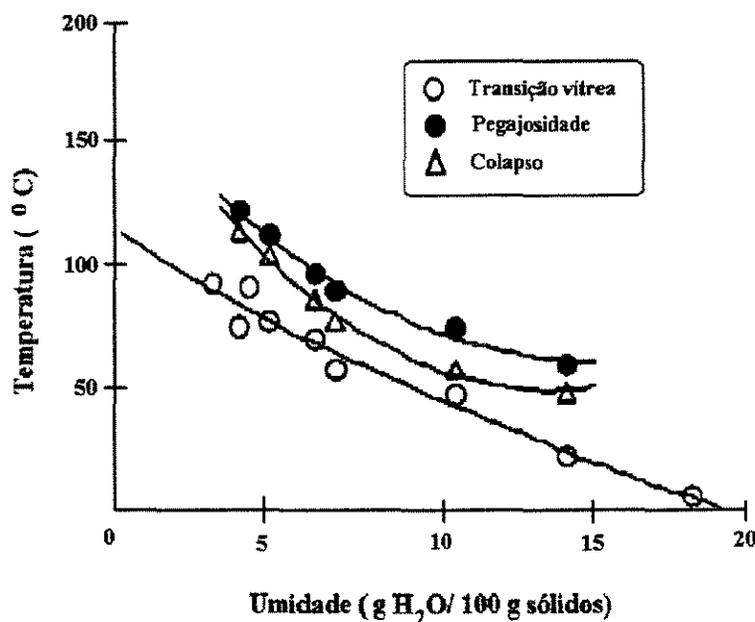


Figura 2.22. Temperaturas de transição vítrea (T_g), do ponto de pegajosidade (T_p) e de colapso (T_{co}) como uma função do conteúdo de umidade para a maltodextrina *DE 10* (taxa de aquecimento de 10 °C/min) (CHUY & LABUZA, 1994).

LEVINE e SLADE (1986) consideraram que o colapso de materiais desidratados é governado pelo fenômeno de transição vítrea. ROOS e KAREL (1991e) observaram que os valores de T_g de maltodextrinas, determinados por DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura), foram menores que os correspondentes valores de T_{co} apresentados por TSOUROUFLIS *et al.* (1976), mas mostraram similar decréscimo com o aumento no conteúdo de água.

A Figura 2.23 mostra que a relação entre T_g e T_{co} é linear para as maltodextrinas com valores de dextrose-equivalentes de 10, 15, 20 e 25, e que T_{co} ocorre na faixa de 40 a 70 °C acima de T_g .

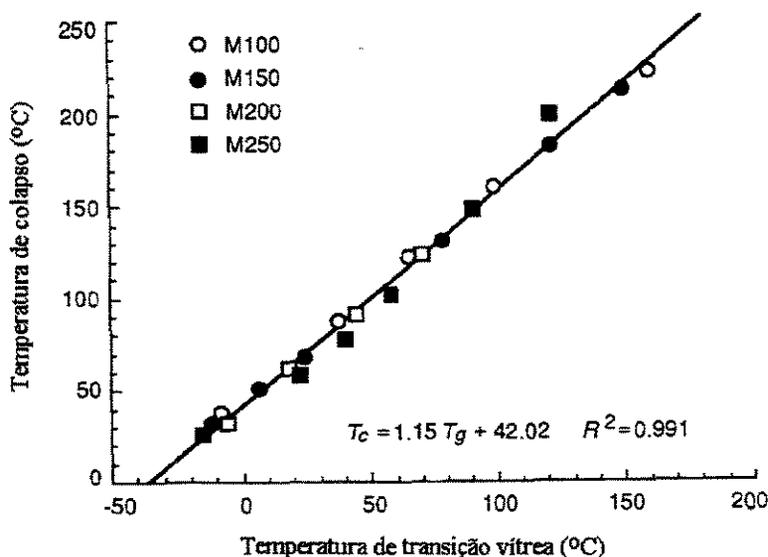


Figura 2.23. Correlação entre a temperatura de colapso, T_{co} , e a temperatura de transição vítrea, T_g , para as maltodextrinas com valores de dextrose equivalente de 10 (M 100), 15 (M 150), 20 (M 200) e 25 (M 250). A T_g foi predita com a equação de Gordon e Taylor com os dados de ROOS & KAREL (1991e) e ROOS (1993b). (ROOS, 1995b).

A alta correlação entre os valores experimentais de T_g e T_{co} sugere que a determinação de T_{co} é um método aplicável para a determinação de T_g de alimentos amorfos (ROOS, 1995b). A diferença de temperatura entre T_g e T_{co} é uma medida da diferença entre a escala de tempo experimental da observação de T_g com DSC e os métodos

de determinação de T_{co} , incluindo a determinação da temperatura de pegajosidade, como foi também exposto por CHUY e LABUZA (1994).

Assim como T_g e T_{co} , o ponto de pegajosidade de pós alimentícios também diminui com o decréscimo do peso molecular, e os produtos com baixos T_g têm, também, baixas temperaturas de pegajosidade (ROOS, 1995c).

A pegajosidade de produtos alimentícios que contêm alta quantidade de monossacarídeos, como sucos de frutas, pode ser reduzida e a estabilidade dos produtos aumentada pela adição de compostos com altos valores de T_g . Maltodextrinas com relativamente baixa dextrose equivalente (DE) são freqüentemente usadas como materiais que diminuem o *stickiness* e melhoram a estabilidade de pós alimentícios (ROOS & KAREL, 1991d).

O resfriamento das paredes do secador a temperaturas inferiores a T_g , tem sido empregado para evitar a pegajosidade em secadores por atomização (LAZAR *et al.*, 1956). Vários aditivos, geralmente de alto peso molecular, têm sido também usados para elevar a temperatura de transição vítrea do material a ser desidratado, combatendo a pegajosidade do produto nas paredes do secador e, também, a compactação durante a estocagem (BRENNAN *et al.*, 1971).

Em produtos lácteos desidratados, o conteúdo de água aumenta com o aumento da umidade relativa até que ocorre a cristalização da lactose, resultando em perda de umidade. A cristalização de açúcares, em alimentos desidratados em pó, ocorre depois dos fenômenos de pegajosidade e colapso, acima de T_g (ROOS, 1995a).

A temperatura de transição vítrea, T_g , é, portanto, um importante parâmetro físico na ciência de alimentos, pois ajuda a explicar o comportamento químico e físico dos sistemas alimentícios. Portanto, além do problema de aglomeração e compactação de pós alimentícios durante o processo de desidratação e estocagem, a transição vítrea pode também ser usada para explicar a textura mole de produtos extrudados (STRAHM, 1998), a cristalização da sacarose em sólidos amorfos, a mudança nas propriedades de textura do pão, a perda de textura de produtos liofilizados (BONELLI *et al.*, 1997) e a gelatinização (VODOVOTZ & CHINACHOTI, 1996) e retrogradação do amido (BAIK *et al.*, 1997).

Algumas reações químicas, controladas por difusão, podem também ser influenciadas pela transição vítrea, como a influência nas taxas de escurecimento não-enzimático (reação de Maillard) (LIEVONEN *et al.*, 1998; WHITE & BELL, 1999) e na estabilidade térmica da enzima lisozima (BUERA & KAREL, 1995; BELL & TOUMA, 1996).

No entanto, como observado por SCHEBOR *et al.* (1996) e CARDONA *et al.* (1997), a inativação enzimática de sistemas amorfos desidratados em uma matriz polimérica (ou carboidrato), não pode ser predita com base na teoria da transição vítrea. Isso é particularmente verdade para a inativação térmica ($T > 90$ °C) da invertase em matriz amorfa de trealose, para a qual eles verificaram que existe um mecanismo adicional de proteção. A trealose, mesmo tendo temperatura de transição vítrea, $T_g = 100$ °C (ROOS, 1993a), inferior à matriz de maltodextrina DE 10, $T_g = 160$ °C (ROOS & KAREL, 1991e) exerceu maior grau de proteção à enzima invertase em relação à matriz amorfa de maltodextrina.

A transição vítrea, portanto, não pode ser usada sozinha para caracterizar um material em relação às condições de umidade e temperatura prevalecentes durante a estocagem e, também, T_g não pode ser considerada como um limiar absoluto de estabilidade.

Em 1996, SCHMIDT e LAMMERT estudaram o fenômeno de envelhecimento físico de maltose vítrea, que consiste na alteração das propriedades físicas do material vítreo em função do tempo, a temperaturas abaixo de sua T_g . Este termo foi usado por STRUIK (1978) para distinguir o envelhecimento devido as transformações físicas, do envelhecimento devido a reações químicas, degradação ou alterações na cristalinidade. O envelhecimento físico afeta muitas propriedades físicas, como densidade, deslizamento, relaxação da resistência, constante dielétrica e perda dielétrica. O conhecimento deste processo de envelhecimento para materiais poliméricos é importante devido às mudanças que ocorrem, com o tempo, nas suas propriedades físicas, e que afetam grandemente o uso final e a estabilidade destes materiais; o mesmo podendo se dizer para os alimentos e ingredientes alimentares. SCHMIDT e LAMMERT (1996) observaram que há mudança na entalpia das amostras vítreas de maltose a 13 °C abaixo do ponto médio da T_g ,

demonstrando que a mobilidade molecular pode existir abaixo da temperatura de transição vítrea.

Os diagramas de estado, onde as relações entre a composição e o estado físico do material alimentício são estabelecidas, fornecem meios para a formulação de produtos para satisfazer requerimentos de processamento e estabilidade na estocagem, quando a reformulação é possível. Estes diagramas de estados e, conseqüentemente, a temperatura de transição vítrea (T_g), podem, também, ser usados para o desenvolvimento de processos, equipamentos, embalagens adequadas e condições de estocagem para a máxima estabilidade do produto alimentício (ROOS, 1995a).

A manipulação adequada da transição vítrea, portanto, auxiliará no desenvolvimento de novos produtos alimentícios e levará ao melhor controle de qualidade e melhor utilização dos ingredientes dos alimentos (NOEL *et al.*, 1990). Isso envolve o conhecimento de todos os parâmetros que podem influenciar na temperatura (T_g) onde essa transição vítrea ocorre.

2.5. Determinação da temperatura de transição vítrea

Ficou clara a importância de T_g na ciência de alimentos; a dificuldade freqüente está na determinação exata desta temperatura devido à heterogeneidade dos sistemas alimentícios e à baixa energia associada à transição vítrea (BELL & TOUMA, 1996).

Quando a temperatura aumenta acima de T_g , muitas propriedades físicas do material repentinamente mudam, sendo que, entre elas, as mais importantes são um aumento no volume molecular livre, um aumento na capacidade calorífica (C_p), um aumento no coeficiente de expansão térmica (α) e coeficiente dielétrico (ϵ) e mudanças nas propriedades viscoelásticas. Mudanças aceleradas em uma das propriedades acima são a base para detecção da temperatura de transição vítrea (BHANDARI & HOWES, 1999).

Existem muitas técnicas experimentais que podem ser usadas para medir a T_g em sistemas alimentícios, e algumas destas estão listadas na Tabela 2.9.

Os valores de T_g de compostos amorfos e materiais alimentícios são geralmente determinados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Esta se tornou a mais amplamente usada de todas as técnicas de análises térmicas. Entre suas determinações, pode-se citar, a temperatura de transição vítrea T_g , a cristalização, transições sólido-sólido, fusão, desidratação, desnaturação, transições de entalpia ou reações, medidas de capacidade calorífica, graus de cristalinidade, determinação de pureza e análise quantitativa de misturas de multicomponentes (LUND, 1983; MA *et al.*, 1990).

Tabela 2.9- Métodos para a medida da transição vítrea (SCHENZ, 1995).

Análises térmicas	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) Calorimetria Diferencial de Varredura Modulada (MDSC)
Propriedades mecânicas	Análise Termo-Mecânica (TMA) Análise Mecânica Dinâmica (DMA) Análise Termo-Mecânica Dinâmica (DMTA) Espectrômetro Reométrico Mecânico (RMS)
Propriedades dielétricas	Análise Dielétrica Diferencial (DDA)
Espectrometria	Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

O DSC utiliza um pequeno calorímetro dinâmico, que é usualmente processado com um programa de temperatura-tempo linear (BÜHLER & LIEDY, 1989). É definido como uma técnica na qual a diferença na absorção de energia pela amostra e por um material de referência é medida como uma função da temperatura, enquanto a substância e

o material de referência são sujeitos a um controle programado de temperatura (MA *et al.*, 1990).

O propósito de sistemas térmicos diferenciais é registrar a diferença entre uma mudança de entalpia que ocorre em uma amostra e aquela de algum material inerte de referência, quando ambos são aquecidos (LUND, 1983).

No interior do equipamento de DSC existem dois compartimentos: o primeiro é preenchido com o produto em análise, enquanto o segundo está vazio (ou cheio com uma substância de referência), sendo usado como referência (BÜHLER & LIEDY, 1989).

No DSC, as amostras e a referência são, cada uma, equipada com aquecedores individuais (Figura 2.24), permitindo que a determinação seja conduzida sem nenhuma diferença de temperatura entre a amostra e a referência. Como a amostra e a referência são mantidas à mesma temperatura, a constante de calibração para o instrumento é independente da temperatura, o que simplifica bastante a técnica experimental, pois a constante precisa ser determinada somente para um material padrão. A diferença no fluxo de calor entre a amostra e a referência pode ser medida diretamente, obtendo-se dados na forma de entrada de calor diferencial (dH/dt) (LUND, 1983).

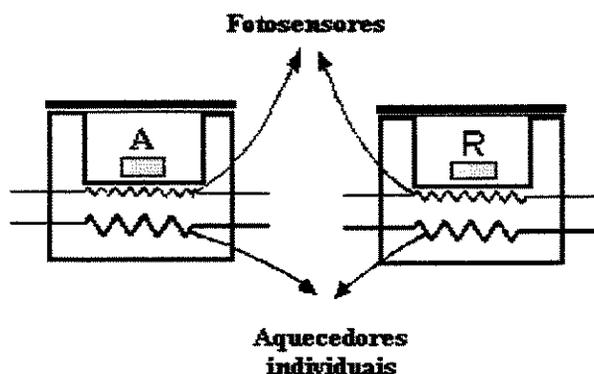


Figura 2.24. Representação esquemática do sistema de análise térmica DSC (LUND, 1983).

A Figura 2.25 mostra um exemplo de medida do DSC. O fluxo de calor é apresentado em função da temperatura da amostra. A temperatura de transição vítrea é obtida da análise do pico de termogramas derivados (IZZARD *et al.*, 1991).

O DSC é usado, portanto, para medir a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de uma amostra. Em essência, o DSC mede a mudança da entalpia com relação à temperatura (calor específico ou C_p). Na temperatura de transição vítrea, uma grande mudança no calor específico é observada quando o material é transformado de um estado vítreo imóvel para um estado gomoso de maior mobilidade. No estado vítreo, as moléculas têm menor espaço em escala molecular para se moverem, do que no estado gomoso. Conseqüentemente, uma alteração que acompanha a transição vítrea é o aumento no volume (STRAHM, 1998).

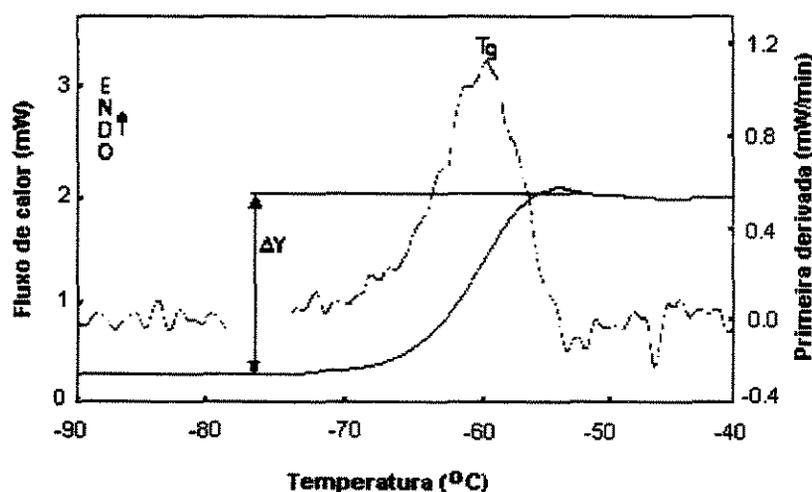


Figura 2.25. Transição vítrea típica (—) e traçado da primeira derivada (—) de um material vítreo de sacarose-água, com 73% de sólidos (IZZARD *et al.*, 1991).

A variação da capacidade calorífica pode ser determinada pelos valores de mudança na densidade de fluxo de calor, ΔY , da taxa de aumento da temperatura (*scanning rate*) e peso da amostra, de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta C_p = \frac{\Delta Y}{m_m \times r_{sc}} \quad [2.19]$$

onde : ΔC_p é a capacidade calorífica (J/ g °C); ΔY é a variação da densidade de fluxo de calor (mW); m_m é a massa de material (g); r_{sc} é a taxa de variação da temperatura (°C /s)

Os valores de T_g obtidos por DSC são altamente dependentes da taxa de variação da temperatura (Figura 2.26).

Muitas das unidades de DSC, freqüentemente em uso, têm pequenas painéis de alumínio, cujas tampas são dobradas na lateral, para o acondicionamento de 10 a 20 μL de amostra. Para amostras que contêm água, as painéis devem ser seladas hermeticamente para prevenir a evaporação desta.

A calibração do instrumento é geralmente realizada usando um metal de alta pureza, com entalpia e ponto de fusão corretamente conhecidos. O padrão mais comumente utilizado é o Índium ($\Delta H_m = 6,80 \text{ cal/g}$; $T_m = 156,4 \text{ }^\circ\text{C}$) (LUND, 1983).

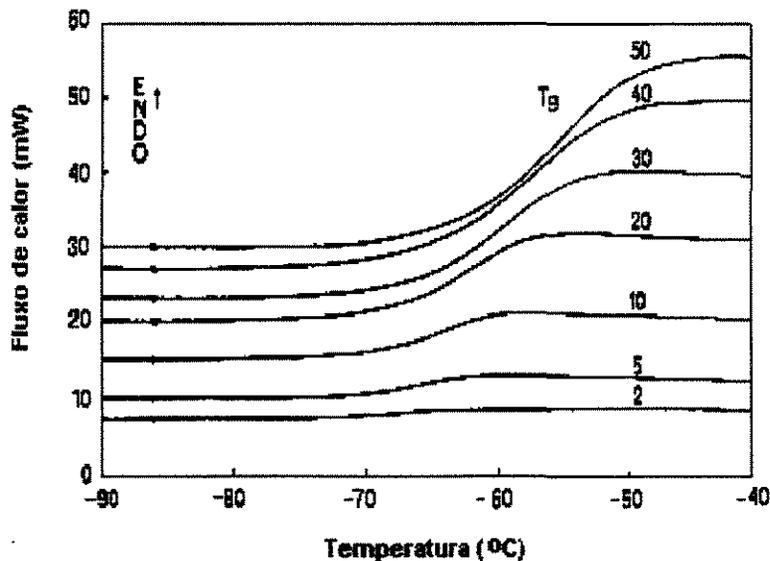


Figura 2.26. Efeito da taxa de aquecimento ($^\circ\text{C}/\text{min}$) nos valores de T_g de um material vítreo de sacarose-água na concentração de 70% de sólidos (IZZARD *et al.*, 1991).

Em 1993, READING *et al.* descreveram a teoria operacional do calorímetro diferencial de varredura modulada (MDSCTM) e demonstraram que mudanças térmicas reversíveis e irreversíveis podiam ser separadas usando esta técnica. A transição vítrea, sendo reversível, poderia ser diferenciada das mudanças irreversíveis, tais como a relaxação endotérmica de materiais amorfos, a gelatinização, a recristalização e a desnaturação protéica.

Segundo BELL e TOUMA (1996), o MDSC separou com sucesso a transição vítrea de outras mudanças térmicas irreversíveis em componentes alimentícios simples. Entretanto, esta técnica não pode determinar a transição vítrea para sistemas alimentícios mais complexos a baixos conteúdos de água. Para estes últimos, o MDSC não foi mais sensível que o DSC padrão, enquanto que para soluções, o MDSC foi mais adequado. Os valores obtidos de T_g através de MDSC foram reprodutíveis e consistentes com os dados obtidos pelo DSC padrão, assim como, com os dados publicados na literatura.

O DSC é insensível a T_g quando a mudança no calor específico é pequena. Além disso, complicações existem com sistemas multicomponentes, onde os vários constituintes sofrem muitas transições térmicas pequenas dentro da mesma faixa de temperatura. A interpretação dos dados do DSC, para estes sistemas, é difícil (BILIADERIS & GALLOWAY, 1989).

Portanto, como a medida de eventos térmicos é muito menos sensível à transição vítrea que a medida de propriedades mecânicas do sistema, mudanças volumétricas e mudanças reológicas podem também ser analisadas na determinação de T_g , utilizando-se métodos como TMA e DMA, respectivamente (SCHENZ, 1995; VODOVOTZ & CHINACHOTI, 1996).

A análise termo-mecânica (TMA) é definida como uma técnica na qual a deformação de uma substância sob carga não oscilatória (compressão, tensão, flexão ou torção) é medida como uma função da temperatura, enquanto sujeita a um programa de temperatura controlada. Já a análise mecânica dinâmica (DMA) é uma técnica para a medida de propriedades mecânicas visco-elásticas (módulo, características de amortecimento) de materiais quando eles são deformados por força periódica.

Uma série de produtos, incluindo queijo, caseína, glúten, isolados de soja, amidos e chocolates, foi testada para a medida de T_g , usando a análise termo-mecânica dinâmica (DMTA). Em 1989, WETTON e MARSH citados por NIKOLAIDIS e LABUZA (1996) demonstraram o grande potencial desta técnica para aplicação em materiais poliméricos não sintéticos, tais como queijo e chocolate. O DMTA mostrou também ser uma técnica

apropriada para a medida de T_g de produtos alimentícios compostos, como o biscoito *cracker* comercial (NIKOLAIDIS & LABUZA, 1996).

Em 1991, COCERO e KOKINI estudaram as mudanças nas propriedades reológicas devido à transição vítrea da glutenina hidratada (amostras com 4 a 14,4 % de umidade), usando o Espectrômetro Reométrico Mecânico (RMS). As temperaturas de transição vítrea obtidas pelo RMS foram superiores às obtidas por DSC, devido ao fato que o DSC detecta a contribuição do volume livre para a capacidade calorífica, resultando na mobilidade molecular da amostra depois de sua transição, enquanto o RMS detecta o amolecimento real. Com exceção das amostras com umidades extremas, a correlação entre as temperaturas obtidas pelas duas técnicas se apresentou muito boa.

A ressonância magnética nuclear (NMR) foi utilizada por RUAN *et al.* (1998) e RUAN *et al.* (1999) na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) de polímeros alimentícios, como maltodextrina, pão, bolo e biscoito. A NMR é uma técnica espectroscópica baseada nas propriedades magnéticas do núcleo atômico, e é freqüentemente usada para monitorar as propriedades de movimento das moléculas, pela detecção das características de relaxação do núcleo ativo do ^1H , ^2H , ^3H , ^{13}C , ^{17}O , ^{23}Na e ^{31}P . Estes pesquisadores mostraram que os tempos de relaxação do NMR experimentam enormes mudanças acima e abaixo de certas temperaturas, que são características do tipo de material e conteúdo de água. Os resultados para as amostras de maltodextrina (DE 15), que foram usadas como modelo, indicam que as temperaturas características determinadas pelo NMR concordaram com os valores de T_g , determinados usando DSC.

2.6. Determinação de peso molecular médio de polímeros

A cromatografia é uma das melhores técnicas para a caracterização de oligo- e polissacarídeos. A cromatografia por permeação de gel (CPG), também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanho (CET), é uma técnica na qual moléculas em

solução são separadas (fracionadas) de acordo com as diferenças em seus pesos moleculares (ou mais especificamente seu volume hidrodinâmico) quando elas passam através da coluna empacotada com um dos muitos meios cromatográficos disponíveis (neste caso, um gel) (KENNEDY *et al.*, 1995).

A fase estacionária é representada pelo material poroso empacotado contendo poros de diferentes tamanhos (gel inerte). A fase móvel é normalmente um solvente simples, capaz de dissolver a amostra (HANDLEY, 1995).

Um gel é um sistema de fase heterogênea no qual uma fase líquida contínua, normalmente aquosa, é contida dentro de poros de uma fase sólida contínua, a matriz do gel. Os poros têm uma faixa controlada de tamanhos e a matriz é escolhida por sua estabilidade química e física e seu caráter inerte (com carência de propriedades adsorptivas) (KENNEDY *et al.*, 1995).

Os poros na matriz do gel, que são preenchidos com a fase líquida, são freqüentemente comparáveis em tamanho às moléculas de interesse para a separação. Na coluna de filtração de gel, partículas de gel na forma de gotas são empacotadas para formar um leito de separação, através do qual o eluente passa. Moléculas da amostra que serão separadas são adicionadas na zona do topo do leito. A zona da amostra move-se através do leito, quando o eluente é adicionado no topo (Figura 2.27).

As moléculas pequenas que se difundem dentro das partículas de gel são retardadas no seu processo de passagem através da coluna, em comparação com as moléculas grandes que não podem se difundir dentro do gel e, portanto, movem-se continuamente pela coluna com o fluxo de eluente (são ditas serem excluídas, visto que seu tamanho é maior que o limite de exclusão do gel). As moléculas grandes, então, deixam a coluna seguidas das moléculas pequenas por ordem de tamanho. O eluente, usualmente, é uma solução com um pH bem definido e uma composição iônica escolhida para preservar a estrutura e atividade biológica das substâncias de interesse (KENNEDY *et al.*, 1995).

Os detectores que podem ser empregados na CPG são os de índice de refração, viscosidade e espalhamento de luz. Os detectores viscosimétricos e o de espalhamento de luz não devem ser empregados nas análises de amostras com baixo peso molecular pois elas

causam baixo desvio de luz e pequena variação de viscosidade, esses detectores para amostras de alto peso molecular são mais sensíveis que o de índice de refração (RODRIGUES, 1997).

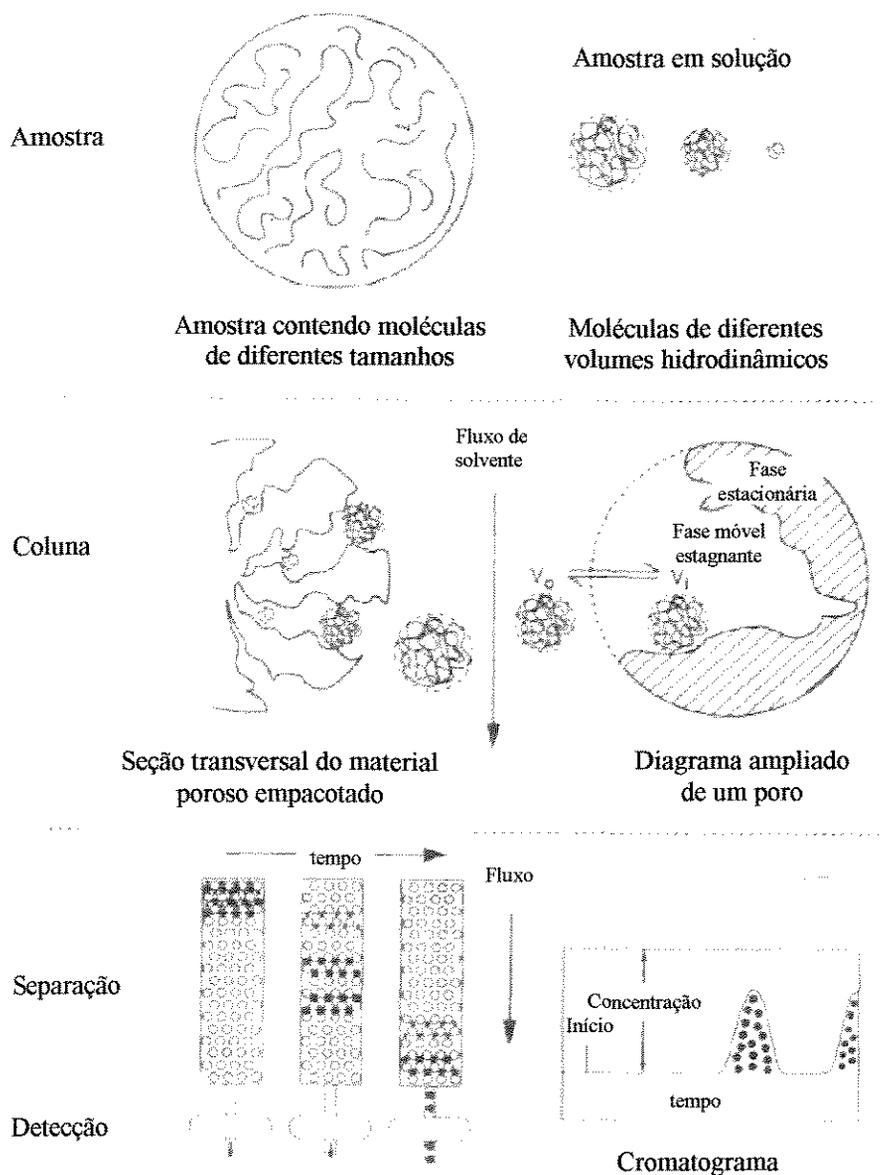


Figura 2.27. Mecanismo de separação em cromatografia de permeação de gel (HANDLEY, 1995).

Um típico cromatograma para padrões monodispersos de diferentes pesos moleculares pode ser visto na Figura 2.28, onde V_R é o volume de retenção que corresponde ao volume do solvente no qual o soluto elui através da coluna ou o volume de líquido correspondente à retenção do soluto em uma coluna; V_o é o limite de exclusão da coluna e igual ao volume intersticial da coluna empacotada (volume do eluente entre as partículas da fase estacionária); V_i é o volume do poro do empacotamento (volume interno do solvente nos poros) e V_T é o volume total de permeação (HANDLEY, 1995).

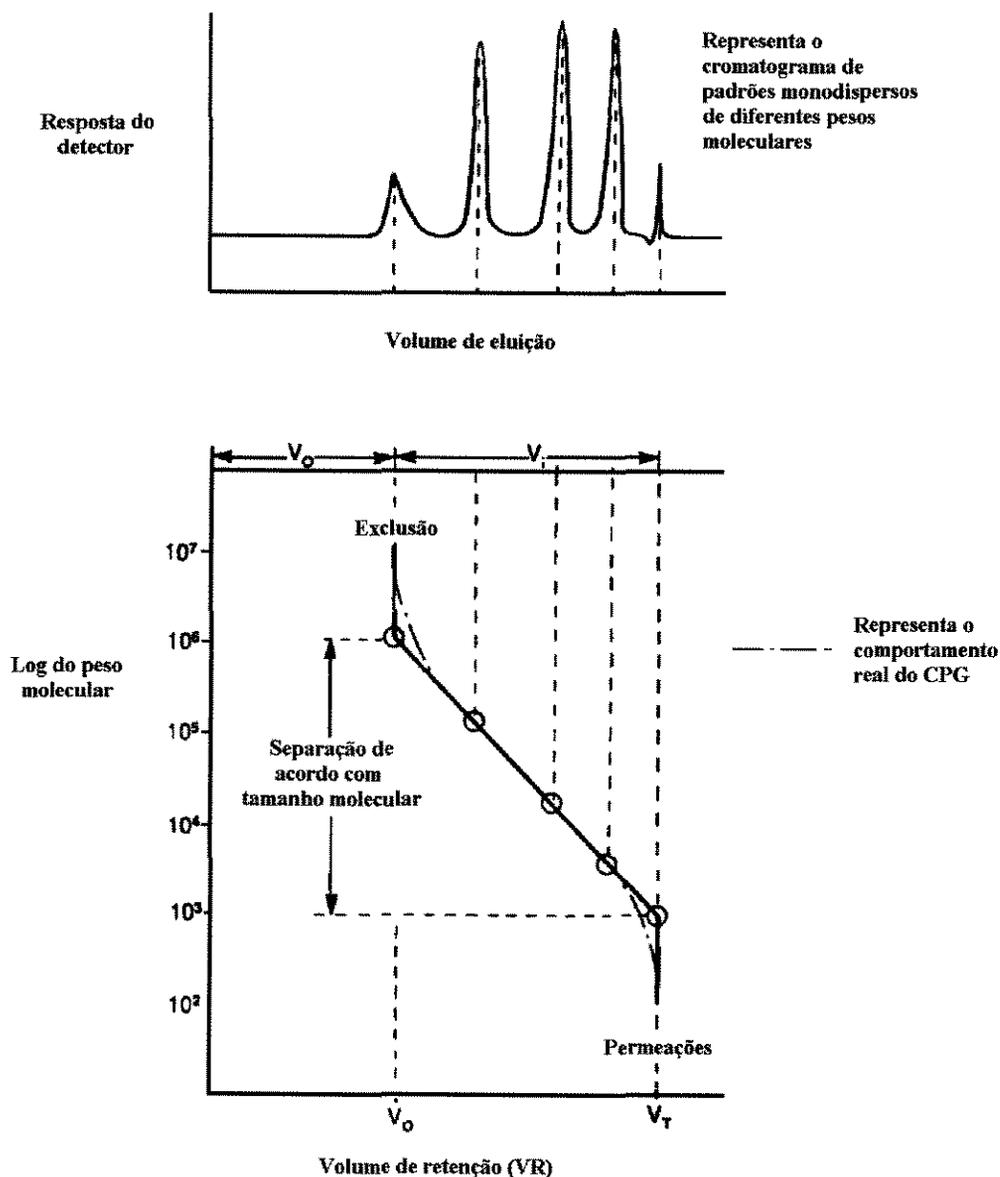


Figura 2.28. Curvas de volume de eluição e de calibração (HANDLEY, 1995).

Considerando a dificuldade em se determinar o peso molecular (M) de polímeros aquosos, principalmente os de elevado M , a CPG tem propriedades desejáveis, tais como: simplicidade técnica, insensibilidade a solventes e temperatura, condições amenas e versatilidade, pois é possível separar substância com massa molecular abaixo de mil ou vários milhões de daltons, variando a matriz do gel. Com a calibração, os dados obtidos dos materiais por CPG são convertidos para uma curva de distribuição de peso molecular e as médias dos seus respectivos pesos moleculares podem ser calculadas (RODRIGUES, 1997).

A distribuição do peso molecular (DPM) do polímero é uma variável importante, uma vez que se relaciona com muitas de suas propriedades físicas, como: adesão, resistência, força elástica, fragilidade, permeabilidade a gases, etc (RODRIGUES, 1997).

O peso molecular médio numérico (M_n) e o peso molecular médio ponderal (M_w) são as medidas centrais mais importantes da distribuição do peso molecular (DPM) do polímero (ROGOŠIĆ *et al.*, 1996).

A expressão mais frequentemente aplicada para o cálculo do peso molecular médio numérico (M_n) é dada pela Equação [2.20].

$$M_n = \frac{\sum_{M=M_0}^{\infty} W(M)}{\sum_{M=M_0}^{\infty} \frac{W(M)}{M}} \quad [2.20]$$

e para o peso molecular médio ponderal (M_w), de forma similar, pela Equação [2.21].

$$M_w = \frac{\sum_{M=M_0}^{\infty} MW(M)}{\sum_{M=M_0}^{\infty} W(M)} \quad [2.21]$$

onde: M é o peso molecular; M_0 é o peso molecular da unidade repetida no polímero e $W(M)$ é a forma diferencial de distribuição de massa (ROGOŠIĆ *et al.*, 1996)

Uma razão de pesos moleculares médios, conhecida como índice de polidispersão, ou também, razão de heterogeneidade, razão de dispersão e coeficiente de não-uniformidade, é definida pela seguinte expressão:

$$I = \frac{M_w}{M_n} \quad [2.22]$$

é normalmente utilizada para descrever a distribuição do peso molecular (DPM) do polímero.

Valores altos de índice de polidispersão, certamente, implicam em ampla DPM, porém, o inverso não é verdade. Como demonstrado por ROGOŠIĆ *et al.* (1996), amostras com mesma polidispersão podem apresentar várias amplitudes de DPM. Portanto, para avaliar a amplitude da DPM, é inaceitável o uso exclusivamente do índice de polidispersão. Além do mais, atribuir um maior índice de polidispersão a uma distribuição mais ampla pode ser completamente errado. Pelo menos um dado adicional (M_n ou M_w) é necessário, em adição ao índice de polidispersão, para a avaliação correta da amplitude do DPM.

Materiais e Métodos

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1. Determinação das condições de desprendimento das pastas alimentícias durante a secagem

3.1.1. Pastas alimentícias

Inicialmente, foram usadas pastas modelo, de composição bem definida (soluções de maltodextrina), com ou sem sacarose, um aditivo usado para variar suas propriedades físicas, principalmente, T_g e viscosidade. Posteriormente, avaliou-se o desprendimento de películas de pasta de goma arábica e de melaço de cana-de-açúcar. Estas pastas foram caracterizadas pelas suas propriedades, como peso molecular e temperatura de transição vítrea (T_g), por determinações experimentais ou dados da literatura.

Os materiais alimentícios utilizados para a preparação das pastas foram:

- ⇒ Maltodextrina experimental código RD-111 (produto hidrolisado de amido de mandioca da Corn Products Brasil), Maltodextrina MOR-REX[®] 1910 e 1914 (produtos hidrolisados de amido de milho da Corn Products Brasil), com dextrose-equivalente médio (DE) segundo o fabricante igual a 04, 10 e 14, respectivamente.
- ⇒ Sacarose PA, marca Synth, P.M. 342,31.
- ⇒ Goma arábica em pó, purificada, marca REAGEN.
- ⇒ Melaço de cana-de-açúcar, proveniente da Usina Caeté S.A.(Delta-MG).

3.1.2 Sólidos de suporte

Foram utilizados sólidos de suporte (lâminas com 48,5 mm de comprimento, 24,5 mm de largura e 1,0 mm a 4,0 mm de espessura) de cinco diferentes tipos de materiais para a secagem das pastas:

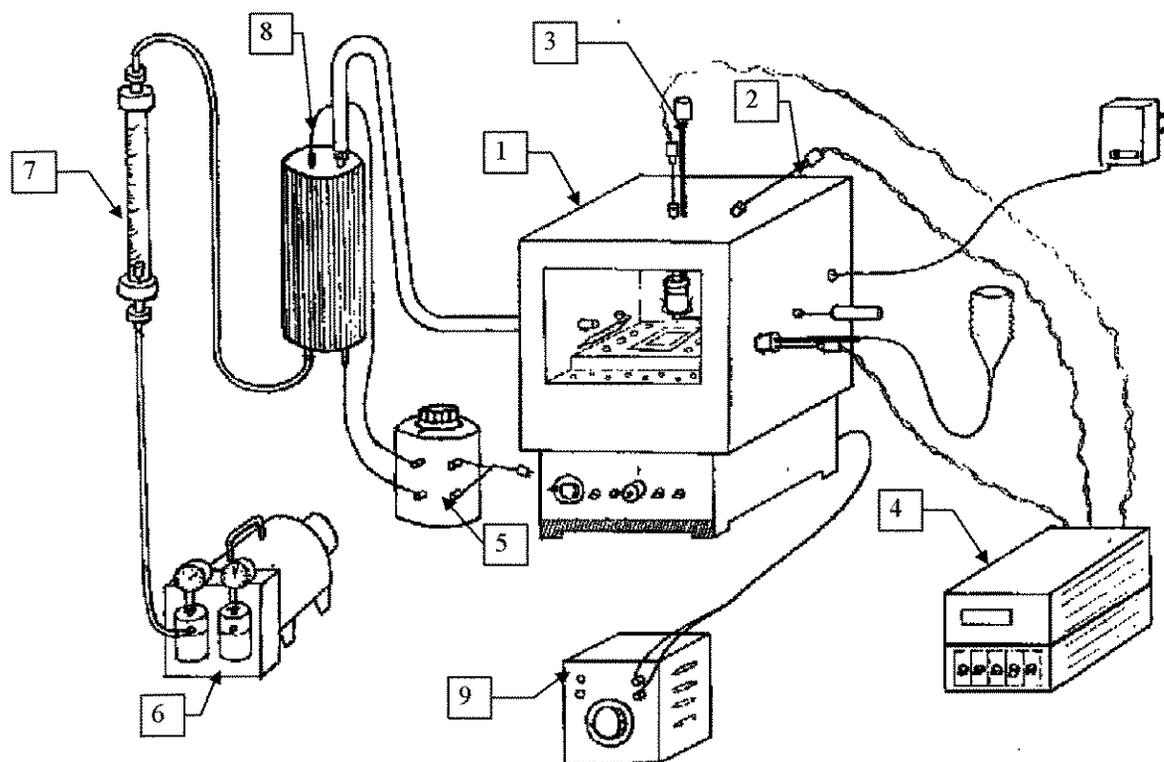
1. vidro liso : lâminas para microscopia, marca Perfecta;
2. vidro jateado : lâminas para microscopia preparadas por jateamento convencional de areia realizado pela Empresa Decorvid (Campinas-SP);
3. aço inoxidável, tipo 304 (18 % Cr e 8 % Ni);
4. alumínio revestido por Teflon[®]: lâminas obtidas por corte de uma assadeira de alumínio da linha Ébano, marca Rochedo, com revestimento de Teflon[®] ;
5. Nylon[®] : lâminas de nylon (Poliamida 66, marca Technyl, Rhodia) produzidas em três matrizes de rugosidades distintas (denominadas lisa, A e B).

Todos os materiais utilizados como superfície de secagem foram caracterizados segundo a sua rugosidade, determinada por Microscopia de Força Atômica (MFA) (Item 3.5).

3.1.3. Câmara de secagem

A instalação utilizada para a execução dos testes de desprendimento está esquematizada na Figura 3.1 (vide foto na Figura 3.2). A câmara de secagem (1) tem dimensões internas: 200 mm de largura x 200 mm de profundidade x 160 mm de altura, dotada de dois termopares calibrados tipo T (cobre-constantan, com diâmetro de fio de 0,60 mm, marca ECIL, mod. TT-2) para a determinação das temperaturas de bulbo seco do ar

(2) e da amostra (3), lidas com um indicador de temperatura (ECIL-JOTTA, mod. PJ-Lh) (4).



- 1- Câmara de Secagem
- 2 e 3 - Termopares de cobre-constantan
- 4 - Indicador de temperatura
- 5 e 9 - Variadores de voltagem
- 6 - Compressor
- 7 - Rotâmetro para gás
- 8 - Aquecedor cilíndrico de ar com resistências elétricas

Figura 3.1. Esquema da instalação experimental.

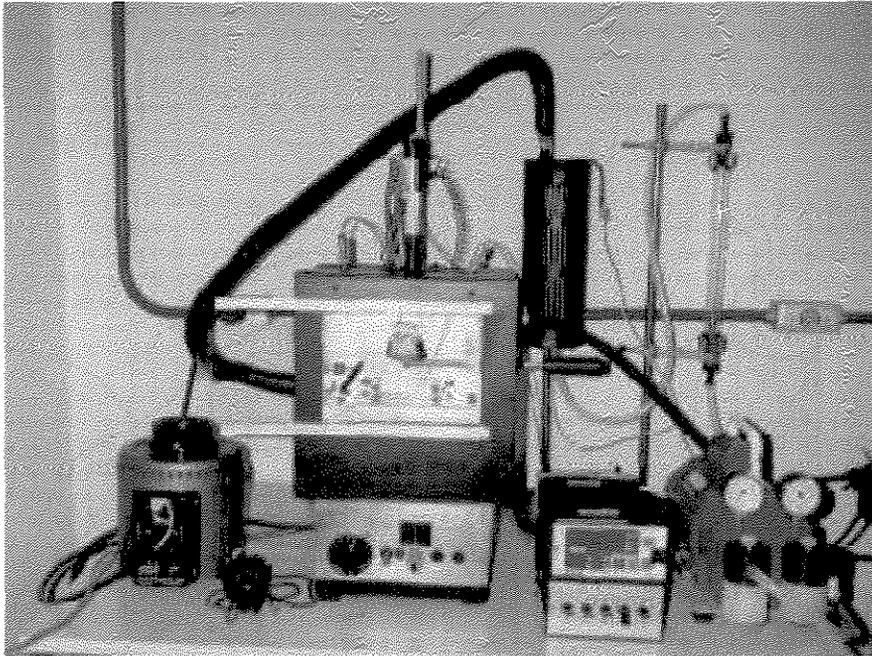


Figura 3.2. Unidade experimental para os ensaios de desprendimento.

A câmara é aquecida por meio de duas fontes. A primeira é um conjunto de resistências elétricas, instalado na parte inferior da câmara e alimentado por um variador de voltagem monofásico STP modelo ATV-215M (0 a 240 V) (9). A segunda provém de um sistema de fornecimento de ar quente composto, por um compressor QUIMIS modelo 355.B2 (6), um rotâmetro para gás (800 a 8500 L/h) (7), e um aquecedor cilíndrico com resistências elétricas (8) alimentadas por outro variador de voltagem (5). O controle final da temperatura do ar é realizado por um termostato ROBERTSHAW (0 a 120 °C), instalado entre o alimentador de voltagem e o conjunto de resistências elétricas da câmara.

A Figura 3.3 detalha melhor o interior da câmara. A circulação do ar é realizada por um micro-ventilador (CPU Cooler , marca CE, 12V, 0,8 mA) (1) posicionado na parte inferior direita da câmara, a 6,0 cm do termopar de bulbo úmido. Uma foto do interior da câmara de secagem pode ser vista na Figura 3.4.

Na câmara, são realizados, o pré-aquecimento da amostra, o espalhamento da pasta alimentícia sobre a superfície do sólido inerte e, por fim, a secagem do material.

O espalhamento sobre o sólido inerte é obtido por meio de uma lâmina de aço inoxidável com regulagem de altura, formando-se uma película de material úmido de espessura pré-estabelecida.

3.1.4. Ensaios de desprendimento

A pasta alimentícia é colocada no recipiente de vidro dentro da câmara (nº 2, Figura 3.3).

A lâmina de material inerte, previamente seca (105 °C por 1 hora) e tarada, é colocada no suporte (nº 3, Figura 3.3) e ajusta-se à altura desejada da lâmina de espalhamento (nº 4, Figura 3.3) e inicia-se o aquecimento.

Quando a temperatura da amostra se equilibrar com a temperatura do ar no interior da câmara, a pasta é despejada sobre a lâmina e, então, espalhada.

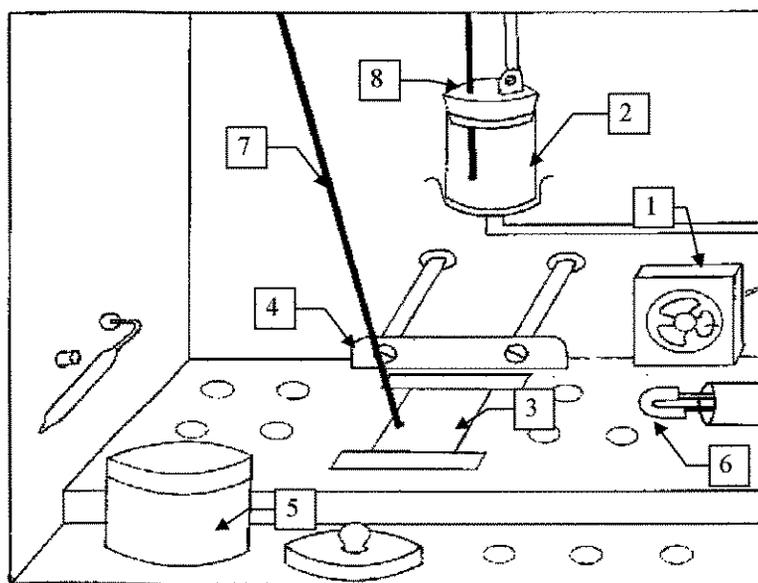


Figura 3.3 . Desenho esquemático do interior da câmara de secagem. (1) Micro-ventilador; (2) Recipiente de vidro contendo a amostra a ser analisada; (3) Superfície de secagem de material inerte; (4) Lâmina de espalhamento; (5) Pesa-filtro de vidro; (6) Termopar de bulbo úmido; (7) e (8) Termopares.

O momento do desprendimento da película seca de pasta da superfície do sólido inerte é determinado por observação visual. Durante o desprendimento, a variação da temperatura de bulbo seco e da temperatura de bulbo úmido no interior da câmara de secagem é monitorada.

A lâmina com o material vitrificado é colocada no pesa-filtro, previamente tarado (nº 5, Figura 3.3) e procede-se a determinação de sua umidade em estufa a 105 °C e 28 polHg de vácuo, até massa constante (Anexo C).

Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica marca OHAUS modelo AP210 (legibilidade e reprodutibilidade de 0,1 mg).

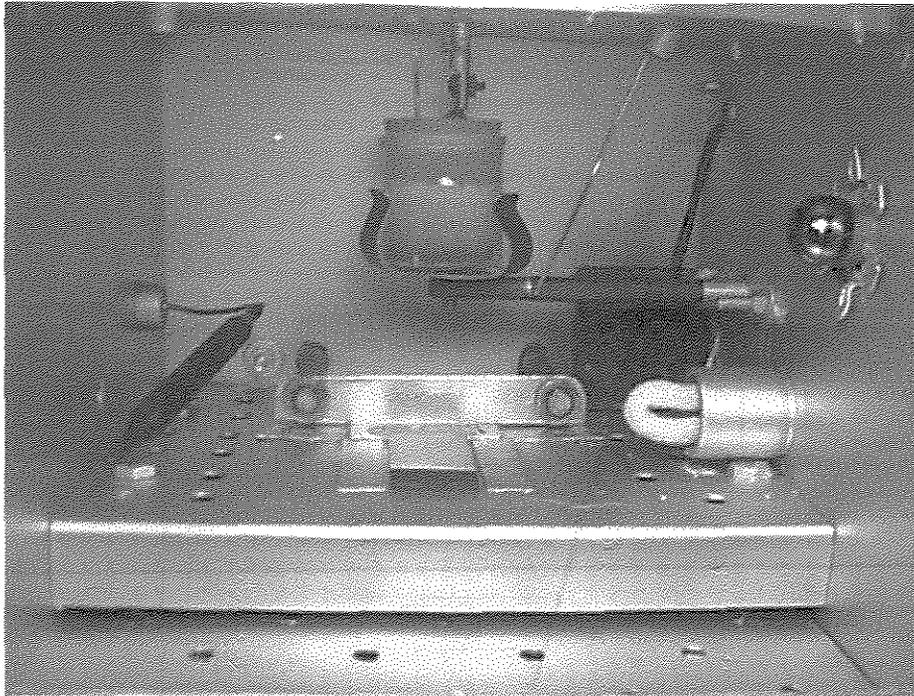


Figura 3.4. Foto do interior da câmara de secagem.

Os ensaios de desprendimento das pastas alimentícias foram realizados em temperaturas do ar no interior da câmara na faixa de 40 a 75 °C. Os resultados obtidos de umidade da película seca e de temperatura no momento do desprendimento foram

comparados com a curva de transição vítrea obtida de acordo com procedimento discutido no Item 3.4.2.

3.1.5. Influência de parâmetros

Concentração inicial da pasta

Ensaio de desprendimento foram realizados utilizando-se soluções aquosas de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 em duas diferentes concentrações: 61,5 % e 66,7 % de sólidos. A influência da concentração inicial da pasta no desprendimento da película seca foi avaliada utilizando-se como sólido inerte uma lâmina de vidro e espessura da película úmida de 0,10 mm.

Espessura da película úmida

Ensaio de desprendimento foram realizados considerando-se três espessuras diferentes (0,10 mm; 0,15 mm e 0,20 mm) de espalhamento da pasta alimentícia (solução aquosa a 61,5 % de maltodextrina MOR-REX[®] 1910) sobre uma lâmina de vidro comum.

Material utilizado como suporte para a secagem

Foram avaliados cinco tipos de materiais de suporte para a secagem: o vidro comum, o vidro jateado, o aço inoxidável, o Teflon[®] e o Nylon[®]. Os testes com os três primeiros tipos de materiais foram realizados com solução aquosa a 61,5 % de maltodextrina MOR-REX[®] 1910; entretanto, para os experimentos com lâminas de Teflon[®] e o Nylon[®], utilizou-se uma solução aquosa de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 com maior

viscosidade (66,7 % de sólidos), devido à dificuldade de aderência da pasta na superfície destes materiais. Uma película úmida da pasta, com espessura de 0,10 mm, foi espalhada sobre a superfície destas lâminas.

Rugosidade da superfície do sólido inerte

Para avaliar o efeito da rugosidade da superfície do sólido inerte foram realizados ensaios de desprendimento da película de uma solução a 66,7 % de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 sobre lâminas de Nylon[®], com três diferentes rugosidades: lisa, A e B. A espessura da película úmida utilizada nestes ensaios foi de 0,10 mm.

Peso molecular do material alimentício

A influência do peso molecular no desprendimento da película seca da superfície do sólido inerte (lâmina de vidro) foi avaliada utilizando-se solução aquosa a 52,6 % de maltodextrina RD-111 e soluções aquosas a 61,5 % de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 e MOR-REX[®] 1914. Os ensaios foram conduzidos com espessura da pasta úmida sobre o sólido inerte de 0,10 mm. O peso molecular médio de cada maltodextrina foi determinado segundo metodologia descrita no Item 3.4.1.

Aditivos

O efeito de aditivos, no desprendimento da película da pasta (0,10 mm de espessura) sobre a superfície de uma lâmina de vidro, foi analisado testando-se a adição de pequenas quantidades de sacarose às soluções aquosas de maltodextrina MOR-REX[®] 1910. Os ensaios foram realizados com as seguintes pastas: (1) solução aquosa a 58,5 % de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 e 3,0 % de sacarose PA; (2) solução aquosa a 55,3 % de

maltodextrina MOR-REX[®] 1910 e 6,1 % de sacarose PA; (3) solução aquosa a 52,3 % de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 e 9,2 % de sacarose PA.

3.1.6. Desprendimento de película de goma arábica

Os ensaios de desprendimento de uma película seca da solução aquosa a 50,0 % de goma arábica em pó foram realizados utilizando-se como superfície de secagem uma lâmina de vidro comum e espessura da película úmida da pasta de 0,10 mm.

3.1.7. Desprendimento de película de melão de cana-de-açúcar

Uma amostra de melão de cana-de-açúcar, contendo 67,3 % de sólidos (base úmida), foi utilizada para avaliar o desprendimento deste material da superfície de uma lâmina de aço inoxidável, fazendo-se o espalhamento da película úmida da pasta com 0,10 mm de espessura. O melão utilizado foi analisado com relação ao seu teor em açúcares redutores e totais, segundo metodologia estabelecida por MILLES (1959).

3.2. Efeito das forças de compressão e de cisalhamento no desprendimento da película de pasta

Para simular o efeito de rolagem dos inertes dentro de um secador rotativo, foram realizados alguns testes com um equipamento chamado Esclerômetro, desenvolvido pelo Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia (NOGUEIRA & DE MELLO, 1988). Ele tem sido usado para avaliar

resistência de recobrimentos de materiais (como aço, cerâmica, etc) utilizando a aplicação de forças de compressão e arraste.

O Esclerômetro, como mostra a Figura 3.5, consiste de uma mesa de coordenadas XY (1) onde é colocada a amostra a ser analisada (2), dois micrômetros (3 e 4) que regulam a movimentação da mesa nas direções XY, sendo que um deles está ligado a um motor de passo (5). Uma agulha de diamante (6), com formato piramidal, encontra-se acoplada à extremidade de um braço móvel (7). Na parte superior, verticalmente à posição da agulha, existe um suporte (8) onde são colocadas as diferentes cargas desejadas.

Para avaliar a influência das forças de compressão e arraste no desprendimento de uma película da superfície de um inerte, foi utilizada uma solução a 5 % de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 e como material inerte uma lâmina de vidro.

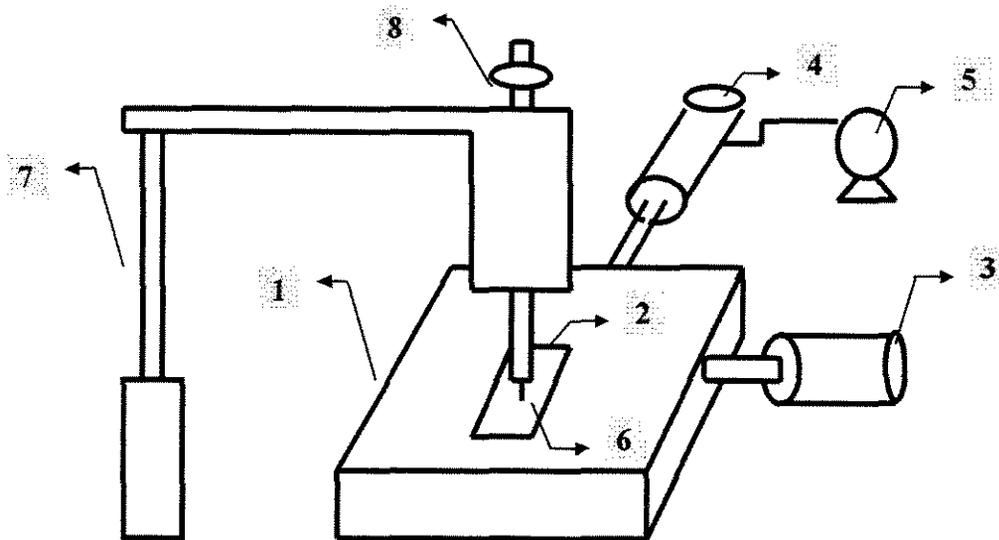


Figura 3.5. Desenho esquemático do Esclerômetro. (1) Mesa de coordenadas XY; (2) Lâmina de vidro contendo a amostra a ser analisada; (3) e (4) Micrômetros; (5) Motor de passo; (6) Agulha de diamante em formato piramidal; (7) Braço móvel; (8) Suporte para cargas.

A película seca para análise foi preparada espalhando-se uma camada de pasta (espessura de 0,10 mm) sobre a lâmina de vidro e, posteriormente, esta foi colocada em estufa a 50 °C por 6 horas.

A umidade final da película seca foi determinada por dessecação em estufa a 105 °C até peso constante, segundo o método do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

A lâmina contendo a película do material em análise foi colocada sobre a mesa XY do Esclerômetro e submetida a cargas de 20; 40; 100; 140; 200 e 240g.

A carga provoca a força de compressão desejada sobre o material (força normal) foi colocada sobre o suporte de pesos. A agulha piramidal era então colocada em contato com a película seca sobre o material inerte pelo abaixamento do braço móvel. A seguir, era acionado o motor de passo para que ocorresse o deslocamento da mesa XY durante 30 s, o que provoca a força de arraste sobre a película. Um microcomputador acoplado ao Esclerômetro fazia a aquisição dos valores de forças tangenciais resultantes do deslocamento da agulha sobre o material em análise. A função de transferência apresentada a seguir foi utilizada para converter os dados adquiridos em Newtons (NOGUEIRA & DE MELLO, 1988):

$$F_t \text{ (N)} = 13,517 \times \text{leitura} - 0,0197 \quad [3.1]$$

Na Figura 3.6, é apresentado um esquema da agulha piramidal e as forças que atuam sobre o material:

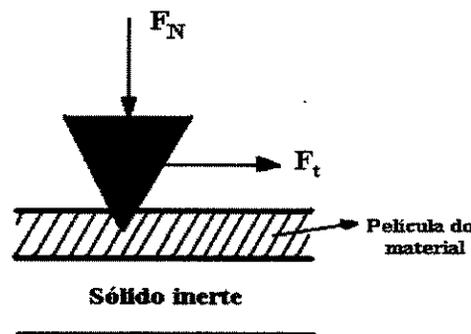


Figura 3.6. Desenho esquemático da agulha piramidal de diamante e as forças que atuam sobre o material (F_N = força normal; F_t = força tangencial).

3.3. Secagem de Maltodextrina em Secador Rotatório com Recheio de Inertes (SRRI)

3.3.1. Unidade de Secagem

Os ensaios de secagem da pasta alimentícia foram realizados na unidade de secagem de pastas do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, desenvolvido por BURJAILI (1996) e aprimorado por LIMAVERDE JÚNIOR *et al.* (1998).

A unidade de secagem (Figura 3.7) é composta por um secador rotatório com recheios de inertes - SRRI (1), que está acoplado a um sistema de separação e coleta do pó produzido, formado por um ciclone e um coletor do material seco (2). O ar de secagem é fornecido por um sistema de aquecimento e escoamento composto por um soprador GEMA (modelo RF 0 448, 3500 rpm) (3), acoplado a um tubo de cimento amianto com resistências elétricas de fio níquel-cromo instaladas em seu interior (4). A taxa de escoamento do ar é determinada por um medidor de orifício calibrado (OWER & PANKHURST, 1977), cuja queda de pressão é quantificada por um manômetro diferencial em U (5), com escala em mm de água. O controle da energia dissipada nas resistências elétricas é efetuado por um variador de voltagem STP (mod. VM 260, 6 kVA, 60 hertz, 0 a 240 V, 25 A máx) (9). O material pastoso, que é mantido a temperatura uniforme em banho-maria (7), é alimentado à câmara de secagem do SRRI por meio de uma bomba peristáltica Cole-Parmer Instrument CO (mod. Masterflex 7554-20, 6-600 rpm, 50/60 hertz) (6).

Para evitar o acúmulo de pó seco no cone de aço inox que liga o SRRI ao ciclone de separação do pó, foi introduzido um sistema de insuflação de ar, o qual é aquecido através de um aquecedor de resistências elétricas (10) controlado por um variador de voltagem STP (mod. ATV-215M, 1,5 kVA, 60 hertz, 0 a 240 V, 6,3 A máx) (8).

O monitoramento da temperatura do ar de secagem na entrada e na saída do SRRI e da temperatura inicial da pasta alimentícia é realizado através de termopares calibrados

ECIL (tipo TF2, cobre-constantan) e de um indicador de temperatura ECIL mod. PJ-LH (11).

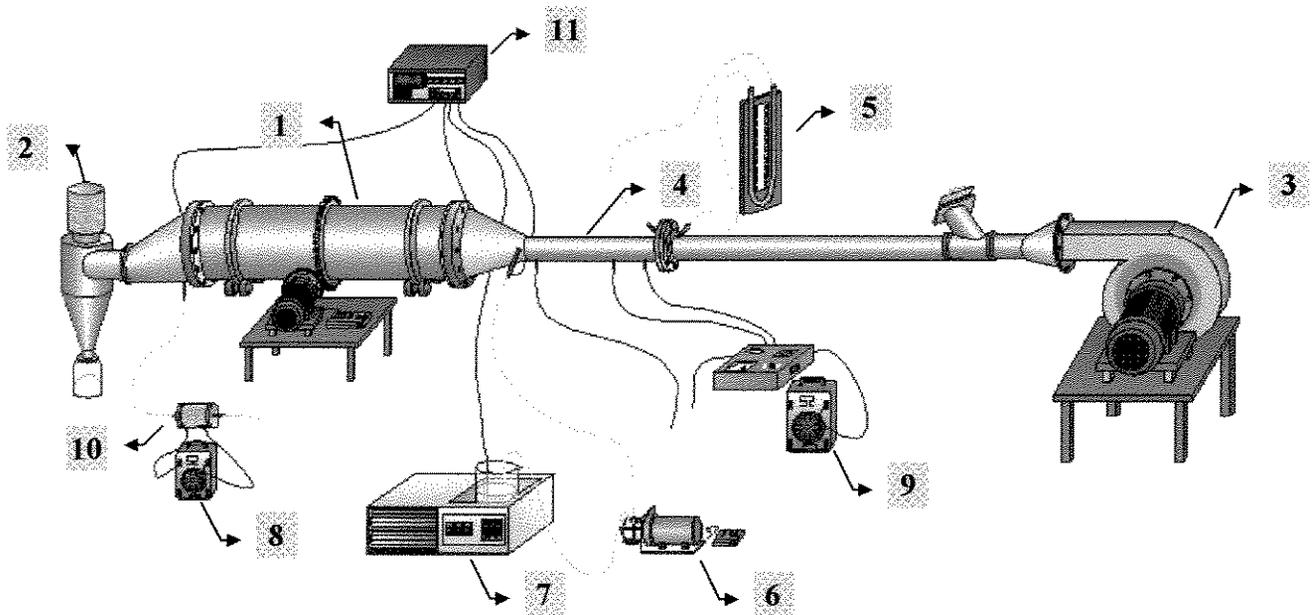


Figura 3.7. Desenho esquemático da unidade experimental de secagem de pastas. (1) Secador rotatório com recheio de inertes; (2) Sistema de separação e coleta de pó; (3) Soprador centrífugo; (4) Tubo de cimento amianto contendo resistências elétricas; (5) Manômetro diferencial em U; (6) Bomba peristáltica; (7) Banho-maria; (8) e (9) Variadores de tensão; (10) Aquecedor do ar com resistências elétricas; (11) Indicador de temperatura (LIMAVERDE JÚNIOR *et al.*, 2000).

O SRRI (Figura 3.8) consiste de um túnel de secagem cilíndrico, em aço inoxidável, com 25 cm de diâmetro e 60 cm de comprimento, dividido em quatro câmaras longitudinais. A alimentação do material pastoso é feita na primeira metade do túnel de secagem, por um cilindro oco (diâmetro de 1,3 cm) disposto axialmente no centro do mesmo, o qual possui 30 perfurações (diâmetro de 2,0 mm) em cada câmara, distribuídas equidistantemente ao longo da seção de alimentação, por onde é admitida a pasta (A). Para evitar que os sólidos inertes escapem das câmaras de secagem, placas perfuradas foram colocadas nas extremidades do túnel (B) (LIMAVERDE JÚNIOR *et al.*, 1998).

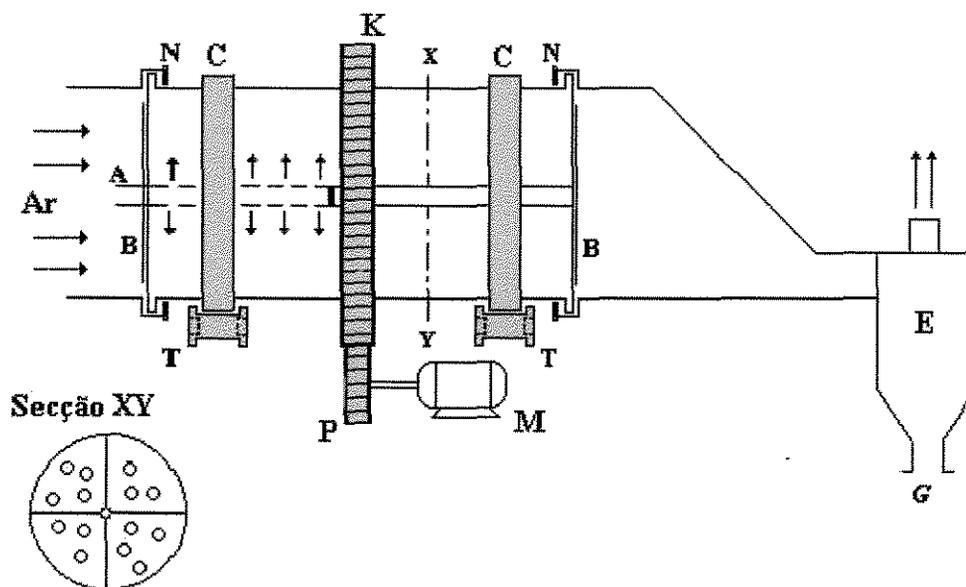


Figura 3.8. Desenho esquemático longitudinal do secador rotatório com recheio de inertes (SRRI). (A) Seção de alimentação da pasta; (B) Placas perfuradas; (C) Cintas de aço-carbono; (E) Ciclone; (G) Coleta de pó; (K) Cremalheira; (M) Moto-reductor; (N) Anel de vedação em Teflon®; (P) Pinhão de aço-carbono; (T) Rolamentos (LIMAVERDE JÚNIOR *et al.*,1998).

Na parte externa do túnel de secagem, duas cintas (C) apoiam o secador sobre quatro guias com rolamentos (T), que têm tanto a função de sustentação como a de evitar o deslocamento horizontal do túnel.

O sistema de acionamento da rotação do túnel de secagem é composto por um moto-reductor (M), que está acoplado ao pinhão (P) e este, por sua vez, conectado a uma cremalheira (K). A velocidade do motor é controlada por um variador eletrônico de velocidade MOVITRON (Microhertz-T 2596). As cintas, o pinhão, a cremalheira e as guias foram confeccionados com aço-carbono 1020.

Para evitar perdas do produto processado, as partes fixa e móvel do secador estão conectadas por um sistema contendo um anel de vedação (N) confeccionado em Teflon®.

A Figura 3.9 mostra uma visão transversal do SRRI, onde se pode distinguir as quatro câmaras de secagem recheadas com as esferas de inertes.

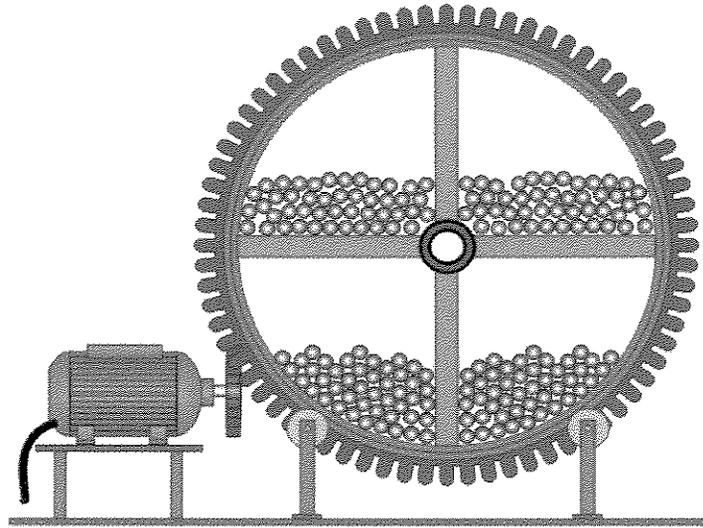


Figura 3.9. Corte transversal do secador rotatório com recheio de inertes (SRRI) (LIMAVERDE JÚNIOR *et al.*, 2000).

3.3.2. Ensaio de secagem

No ensaio de secagem, foi utilizada uma solução aquosa a 61,5% de maltodextrina MOR-REX[®] 1910. O secador rotatório (SRRI) foi recheado, em cada câmara de secagem, com 50 esferas de aço inoxidável de 2,5 cm de diâmetro médio (total de 200 esferas). Foram executados dois experimentos, um à temperatura média do ar de secagem na entrada do secador de 65 °C, outro no qual o ar foi insuflado no túnel de secagem à temperatura média de 115 °C. As condições operacionais durante os ensaios podem ser vistas na Tabela 3.1.

Antes de iniciar os ensaios de secagem, o ar aquecido é insuflado através do secador por um período de 20 a 30 minutos, para que o sistema atinja a temperatura de operação. A seguir, o material pastoso é alimentado continuamente na câmara de secagem.

O material seco foi recolhido em recipientes de vidro, previamente tarados, acoplados à descarga do ciclone, procedendo-se à determinação da umidade em estufa a 105 °C até peso constante (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Tabela 3.1. Condições operacionais dos ensaios de secagem de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 no SRRI.

Condições operacionais	Ensaio	
	1	2
Temperatura do ar de secagem na entrada do secador (°C)	115	65
Temperatura do ar de secagem na saída do secador (°C)	92	55
Taxa de escoamento do ar de secagem (kg/min)	3,0 - 5,0	3,0
Taxa mássica de alimentação da pasta (g/min)	20,99 ± 0,46	16,61 ± 0,15
Umidade relativa do ar ambiente (%)	67	70

3.4. Caracterização das pastas alimentícias

3.4.1. Determinação do peso molecular médio

A determinação do peso molecular médio numérico (M_n) das maltodextrinas RD-111, MOR-REX[®] 1910 e MOR-REX[®] 1914 foi realizada através de cromatografia de permeação de gel (CPG).

As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Bioquímica do Departamento de Processos Químicos da FEQ/UNICAMP, utilizando-se o equipamento *GPC-Millennium*, marca *WATERS*, formado pelos seguintes módulos: *plus Autosampler*, mod. 717; *HPLC Pump*, mod. 515; *Turnable Absorbance Detector*, mod.486 e *Differential Refractometer*, mod.410.

Foram utilizadas duas colunas de permeação com matriz de polimetacrilato hidroxilado, a Ultra-hydrogel 2000 (diâmetro de poro=2000 Å e diâmetro de partícula=13 µm) e a Ultra-hydrogel 250 (diâmetro de poro=250 Å e diâmetro de partícula=6 µm), ambas com dimensões de 7,8 mm por 300 mm.

As amostras a serem analisadas foram inicialmente diluídas na fase móvel (solução de ácido acético 0,33 M e NaOH 0,1 M), pesando-se 25 mg de sólido e acrescentando-se a fase móvel até um volume total de solução de 10 mL. As análises foram conduzidas em duplicata.

Os dados foram adquiridos e tratados no microcomputador *Micro Power Mate* 433, equipado com *Millenium Chromatography Manager GPC software* da *WATERS*.

3.4.2. Cálculo da Temperatura de Transição Vítea

As temperaturas de transição vítea (T_g) das amostras de maltodextrina RD-111, MOR-REX[®] 1910 e MOR-REX[®] 1914 (com e sem sacarose) e do melão de cana-de-açúcar, foram obtidas utilizando-se as equações de Gordon-Taylor (ROOS, 1995c).

O modelo matemático de Gordon-Taylor para a determinação da curva de transição vítea para um sistema binário foi validado para vários tipos de sistemas como sacarose-água (ROOS & KAREL, 1991a), soluções aquosas de maltodextrinas (*DE* 04, 10, 20 e 35) (ROOS & KAREL, 1991f; ROOS, 1993b), glicose-frutose (ARVANITOYANNIS *et al.*, 1993), glicose-maltodextrina e sacarose-maltodextrina (BUSIN *et al.*, 1996).

Para as soluções aquosas de maltodextrinas sem sacarose, foi utilizada a Equação [3.2] para sistemas binários, apresentada a seguir.

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} \quad [3.2]$$

onde: T_{g1} é a temperatura de transição vítea do sólido anidro; T_{g2} é a temperatura de transição vítea da água; w_1 e w_2 são as frações em massa do sólido e da água, respectivamente; k é a razão entre as variações no calor específico da água e do sólido na região da temperatura de transição vítea (Equação [3.3]).

$$k = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}} \quad [3.3]$$

Os valores de k para maltodextrinas podem ser obtidos pela Equação [3.4] (ROOS, 1993b).

$$k = 0,0293 \times T_g + 3,61 \quad [3.4]$$

As temperaturas de transição vítrea (T_g) para as maltodextrinas anidras RD-111, MOR-REX[®] 1910 e MOR-REX[®] 1914 foram obtidas utilizando-se a expressão sugerida por BUSIN *et al.* (1996), dada a seguir:

$$T_g = -1,4 \times (DE) + 176,4 \quad [3.5]$$

onde DE é o valor de dextrose-equivalente da maltodextrina, e pode ser obtido segundo LEVINE & SLADE (1986), pela seguinte equação:

$$DE = \frac{18016}{M_n} \quad [3.6]$$

onde M_n é o peso molecular médio numérico do material (g/gmol).

A T_g dos sistemas ternários (água-maltodextrina-sacarose) foi obtida pela expressão de Gordon-Taylor expandida (COUCHMAN & KARASZ, 1978; ARVANITOYANNIS *et al.*, 1993; KALICHEVSKY & BLANSHARD, 1993):

$$T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} T_{g2} + w_3 \Delta C_{p3} T_{g3}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2} + w_3 \Delta C_{p3}} \quad [3.7]$$

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

O melaço de cana-de-açúcar foi considerado um sistema quaternário, composto de água, sacarose, glicose e frutose. A curva de transição vítrea para o melaço foi obtida pela expansão da Equação [3.7] para quatro componentes, resultando na Equação [3.8] (BHANDARI *et al.*, 1997).

$$T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} T_{g2} + w_3 \Delta C_{p3} T_{g3} + w_4 \Delta C_{p4} T_{g4}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2} + w_3 \Delta C_{p3} + w_4 \Delta C_{p4}} \quad [3.8]$$

onde os subscritos 1, 2, 3 e 4 referem-se aos quatro componentes do sistema quaternário.

Os valores de T_g e ΔC_p para os diversos componentes dos sistemas estudados neste trabalho, são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Temperatura de transição vítrea do sólido anidro e variação da capacidade calorífica a pressão constante (ΔC_p) dos componentes dos sistemas estudados (KALICHEVSKY & BLANSHARD, 1993a; ROOS, 1993a; ROOS, 1993b).

Componente	T_g (°C)			ΔC_p (kJ/kg K)
	<i>início</i>	<i>meio</i>	<i>fim</i>	
- Água	-135	-	-	1,94
- Glicose	31	36	41	0,63
- Frutose	5	10	16	0,75
- Sacarose	62	67	72	0,60

A variação da capacidade calorífica (ΔC_p), durante o fenômeno da transição vítrea, para a maltodextrina MOR-REX[®] 1910 foi calculada a partir das Equações [3.3], [3.4], [3.5] e [3.6], considerando-se o valor do peso molecular médio numérico (M_n) da maltodextrina obtido por análise em cromatografia de permeação em gel (GPC), e a variação da capacidade calorífica da água (ΔC_{p2}) igual a 1,94 kJ/kg K (também apresentada na Tabela 3.2).

3.5. Caracterização do sólido de suporte: Rugosidade

A microscopia de força atômica (MFA), no modo contato e não-contato, foi utilizada para avaliar a topografia dos diferentes materiais sólidos usados como superfície de secagem das pastas alimentícias. O modo de análise utilizado foi o de contato (para a lâminas de vidro e de aço inoxidável) e de não-contato (para as de Teflon[®] e de Nylon[®]) com uma sonda de ponta cônica feita de Si (*cantilever*), com alta resolução e raio nominal de 5 nm. As análises foram executadas no microscópio *AutoProbe cP* da *Park Scientific Instruments* (Figura 3.10), do Laboratório de Física Aplicada da Universidade Estadual de Campinas (IFGW/UNICAMP).

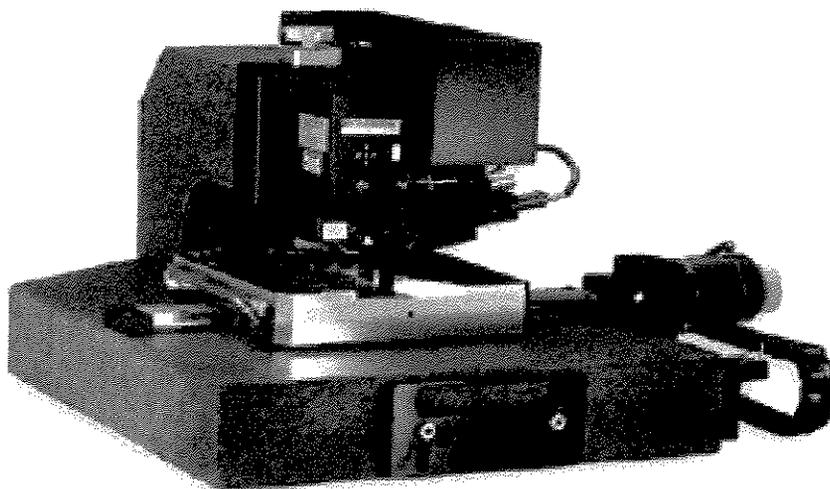


Figura 3.10. Microscópio de força atômica AutoProbe cP da Park Scientific Instruments.

Este equipamento é composto por uma plataforma que movimenta a amostra nas direções X e Y e uma alavanca (*cantilever*) que fica fixa nestas direções, mas deflete na direção Z. Este movimento de deflexão depende da altura da superfície da amostra em cada ponto, alterando o ângulo de incidência do feixe de laser sobre o detector. Estas mudanças são convertidas em altura para cada ponto por um programa computacional específico (*IMAGE PROCESSING 2.0*) que armazena numa matriz cada ponto x,y com o correspondente valor de z. Através desta matriz de alturas, pode-se fazer uma análise estatística da superfície e obter a rugosidade média da amostra através da Equação [3.9] (ARRUDA, 1999).

$$W(L) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i) - \langle h \rangle]^2} \quad [3.9]$$

onde, W é a rugosidade, L é o tamanho da área varrida, h(i) é a altura em cada ponto (i) e $\langle h \rangle$ é a altura média definida pela Equação [3.10].

$$\langle h \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i) \quad [3.10]$$

As amostras de materiais sólidos analisadas foram : vidro (comum e jateado), aço inoxidável, Teflon[®] e Nylon[®] (com três rugosidades diferentes). Para a análise, foram preparadas lâminas de 1 cm², que passaram por um processo de limpeza fazendo-se lavagens simultâneas com detergente neutro, solução sulfocrômica e depois água destilada. Apenas as lâminas de Nylon[®] não foram submetidas à lavagem com solução sulfocrômica devido ao dano causado na superfície do material, em consequência de reações entre estes compostos. Após a limpeza, as lâminas foram secas a 105 °C, em estufa comum, por 1 hora.

Resultados e Discussão

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados experimentais das condições de desprendimento de filmes de pastas de polímeros hidrossolúveis, secos sobre superfícies sólidas. O produto que recebeu maior atenção foi a maltodextrina MOR-REX[®] 1910, em situações de secagem sobre lâmina de vidro comum.

São, também, apresentados aqui os resultados dos ensaios com o Esclerômetro, assim como ensaios de secagem no Secador Rotatório com Recheio de Inertes (SRRI), utilizando-se maltodextrina MOR-REX[®] 1910.

4.1. Ensaios de Desprendimento

Os ensaios de desprendimento foram efetuados na câmara de secagem desenvolvida para esse fim (Secção 3.1.3). O pré-aquecimento da amostra, o espalhamento da pasta alimentícia sobre a superfície do sólido inerte e, por fim, a secagem do material até o seu completo desprendimento do suporte de secagem foram realizados neste equipamento.

O destaque da película seca da pasta da superfície do sólido inerte pode ser verificado visualmente, como mostra a Figura 4.1. Não houve dificuldade de se detectar o momento do desprendimento da película seca, pois este ocorre de forma nítida, sendo que a película formada assemelha-se a uma lâmina fina de vidro. Entretanto, o desprendimento não ocorre de maneira uniforme em relação à área de contato com a superfície do sólido inerte. Em geral, o desprendimento inicia-se nas bordas da película úmida e termina na parte interna da mesma, possivelmente devido a diferenças nas condições externas de

transferência de calor e massa ao longo da superfície de secagem da pasta alimentícia, dentro da câmara de secagem.

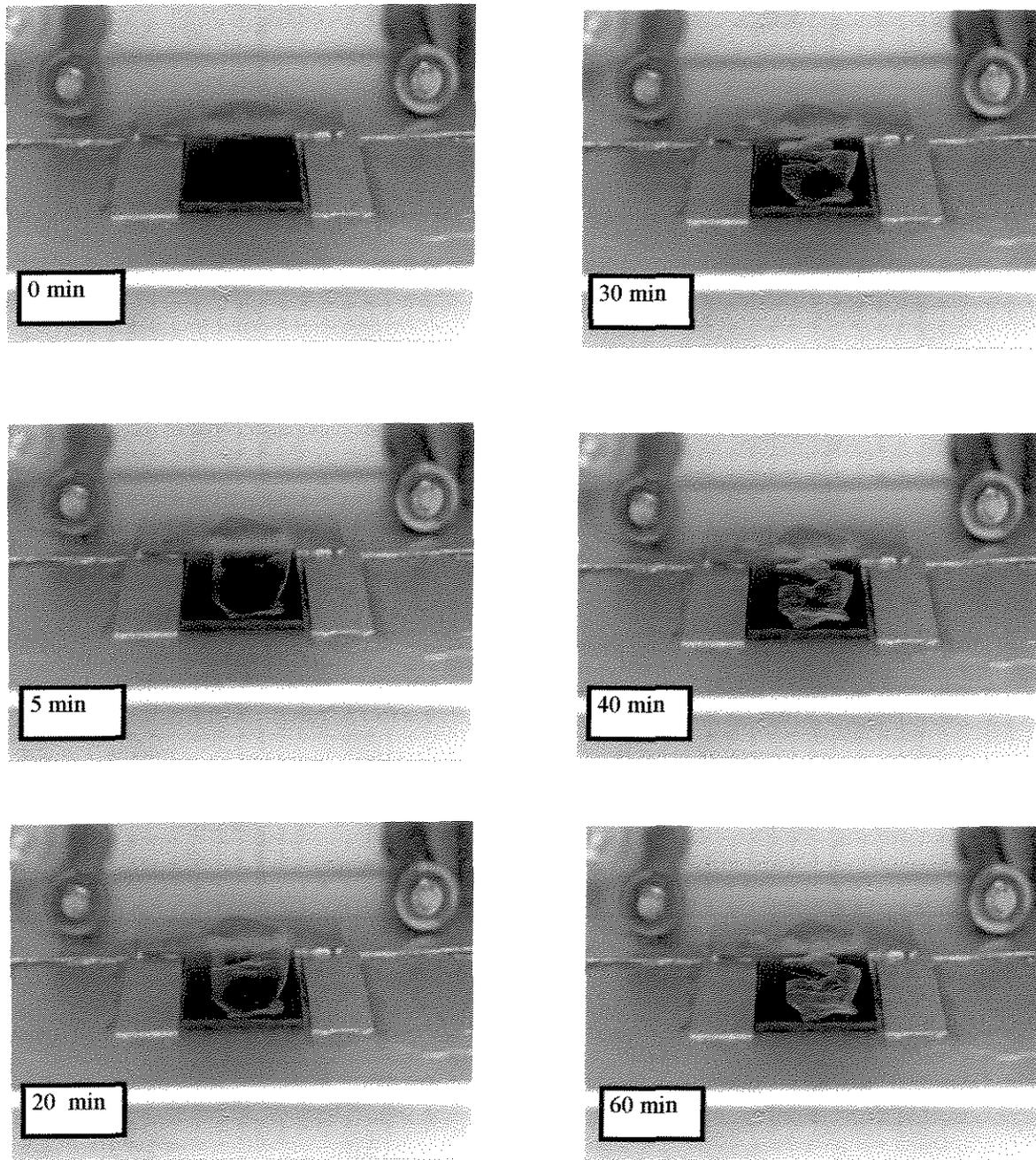


Figura 4.1. Sequência de fotos da avaliação visual do intervalo de tempo até o desprendimento total de uma película de maltodextrina MOR-REX® 1910 sobre a superfície de uma lâmina lisa de Nylon®.

Todos os ensaios realizados apresentaram a mesma característica de desprendimento, diferindo apenas no tempo até o início do destaque (t_i) e no tempo total de desprendimento (t_d). O t_i compreende o tempo após o espalhamento da pasta sobre a superfície de secagem até o instante em que é observada a primeira porção do material se desprendendo. O t_d corresponde ao tempo desde o início do desprendimento até o completo destaque da película da pasta alimentícia da superfície do sólido inerte.

4.1.1. Maltodextrina MOR-REX[®] 1910 em lâmina de vidro comum

Os resultados experimentais mostraram que, durante o processo de secagem, o desprendimento da película seca de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 da superfície da lâmina de vidro comum (espessura da película úmida de 0,10 mm) é influenciado pela temperatura do ar de secagem. Quanto maior a temperatura do ar no interior da câmara, mais seca deverá ficar a película de maltodextrina para que esta se desprenda do sólido inerte.

Esta tendência confirma a hipótese de uma relação entre as condições da película no desprendimento e a transição vítrea, pois, como observado por GENIN e RENÉ (1995), a temperatura de transição vítrea se eleva no decorrer do processo de secagem, como consequência do aumento da concentração de sólidos do material.

A correlação entre as condições de desprendimento da película de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 e a sua transição vítrea está apresentada na Figura 4.2. A curva de transição vítrea para a maltodextrina MOR-REX[®] 1910 foi obtida utilizando o modelo de Gordon-Taylor (Equação [3.2]), calculando-se o valor de T_g para a maltodextrina anidra pelas Equações [3.5] e [3.6], determinando-se o valor de k a partir da Equação [3.4] e considerando-se a T_g da água amorfa igual a -135 °C (ROOS, 1993a).

A dextrose-equivalente (*DE*) média da maltodextrina MOR-REX[®] 1910, calculada pela Equação [3.6], utilizando-se o valor do peso molecular médio numérico ($M_n = 1021$ g/mol) determinado por CPG (ANEXO B), é igual a 18, sendo este valor superior ao esperado. Segundo o fabricante, este produto deveria apresentar *DE* entre 9 e 11. Isto indica que possivelmente durante a produção do lote utilizado houve um processo de hidrólise do amido mais intenso, o que conduziu a obtenção de maltodextrina com menor peso molecular.

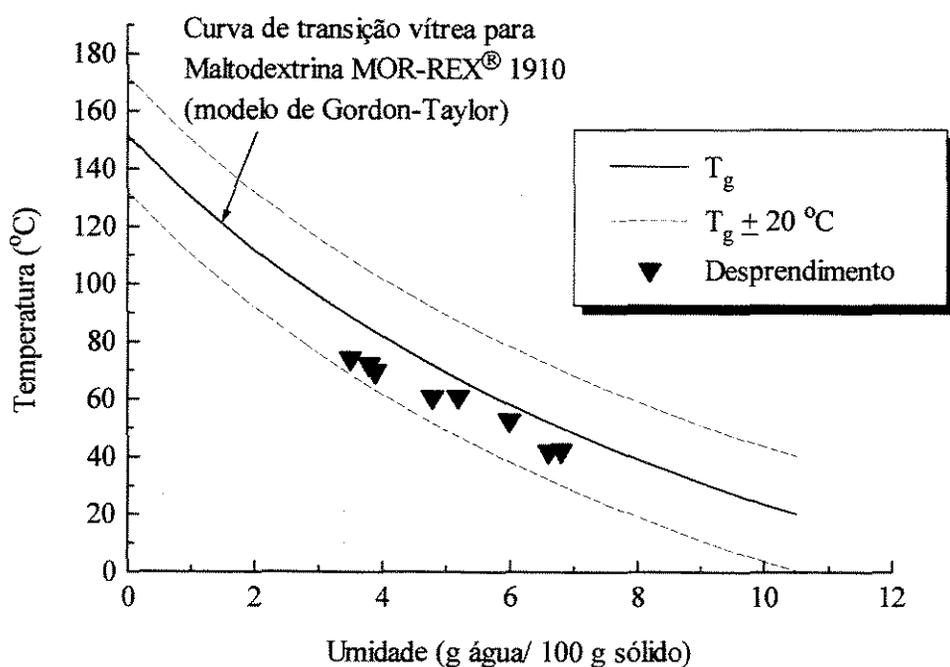


Figura 4.2. Temperatura de desprendimento da película de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 da superfície da lâmina de vidro comum (espessura da película úmida = 0,10 mm) em função da umidade final do material. Curva de transição vítrea (—) para a maltodextrina MOR-REX[®] 1910, obtida pela equação de Gordon-Taylor (ROOS,1993a).

Os valores experimentais de temperatura de bulbo seco do ar de secagem e a umidade em base seca do material, no momento do desprendimento, mostraram uma boa concordância com os valores das curvas de transição vítrea (Figura 4.2). Observa-se que os

pontos experimentais apresentam a mesma tendência decrescente da curva de transição, localizando-se, no entanto, cerca de 15 % abaixo da mesma, numa faixa correspondendo a valores entre T_g e $(T - T_g)$ inferior a -20 °C.

Experimentos realizados a um nível de umidade próxima à T_g de alimentos secos são influenciados pelo sentido da condução do ensaio, pois os fenômenos são dependentes do tempo. Assim, por exemplo, pesquisas envolvendo ensaios de umidificação, a fim de determinar a pegajosidade (adesão e coesão) de pós, indicam que o fenômeno ocorre a valores de umidade próximos, mas acima da Curva de Transição Vítrea (PAPADAKIS & BAHU, 1992).

Valores de umidade abaixo da Curva de Transição Vítrea são coerentes com a metodologia empregada na presente pesquisa e o fenômeno pode ter sido intensificado, a temperaturas mais altas, pela secagem adicional durante o intervalo de tempo necessário para o desprendimento de toda a película da superfície do material inerte ou durante a manipulação da lâmina até o pesa-filtro.

Além disso, como mencionado por WHITE e CAKEBREAD (1966), a temperatura de transição vítrea não é um ponto nitidamente localizado, mas corresponde a uma faixa em torno de 20 °C ou superior, na qual o fenômeno ocorre. Esta amplitude englobaria os resultados aqui apresentados para o processo de desprendimento de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, de uma superfície de vidro comum.

O material seco de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, obtido no ensaio de desprendimento, apresentou características morfológicas bem distintas às das partículas comerciais de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 (Figuras 4.3 e 4.4). A película obtida é incolor e transparente, apresentando superfície plana e uniforme, que se tornava quebradiça conforme se desprendia da superfície do sólido inerte, semelhante a uma fina lâmina de vidro.

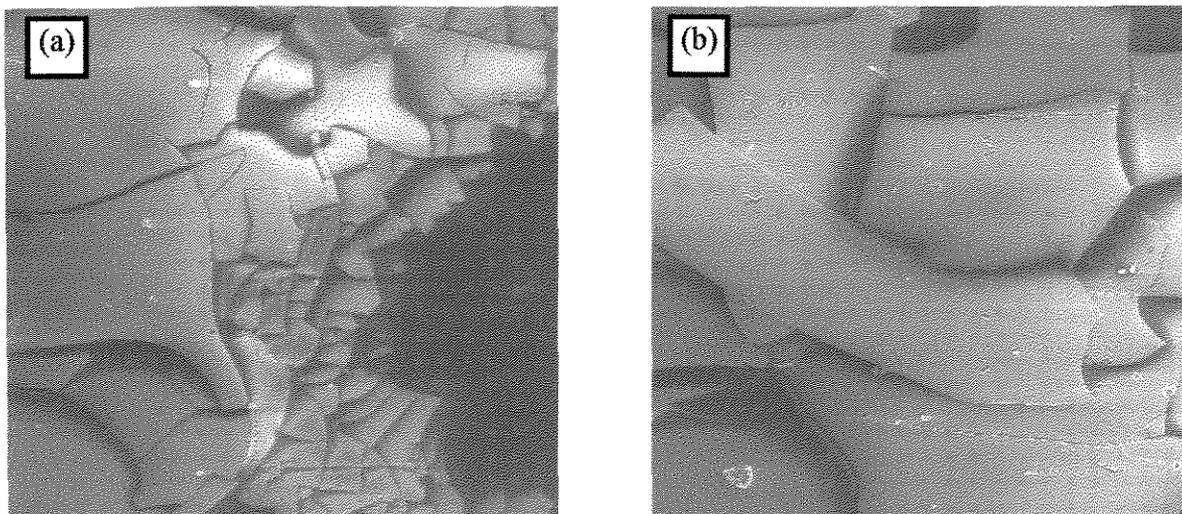


Figura 4.3. Micrografias de película vítrea de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, aumentos de (a) 20x e (b) 30x.

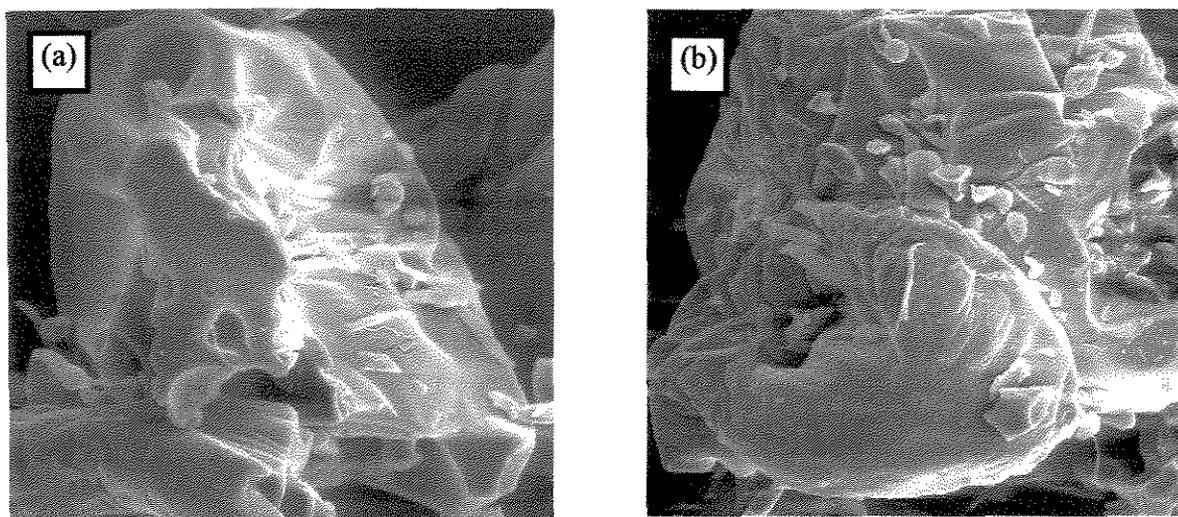


Figura 4.4. Micrografias de partículas comerciais de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, aumentos de 500x (a) e 350x (b).

Efeito da espessura da camada úmida

A espessura da película úmida de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 sobre a lâmina de vidro comum apresentou influência pouco significativa sobre as condições de

desprendimento da película de material seco, conforme pode ser inferido pela aparente superposição das curvas da Figura 4.5.

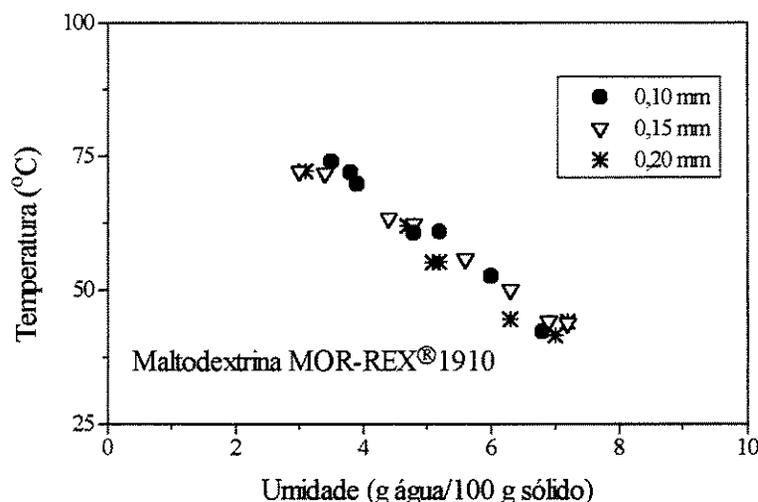


Figura 4.5. Influência da espessura da película úmida no desprendimento da película seca de maltodextrina MOR-REX® 1910 da superfície da lâmina de vidro comum.

Um exame mais detalhado indica uma ligeira tendência de maior dificuldade de desprendimento quanto maior a espessura da película úmida, ou seja, mais seca deverá estar a película de maltodextrina. Os valores de umidade da película no desprendimento, para uma espessura da película úmida de 0,20 mm, são inferiores aos obtidos com as outras espessuras (0,10 e 0,15 mm), para temperaturas de secagem ao redor de 40 e 55 °C (Figura 4.5). Este fato pode ser resultante do maior tempo de exposição à temperatura de secagem, necessário para o desprendimento total da película seca da superfície do sólido inerte, o que provocaria uma desidratação adicional da película já desprendida e, portanto, uma umidade média inferior.

Como pode ser visto na Figura 4.6, o tempo total de desprendimento (t_d) para uma espessura da película úmida de 0,20 mm foi bem maior, atingindo valores de até aproximadamente 50 minutos, para temperaturas de secagem entre 40 e 55 °C. As películas secas que se desprenderam mais rápido, na faixa de 40 a 55 °C, foram as obtidas com o espalhamento do material úmido na espessura de 0,10 mm.

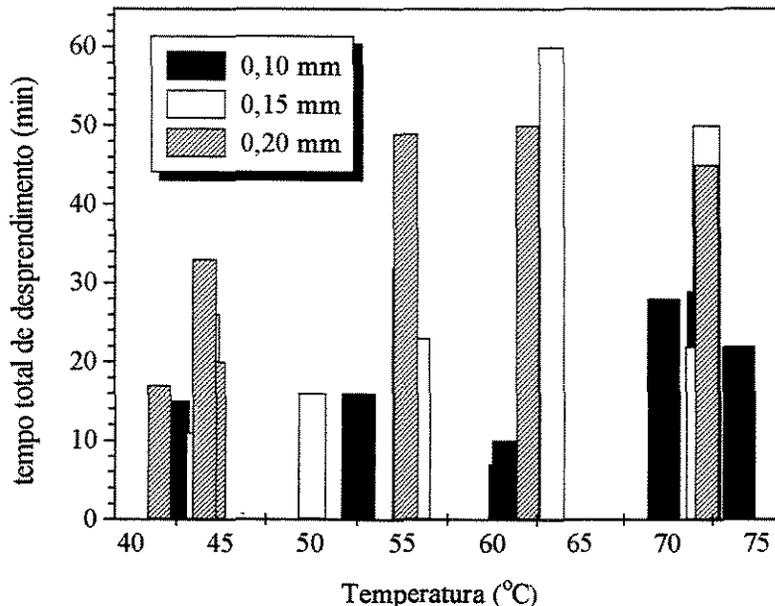


Figura 4.6. Tempo total no processo de desprendimento da película de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 da superfície da lâmina de vidro comum, para diferentes espessuras de espalhamento da película úmida (0,10; 0,15 e 0,20 mm).

Para temperaturas de secagem superiores a 60 °C, o tempo total para que toda a película de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 se desprendesse da superfície da lâmina de vidro foi maior para ambas espessuras de espalhamento de 0,15 e 0,20 mm (Figura 4.6), o que levou à obtenção de valores ligeiramente inferiores de umidade da película seca, em relação às espessuras de 0,10 mm (Figura 4.5).

A diferença observada no teor de umidade pode ser consequência da sobressecação da película, devido ao tempo adicional necessário para o desprendimento completo, após o momento da primeira separação. Esta perda de umidade adicional foi avaliada para a maltodextrina MOR-REX[®] 1910, à temperatura de 70 °C (ANEXO H). Os resultados mostraram que poderão ocorrer perdas de umidade de até 0,79 %, o que levará a erros na determinação da umidade final da pasta de até 17 %, considerando-se um tempo total de desprendimento de 75 minutos, o que condiz com as diferenças observadas.

A Figura 4.7 mostra a influência da espessura da película úmida no tempo inicial de secagem (t_i) necessário para que comece o processo de desprendimento da película seca

do sólido inerte. Quanto maior a espessura da película úmida, maior deverá ser o tempo inicial de exposição à temperatura de secagem, antes que se inicie o desprendimento do material seco. Isso está coerente com a proposição teórica de que quanto maior a espessura da película, mais demorada será a difusão da água até a superfície de contato com o ar de secagem e, portanto, maior o tempo de secagem para que se atinja a umidade necessária para o início do desprendimento.

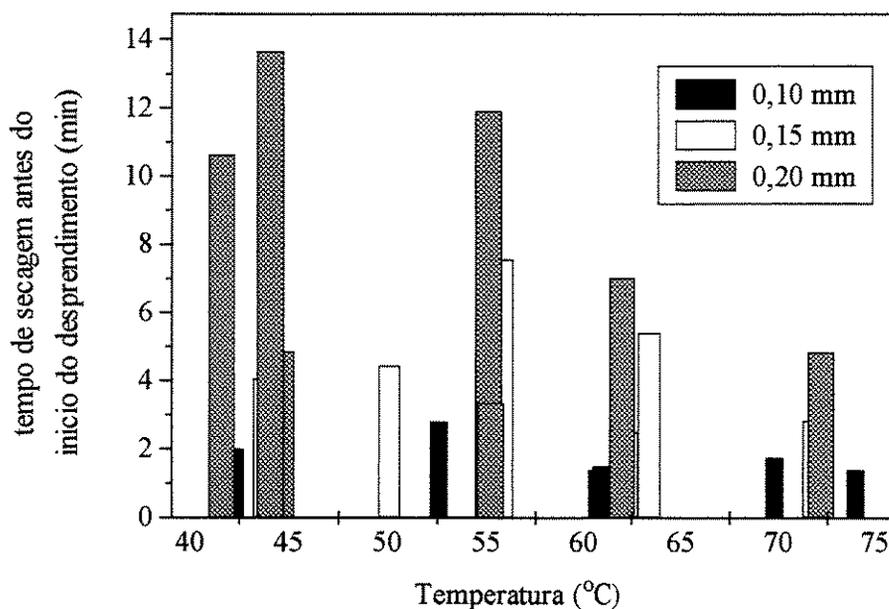


Figura 4.7. Tempo de secagem até o início do desprendimento da película seca de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 da superfície da lâmina de vidro comum, para diferentes espessuras de espalhamento da película úmida (0,10; 0,15 e 0,20 mm).

Para películas úmidas de 0,10 mm de espessura, o tempo de exposição a temperaturas na faixa de 40 a 75 °C, para que o desprendimento comece, é inferior a 3 minutos. Já para a espessura de 0,15 mm, o tempo necessário não ultrapassou o valor de 8 minutos e para 0,20 mm de espessura foram necessários até tempos superiores a 10 minutos, para temperaturas de secagem entre 40 e 55 °C.

A umidade relativa do ar dentro da câmara de secagem não foi controlada. Nos ensaios a temperaturas mais altas (com cerca de 3,0 g água/ kg ar seco) a umidade relativa diminuiu sensivelmente, conforme indicado na Figura 4.8

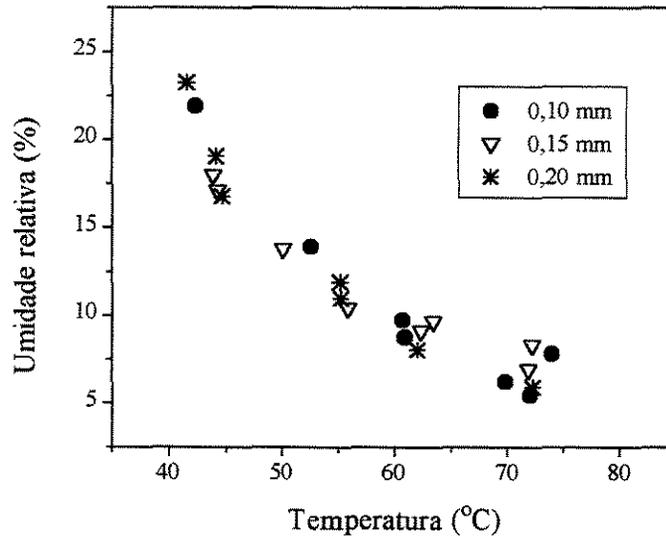


Figura 4.8. Umidade relativa do ar no interior da câmara de secagem durante os ensaios de desprendimento da película seca de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 da superfície da lâmina de vidro comum.

Para as três diferentes espessuras, as condições do ar no interior da câmara de secagem, durante os ensaios realizados, foram semelhantes, apresentando o mesmo comportamento na faixa de temperatura utilizada.

Efeito da concentração inicial

O efeito da concentração inicial da pasta sobre as condições de desprendimento foi avaliado pelos ensaios com soluções de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, em duas diferentes concentrações iniciais em massa (61,5 e 66,7 % de sólidos). O espalhamento da película úmida sobre a lâmina de vidro comum foi realizado com espessura de 0,10mm, sendo submetida a seguir a secagem na faixa de 40 a 75 °C até a ocorrência do desprendimento. Os resultados são mostrados pela Figura 4.9.

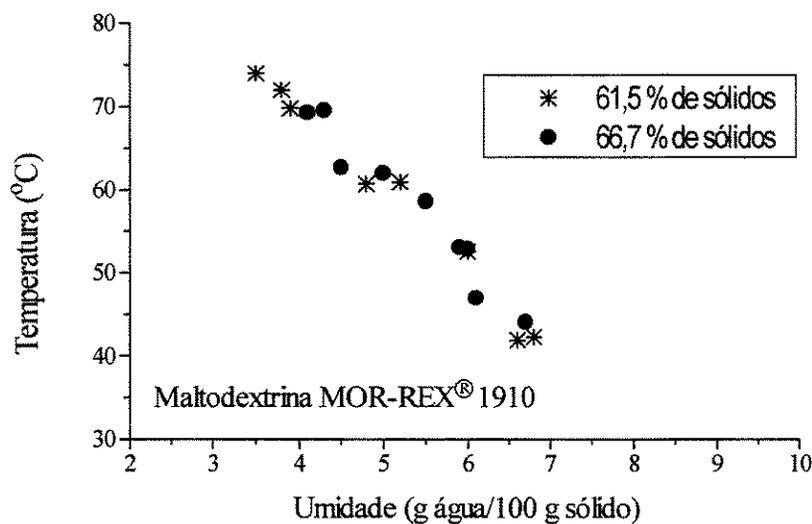


Figura 4.9. Influência da concentração inicial da solução aquosa de maltodextrina MOR-REX® 1910 nas condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento.

Os valores de temperatura e umidade da película seca obtidos no momento do desprendimento foram equivalentes para os dois níveis de concentração inicial estudados, mostrando que não há influência significativa deste fator sobre as condições de desprendimento.

4.1.2. Maltodextrina MOR-REX® 1910 em diferentes materiais de suporte

A Figura 4.10 apresenta os valores de temperatura do ar no interior da câmara de secagem em relação à umidade da película seca de maltodextrina MOR-REX® 1910 (espessura da película úmida de 0,10 mm) no momento do desprendimento, para quatro diferentes tipos de materiais utilizados como superfície de secagem: vidro comum, aço inoxidável, Teflon® e Nylon® liso. Devido à dificuldade de aderência da solução no

momento do espalhamento, foram utilizadas soluções aquosas a 66,7 % de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 nos ensaios com os dois últimos materiais.

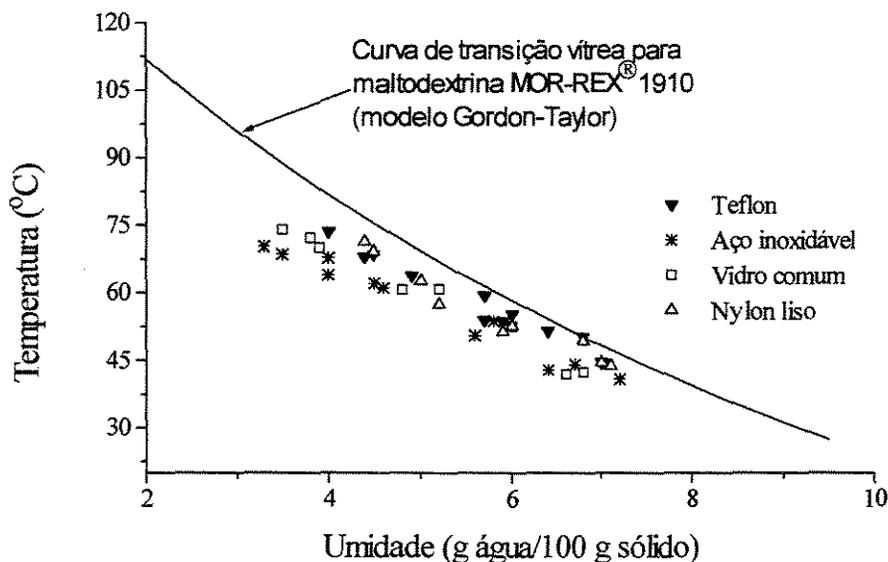


Figura 4.10. Efeito do material utilizado como suporte para a secagem da solução de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, nas condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento. Curva de transição vítrea (—) para a maltodextrina MOR-REX[®] 1910, obtida pela equação de Gordon-Taylor (ROOS,1993a).

Os resultados mostram que há significativa influência do material usado como superfície de secagem nas condições de desprendimento da película de maltodextrina MOR-REX[®] 1910.

As condições de desprendimento mais próximas às da transição vítrea foram obtidas utilizando-se lâminas de Teflon[®] e Nylon[®], ou seja, a utilização destes materiais como suportes para a secagem facilita o processo de desprendimento. A película de maltodextrina destaca-se da superfície destes sólidos, com valores de umidade superiores aos obtidos com os outros materiais.

A temperaturas inferiores a 60 °C, as lâminas de aço inoxidável comportaram-se de forma semelhante ao vidro comum. Com temperaturas acima de 60 °C, os teores de umidade de desprendimento da película seca obtidos com lâminas de aço inoxidável como

suporte de secagem, foram inferiores aos do vidro, indicando uma aderência mais efetiva no metal.

Estas diferenças podem estar relacionadas com a rugosidade e a porosidade do material inerte. As Figuras 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14 apresentam micrografias obtidas através de microscopia de força atômica - MFA das superfícies das lâminas de aço inoxidável, Nylon[®] liso, Teflon[®] e vidro comum, respectivamente. Na Tabela 4.1, é apresentado um resumo com os valores de rugosidade e de altura média dos picos obtidos para estes mesmos materiais.

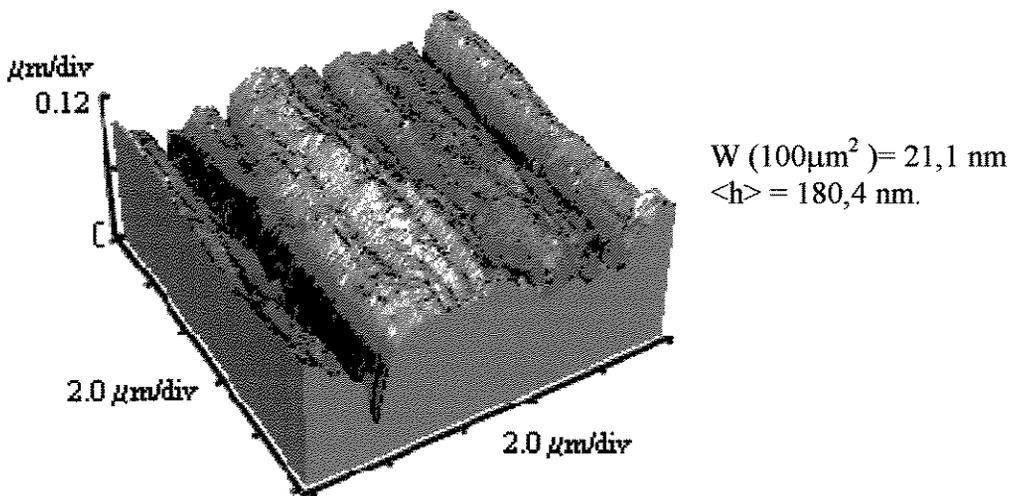


Figura 4.11. Micrografia da lâmina de aço inoxidável, na forma tridimensional.

Pelas imagens obtidas por MFA, pode-se verificar as diferenças na topografia da lâmina de aço inoxidável em comparação com as de vidro comum, Nylon[®] liso e Teflon[®].

Tabela 4.1. Valores de rugosidade e altura média da superfície das lâminas de aço inoxidável, Nylon[®] liso, Teflon[®] e vidro comum

Propriedades	Material			
	Aço inoxidável	Nylon [®] liso	Teflon [®]	Vidro comum
Rugosidade (nm) por 100 μm ²	21,1	20,9	34,6	0,73
Altura média (nm)	180,4	88,5	134,5	1,8

A superfície do aço inoxidável apresentou o valor de rugosidade ($W=21,1\text{nm}$) aproximadamente igual ao da lâmina de Nylon[®] liso e 39 % inferior ao da lâmina de Teflon[®]. Esse valor de rugosidade da lâmina de Teflon[®] superior ao Nylon[®] e aço inoxidável se deve ao fato que neste estudo foram utilizadas lâminas obtidas pelo corte de assadeiras de alumínio revestidas por uma camada de Teflon[®], o que confere a lâmina uma característica diferente de superfície pela combinação dos dois materiais.

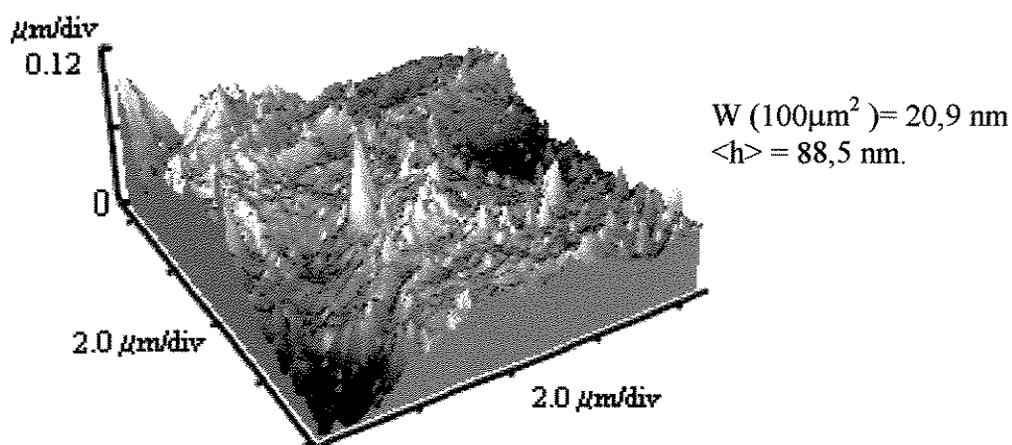


Figura 4.12. Micrografia da superfície da lâmina de Nylon[®] liso, na forma tridimensional.

Pela análise de superfície, a lâmina de vidro foi a que apresentou o menor valor de rugosidade, ficando em torno de 0,73 nm. A altura média dos picos obtida com a lâmina de aço inoxidável foi aproximadamente 101,9; 2,1 e 1,3 vezes maior que a obtida com a lâmina de vidro comum, de Nylon[®] liso e de Teflon[®], respectivamente.

Não levando em consideração a interação química do material do suporte com a película de maltodextrina, era de se esperar uma maior facilidade de desprendimento quanto menor fosse a rugosidade da superfície de secagem. No entanto, os resultados mostraram que as películas de maltodextrina que se desprenderam com maior teor de umidade foram as secas sobre a superfície do Teflon[®] e Nylon[®] liso.

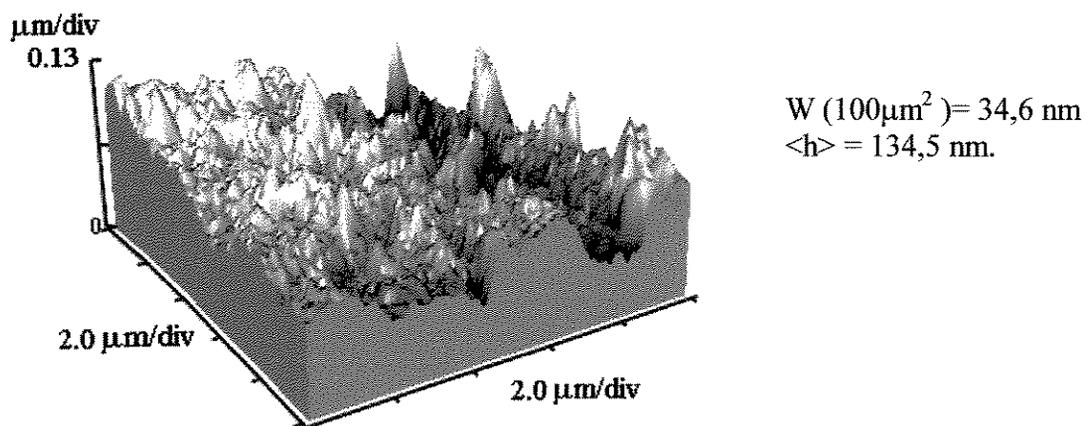


Figura 4.13. Micrografia da superfície da lâmina de Teflon[®], na forma tridimensional.

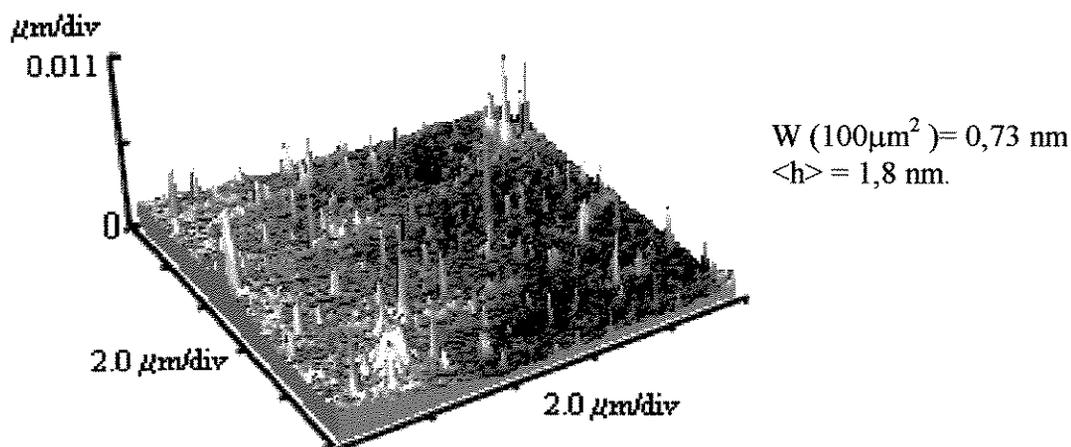


Figura 4.14. Micrografia da lâmina de vidro comum, na forma tridimensional.

Isso pode indicar que o desprendimento é influenciado não só pelas características superficiais do material de suporte mas, também, pelas tensões interfaciais entre sólido inerte e a solução aquosa de maltodextrina. Para avaliar o efeito da rugosidade sem a interferência das interações do material de suporte e a película de maltodextrina, ensaios foram realizados com suportes de mesmo material, mas com diferentes rugosidades.

Influência da rugosidade do suporte inerte

A influência da rugosidade sobre as condições de desprendimento pode ser melhor avaliada através da Figura 4.15, onde se faz a comparação dos resultados obtidos para duas superfícies de mesmo material inerte, mas com duas rugosidade diferentes: vidro comum e vidro jateado.

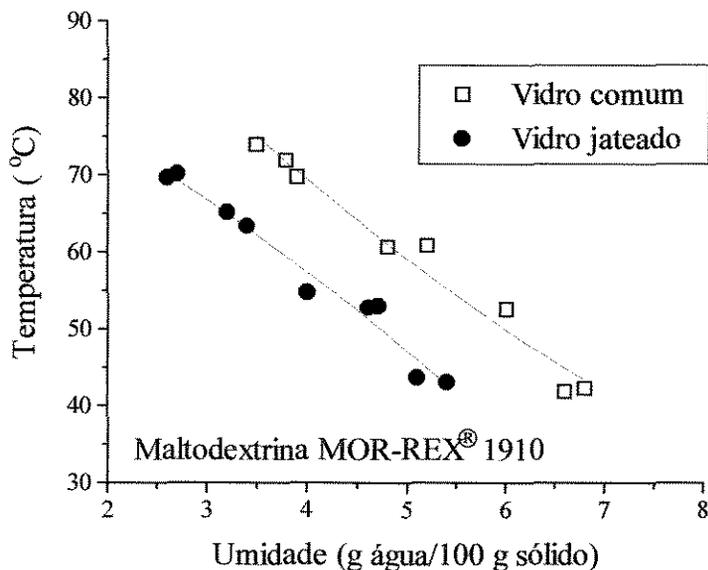


Figura 4.15. Efeito da rugosidade do material (vidro) utilizado como superfície de secagem da solução de maltodextrina MOR-REX® 1910, nas condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento.

Para uma mesma temperatura de secagem, é necessária uma redução adicional de umidade da película úmida, de aproximadamente 22 %, para que ocorra o seu desprendimento da superfície da lâmina de vidro jateado, em comparação com a superfície de vidro comum. A aderência adicional devido à rugosidade pode explicar a necessidade de uma sobressecação em relação às condições de transição vítrea, para permitir o destaque do filme da lâmina de vidro jateado.

A Figura 4.16, mostra a superfície da lâmina de vidro jateado obtida por microscopia de força atômica. A rugosidade da lâmina de vidro jateado obtida para uma

área superficial de $100 \mu\text{m}^2$ foi de $156,5 \text{ nm}$, o que corresponde a um valor $214,4$ vezes superior ao determinado para a lâmina de vidro comum.

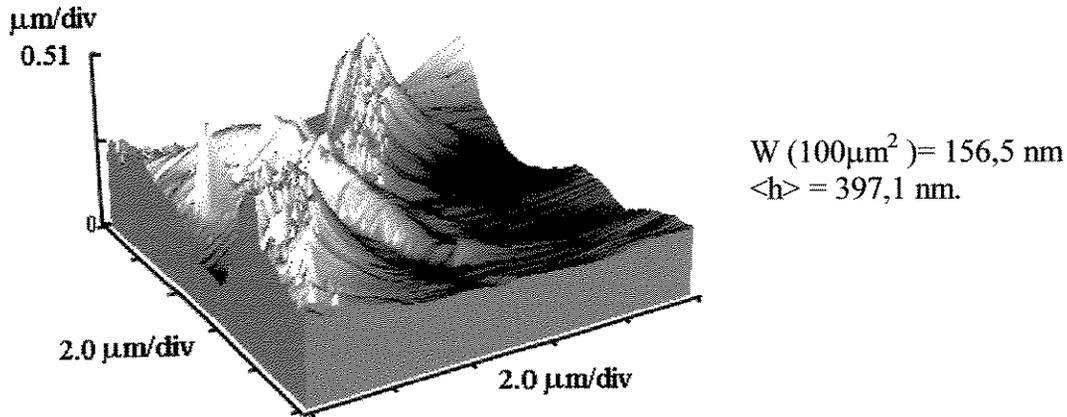


Figura 4.16. Micrografia da superfície da lâmina de vidro jateado, na forma tridimensional.

Os valores de tempo total necessário para o destaque da película seca também foram bem distintos, quando se comparou o material inerte (vidro comum e vidro jateado) utilizado como superfície de secagem (Figura 4.17). O desprendimento para a lâmina de vidro jateado estendeu-se por até 55 minutos, para temperaturas de secagem inferiores a 55°C , enquanto que, utilizando-se a superfície de vidro comum, o tempo total de desprendimento não ultrapassou 30 minutos (acima de 70°C).

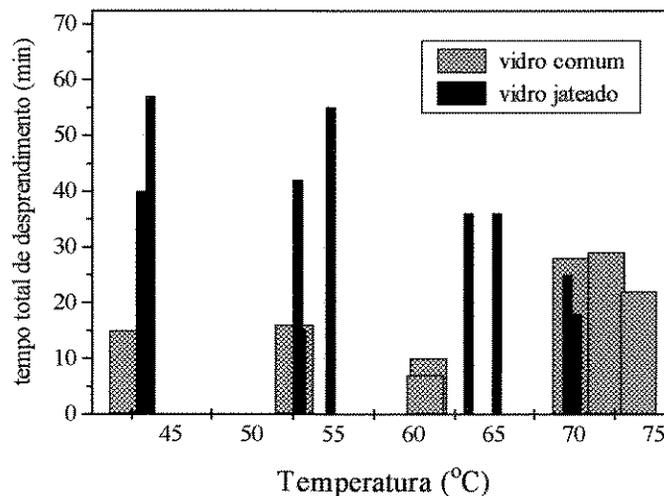


Figura 4.17. Tempo total de desprendimento da película seca de maltodextrina MOR-REX® 1910 da superfície dos sólidos (vidro comum e vidro jateado).

O efeito da rugosidade pode também ser notado na Figura 4.18, que apresenta os resultados dos ensaios de desprendimento da película seca de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, utilizando Nylon[®] com três diferentes rugosidades (liso, A e B).

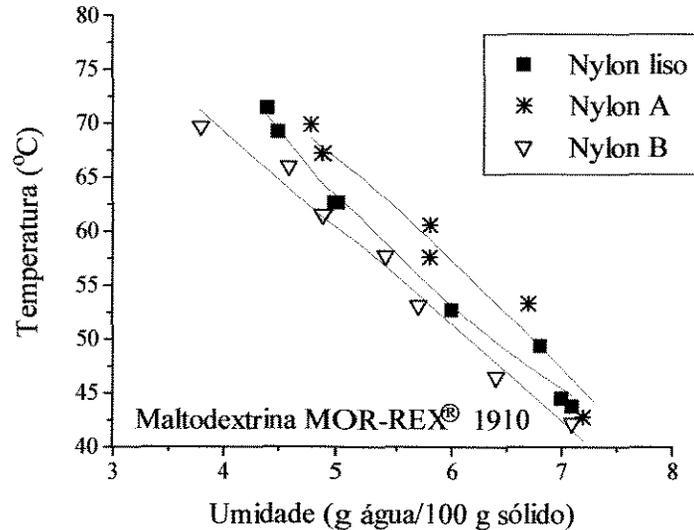


Figura 4.18. Efeito das diferentes rugosidades das lâminas de Nylon[®] utilizadas como superfície de secagem da solução de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, nas condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento.

Os valores de rugosidade e da altura média dos três tipos de Nylon[®] avaliados podem ser vistos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Valores de rugosidade e altura média da superfície das lâminas de Nylon[®] liso, A e B.

Propriedades	Material		
	Nylon [®] liso	Nylon [®] A	Nylon [®] B
Rugosidade (nm) por 100 μm^2	20,9	71,6	83,6
Altura média (nm)	88,5	353,1	407,4

Os resultados confirmam o fato de a rugosidade do material influenciar as condições de desprendimento, já observado com as lâminas de vidro. Há uma diferença média de aproximadamente 5 % entre os valores de umidade, a uma mesma temperatura, para os três tipos de Nylon[®] analisados. A utilização do Nylon[®] liso como superfície de

secagem resultou em valores intermediários de umidade da película seca no momento do desprendimento, em relação aos outros materiais. O desprendimento foi dificultado com o uso do Nylon[®] de rugosidade B, havendo necessidade de uma sobressecação para atingir a condição de destaque da película seca de maltodextrina MOR-REX[®] 1910. Seria esperado que o Nylon[®] de rugosidade A apresentasse valores de umidade da pasta no momento do desprendimento inferiores ao Nylon[®] liso para uma determinada temperatura de secagem, devido a sua maior rugosidade, entretanto, os dados obtidos foram 5 % superiores. Isso possivelmente é resultante da pequena diferença nos valores de rugosidade entre os três tipos de Nylon[®], quando comparada a do vidro comum e jateado.

As topografias das superfícies das lâminas de Nylon[®] com rugosidades A e B, obtidas por MFA, são mostradas nas Figuras 4.19 e 4.20, a seguir.

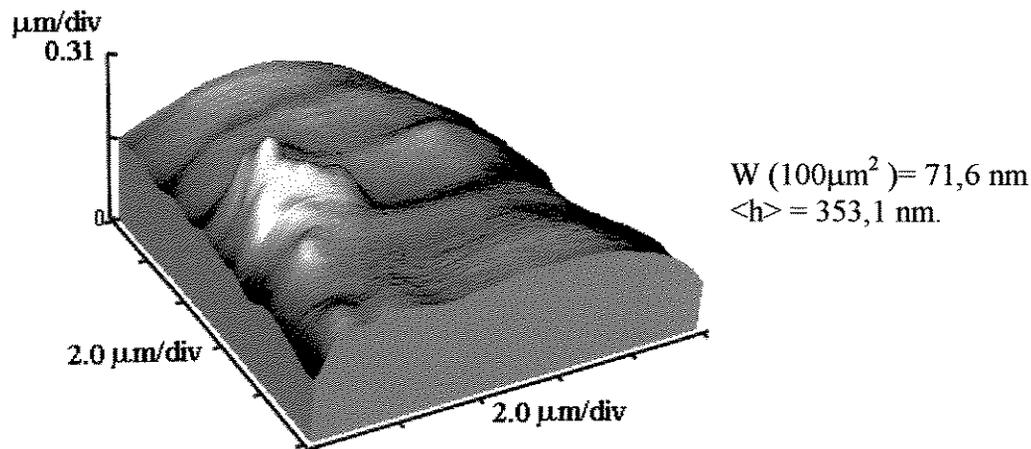


Figura 4.19. Micrografia da superfície da lâmina de Nylon[®] tipo A, na forma tridimensional.

O tempo total de desprendimento da película foi maior para o Nylon[®] A, na faixa de temperatura analisada (Figura 4.21), atingindo até 2 horas na temperatura de aproximadamente 53 °C. Nos ensaios com o Nylon[®] de rugosidade B, em geral, o tempo total de desprendimento ficou entre os outros tipos. O Nylon[®] liso foi a superfície de secagem que resultou em menor tempo de desprendimento, não ultrapassando 80 minutos (temperatura ao redor de 50 °C).

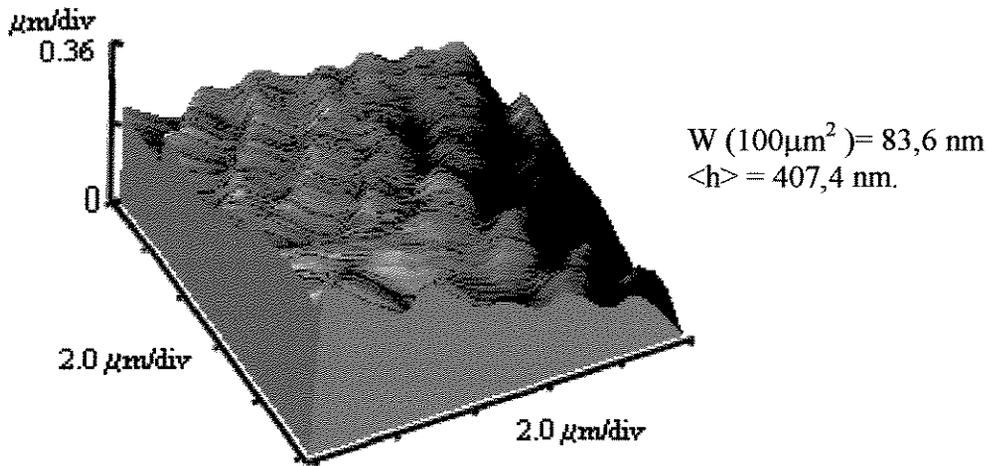


Figura 4.20. Micrografia da superfície da lâmina de Nylon[®] tipo B, na forma tridimensional.

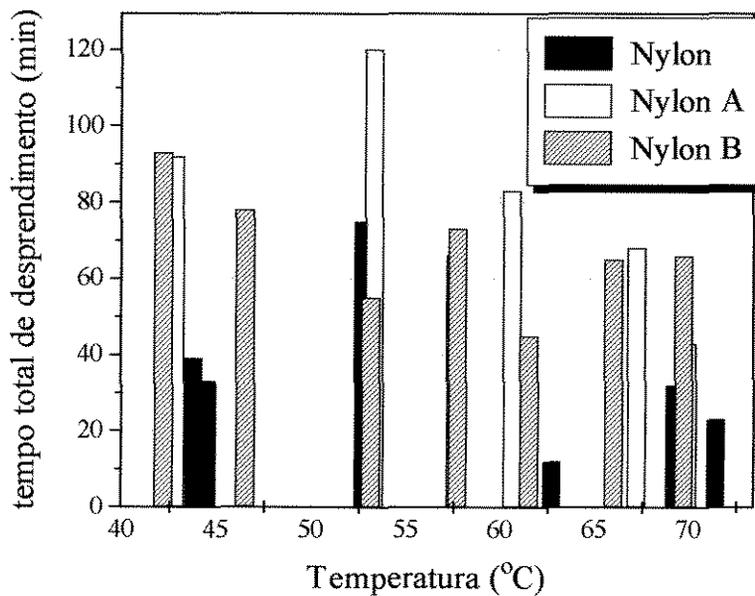


Figura 4.21. Tempo total de desprendimento da película seca de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 da superfície de três lâminas de Nylon[®] com rugosidades diferentes.

A variação de umidade relativa do ar dentro da câmara de secagem, em função da temperatura, para os ensaios da influência do material de suporte sobre as condições de desprendimento da película de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, comportou-se de forma

semelhante aos ensaios do efeito da espessura da película úmida, como pode ser visto na Figura 4.22.

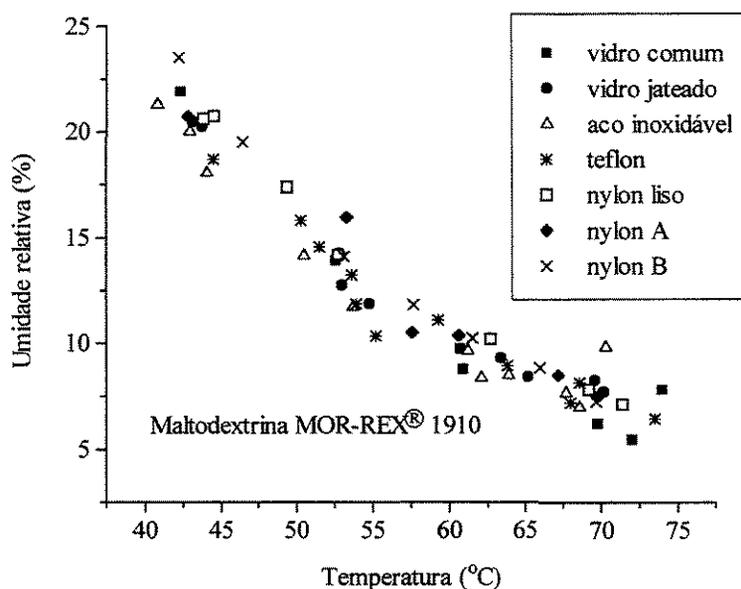


Figura 4.22. Variação da umidade relativa do ar no interior da câmara de secagem durante os testes para se avaliar a influência do material inerte (vidro comum, vidro jateado, aço inoxidável, Teflon® e Nylon®) no desprendimento da película seca de maltodextrina MOR-REX® 1910.

4.1.3. Desprendimento de maltodextrinas com diferentes pesos moleculares

Ensaio foram realizados com soluções aquosas de maltodextrina com três diferentes pesos moleculares 4759 g/mol, 1021 g/mol e 957,5 g/mol (ANEXO B), que correspondem às maltodextrinas RD-111, MOR-REX® 1910 e MOR-REX® 1914. Os valores aproximados de dextrose equivalente (*DE*) calculados a partir da Equação [3.6] (LEVINE & SLADE, 1986) são 04, 18 e 19, respectivamente.

Estes valores experimentais de *DE* para as maltodextrinas MOR-REX® 1910 e MOR-REX® 1914 diferem dos fornecidos pelo fabricante. Os valores médios de *DE* destes produtos, segundo o fabricante, seriam iguais a 10 e 14, com pesos moleculares médios iguais a 1801,6 g/mol e 1286,9 g/mol, respectivamente. Como mencionados anteriormente no Item 4.1.1, os valores de *DE* obtidos para as maltodextrinas estão um pouco superiores

ao teórico, possivelmente devido a um excesso de hidrólise durante a produção das mesmas.

A influência do peso molecular da maltodextrina sobre o desprendimento da película da superfície da lâmina de vidro pode ser analisada pela Figura 4.23. Foi observado que quanto menor o peso molecular do material, mais seca deverá estar a película para que ocorra o desprendimento.

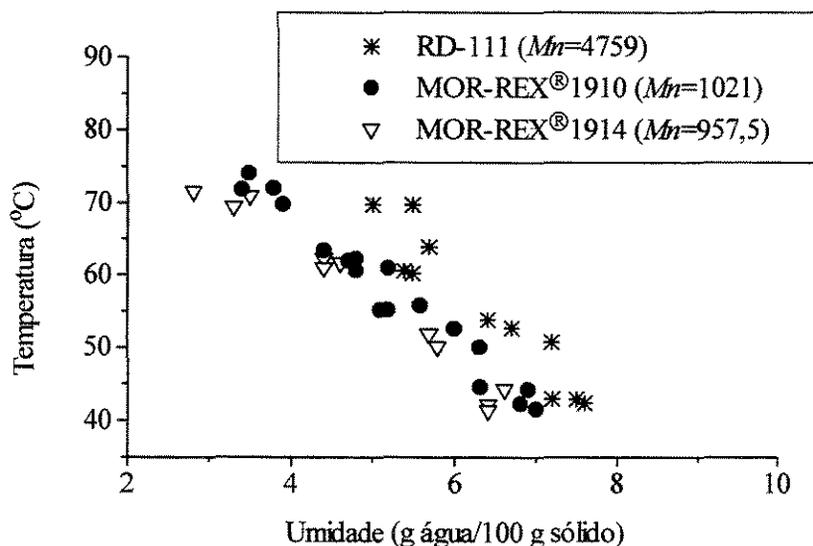


Figura 4.23. Influência do peso molecular da maltodextrina nas condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento da película seca do sólido inerte (lâmina de vidro comum).

As temperaturas de transição vítrea estão também relacionadas com o peso molecular do material (FOX & FLORY, 1950). Como observado por MITSUIKI *et al.* (1999) para vários agar-agar comerciais, a T_g aumenta com o aumento do peso molecular, o que condiz com as curvas de transição vítrea da Figura 4.24 para as maltodextrinas (a) RD-111 e (b) MOR-REX® 1914. Estas curvas foram obtidas através do modelo de Gordon-Taylor (ROOS, 1993b) para mistura binária (Equação [3.2]), considerando os parâmetros de acordo com a Tabela 4.3.

Como observado por ROOS e KAREL (1991c), os valores de T_g da maltodextrina aumentam com o aumento do seu peso molecular, assim como acontece com as condições

para que ocorra o desprendimento. Para uma mesma condição de umidade final da película, quanto maior a dextrose-equivalente da maltodextrina, conseqüentemente menor o peso molecular, mais baixa deverá ser a temperatura de secagem para que o desprendimento ocorra.

Tabela 4.3. Parâmetros utilizados para determinação das curvas de transição vítrea, segundo o modelo de Gordon-Taylor.

Material	T_g (°C)	k
- água amorfa	- 135 ¹	---
- maltodextrina RD-111	171,1 ²	8,623 ³
- maltodextrina MOR-REX [®] 1914	150,1 ²	8,007 ³

¹ (ROOS, 1993a)

² Calculado pela expressão : $T_g = - 1,4 (DE) + 176,4$ (BUSIN *et al.*, 1996).

³ Valores obtidos pela equação: $k = 0,0293 T_g + 3,61$ (ROOS, 1993a)

Os resultados obtidos de desprendimento para maltodextrinas RD-111 (Figura 4.24a) e MOR-REX[®] 1914 (Figura 4.24b) confirmam os encontrados para a maltodextrina MOR-REX[®] 1910 (DE 18) (Figura 4.2).

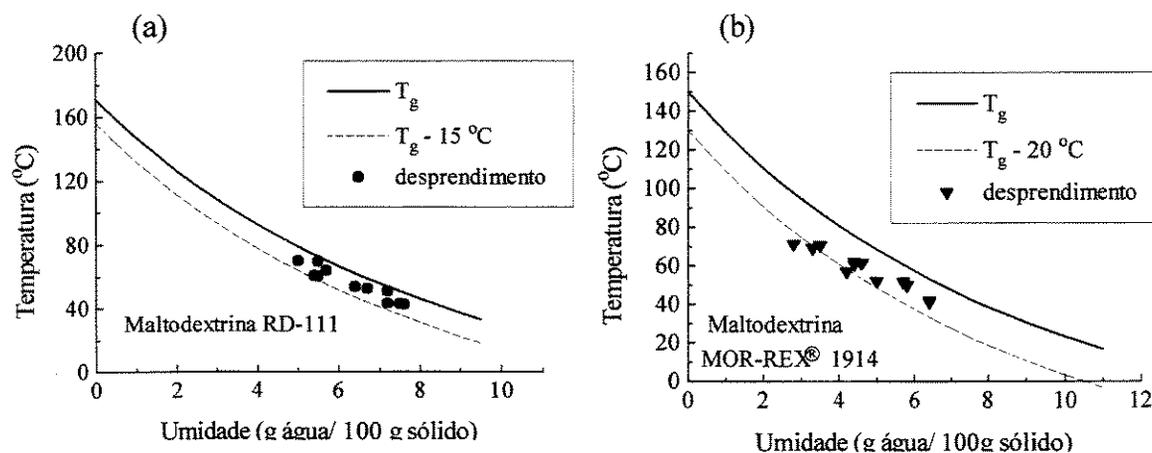


Figura 4.24. Curvas de transição vítrea para maltodextrinas com diferentes pesos moleculares, (a) 4759 g/mol, DE=04 e (b) 957,5 g/mol, DE=19 e sua relação com as condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento da película do material sólido (lâmina de vidro comum).

As condições de desprendimento para as maltodextrinas de diferentes pesos moleculares seguem a mesma tendência das curvas de transição vítrea. Para as maltodextrinas *DE 04* e *DE 18*, o desprendimento acontece logo abaixo de $(T-T_g)$ igual -15 °C. Já a película de maltodextrina *DE 19* se desprendeu da superfície da lâmina de vidro comum numa faixa de temperatura entre $(T-T_g) = -20$ °C e T_g , porém mantendo a mesma tendência com relação à curva de transição vítrea.

4.1.4. Influência da composição da mistura

O efeito de misturas nas condições de desprendimento foi avaliado nos ensaios, onde se adicionou sacarose à solução aquosa de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 nas seguintes concentrações: 5, 10 e 15 % de sacarose em base seca. Pelos resultados obtidos (Figura 4.25), pode-se verificar que há um decréscimo na umidade da película seca no momento do desprendimento, devido ao aumento na quantidade de sacarose adicionada, para uma determinada temperatura de secagem.

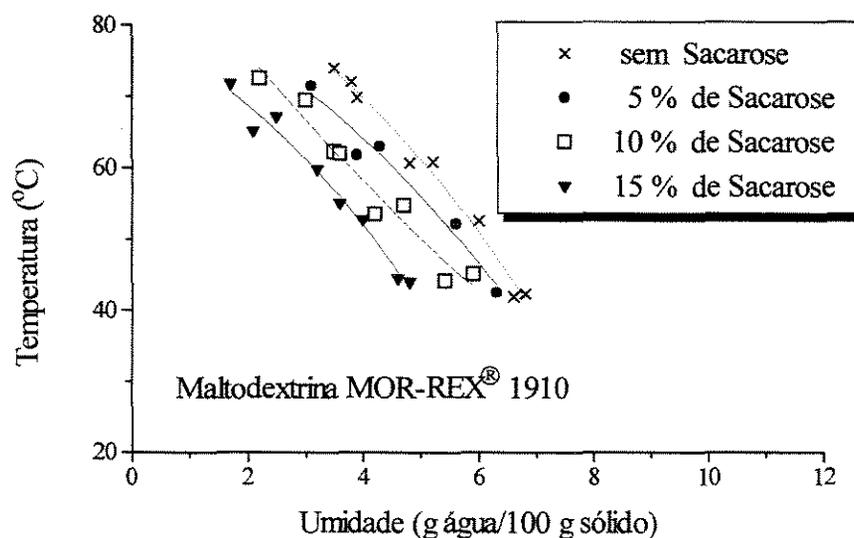


Figura 4.25. Influência do peso molecular da maltodextrina nas condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento da película seca da superfície sólida (lâmina de vidro).

A adição de sacarose, portanto, dificulta o desprendimento da película de maltodextrina da superfície do sólido inerte durante o processo de secagem. Quanto mais sacarose for adicionada, mais seco deverá estar o material para que este se destaque da superfície do suporte inerte.

A composição da mistura influencia de forma semelhante o fenômeno de transição vítrea. Na Figura 4.26, são apresentadas as curvas de transição vítrea para as soluções aquosas a 61,5 % de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, adicionadas de 5, 10 e 15 % de sacarose, em relação ao teor de sólidos.

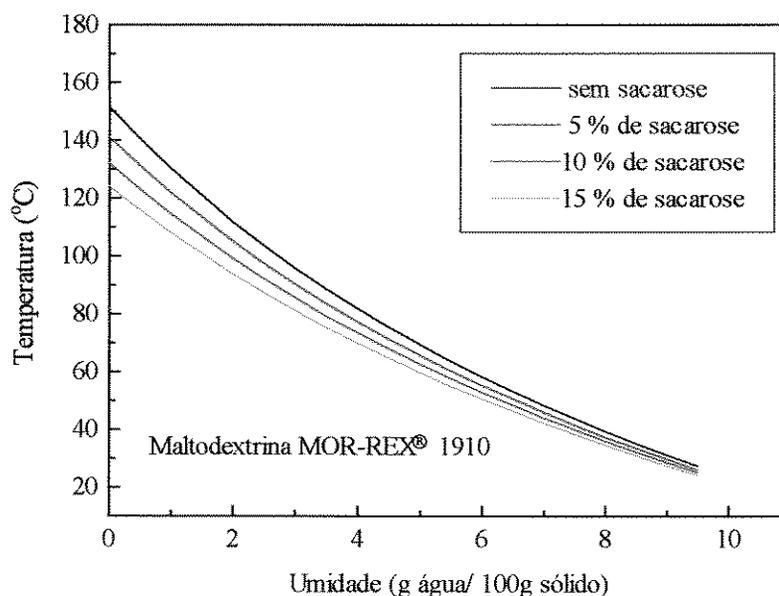


Figura 4.26. Curvas de transição vítrea (modelo de Gordon-Taylor) para as soluções aquosas a 61,5 % de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 e adicionadas de 5, 10 e 15% de sacarose em relação ao teor de sólidos.

Os valores de T_g foram obtidos utilizando o modelo de Gordon-Taylor expandido (Equação [3.7]) para o sistema ternário (água-maltodextrina-sacarose) (ROOS, 1993a), considerando-se a variação na capacidade calorífica para a água (ΔC_{p1}) igual 1,94 J/g °C (KALICHEVSKY & BLANSHARD, 1993a) e para a sacarose (ΔC_{p2}) igual a 0,60 J/g °C (ROOS, 1993a). O valor de ΔC_{p3} igual a 0,24 J/g °C para maltodextrina MOR-REX 1910, utilizado aqui, foi estimado pela Equação [3.3], considerando-se o valor de k igual a 8,055. As temperaturas de transição vítrea utilizadas para os sólidos anidros foram: 151,7 °C e 62

°C para maltodextrina MOR-REX[®] 1910 e sacarose, respectivamente, e o valor de T_g para a água amorfa foi assumido ser igual a -135 °C (ROOS, 1993a).

As curvas mostram o abaixamento da T_g com o aumento da concentração da sacarose, fenômeno este observado por TORREGGIANI *et al.* (1999) em suco de morangos no qual foram adicionados 20 % de carboidratos como maltose, sorbitol e mistura de glucose-frutose-sacarose (2:2:0,5).

Na Figura 4.27, as condições de desprendimento para as soluções aquosas a 61,5 % de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, adicionadas de 5, 10 e 15 % (em base seca) de sacarose são comparadas às curvas de transição vítrea calculadas através do modelo de Gordon-Taylor (ROOS, 1993a).

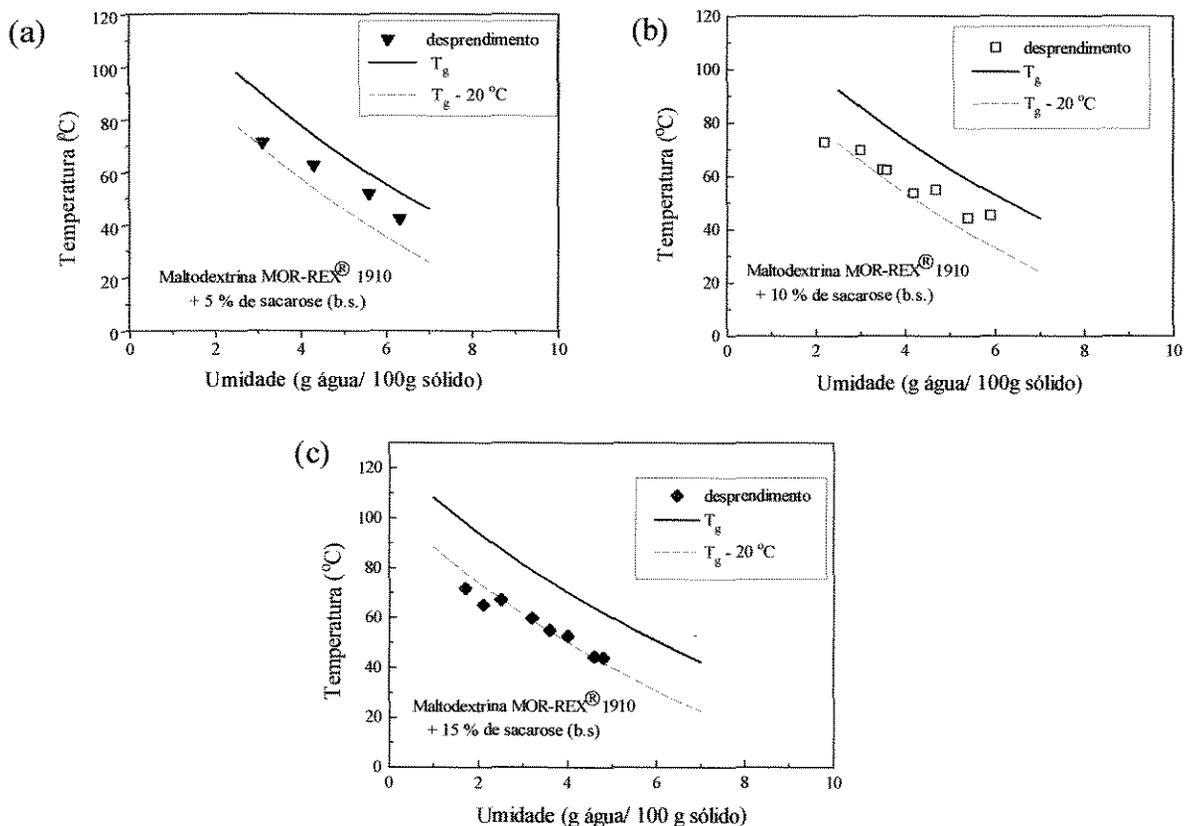


Figura 4.27. Curvas de transição vítrea e as condições de desprendimento para as soluções aquosas a 61,5 % de maltodextrina MOR-REX[®] 1910. (a) maltodextrina + 5 % sacarose, (b) maltodextrina + 10 % sacarose, (c) maltodextrina + 15 % sacarose.

O desprendimento da película seca das soluções aquosas a 61,5% de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 com 5, 10 e 15 % de sacarose (base seca), seguiu a mesma tendência de diminuição da umidade do material com o aumento da temperatura, que os dados de transição vítrea. Este processo ocorre numa faixa de temperatura entre aproximadamente $(T-T_g)$ igual a - 20 °C e T_g para as concentrações de 5, 10 e 15 % de sacarose, como também foi observado para a maltodextrina MOR-REX[®] 1910 sem adição de sacarose (Figura 4.2).

4.1.5. Desprendimento de goma arábica

As condições de desprendimento da película seca de uma pasta, sobre a superfície de um sólido inerte, também foram observadas para a solução aquosa a 50 % de goma arábica.

Não foi encontrada na literatura a curva de transição vítrea para este material e nem dados de T_g do material anidro ou valores de k que possibilitassem a predição da curva pelo modelo de Gordon-Taylor (ROOS, 1993b). No entanto, segundo RIGHETTO e NETTO (2000), em algumas determinações de T_g para goma arábica realizadas em DSC, os valores encontrados ficaram cerca de 10 °C superiores aos valores experimentais de T_g para a maltodextrina DE 10.

TSOUROUFLIS *et al.* (1976) em um estudo sobre a influência da adição polissacarídeos de alto peso molecular na temperatura de colapso (T_{co}) de suco de laranja liofilizado (com congelamento rápido), mostraram que a adição de 5 % de goma arábica eleva a T_{co} do suco de laranja em 57 °C, passando de 125 °C (suco de laranja puro) para 182 °C (para a mistura suco de laranja+goma arábica). Já, adicionando-se 5 % de maltodextrina DE 10 (Maltrin-100), a T_{co} do suco de laranja sofre um aumento de 47 °C, atingindo um valor final de 172 °C. Como demonstrada por ROOS (1995b), a relação entre temperatura de colapso e a temperatura de transição vítrea é linear para as maltodextrinas (DE 10, 15,

20 e 25), portanto, a consideração que a curva de transição vítrea da goma arábica fica a 10 °C da curva da maltodextrina *DE 10* é uma boa aproximação.

Portanto, a curva de transição vítrea para a maltodextrina *DE 10* foi utilizada para se avaliar o desprendimento da goma arábica. Os valores foram obtidos utilizando-se a expressão de Gordon-Taylor (Equação [3.2]), calculando-se o valor de T_g para a maltodextrina pelas Equações [3.5] e [3.6], determinando-se o valor de k a partir da Equação [3.4] e considerando-se a T_g da água amorfa igual a -135 °C (ROOS, 1993a). A Figura 4.28 mostra esta curva e também a curva de T_g+10 °C, que representaria a transição vítrea da goma arábica.

Os resultados experimentais do desprendimento de filmes de goma arábica também estão na Figura 4.28 e mostraram a mesma tendência de decréscimo nos valores de umidade com o aumento da temperatura de secagem, já observada para a maltodextrina, apresentando ainda ótima concordância com a curva de transição vítrea. As condições de desprendimento se situam abaixo da curva de transição vítrea, da mesma forma como ocorreu com os resultados obtidos para a maltodextrina (Figura 4.2).

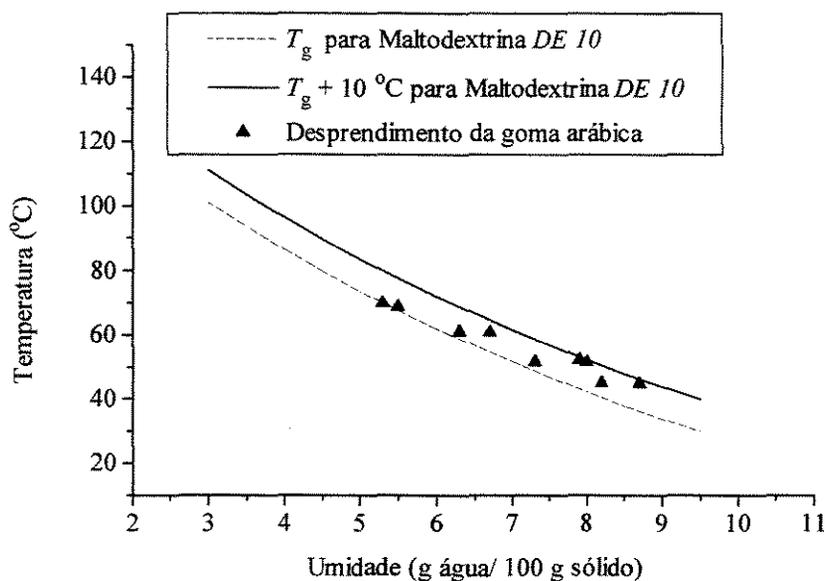


Figura 4.28. Variação nas condições de temperatura e conteúdo de umidade no momento do desprendimento da película seca de goma arábica da superfície do sólido (lâmina de vidro).

4.1.6. Desprendimento de melaço de cana-de-açúcar

Nos ensaios com melaço de cana-de-açúcar, não foi observado o desprendimento da película úmida da superfície da lâmina de aço inoxidável, após um período de 24 horas de secagem na faixa de temperatura e 30 a 75 °C. Este fato pode ser explicado analisando-se a curva de transição vítrea (obtida segundo procedimento descrito no Item 3.4.2) para o melaço de cana-de-açúcar.

Como mostra a Figura 4.29, a T_g para o melaço alcança o valor máximo de aproximadamente 50 °C quando o material está totalmente seco. Para temperaturas de secagem acima de 30 °C, é necessária a diminuição do conteúdo de umidade da película para valores abaixo de 4,0 % (base seca), para que o desprendimento ocorra. Em temperaturas de secagem acima de 50 °C, mesmo com secagem completa do melaço, não haverá desprendimento natural (sem auxílio externo) pois sempre o material estará acima da curva de transição vítrea e, portanto, sempre estará no estado gomoso ou borrachudo.

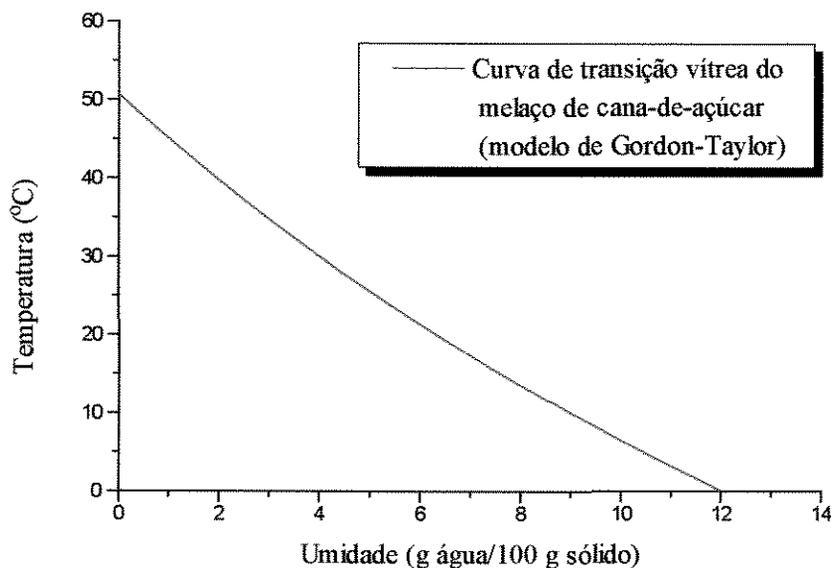


Figura 4.29. Curva de transição vítrea para o melaço de cana-de-açúcar obtida pela equação expandida de Gordon-Taylor para um sistema de multicomponentes (água-sacarose-frutose-glicose).

A influência do fenômeno de transição vítrea sobre a secagem de melaço de cana-de-açúcar no secador rotatório com recheio de inertes (SRRI), explica os resultados obtidos por ÁLVARES (1990). Uma limitação da temperatura de alimentação do ar de secagem foi observada. A produção de pó caiu acentuadamente e ocorreu o acúmulo de melaço úmido sobre as esferas de aço quando a temperatura de entrada do ar na câmara de secagem atingiu valores acima de 80 °C.

4.2. Ensaios com Esclerômetro

Os resultados obtidos com o uso do Esclerômetro, relacionando a variação da força tangencial com o tempo de duração do teste com filmes obtidos com a solução de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 (14,7 % de umidade inicial, em base seca), podem ser vistos na Figura 4.30.

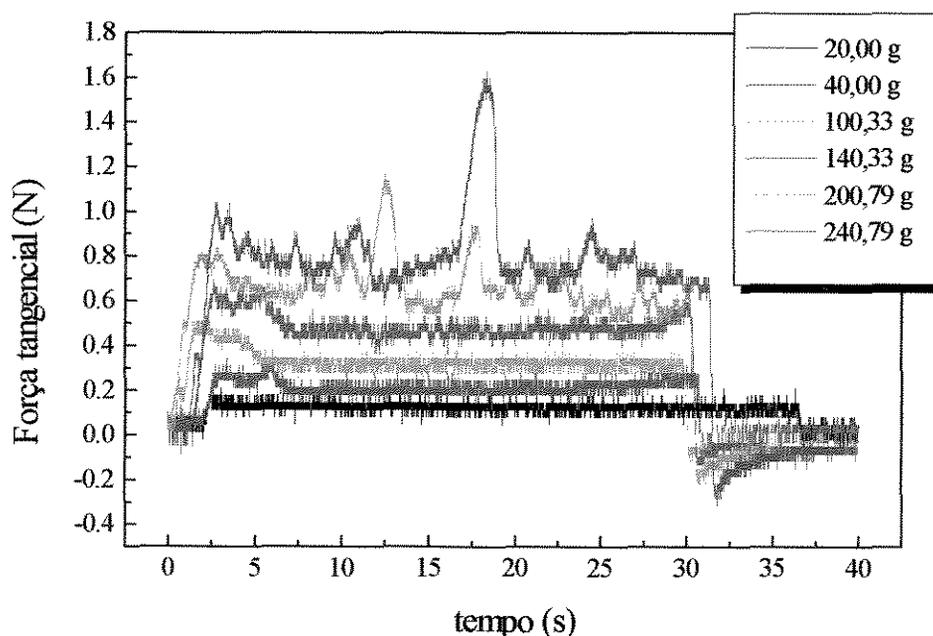


Figura 4.30. Variação das forças tangenciais para a amostra de solução de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 utilizando-se cargas de 20,0; 40,0; 100,33; 140,33; 200,79 e 240,79g.

Para o composto analisado, pode-se notar que as forças tangenciais apresentaram sempre valores inferiores às forças normais geradas por diferentes cargas. A força tangencial (ou seja, o atrito) obtida foi aproximadamente 60 % inferior à força normal.

Utilizando-se cargas de 20 e 40 g, não ocorreram variações bruscas na força tangencial. Apenas as cargas de 200,79 e 240,79g levaram a grandes variações nas forças de atrito. Observaram-se decréscimos nos seus valores em alguns instantes durante o teste, significando que, nestes pontos, ocorreu o desprendimento da película seca de maltodextrina MOR-REX[®] 1910. Deve-se notar que picos de aumento da força tangencial foram observados e podem ter sido consequência do dano ao sólido inerte (lâmina de vidro).

A Figura 4.31a mostra uma foto feita por microscopia eletrônica de varredura de um filme seco de maltodextrina, inicialmente a 14,7 % de umidade e submetido a uma carga de 20g. Nota-se que não houve desprendimento ou perda de aderência da película seca, como foi verificado anteriormente pela análise da variação da força tangencial, durante a realização do teste (Figura 4.30).

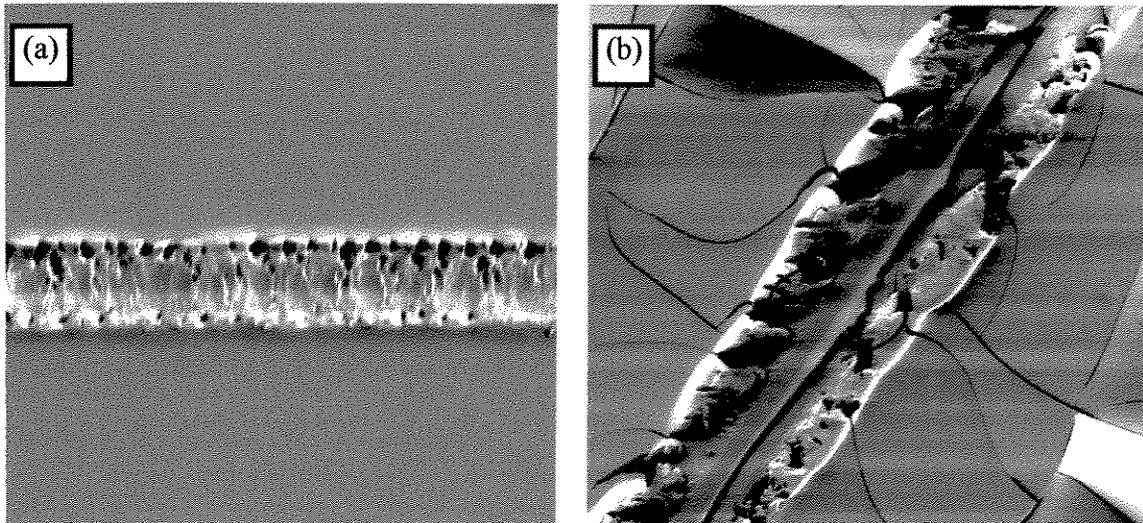


Figura 4.31. Maltodextrina com umidade média inicial de 14,7%, submetida a uma carga de (a) 20g (aumento de 500X); (b) 240,79g (aumento de 270X).

Com a carga aplicada de 240,79g, verificou-se a ocorrência do desprendimento da película seca do sólido inerte (Figura 4.31b). Isso significa que a diminuição da força tangencial (atrito) foi consequência do desprendimento ou perda de aderência da película seca da superfície do sólido inerte.

Pelos resultados obtidos, observou-se que há influência das forças de compressão e arraste sobre as condições de desprendimento de uma película seca, da superfície de um sólido inerte. Mesmo sendo influenciado pela transição vítrea, o desprendimento da pasta pode ser facilitado pelas forças de impacto e atrito, como acontece no secador rotatório com recheio de inertes (SRRI). Neste tipo de secador, ocorre a combinação dos efeitos de cascata e de rolagem dos sólidos inertes com o calor condutivo dos mesmos e o convectivo do ar de secagem para que a película de material seco se desprenda da superfície do inerte. Este fato foi comprovado em ensaios de secagem de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, no SRRI.

4.3. Ensaios de secagem no SRRI

Foram realizados dois ensaios de secagem de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, no SRRI, em temperaturas do ar de 60 °C e 100 °C. As Figuras 4.32 e 4.33 apresentam a variação das temperaturas da pasta e do ar na entrada e saída do secador, durante a realização do Ensaio S1 (100 °C) e do Ensaio S2 (60 °C), respectivamente.

A temperatura média de alimentação da pasta foi de aproximadamente 27,0 °C para ambos os ensaios (desvio padrão de 1,3 e 0,4 °C para os Ensaios S1 e S2, respectivamente), sendo que, no Ensaio S1, a pasta foi alimentada durante 112 minutos e, no Ensaio S2, o tempo de alimentação foi de 90 minutos. Após estes períodos de alimentação, o processo de secagem, com fluxo de ar quente e rotação da câmara de secagem, continuou até que não fosse observada mais coleta do pó no recipiente conectado ao ciclone.

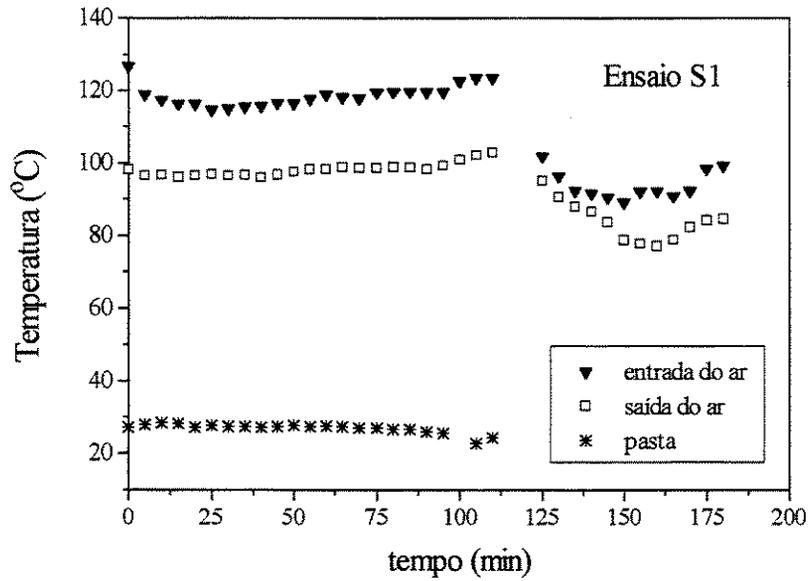


Figura 4.32. Variação das temperaturas da pasta na alimentação e do ar na entrada e na saída do SRRI, durante o Ensaio S1 (100 °C).

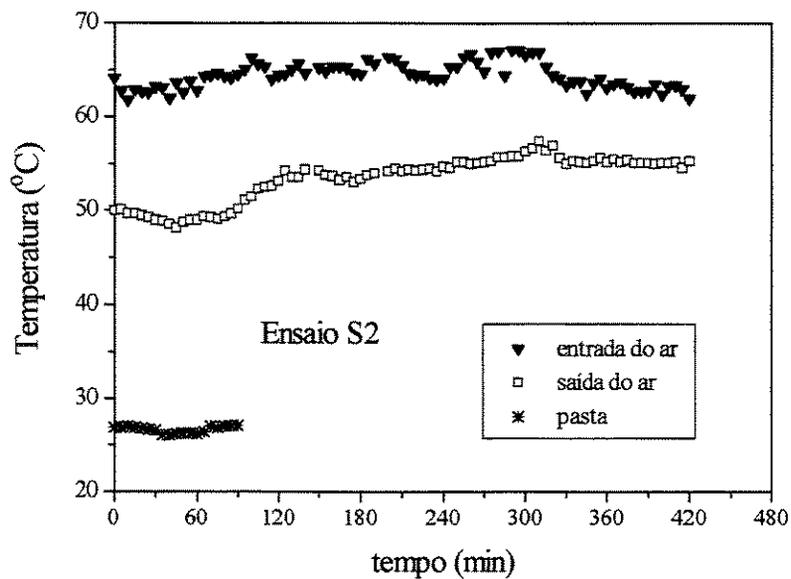


Figura 4.33. Variação das temperaturas da pasta na alimentação e do ar na entrada e na saída do SRRI, durante o Ensaio S2 (60 °C).

A diferença de temperatura entre a entrada e a saída do ar da câmara de secagem foi de $20,5 \pm 2,1$ °C (nos primeiros 110 minutos de testes) e $10,0 \pm 4,1$ °C (após 125 minutos) para o Ensaio S1 e de $11,0 \pm 2,4$ °C para o Ensaio S2.

A queda de temperatura após 110 minutos de secagem, durante o Ensaio S1, deve-se ao aumento intencional na vazão de ar (Figura 4.34a) de $3,1 \pm 0,1$ kg/min para $5,0 \pm 0,2$ kg/min, realizado para facilitar a retirada do pó da câmara de secagem. A taxa média de ar, no Ensaio S2, entretanto, foi de $3,0 \pm 0,1$ kg/min, durante todo o processo (Figura 4.34b).

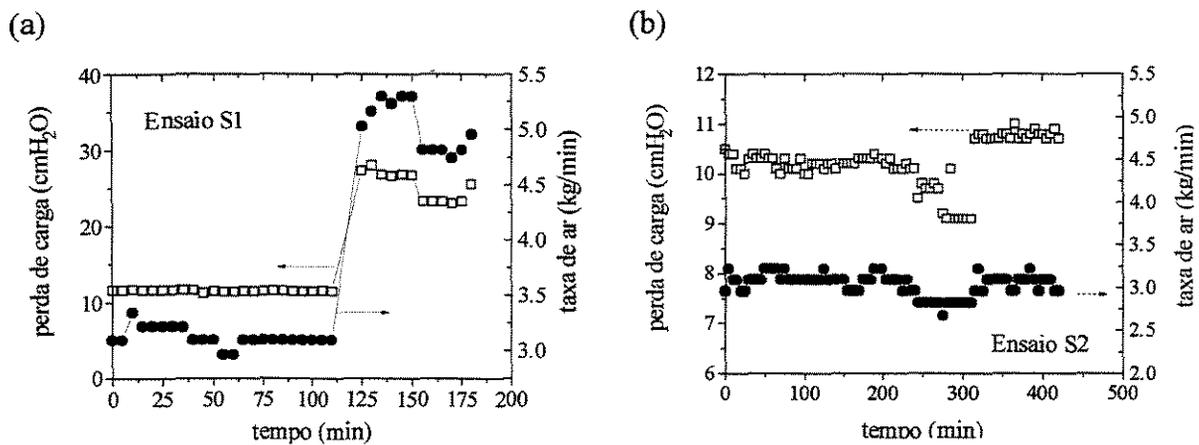


Figura 4.34. Taxa mássica e perda de carga do ar de secagem, durante o Ensaio S1 (100 °C) (a) e Ensaio S2 (60 °C) (b) no SRRI.

No primeiro ensaio de secagem a 100 °C, a perda de carga média do ar de secagem foi de $11,5 \pm 0,1$ cmH₂O até 110 minutos de operação e $25,3 \pm 2,0$ cmH₂O até o final da secagem (Figura 4.34a). No Ensaio S2 (60 °C), a perda de carga média foi de $10,2 \pm 0,5$ cmH₂O (Figura 4.34b).

A Figura 4.35 apresenta a variação da umidade relativa do ar ambiente, durante os Ensaio S1 e S2, determinada segundo o procedimento do ANEXO F. A umidade média do ar no primeiro ensaio foi de $70,6 \pm 4,9$ % e para o segundo ensaio igual a $70,5 \pm 10,4$ %.

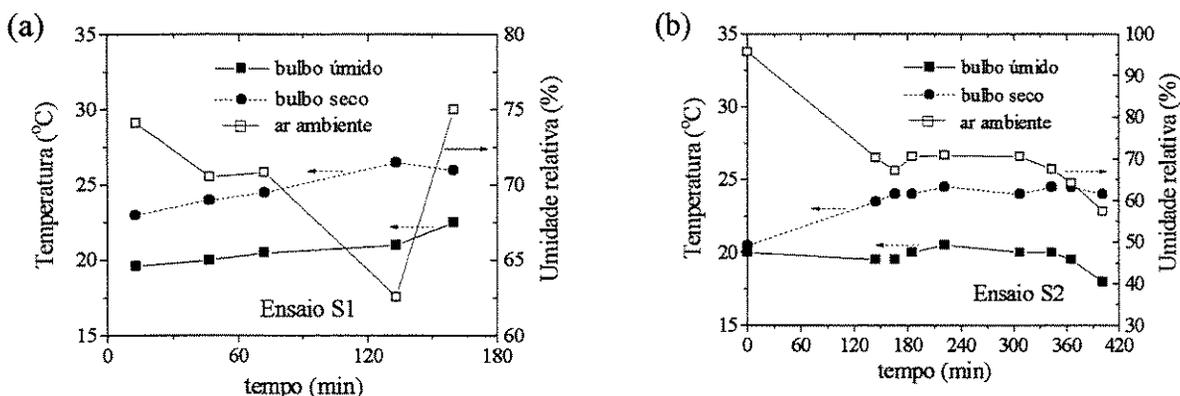


Figura 4.35. Variação da umidade relativa do ar ambiente, determinada através das temperaturas de bulbo úmido e bulbo seco, durante o (a) Ensaio S1 (100 °C) e (b) Ensaio S2 (60 °C) no SRRI.

Analisando a Figura 4.36, verifica-se que a taxa mássica de produção do pó para a secagem de maltodextrina a 100 °C (Ensaio S1) foi aproximadamente de 3 vezes maior do que a obtida no segundo ensaio para tempo de secagem superior a 110 minutos. Isso se deve ao aumento na taxa de ar em torno de 60 %, o que facilita a retirada de pó das câmaras de secagem.

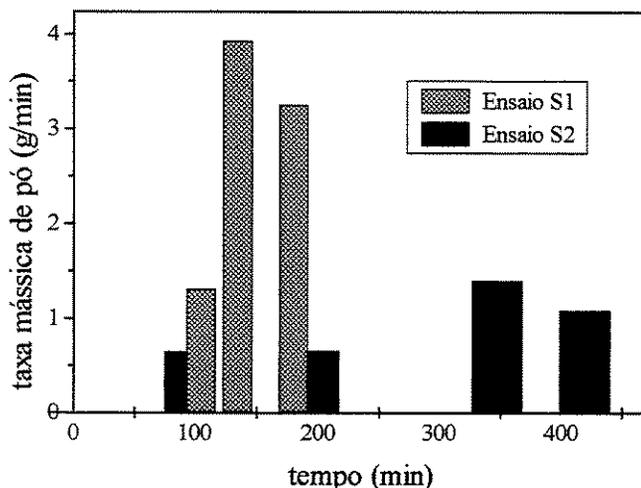


Figura 4.36. Taxa mássica de pó de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, durante os Ensaios S1(100 °C) e S2 (60 °C) no SRRI.

A quantidade produzida de pó nos dois ensaios foi praticamente a mesma, ficando ao redor de 400 g (Figura 4.37).

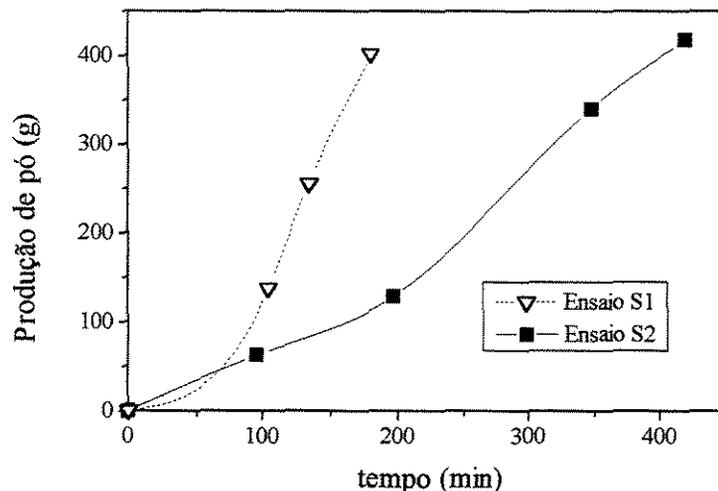


Figura 4.37. Produção de pó de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 nos Ensaios S1(100 °C) e S2 (60 °C) no SRRI.

O tempo total de processo foi bem superior para o ensaio de secagem à temperatura de 60 °C (Ensaio S2). A secagem de maltodextrina à temperatura de 100 °C foi aproximadamente 57 % mais rápida do que o ensaio a temperatura inferior.

O valor de umidade média do pó obtido foi de $2,52 \pm 0,60\%$ para o ensaio à temperatura de 100 °C e $7,88 \pm 0,55\%$ para o ensaio a 60 °C (Figura 4.38).

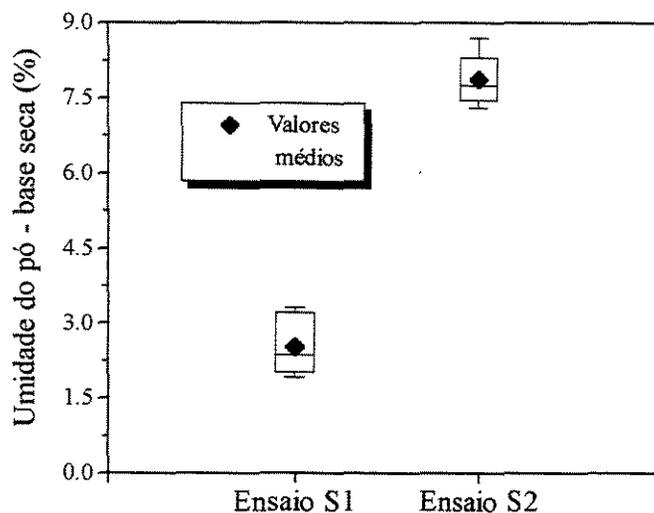


Figura 4.38. Umidade final do pó de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 obtido nos Ensaios S1 e S2 no SRRI.

Na Figura 4.39, os valores de umidade final do pó de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 são apresentados em função da temperatura média entre a entrada e saída do ar da câmara de secagem do SRRI. A curva de transição vítrea da maltodextrina MOR-REX[®] 1910 foi traçada utilizando-se o modelo de Gordon-Taylor (ROOS, 1993b) (considerando-se k igual a 8,055 e T_g para a água amorfa igual a -135 °C) e os dados de CHUY e LABUZA (1994).

Os resultados obtidos na secagem de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, no SRRI, confirmam os fatos observados nos ensaios de desprendimento. A produção do pó seco de maltodextrina ocorre na região da transformação do material do estado “borrachudo” para o estado vítreo. Pode-se notar pela Figura 4.39 que os pontos estão situados abaixo da temperatura de transição vítrea, onde o material se encontra no estado vítreo.

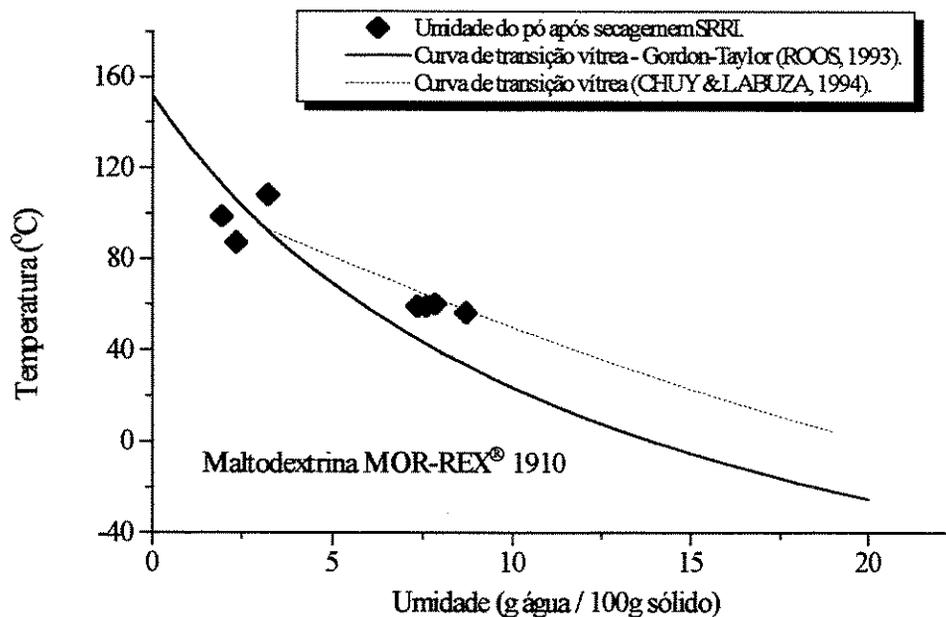


Figura 4.39. Correlação entre a umidade final do pó de maltodextrina obtido pela secagem a 60 °C e 100 °C no SRRI e a curva de transição vítrea obtida pela (—) equação de Gordon-Taylor (ROOS, 1993) e (---) dados de CHUY e LABUZA (1994).

No entanto, o pó obtido apresentou umidade superior aos dados de desprendimento (Figura 4.2) na mesma temperatura de operação, e, na secagem a temperatura menor (60 °C), a umidade do pó ficou acima da curva de transição vítrea obtida pelo modelo de

Gordon-Taylor (ROOS, 1993a), mas abaixo dos dados obtidos por CHUY e LABUZA (1994) para a maltodextrina DE 10. Este valor de umidade acima dos valores obtidos nos ensaios de desprendimento pode ser resultante dos efeitos de atrito e choque dos sólidos inertes dentro do SRRI, o que facilita a remoção da película de maltodextrina da sua superfície a umidades superiores à necessária para que o desprendimento ocorra espontaneamente.

A influência dominante da temperatura de transição vítrea sobre a secagem de pastas em leito de inertes também foi observada por LIMAVERDE JÚNIOR *et al.* (2000) em ensaios de secagem de melão de cana-de-açúcar realizados no secador rotatório com recheio de inertes (SRRI). A obtenção de melão em pó era irrisória quando o ar de secagem era admitido na câmara a temperatura média de 110 °C. Isso confirma os resultados de desprendimento apresentados no Item 4.1.6. Nesta temperatura, acima da curva de transição vítrea (Figura 4.29), o melão parcialmente desidratado estaria se comportando como um material borrachudo, impedindo o seu desprendimento da superfície do sólido inerte. Melhores resultados só foram alcançados quando no processo de secagem no SRRI, a temperatura era elevada no início do ciclo (entre 100 e 133 °C) e depois temperaturas mais baixas (entre 55 e 68 °C) eram mantidas até o final da secagem. Este procedimento garantiu uma rápida remoção de água da pasta no início do ciclo de secagem e com o abaixamento da temperatura do ar e o efeito de choque e atrito dos inertes (já discutido no Item 4.2), o pó seco de melão de cana-de-açúcar foi obtido a temperaturas um pouco superiores a T_g , como observado também para a maltodextrina.

Conclusões

Capítulo 5

Conclusões

As principais conclusões obtidas neste trabalho são enumeradas a seguir, assim como recomendações para o projeto de secadores:

1. Quanto ao desprendimento de filmes sobre suportes constituídos por inertes planos, nas condições estudadas:
 - a. O fenômeno de desprendimento da película de pastas alimentícias secas, da superfície de um material sólido, é governado pela transição vítrea do material.
 - b. Para haver desprendimento natural, sem auxílio externo, é necessário que a umidade do filme atinja valores correspondentes aos da transição vítrea, na temperatura de operação. Como consequência, (i) quanto maior a temperatura de secagem, menor será a umidade para que o desprendimento ocorra; (ii) a uma mesma temperatura de secagem, produtos com temperaturas de transição vítrea mais altas (maltodextrina RD-111) desprender-se-ão a uma umidade maior do que produtos com temperatura de transição vítrea menor (maltodextrina MOR-REX[®] 1914); (iii) produtos com curvas de transição vítrea semelhantes (como a maltodextrina MOR-REX[®] 1910 e a goma arábica) terão um comportamento de desprendimento similar; (iv) a adição de produtos com menor temperatura de transição vítrea dificulta o desprendimento da película seca (mistura de maltodextrina + sacarose); (v) produtos que durante uma secagem não se aproximam das condições de transição vítrea (como o melão de cana-de-açúcar) não se desprenderão.
 - c. A espessura da película úmida e a concentração inicial da pasta não influenciam significativamente as condições de desprendimento da película seca da superfície do sólido inerte, nas condições estudadas.

- d. A rugosidade do material utilizado como suporte de secagem tem influência significativa sobre o desprendimento da película seca da sua superfície. Quanto maior a rugosidade do mesmo, mais seca deverá estar a película para que o desprendimento ocorra, nas mesmas condições de temperatura de secagem.
- e. O material de que é feito o sólido inerte também influencia as condições de desprendimento. A superfície de Nylon[®], quando utilizada como suporte de secagem do material, resulta em maior facilidade no desprendimento da película em relação aos outros materiais (vidro comum, vidro jateado, aço inoxidável, e Teflon[®]), mesmo tendo alguns, rugosidade menor.

2. Quanto ao comportamento das camadas secas de maltodextrina submetidas a esforços tangenciais

Há influência das forças de compressão e atrito sobre as condições de desprendimento de uma película seca da superfície de um sólido inerte.

3. Quanto ao comportamento de pastas processadas em secador rotatório com recheio de inertes

A produção de pó de maltodextrina (MOR-REX[®] 1910) ocorre na região da transformação do material no estado gomoso para o estado vítreo (fenômeno de transição vítrea).

Recomendações:

No projeto de secadores de pastas alimentícias que usam sólidos inertes como auxiliar de secagem, é preciso dar consideração aos seguintes itens, a fim de otimizar a eficiência de operação:

1. Os sólidos de suporte devem ter uma superfície polida.
2. A operação de secagem deve propiciar condições de transição vítrea ao produto, no final do processo, ou pela diminuição da temperatura do ar, ou pela formulação da alimentação (aditivos de alto peso molecular).
3. O secador deve favorecer intenso contato (choques e atrito) entre os sólidos inertes.
4. Ensaios devem ser realizados visando definir o material de recheio.

Referências Bibliográficas

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

- ACHANTA,S., OKOS, M.R. Predicting the quality of dehydrated foods and biopolymers- Research needs and opportunities. *Drying Technology*, v.14, n.6, p.1329-1368. 1996.
- AGUILERA, J.M., STANLEY, D.W. Aspects of food materials science. In: *Microstructural Principles of Food Processing & Engineering*. 1 ed. London: Elsevier Science Publishers, 1990. 343 p. p. 58-86.
- ÁLVARES, C.M. *Secagem de melão de cana-de-açúcar em secador rotatório com recheio de inertes*. Uberlândia, MG : Universidade Federal de Uberlândia, 1990. 122 p. (Dissertação de Mestrado).
- ARRUDA, E.J. *Concentração e purificação de β -amilase de extrato de soja por adsorção em gel de afinidade quitosana-fenilboronato*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1999. 203 p. Tese (Doutorado).
- ARVANITTOYANNIS, I., BLANSHARD, J.M.V., ABLETT, S., IZZARD, M.J. & LILLFORD, P.J. Calorimetric Study of the glass transition occurring in aqueous glucose:fructose solutions. *J. Sci. Food Agric.*, v.63, p.177-188. 1993.
- BAIK, M.Y., KIM, K.J., CHEON, K.C. *et al.* Recrystallization kinetics and glass transition of rice starch gel system. *J. Agric. Food Chem.*, v.45, p.4242-4248. 1997.
- BELL, L.N., HAGEMAN, M.J. Differentiating between the effects of water activity and glass transition dependent mobility on a solid state chemical reaction: Aspartame degradation. *J. Agric. Food Chem.*, v.42, p.2398-2401. 1994.
- BELL, L.N., TOUMA, D.E. Glass transition temperature determined using a Temperature-Cycling Differential Scanning Calorimeter. *J. Food Sci.*, v.61, n.4, p.807-810, 828. 1996.
- BEST, D. New perspectives on water's role in formulation. *Prepared Foods*, v.161, n.9, p. 59-66. august 1992.
- BHANDARI, B.R., DATTA, N., HOWES, T. Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. *Drying Technology*, v.15, n.2, p.671-684. 1997.

- BHANDARI, B.R., HOWES, T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. *J. Food Eng.*, v.40, p.71-79. 1999.
- BILIADERIS, C.G., GALLOWAY, G. Crystallization behavior of amylose-V complexes: structure-property relationships. *Carbohydr. Res.*, v.189, p.31-48. 1989.
- BILIADERIS, C.G., PAGE, C.M., MAURICE, T.J. & JULIANO, B.O. Thermal characterization of rice starches: A polymeric approach to phase transitions of granular starch. *J. Agric. Food Chem.*, v.34, p.6-14. 1986.
- BOBBIO, F.O., BOBBIO, P.A. *Introdução à Química de Alimentos*. São Paulo: Varela, 1992a, 223 p.
- BOBBIO, P.A., BOBBIO, F.O. *Química do Processamento de Alimentos*. São Paulo: Varela, 1992b, 151 p.
- BONELLI, P., SCHEBOR, C., CUKIERMAN, A.L., BUERA, M.P. & CHIRIFE, J. Residual moisture as related to collapse of freeze-dried sugar matrices. *J. Food Science*, v.62, n.4, p.693-695, 1997.
- BRADY, J.E., HOLUM, J.R. *Chemistry : The study of matter and its changes*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1996. 955 p.
- BRENNAN, J.G., HERRERA, J., JOWITT, R. A study of some of the factors affecting the spray drying of concentrated orange juice, on a laboratory scale. *J. Food Technol.*, v.6, n.3, p.295-307, 1971.
- BRUIN, S., LUYBEN, K.C.A.M. Drying of food materials: A review of recent developments. In: MUJUMDAR, A. S. *Advances in Drying*. 1 ed. Montreal: McGraw-Hill, 1980. v.1, 301 p. p.155-215.
- BUERA, M.P., KAREL, M. Effect of physical changes on the rates of nonenzymic browning and related reactions. *Food Chemistry*, v.52, p.167-173. 1995.
- BÜHLER, W., LIEDY, W. Characterization of product qualities and its application in drying process development. *Chem. Eng. Process.*, v.26, p.27-34. 1989.
- BURJAILI, M.M. *Desenvolvimento de um Secador Rotatório com Recheios de Inertes*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1996. 218 p. Tese (Doutorado).
- BUSIN, L., BUISSON, P., BIMBENET, J.J. Notion de transition vitreuse appliquée au séchage par pulvérisation de solutions glucidiques. *Sciences des Aliments*, v.16, p.443-459. 1996.

- CARDONA, S., SCHEBOR, C., BUERA, M.P., KAREL, M. & CHIRIFE, J. Thermal stability of invertase in reduced-moisture amorphous matrices in relation to glassy state and trehalose crystallization. *J. Food Science*, v.62, n.1, p.105-112. 1997.
- CHAN, R.K., PATHMANATHAN, K., JOHARI, G.P. Dielectric relaxations in the liquid and glassy states of glucose and its water mixtures. *J. Phys.Chem.*, v.90, p.6358-6362. 1986.
- CHIRIFE, J. Fundamentals of the drying mechanism during air dehydration of foods. In: MUJUMDAR, A. S. *Advances in Drying*. 1 ed. Montreal: McGraw-Hill, 1983. 301 p. p.73-102.
- CHUY, L.E., LABUZA, T.P. Caking and stickiness of dairy-based food powders as related to glass transition. *J. Food Sci.*, v.59, n.1, p.43-46. 1994.
- COCERO, A.M., KOKINI, J.L. The study of the glass transition of glutenin using small amplitude oscillatory rheological measurements and differential scanning calorimetry. *J. Rheol.*, v.35, n.2, p.257-270. 1991.
- COUCHMAN, P.R., KARASZ, F.E. A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass transition temperatures. *Macromolecules*, v.11, p.117-119. 1978.
- CUNHA, F.O., SPITZNER NETO, P.I., FREIRE, J.T. Estudo da secagem de pastas: Influência da presença da pasta. In CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, XXVI, 1998, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Teresópolis-RJ, Anais..., v. I, p.323-329.
- DĂSCĂLESCU, A. *Le séchage: et ses applications industrielles*. Paris: Dunod, 1969. 536p.
- de OLIVEIRA, E.R. *Esgotamento do mel final de algumas usinas da região açucareira de Piracicaba*. Piracicaba: E.S.A. "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, 1964. 74 p. Tese (Livre Docência).
- DESROSIER, N.W., DESROSIER, J.N. *The Technology of Food Preservation*. 4 ed. Westport: AVI Publishing Company, Inc, 1977. 558p.
- DOWNTON, G.E., FLORES-LUNA, J.L., KING, C.J. Mechanism of stickiness in hygroscopic, amorphous powders. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.21, n.4, p. 447-451. 1982.
- EVANGELISTA, J. *Tecnologia de Alimentos*. 2 ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 1994. 652p.

- FELLOWS, P.J. Dehydration. In: *Food Processing Technology: Principles and Practice*. 1 ed. Great Britain: Ellis Horwood, 1988. 505 p. p. 279-311.
- FERRERO, C., MARTINO, M.N, ZARITZKY, N.E. Stability of frozen starch pastes: Effect of freezing, storage and xanthan gum addition. *J. Food Process. Prev.*, v.17, p.191-211. 1993.
- FERRY, J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- FINZER, J.R.D. Aplicação de estatística e incerteza de medidas na engenharia de alimentos. In SEMANA ACADÊMICA DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS, IV, 1999, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim-RS, Curso.
- FLINK, J.M. Structure and structure transitions in dried carbohydrate materials. In: PELEG, M. & BAGLEY, E.B. *Physical Properties of Foods*. 1 ed. Westport: The AVI Publishing Company, 1983. 532 p. p. 473-521.
- FORTES, M., OKOS, M.R. Drying theories: Their bases and limitations as applied to foods and grains. In: MUJUMDAR, A. S. *Advances in Drying*. 1 ed. Montreal: McGraw-Hill, 1980. v.1, 301 p. p.119-154.
- FOX, T.G.Jr, FLORY, P.J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. *J. Applied Physics*, v.21, p.581-591. 1950.
- FRANKS, F. Improved freeze drying: an analysis of the basic scientific principles. *Process. Biochem.*, v.24, n.1, p.R3-R7. 1989.
- FREIRE, J.T. Secagem de pastas em leito de jorro. In: FREIRE, J.T.; SARTORI, D.J.M. *Tópicos Especiais em Secagem*. 1 ed. São Carlos: UFSCar, 1992. 330 p. p. 41-85.
- GENIN, N., RENÉ, F. Analyse du role de la transition vitreuse dans les procedes de conservation agro-alimentaires. *J. Food Eng.*, v.26, p.391-408. 1995.
- GOFF, H.D. Low-temperature stability and the glassy state in frozen foods. *Food Research Int.*, v.25, p.317-325. 1992.
- GOFF, H.D. Measuring and interpreting the glass transition in frozen foods and models systems. *Food Research Int.*, v.27, p.187-189, 1994.
- GOFF, H.D., CALDWELL, K.B. STANLEY, D.W. & MAURICE, T.J. The influence of polysaccharides on the glass transition in frozen sucrose solutions and ice cream. *J. Dairy Sci.*, v.76, p.1268-1277. 1993.

- GREEN, J.L., ANGELL, C.A. Phase relations and vitrification in saccharide-water solutions and the trehalose anomaly. *J. Phys. Chem.*, v.93, p.2880-2992. 1989.
- HANCOCK, B.C., ZOGRAFI, G. The relationship between the glass transition temperature and the water content of amorphous pharmaceutical solids. *Pharm. Res.*, v.11, p.471-477. 1994.
- HANDLEY, A.J. Polymer analysis. In: LOUGH, W.J., WAINER, I.W. *High Performance Liquid Chromatography: Fundamental principles and practice*. 1 ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. p.186-204.
- HENNIES, C.G.; GUIMARÃES, W.O.N.; ROVERSI, J.A. *Problemas experimentais em física*. v.1. Campinas: Editora da UNICAMP, 1989, 221 p.
- HERRINGTON, T.M., BRANFIELD, A.C. Physico-chemical studies on sugar glasses. II. Glass transition temperature. *J. Food Technol.*, v.19, p.427-435. 1984.
- HOLMAN, J.P. *Experimental methods for engineers*. Singapura: McGraw-Hill, 1989. 514 p.
- HUFENÜSSLER, M. *Estudo de secagem de purê de banana em secador tipo jorro*. EPUSP, 1985. 141 p. (Dissertação de Mestrado).
- HYND, J. Drying of whey. *J. of the Society of Dairy Technology*, v.33, n.2, p.52-54. April 1980.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos químicos e físicos para análises de alimentos*. 3 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985.
- IZZARD, M.J., ABLETT, S., LILLFORD, P.J. Calorimetric study of the glass transition occurring in sucrose solutions. In: DICKINSON, E. *Food Polymers, gels, and colloids*. 1 ed. Norwich: The Royal Society of Chemistry, 1991. 575 p. p. 289-300.
- JOUPPIA, K., ROOS, Y.H. Glass transitions and crystallization in milk powders. *J. Dairy Sci.*, v.77, n.10, p. 2907-2915. 1994.
- JUNK, W.R., PANCOAST, H.M. *Handbook of Sugars for Processors, Chemists and Technologists*. Westport: The AVI Publishing Company, Inc., 1973, 327 p.
- KACHAN, G.C. *Contribuição da desidratação da pasta de tomate em secador de leite de jorro*. EPUSP, 1988. 209 p. Tese (Livre Docência).

- KALETUNC, G., BRESLAUER, K.J. Glass transitions of extrudates: relationship with processing-induced fragmentation na end-product attributes. *Cereal Chemistry*, v.70, n.5, p.548-552. 1993.
- KALICHEVSKY, M.T., BLANSHARD, J.M.V. The effect of fructose and water on the glass transition of amylopectin. *Carbohydrate Polymers*, v.20, p.107-113. 1993.
- KALICHEVSKY, M.T., BLANSHARD, J.M.V., TOKARCZUK, P.F. Effect of water content and sugars on the glass transition of casein and sodium caseinate. *Int. J. Food Sci. Technol.*, v.28, p.139-151. 1993.
- KARMAS, R., BUERA, M.P., KAREL, M. Effect of glass transition on rates of nonenzymatic browning in food systems. *J. Agric. Food Chem.*, v.40, p.873-879. 1992.
- KAUZMANN, W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chem. Rev.*, v.43, p.219-256, 1948.
- 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. p.65-82.
- KLINE, S.J., McCLINTON, F.A. Describing uncertainties in single-sample experiments. *Mechanical Engineering*, p.3., 1953.
- KRIEGER, I.M. Rheology of emulsions and dispersions. In: PELEG, M., BAGLEY, E.B. (ed.). *Physical Properties of Food*. Westport: AVI Publishing Company, Inc., 1983. 532 p. p.385-421.
- KUDRA, T. Novel drying technologies for particulates, slurries and pastes. *Drying 92*. MUJUMDAR, A.S. (ed.) Elsevier Science Publishers B.V., p.224-239, 1992.
- LABROUSSE, S., ROOS, Y., KAREL, M. Collapse and crystallization in amorphous matrices with encapsulated compounds. *Sciences des Aliments*, v.12, p.757-769. 1992.
- LABUZA, T. Standard procedure for isotherm determination. *Food Research*, v.28, n.4, p.258. 1983.
- LAZAR, M.E., BROWN, A. H., SMITH, G.S., WANG, F.F. & LINDQUIST, F.E. Experimental Production of Tomato Powder by Spray Drying. *Food Technol.*, v.10, p.129-134. March 1956.
- LEVINE, H., SLADE, L. A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs). *Carbohydr. Polym.*, v.6, p.213-244. 1986.

- LEVINE, H., SLADE, L. Glass transitions in foods. In: SCHWARTZBERG, H.G.; HARTEL, R.W. *Physical Chemistry of Foods*. 1 ed. New York: Marcel Dekker, 1992. 735 p. p. 83-221.
- LEVINE, H., SLADE, L. Interpreting the behavior of low moisture foods. In: HARDMAN, T.M. *Water and Food Quality*. London: Elsevier, 1989. 370 p. p.71-134.
- LIEVONEN, S.M., LAAKSONEN, T.J., ROOS, Y.H. Glass transitions and reaction rates: Nonenzymatic browning in glassy and liquid systems. *J. Agric. Food Chem.*, v.46, p.2778-2784. 1998.
- LIMA, M.F.M., SOUSA, F.M.F., ALSINA, O.L.S. Secagem de polpa de umbu em leito de jorro - Variáveis fluidodinâmicas do leito. In: ENEMP, XIX., 1991, Anais, UNICAMP-Campinas - SP. p.367-371
- LIMAVERDE JÚNIOR, J.R., COLLARES, F.P., LIMAVERDE, J.R., FINZER, J.R.D., Secagem de melão e maltodextrina em secador rotatório com recheio de inertes. In CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, XIII, 2000, Anais, Águas de São Pedro - SP, CD.
- LIMAVERDE JÚNIOR, J.R., MENEZES, A.D., LIMAVERDE, J.R., FINZER, J.R.D., Secador rotatório com recheio de inertes com múltiplas câmaras longitudinais. In CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, XXVI, 1998, Anais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Teresópolis-RJ, p.399-404.
- LIU, H.; LELIÈVRE, J. Transitions in frozen gelatinized-starch systems studied by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, v.19, p.179-183. 1992.
- LUND, D.B. Applications of Differential Scanning Calorimetry in foods. In: PELEG, M. & BAGLEY, E.B. *Physical Properties of Foods*. 1 ed. Westport: The AVI Publishing Company, 1983. 532 p. p.125-143.
- MA, C.-Y., HARWALKAR, V.R., MAURICE, T.J. Instrumentation and techniques of thermal analysis in food research. In: HARWALKAR, V.R. & MA, C.-Y. *Thermal Analysis of Foods*. 1 ed. New York: Elsevier Applied Science, 1990. 362 p. p.1-15.
- MARKOWSKI, A. Drying characteristics in a jet-spouted bed dryer. *The Canadian J. of Chemical Engineering*, v.70, p. 938-944, 1992.
- McCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. Drying of solids. In: *Unit Operations of Chemical Engineering*. 5 ed. New York: McGraw-Hill, 1993. 1130 p. p.767-809.
- McDERMOTT, E.E. Measurement of the stickiness and other physical properties of bread crumb. *J. Food Technol.*, v.9, p.185-193. 1974.

- MILLES, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, v.31, n.3, p.426-428. 1959.
- MITSUIKI, M., MIZUNO, A., MOTOKI, M. Determination of molecular weight of agars and effect of molecular weight on the glass transition. *J. Agric. Food. Chem.*, v.47, n.2, p.473-478. 1999.
- MODELL, M., REID, R.C. Equilibrium. In: *Thermodynamics and its Applications*. 1 ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1983. 450 p. p.120-140.
- MROWIEC, M., CIESIELCZYK, W. Fluidized-bed dryers for paste materials. *International Chemical Engineering*, v.17, n.2, p.373-379. 1977.
- NICHOLLS, R.J., APPELQVIST, A.M., DAVIES, A.P., INGMAN, S.J. & LILLFORD, P.J. Glass transitions and the fracture behaviour of gluten and starches within the glassy state. *J.Cereal Sci.*, v.21, p.25-36. 1995.
- NIKOLAIDIS, A., LABUZA, T. Glass transition state diagram of a baked cracker and its relationship to gluten. *J. Food Sci.*, v.61, n.4, p.803-806, 1996.
- NOEL, T.R., RING, S.G., WHITTAM, M.A. Glass transitions in low-moisture foods. *Trends in Food Science & Technology*, v.1, n.3, p.62-67. September 1990.
- NOGUEIRA, R.E.F.Q., DE MELLO, J.D.B. Esclerometria aplicada ao estudo do desgaste abrasivo: Potencialidades da técnica, construção e avaliação de esclerômetro retilíneo. In 43^o CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, 1988.
- OWER, E., PANKHURST, R.C. *The measurement of air flow*. 5 ed. Oxford: Pergamon Press, 1977, 363p.
- PÄÄKKÖNEN, K., ROOS, Y.H. Effects of drying conditions on water sorption and phase transitions of freeze-dried horseradish roots. *J. Food Sci.*, v.55, n.1, p.206-209. 1990.
- PAPADAKIS, S.E., BAHU, R.E. The sticky issues of drying. *Drying Technology*, v.10, n.4, p.817-837. 1992.
- PASLEY, H., HALOULOS, P., LEDIG, S. Stickiness - A comparison of test methods and characterisation parameters. *Drying Technology*, v.13, n.5-7, p.1587-1601. 1995.
- PELEG, M. On the use of the WLF model in polymers and foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v.32, n.1, p.59-66. 1992.

- PERRY, R.H., GREEN, D.W., MALONEY, J.O. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 6 ed. New York: McGraw-Hill Inc., 1984.
- PETERS, H.R., TIMMERHAUS, K.D. *Plant design and economics for chemical engineers*. New York: McGraw-Hill Inc., 1993. 910 p.
- PETRUCCI, R.H., HARWOOD, W.S. *General Chemistry: Principles and Modern Applications*. 7 ed. New Jersey: Prentice Hall, 1997. 989 p.
- PHAM, Q. T. Behaviour of a conical spouted bed dryer for animal blood. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.61, n.3, p.426-434. 1983.
- POTTER, N.N., HOTCHKISS, J.H. *Food Science*. 3 ed. New York: Chapman and Hall, 1995. 608p.
- RÉ, M.I., FREIRE, J.T. In CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, XV, 1987, UFU, Uberlândia-MG, p.399-406.
- READING, M., ELLIOT, D., HILL, V.L. A new approach to the calorimetric investigation of physical and chemical transitions. *J. Therm. Anal.*, v.40, p.949-955. 1993.
- RIGHETTO, A.M.; NETTO, F.M. *Encapsulação e vida de prateleira de suco de acerola verde (Malpighia emarginata)*. Relatório FAPESP-Auxílio a Pesquisa (proc. 99/00616), 2000.
- RODRIGUES, N.R. *Desenvolvimento analítico e determinação da distribuição de pesos moleculares do galactomanano de sementes de Dimorphandra mollis por cromatografia de permeação de gel*. Campinas, SP: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1997. (Dissertação de Mestrado).
- RODRIGUES, R.A.F. *Avaliação de técnicas analíticas no monitoramento do rendimento da fermentação alcoólica*. Campinas, SP: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 100 p. (Dissertação de Mestrado).
- ROGOŠIĆ, M., MENCER, H.J., GOMZI, Z. Polydispersity index and molecular weight distributions of polymers. *Eur. Polym. J.*, v.32, n.11, p.1337-1344, 1996.
- ROOS, Y. Characterization of food polymers using state diagrams. *J. Food Eng.*, v.24, n.3, p.339-360, 1995a.
- ROOS, Y. Melting and transitions of low molecular weight carbohydrates. *Carbohydr. Res.*, v.238, p.39-48. 1993a.
- ROOS, Y. *Phase Transitions in Foods*. 1 ed. California: Academic Press, Inc., 1995b. 360p.

- ROOS, Y.H. Effect of moisture on the thermal behavior of strawberries studied using differential scanning calorimetry. *J. Food Sci.*, v.52, n.1, p.146-149, 1987.
- ROOS, Y.H. Glass transition-related physicochemical changes in foods. *Food Technol.*, v.49, n.10, p.97-102. 1995c.
- ROOS, Y.H. Water activity and physical state effects on amorphous food stability. *J. Food Processing and Preservation*, v.16, p.433-447, 1993b.
- ROOS, Y., KAREL, M. Amorphous state and delayed ice formation in sucrose solutions. *Int. J. Food Sci. Technol.*, v.26, p.553-566. 1991a.
- ROOS, Y.; KAREL, M. Applying state diagrams to food processing and development. *Food Technol.*, v.45, n.12, p.66-71. December 1991b.
- ROOS, Y., KAREL, M. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. *J. Food Sci.*, v.56, n.1, p.38-43. 1991c.
- ROOS, Y., KAREL, M. Phase transitions of amorphous sucrose and frozen sucrose solutions. *J. Food Sci.*, v.56, p.266-267. 1991d.
- ROOS, Y., KAREL, M. Phase transitions of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars. *Biotechnol. Prog.*, v.7, p.49-53. 1991e.
- ROOS, Y., KAREL, M. Water and molecular weight effects on glass transitions in amorphous carbohydrates and carbohydrate solutions. *J. of Food Science*, v.56, n.6, p.1676-1681. 1991f.
- RUAN, R., LONG, Z., CHEN, P., HUANG, V., ALMAER, S. & TAUB, I. Pulse NMR study of glass transition in maltodextrin. *J. of Food Science*, v.64, n.1, p.6-9. 1999.
- RUAN, R.R., LONG, Z., SONG, A. & CHEN, P.L. Determination of the glass transition temperature of food polymers using low field NMR. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, v.31, n.6, p.516-521. 1998.
- SCHEBOR, C., BUERA, M.P., CHIRIFE, J. Glass state in relation to the thermal inactivation of the enzyme invertase in amorphous dried matrices of trehalose, maltodextrin and PVP. *J. Food Engineering*, v.30, n.3-4, p.269-282. 1996.
- SCHENZ, T.W. Glass transitions and product stability - an overview. *Food Hydrocolloids*, v.9, n.4, p.307-315. 1995.

- SCHMIDT, S.J., LAMMERT, A.M. Physical aging of maltose glasses. *J. of Food Science*, v.61, n.5, p.870-875. 1996.
- SEYMOUR, R.B., CARRAHER, C.E. Molecular weight of polymer. In: *Introduction of polymer chemistry*. 1 ed. New York: Marcel Dekker, 1971. p.87-121.
- SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W., LANGFORD, C.H. *Inorganic Chemistry*. 2 ed. Oxford: Oxford University Press, 1996. 819 p.
- SLADE, L., LEVINE, H., LEVOLELLA, 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. *J. Sci. Food Agric.*, v.63, p.133-176. 1993.
- STRAHM, B. Fundamentals of polymer science as an applied extrusion tool. *Cereal Food World*, v.43, n.8, p.621-625. 1998.
- STRIJK, L.C.E. *Physical Aging Amorphous Polymers and other Materials*. 1 ed. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978. 229 p.
- STRUMILLO, C., KUDRA, T. *Drying: Principles, Applications and Design*. 1 ed. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1986. 448 p.
- STRUMILLO, C., MARKOWSKI, A., KAMINSKI, W. Modern developments in drying of pastelike materials. In: MUJUMDAR, A. S. *Advances in Drying*. 1 ed. Montreal: McGraw-Hill, 1983. v.2, 301 p. p.193-232.
- TEUNOU, E., FITZPATRICK, J.J. Effect of relative humidity and temperature on food powder flowability. *Journal of Food Engineering*, v.42, p.109-116. 1999.
- TO, E.C., FLINK, J.M. 'Collapse', a structural transition in freeze dried carbohydrates: I. Evaluation of analytical methods. *J. Food Technol.*, v.13, p.551-565, 1978a.
- TO, E.C., FLINK, J.M. 'Collapse', a structural transition in freeze dried carbohydrates: II. Effect of solute composition. *J. Food Technol.*, v.13, p.567-581, 1978b.
- TO, E.C., FLINK, J.M. 'Collapse', a structural transition in freeze dried carbohydrates: III. Prerequisite of recrystallization. *J. Food Technol.*, v.13, p.583-594, 1978c.
- TORREGGIANI, D., FORNI, E., GUERCILENA, I., MAESTRELLI, A., BERTOLO, G., ARCHER, G.P., KENNEDY, C.J., BONE, S., BLOND, G., CONTRERAS-LOPEZ, E. & CHAMPION, D. Modification of glass transition temperature through carbohydrates additions: effect upon colour and anthocyanin pigment stability in frozen strawberry juices. *Food Research International*, v.32, n.6, p.441-446. 1999.

- TREYBAL, R.E. *Mass-transfer Operations*. 3 ed. New York: McGraw-Hill, Inc., 1980. 784 p.
- TSOUROUFLIS, S., FLINK, J.M., KAREL, M. Loss of structure in freeze-dried carbohydrates solutions: effect of temperature, moisture content and composition. *J. Sci. Food Agric.*, v.27, p.509-519, 1976.
- TZENG, G.S., CHEN, H.J., WAN, C.C. The effects of roughening on teflon surfaces. *Surface and Coatings Technology*, v.89, p.108-113. 1997.
- VAN VLACK, L.H. *Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais*. 4 ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1984. 567 p.
- VASSEUR, J., LONCIN, M. High heat transfer coefficient in thin film drying: Application to drum drying. In: Mc KENNA, B.M. *Engineering Sciences in the Food Industry*. Elsevier Applied Science Publishers, 1985. p.217-225.
- VODOVOTZ, Y., CHINACHOTI, P. Thermal transitions in gelatinized wheat starch at different moisture contents by dynamic mechanical analysis. *J. Food Sci.*, v.61, n.5, p.932-941. 1996.
- WANG, S.S., CHIANG, W.C., ZHAO, B., ZHENG, X.G. & KIM, I.H. Experimental analysis and computer simulation of starch - water interactions during phase transition. *J. Food Sci.*, v.56, n.1, p.121-124. 1991.
- WANG, Y.J., JANE, J. Correlation between glass transition temperature and starch retrogradation in the presence of sugars and maltodextrins. *Cereal Chemistry*, v.71, n.6, p.527-531. 1994.
- WHITE, K.L., BELL, L.N. Glucose loss and Maillard browning in solids as affected by porosity and collapse. *J. Food Science*, v.64, n.6, p.1010-1014. 1999.
- WHITE, G.W., CAKEBREAD, S.H. The glassy state in certain sugar-containing food products. *J. Food Technol.*, v.1, n.1, p.73-82. 1966.
- WHITNEY, R.M. Chemistry of colloid substances: general principles. In: GRAHAM, H.D. *Food Colloids*. 1 ed. Westport: The AVI Publishing Company, Inc., 1977. 588 p. p.1-65.
- WHISTLER, R.L., DANIEL, J.R. Carbohydrates. In: FENNEMA, O.R. *Food Chemistry*. 2nd ed. New York: Dekker, 1985. p. 991 p.70-137.

WILLIAMS, M.L., LANDEL, R.F., FERRY, J.D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, v.77, p.3701-3707. 1955.

Anexos

Anexo A

Incerteza nas medidas experimentais

Em todo tipo de experimento científico, erros ocorrem não importando o grau de cuidado adotado na sua execução. No entanto, à medida que a investigação científica é repetida, com sucessivos melhoramentos na técnica e método, os resultados gradualmente e assintoticamente se aproximam do que pode ser considerado, com alguma certeza, como uma descrição confiável do fenômeno (FINZER, 1999).

O erro é definido como a diferença entre o valor verdadeiro e o valor calculado ou observado. Seu valor não pode ser determinado e sim estimado pois, na maioria das vezes, o primeiro valor não é conhecido.

Os erros grosseiros provenientes de cálculos e medições podem ser reconhecidos e imediatamente eliminados. A fonte destes erros é usualmente aparente, tanto como pontos experimentais obviamente incorretos, como resultados que não estão suficientemente perto dos valores esperados. Eles são corrigidos realizando novamente a operação mas de forma correta.

Utilizando-se um instrumento padrão, o chamado erro sistemático pode ser corrigido por um fator obtido através das medidas realizadas com este instrumento. Este tipo de erro é provocado por histerese, uso de padrões mal aferidos, não-linearidade da escala, etc., mantendo-se o mesmo valor, não importando o número de repetições das leituras (HENNIES *et al.*, 1989).

Outra classe de erros, denominados aleatórios ou estatísticos, está associada ao desconhecimento das condições de controle do experimento, ou mesmo sobre o desempenho do sistema de medições. Estes erros são difíceis de serem identificados e estão vinculados ao conceito de precisão (discrepância máxima de uma medida em relação ao valor médio de um grupo de medidas realizadas), indicando a habilidade do instrumento de medida de reproduzir uma certa leitura com dada exatidão (HOLMAN, 1989).

O erro estatístico, ao contrário do erro sistemático, pode ser reduzido por reiteração das medidas experimentais, decrescendo, em geral, de forma proporcional a $1/N^{0,5}$, onde N é o número de medidas (HENNIES *et al.*, 1989).

Uma análise estatística de vários experimentos mostra que muitas vezes estes erros seguem uma distribuição normal ou distribuição Gaussiana de probabilidade, que é dada pela Equação [A.1], apresentada a seguir (HOLMAN, 1989):

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x - x_m}{\sigma}\right)^2\right] \quad [\text{A.1}]$$

onde: $f(x)$ é a probabilidade;

x é a medida experimental;

x_m é a média aritmética das N medidas experimentais, dada pela seguinte equação:

$$x_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad [\text{A.2}]$$

σ é o desvio padrão, calculado pela seguinte expressão:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - x_m)^2}{N - 1}} \quad [\text{A.3}]$$

A probabilidade da ocorrência de determinado fenômeno depende de σ , que estabelece, de acordo com a curva de distribuição de Gauss ($f(x)$ em função de σ), o espalhamento das medidas em relação ao seu valor de média aritmética.

A estatística mostra que a probabilidade de que uma medição realizada esteja num intervalo centrado em torno da média e dela afastado de um desvio padrão (σ) é de 68,3 %. Estes valores são iguais a 95,4 % e 99,7 %, respectivamente, para dois e três desvios padrões. Esses percentuais, portanto, significam o nível de probabilidade estatística dos espalhamentos respectivos das medidas, estabelecendo-lhes o nível de precisão.

A utilização do termo incerteza experimental no lugar do erro experimental é recomendada porque a magnitude do erro é sempre incerta (HOLMAN, 1989). O erro revela, rigorosamente, a discrepância de uma medida com base nas leituras em instrumento padrão, estando ligado ao conceito de exatidão. Por outro lado, a incerteza expressa a discrepância dada em relação a um referencial não necessariamente padronizado.

Determinação de incertezas das grandezas experimentais

Para o cálculo das incertezas das grandezas experimentais medidas, um nível de probabilidade conservador é considerado igual a 2σ , que é usualmente adotado para minimização do erro estatístico (PETERS & TIMMERHAUS, 1993).

A expressão [A.4] permite a quantificação da incerteza de uma quantidade medida (ΔR), em função deste nível de probabilidade considerado, sendo esta incerteza dependente do número de medidas experimentais (N) e do desvio padrão (σ):

$$\Delta R = \frac{2\sigma}{\sqrt{N}} \quad [A.4]$$

Quando uma quantidade desejada R é uma função de n variáveis independentes, x_1, x_2, \dots, x_n :

$$R = R(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad [A.5]$$

Evidentemente, as incertezas nas quantidades x_1, x_2, \dots, x_n , irão influenciar na incerteza da quantidade calculada (R). A variação diferencial em R , correspondente a uma mudança diferencial em cada x , é:

$$dR = \frac{\partial R}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial R}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial R}{\partial x_n} dx_n \quad [A.6]$$

Se, dx_1, dx_2, \dots, dx_n , são substituídos por pequenos incrementos diferenciais $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$, então a Equação [A.6] pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\Delta R = \frac{\partial R}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial R}{\partial x_2} \Delta x_2 + \dots + \frac{\partial R}{\partial x_n} \Delta x_n \quad [A.7]$$

As quantidades $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$ são as incertezas de x_1, x_2, \dots, x_n , então ΔR é a incerteza do resultado desejado, R .

Se R é uma função linear de n variáveis independentes, cada uma sendo distribuída normalmente, o resultado de todas as influências é dado por (KLINE & McCLINTON, 1953):

$$\Delta R = \left[\left(\frac{\partial R}{\partial x_1} \Delta x_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_2} \Delta x_2 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial x_n} \Delta x_n \right)^2 \right]^{1/2} \quad [A.8]$$

Com este tratamento, não existe a necessidade de alterar os valores negativos na avaliação da incerteza do parâmetro estudado.

1) Umidade da película seca da pasta:

A incerteza na medida da umidade da película seca da pasta (base seca) é dada pela Equação [A.9], apresentada a seguir, que foi determinada pelas Equações [A.8] e [C.1] (ANEXO C).

$$\Delta X = \left[\left(\frac{\partial X}{\partial m_{Tu}} \Delta m_{Tu} \right)^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial m_{Ts}} \Delta m_{Ts} \right)^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial m_{pf}} \Delta m_{pf} \right)^2 \right]^{1/2} \quad [A.9]$$

As derivadas foram obtidas utilizando-se a Equação [C.1] (ANEXO C), sendo apresentadas a seguir:

$$\frac{\partial X}{\partial m_{Tu}} = 100 \times \frac{1}{m_{Ts} - m_{pf}} \quad [A.10]$$

$$\frac{\partial X}{\partial m_{Ts}} = 100 \times \frac{(m_{pf} - m_{Tu})}{(m_{Ts} - m_{pf})^2} \quad [A.11]$$

$$\frac{\partial X}{\partial m_{pf}} = 100 \times \frac{m_{Tu} - m_{Ts}}{(m_{Ts} - m_{pf})^2} \quad [A.12]$$

Na medida das massas, utilizou-se uma balança analítica com resolução 10^{-5} g. Como não se verificou diferença perceptível nas várias medidas da mesma massa de um material, considerou-se as incertezas Δm_{Tu} , Δm_{Ts} e Δm_{pf} , como a metade da resolução da escala da balança, ou seja, $5 \cdot 10^{-6}$ g.

Portanto, a incerteza na determinação da umidade da película seca da pasta pode ser calculada pela Equação [A.13], a seguir.

$$\Delta X = 5 \cdot 10^{-4} \left[\left(\frac{1}{(m_{Ts} - m_{pf})} \right)^2 + \left(\frac{(m_{pf} - m_{Tu})}{(m_{Ts} - m_{pf})^2} \right)^2 + \left(\frac{(m_{Tu} - m_{Ts})}{(m_{Ts} - m_{pf})^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad [A.13]$$

A Tabela A.1 apresenta os valores experimentais de massa total da amostra úmida (m_{Tu}), massa total da amostra seca (m_{Ts}) e massa do pesa-filtro (m_{pf}), obtidos nos ensaios de desprendimento da película de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 seca sobre a superfície de uma lâmina de vidro comum (Figura 4.2). A partir destes parâmetros e das Equações [C.1] e [A.13], pode-se determinar o valor da umidade da película em base seca (X) e a incerteza da medida (ΔX), para os ensaios executados.

Tabela A.1- Conjunto de dados característicos (m_{Tu} , m_{Ts} , m_{pf} , e X) para a determinação incerteza da medida de umidade da película de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 seca sobre a superfície de uma lâmina de vidro.

Ensaio	m_{Tu} (g)	m_{Ts} (g)	m_{pf} (g)	X (%)	ΔX (%)
1	52,0057	52,0018	51,9425	6,5767	0,0123
2	51,9801	51,9778	51,9441	6,8249	0,0217
3	53,7921	53,7900	53,7496	5,1980	0,0179
4	56,8992	56,8967	56,8551	6,0096	0,0175
5	51,9910	51,9893	51,9447	3,8116	0,0162
6	58,6714	58,6701	58,6328	3,4853	0,0193
7	66,1860	66,1844	66,1509	4,7761	0,0216
8	59,5624	59,5602	59,5043	3,9356	0,0129

2) Temperatura de desprendimento da película seca de pasta:

As Equações [A.2], [A.3] e [A.4] fornecem os valores médios, os desvios padrão e as incertezas, respectivamente, das temperaturas de desprendimento da película seca da pasta. Os valores de temperatura obtidos para os ensaios de desprendimento da película de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 sobre a superfície de uma lâmina de vidro comum (Figura 4.2), são apresentados na Tabela A.2.

Tabela A.2- Dados para a determinação da incerteza na medida da temperatura de desprendimento da película de maltodextrina MOR-REX[®] 1910 seca sobre a superfície de uma lâmina de vidro.

Ensaio	N	T média (°C)	Desvio padrão (°C)	Incerteza (°C)
1	24	41,9	0,08	0,03
2	16	42,3	0,11	0,06
3	11	30,9	0,10	0,06
4	17	52,6	0,11	0,05
5	30	71,9	0,15	0,06
6	23	74,0	0,14	0,06
7	8	60,7	0,13	0,09
8	29	69,8	0,16	0,06

O mesmo procedimento para o cálculo das incertezas foi aplicado nos demais ensaios efetuados neste trabalho. Os valores de incerteza nas medidas da umidade da

película seca das pastas analisadas e da temperatura de desprendimento destas da superfície dos materiais sólidos apresentaram a mesma ordem de grandeza dos dados mostrados nas Tabelas A.1 e A.2.

Como a incerteza das medidas de umidade e de temperatura de desprendimento da película seca da pasta é inexpressiva, comparada com a faixa da temperatura que ocorre a variação da temperatura de transição vítrea, entende-se que o instrumental e a metodologia utilizada na pesquisa foram totalmente adequados.

Anexo B

Determinação do peso molecular das maltodextrinas por CPG

Os relatórios da análise do peso molecular das maltodextrinas RD-111 (Figuras B.1 e B.2), MOR-REX 1910 (Figuras B.3 e B.4) e MOR-REX 1914 (Figuras B.5 e B.6), obtidos por cromatografia de permeação de gel (CPG), segundo procedimento descrito no Item 3.4.1, são apresentados a seguir.

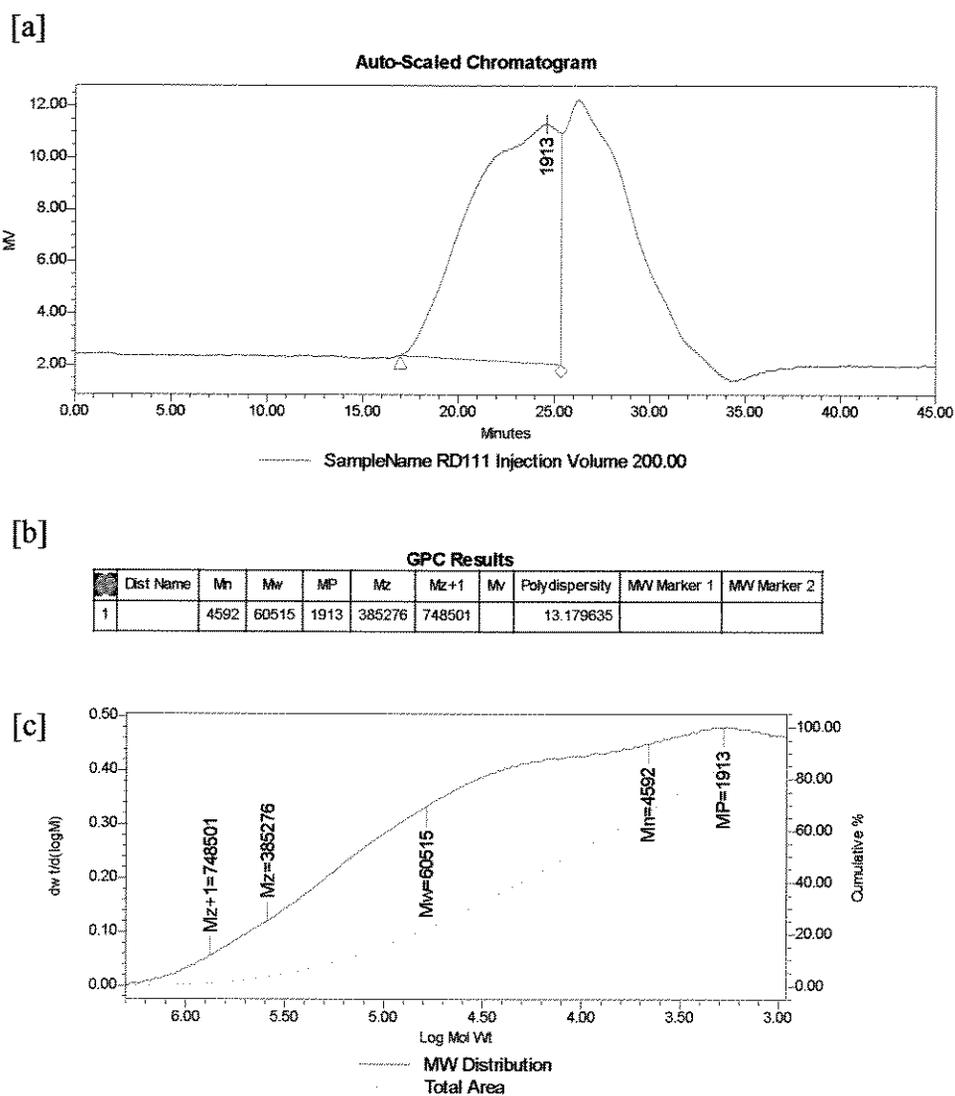


Figura B.1. Relatório de análise de peso molecular da maltodextrina RD-111 no CPG.

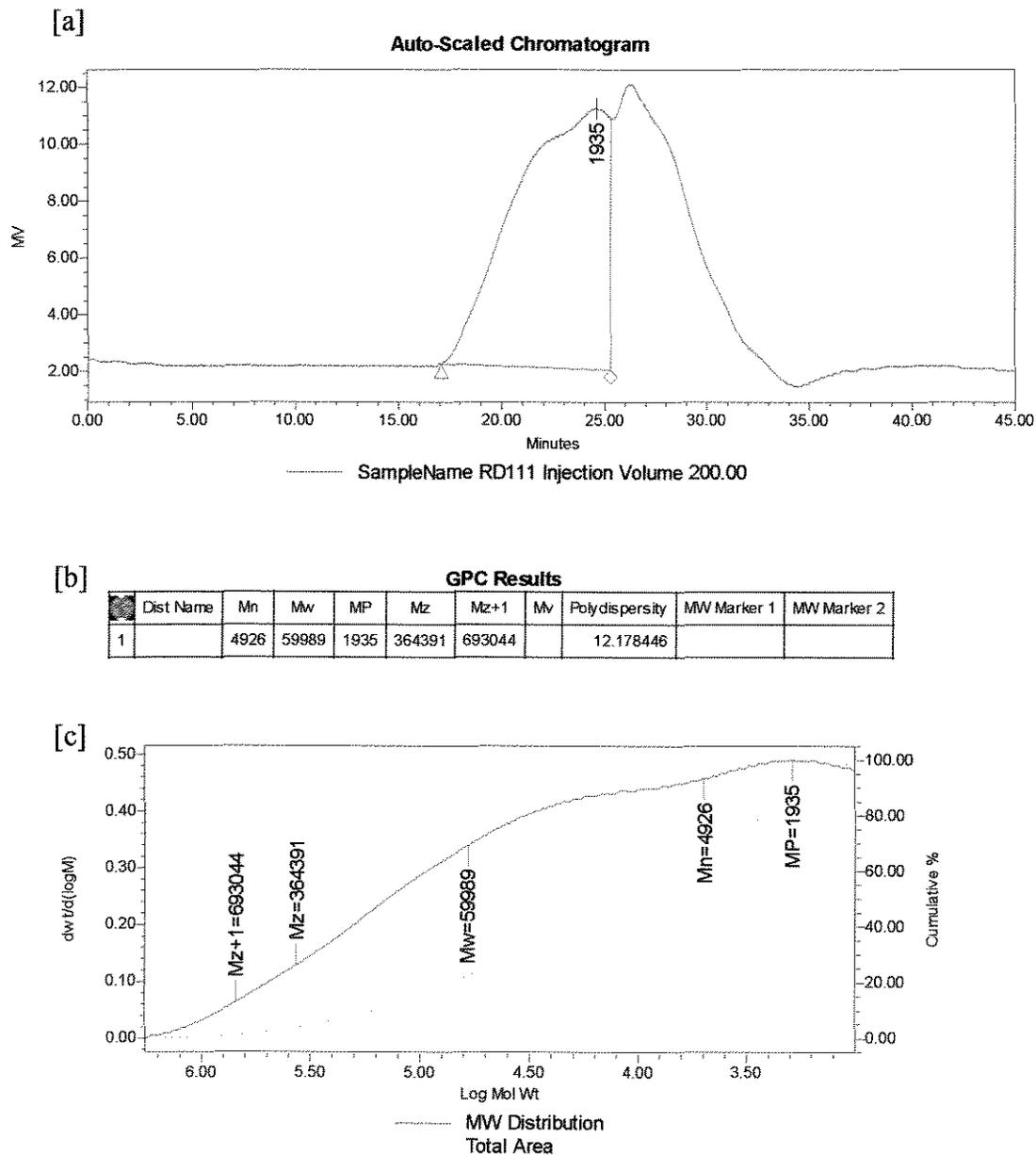
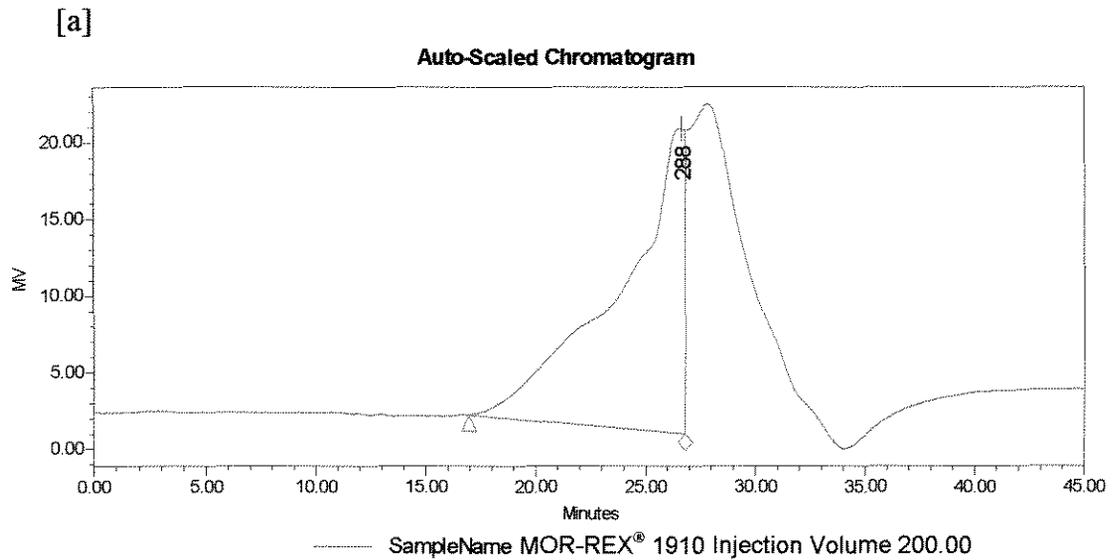


Figura B.2. Relatório de análise de peso molecular da maltodextrina RD-111 no CPG.



[b]

GPC Results

Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	1011	29658	288	378833	793624		29.339129		

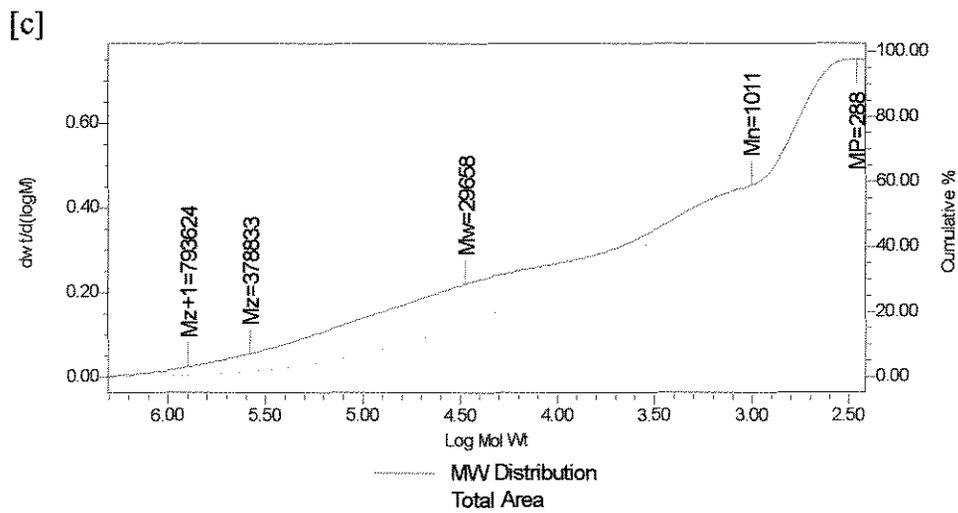
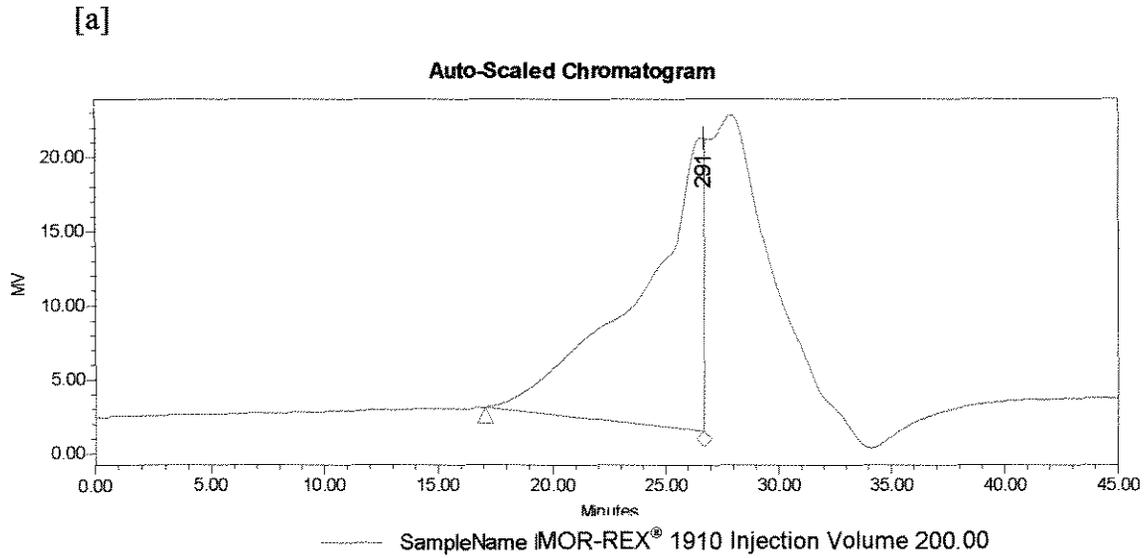


Figura B.3. Relatório de análise de peso molecular da maltodextrina MOR-REX® 1910 no CPG.



[b]

GPC Results

Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	1031	28971	291	355528	733549		28.094826		

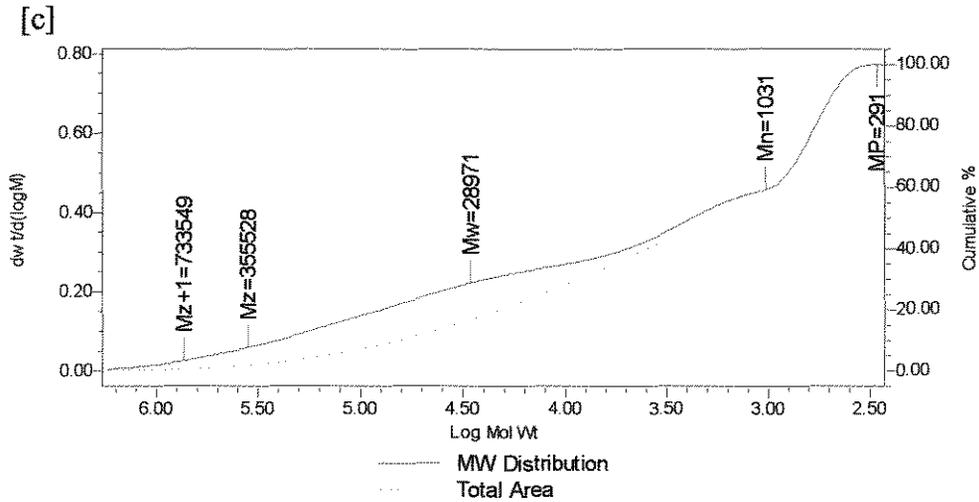
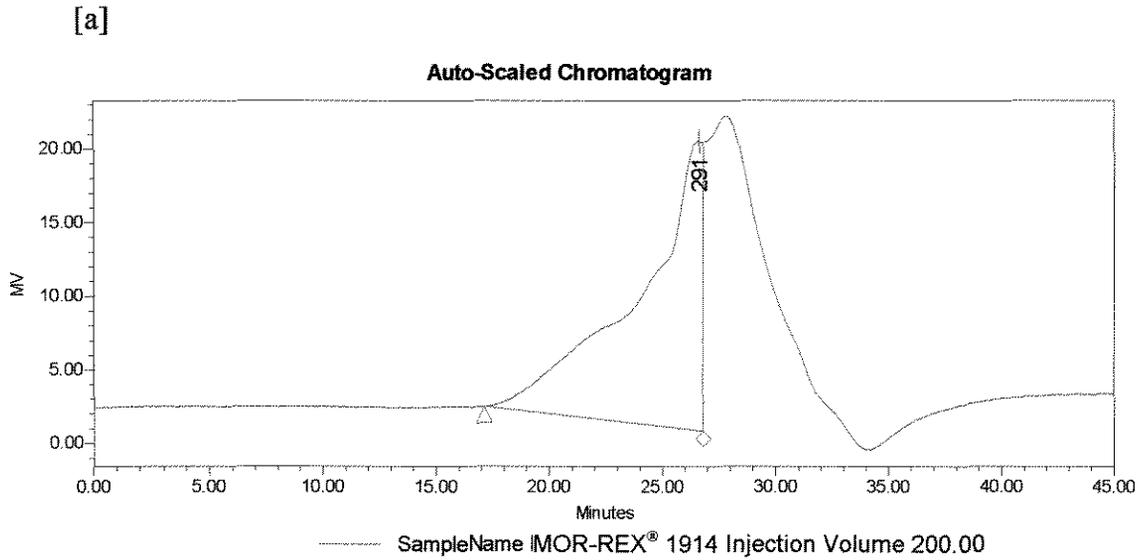


Figura B.4. Relatório de análise de peso molecular da maltodextrina MOR-REX® 1910 no CPG.



[b]

GPC Results

Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	980	27239	291	333562	682589		27.793505		

[c]

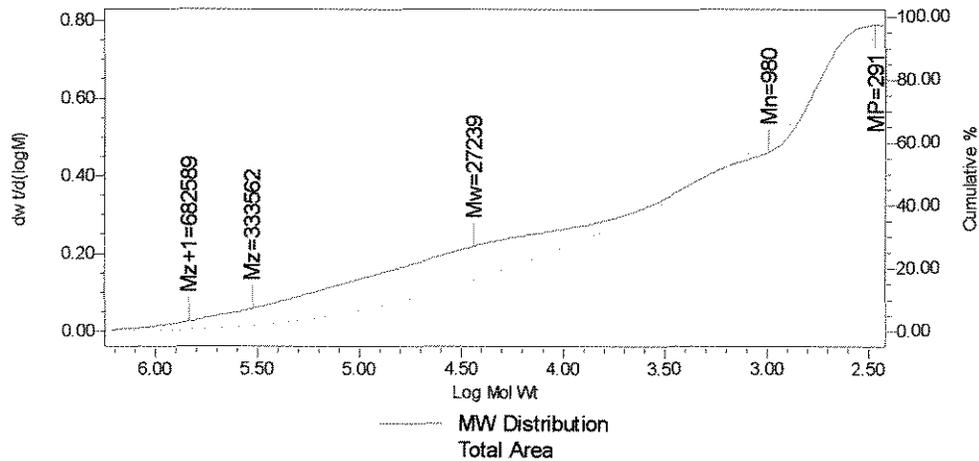
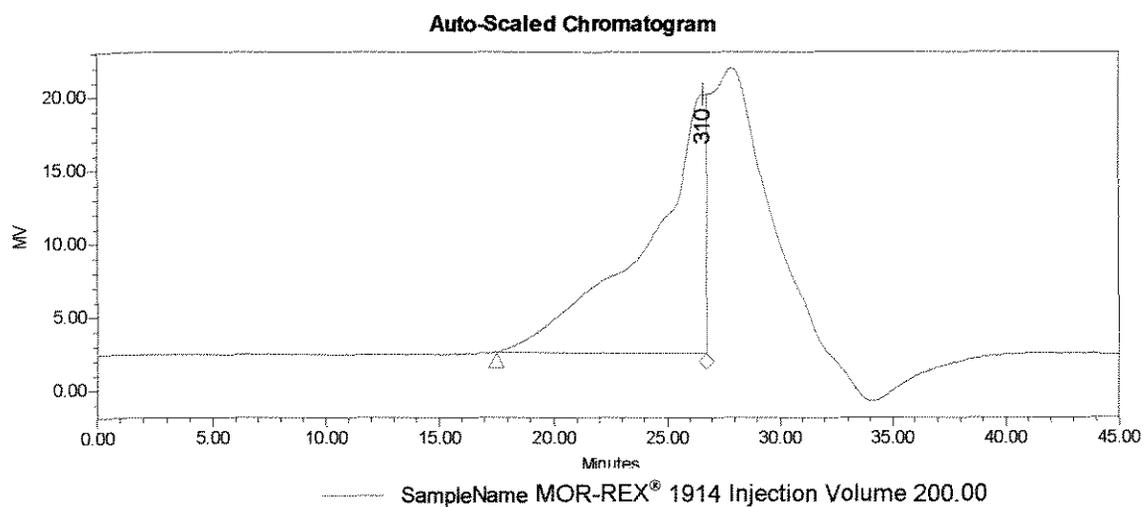


Figura B.5. Relatório de análise de peso molecular da maltodextrina MOR-REX® 1914 no CPG.

[a]



[b]

GPC Results

Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1	MW Marker 2
1	935	22206	310	250260	497596		23.755685		

[c]

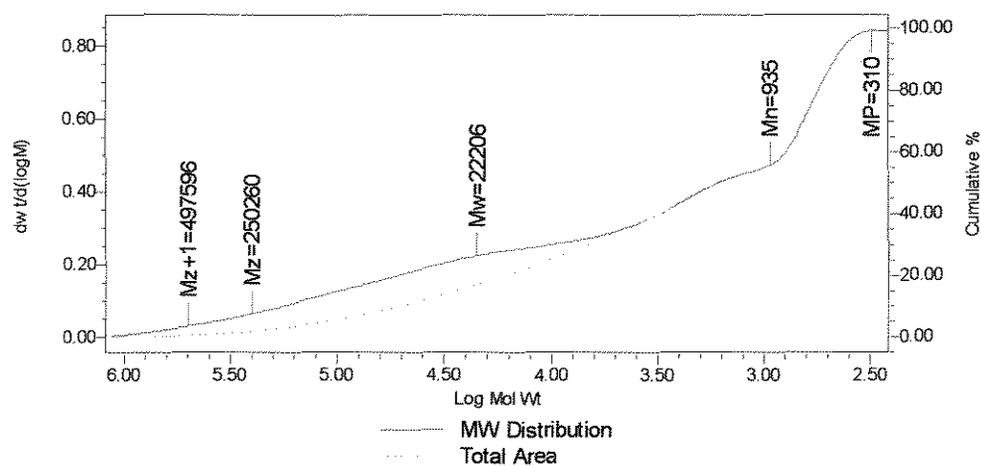


Figura B.6. Relatório de análise de peso molecular da maltodextrina MOR-REX® 1914 no CPG.

Os gráficos identificados nas figuras com o símbolo [a] correspondem aos cromatogramas da análise do peso molecular em CPG das diferentes maltodextrinas. As tabelas (símbolo [b]) apresentam os valores de peso molecular médio numérico (M_n), peso molecular médio ponderal (M_w), peso molecular do ápice do pico (M_p), peso molecular médio z (M_z) e peso molecular médio $z+1$ (M_{z+1}) para cada maltodextrina analisada. As curvas de distribuição do peso molecular (DPM) e as curvas cumulativas de peso molecular das amostras estudadas são apresentadas nos gráficos identificados com a letra [c].

Os dados foram adquiridos e tratados no microcomputador *Micro Power Mate 433*, equipado com *Millenium Chromatography Manager GPC software* da *WATERS*.

A Tabela B.1, a seguir, apresenta os valores obtidos de peso molecular médio numérico (M_n), peso molecular médio ponderal (M_w) e índice de polidispersibilidade (I) para as diferentes maltodextrinas analisadas.

Tabela B.1. Valores de peso molecular médio numérico (M_n), peso molecular médio ponderal (M_w) e índice de polidispersibilidade (I), para as diferentes maltodextrinas analisadas, obtidos pela média aritmética dos dados (duplicata) encontrados por CPG.

Amostra	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	I
- Maltodextrina RD-111	4759	60252	12,7
- Maltodextrina MOR-REX [®] 1910	1021	29314,5	28,7
- Maltodextrina MOR-REX [®] 1914	957,5	24722,5	25,8

Os valores de peso molecular médio numérico obtidos para a maltodextrina MOR-REX[®] 1910 e MOR-REX[®] 1914 ficaram 43 % e 26 %, respectivamente, abaixo daqueles fornecidos pelos fabricantes, possivelmente devido a um excesso de hidrólise durante a produção destas maltodextrina. Por outro lado, o valor de M_n para maltodextrina RD-111, obtido experimentalmente por CPG, ficou apenas 6 % superior ao dado fornecido pelo fabricante.

Os maiores índices de polidispersão foram observados para as maltodextrinas MOR-REX[®] 1910 ($I = 28,7$) e MOR-REX[®] 1914 ($I = 25,8$). Segundo SEYMOUR e CARREHER (1971), distribuições largas de peso molecular podem ocorrer, como o caso de polímeros sintéticos e alguns naturais, que apresentam moléculas com vários pesos moleculares que produzem cromatograma mono, bi, tri ou polimodal.

Anexo C

Determinação do teor de umidade da pasta

Inicialmente, a determinação da umidade do material foi feita em estufa de secagem e esterilização (FANEM, mod. 315 SE) a 105 °C. Entretanto, o tempo necessário para se atingir massa constante ficou em torno de 90 a 100 horas (Figura C.1). Por isso, optou-se por fazer esta secagem em estufa a vácuo (FANEM, mod. 099 EV), também a 105°C e um vácuo de 28 polHg, reduzindo o tempo de análise para 15 a 19 horas.

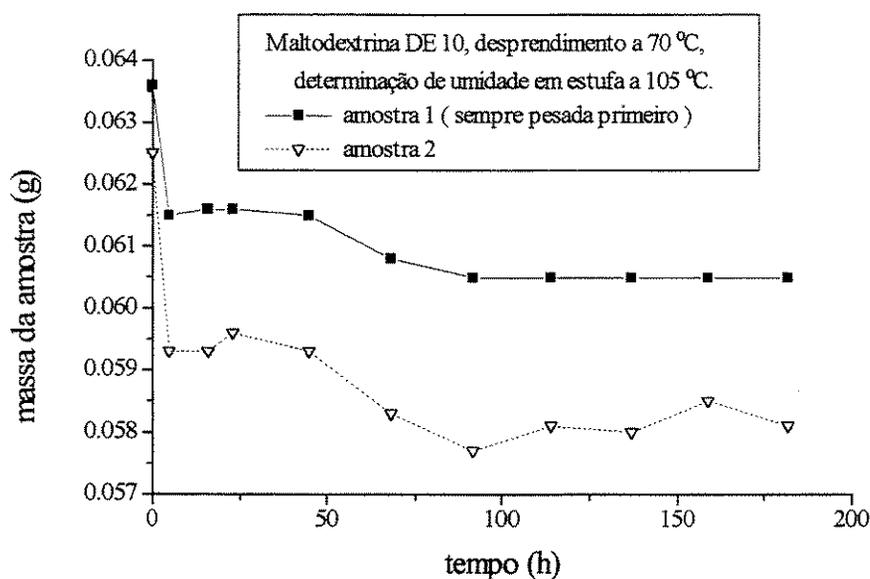


Figura C.1. Perda de massa da película de maltodextrina MOR-REX® 1910 durante a determinação de umidade em estufa comum a 105 °C. Teste realizado com duas amostras 1 e 2, com diferença de pesagem entre elas de 10 minutos.

Normalmente, soluções de açúcares a esta temperatura, principalmente sob vácuo, sofrem escurecimento e perda de compostos voláteis, devido ao processo de caramelização. A caramelização se dá em consequência do aquecimento destes açúcares, com ou sem a presença de água e catalisadores ácidos e básicos, com consequente ocorrência de reações

de hidrólise, degradação, eliminação e, também, de condensação (BOBBIO & BOBBIO, 1992a e b).

No caso das películas vítreas submetidas a aquecimento a 105 °C, sob vácuo de 28 polHg, isso não foi observado. As películas vítreas de maltodextrina e de goma arábica mantiveram sua coloração inicial.

Este fato foi verificado através de ensaios nos quais amostras de películas de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, obtidas como descrito no Item 3.1.4, foram diluídas a 0,50 % com água destilada e a coloração analisada através de espectrofotometria (Espectrofotômetro de UV-visível Hewlett Packard 8453) nos comprimentos de onda de 280 nm (medida dos produtos de reação como o furfural, que são formados nos primeiros estágios da reação) e 420 nm (quantidade de pigmentos amarelos e marrons, que são formados nos estágios finais da reação), conforme sugerido por ROOS (1995b). Foram analisadas as seguintes amostras: (a) solução aquosa de maltodextrina, caramelizada por aquecimento em estufa a 105 °C e vácuo de 28 polHg, durante 420 horas (curva de calibração); (b) película de maltodextrina, obtida através de desprendimento na câmara de secagem a 70 °C (branco) e (c) películas vítreas de maltodextrina, obtidas da mesma forma que a amostra anterior e, depois, submetidas à secagem em estufa a 105 °C, com vácuo de 28 polHg, durante intervalos de tempo de 12, 24, 36 e 60 horas.

Não foi observada absorvância no comprimento de onda de 420 nm, contudo, picos de absorvâncias bem definidos foram detectados a 280 nm. Para a obtenção da curva de calibração, a amostra obtida segundo o item (a) foi diluída em água destilada nas seguintes concentrações: 0,05; 0,10; 0,25 e 0,50 g/mL. A solução a 0,50 g/mL foi adotada como índice de caramelização equivalente a 1,0.

A Figura C.2 apresenta o modelo linear de calibração, correlacionando o índice de caramelização e a absorvância lida no espectrofotômetro.

Os índices de caramelização para as amostras submetidas a secagem em estufa a 105 °C e vácuo de 28 polHg, durante 12, 24, 36 e 60 horas (Figura C.3), foram obtidos através da conversão dos valores de absorvância pelo modelo linear de calibração obtido.

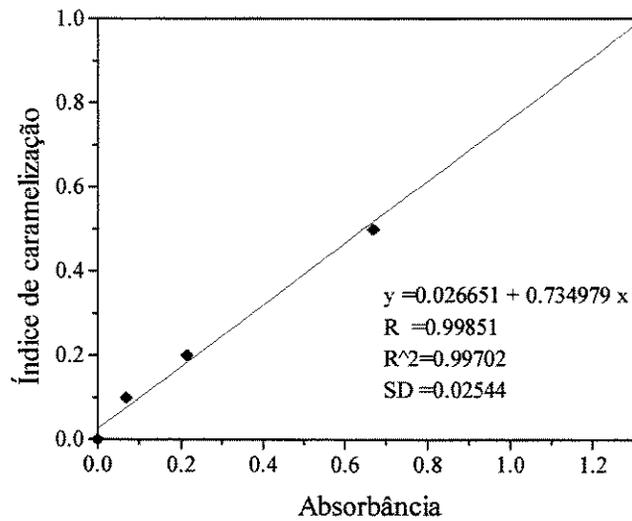


Figura C.2. Correlação linear entre o índice de caramelização e o valor de absorvância.

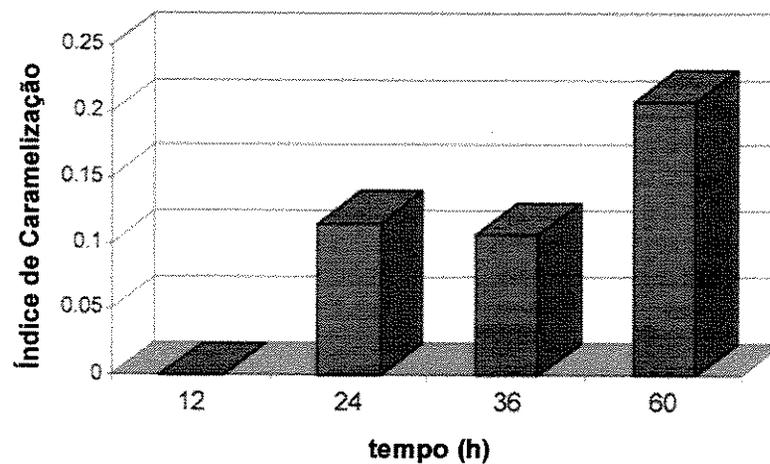


Figura C.3. Índice de caramelização da película de maltodextrina em função do tempo de secagem em estufa a 105 °C e vácuo de 28 polHg.

Pelos resultados obtidos, observa-se um início de caramelização da película vítrea somente após 24 horas, a 105 °C em estufa com vácuo de 28 polHg. Testes preliminares indicaram a necessidade de um tempo máximo de 19 horas para a determinação da umidade do material vítreo. Nestas condições, portanto, erros decorrentes da perda de massa

(compostos voláteis), devido à caramelização das amostras quando submetidas a secagem em estufa a 105 °C, com vácuo de 28 polHg, podem ser desprezados.

O procedimento adotado para a determinação de umidade da pasta através de aquecimento direto, foi :

- Pesagem da amostra (aproximadamente 50 mg) em pesa-filtro tarado, previamente aquecido em estufa a 105 °C, por 1 hora, resfriado em dessecador (com sílica gel) até a temperatura ambiente (1 hora) e pesado;
- Aquecimento do pesa-filtro aberto contendo a amostra em análise, em estufa a 105 °C com vácuo de 28 polHg, por 6 horas;
- Resfriamento do pesa-filtro com a amostra em dessecador até a temperatura ambiente (1 hora) e depois pesagem;
- Repetição das operações de aquecimento e resfriamento até peso constante.

O conteúdo de umidade do material em base seca (X) é determinado pela expressão a seguir:

$$X = \text{umidade por cento a } 105^\circ\text{C } p/p = \frac{100 \times \Delta m}{m_m} = 100 \times \frac{m_{Tu} - m_{Ts}}{m_{Ts} - m_{pf}} \quad [\text{C.1}]$$

onde: Δm é a perda de peso em gramas da amostra, ou seja, é a diferença entre a massa do material úmido somada à do pesa-filtro (m_{Tu}) e a massa do material seco após secagem em estufa a 105 °C, somada à do pesa-filtro (m_{Ts}); m_m é o número de gramas de material seco, que corresponde à massa de material seco somada à do pesa-filtro (m_{Tu}), subtraído da massa do pesa-filtro (m_{pf}).

Devido à pequena quantidade de amostra disponível para análise do teor de umidade (aproximadamente 50 mg), cuidados foram tomados para evitar ou reduzir possíveis erros experimentais.

Para impedir a reabsorção de umidade proveniente do ar ambiente, a amostra foi mantida em pesa-filtros de vidro durante todo o procedimento de análise. Dentro da estufa a vácuo, foi instalado um sistema, com manipulação externa, para o fechamento da tampa do pesa-filtro antes da quebra do vácuo e posterior abertura da estufa.

O resfriamento dos pesa-filtros foi efetuado dentro de dessecadores de vidro preenchidos com sílica gel, por 1 hora (ANEXO E). Toda a manipulação dos pesa-filtros foi realizada com pinça de aço inoxidável, evitando assim o contato direto com a oleosidade das mãos e, conseqüentemente, erros na pesagem.

Como foi observada a condensação do vapor de água do ar ambiente sobre a superfície dos pesa-filtros de vidro (ANEXO D), fez-se necessária a climatização da sala de testes, controlando-se a temperatura e a umidade relativa do ambiente utilizando-se de um equipamento de ar condicionado (CONSUL, Air Master 7500 Btu) e um desumidificador de ar (ARSEC, mod. 160M3-U) (ANEXO G). Além disso, após o fechamento do pesa-filtro, utilizando o sistema de manipulação externa e abertura da estufa a vácuo, o pesa-filtro fechado ainda permanece na câmara por 10 minutos a 105 °C, antes de ser colocado no dessecador para ser resfriado. Dentro do compartimento de pesagem da balança analítica, foram colocados dois recipientes com sílica gel para manter o ar ambiente o mais seco possível, reduzindo os erros devido à condensação de umidade na superfície do vidro, durante a pesagem dos pesa-filtros contendo a amostra em análise.

Anexo D

Influência da condensação de umidade na superfície do pesa-filtro sobre a determinação da umidade da pasta.

Para avaliar a influência da condensação de umidade na superfície do pesa-filtro durante a determinação da umidade da película vítrea da pasta, foram realizados ensaios em que se observou a variação da massa do pesa-filtro de vidro nas três situações distintas, descritas a seguir:

- 1) O pesa-filtro permanece em contato com o ar ambiente por um intervalo de tempo determinado (30 ou 60s), a superfície do pesa-filtro é seca com um lenço de papel e, então, a pesagem é efetuada em balança analítica (marca OHAUS modelo AP210, resolução e reprodutibilidade de 0,1 mg);
- 2) A superfície do pesa-filtro é seca com um lenço de papel, em seguida, o pesa-filtro é deixado em contato com o ar ambiente pelo mesmo intervalo de tempo que o Item 1 e, por fim, o pesa-filtro é pesado.
- 3) O pesa-filtro é mantido em contato com o ar ambiente por um intervalo de tempo determinado (30 ou 60s) e, depois, é pesado.

Os resultados obtidos podem ser vistos nas Figuras D.1 e D.2, para tempo de exposição ao ar ambiente de 30 s e 60 s, respectivamente. Observou-se que, para um tempo total de exposição de 5 minutos, há um aumento na massa do pesa-filtro de até 0,70 mg (Figura D.1, Curva C) e 1,30 mg (Figura D.2, Curva C), quando este fica exposto ao ar ambiente. Estes valores, apesar de insignificantes em relação à massa do pesa-filtro, podem

levar a erros em torno de 1,4 a 2,6 % na medida da massa da amostra e a erros no cálculo da umidade da amostra que podem atingir até valores em torno de 50 %, considerando-se a utilização de uma massa de 50 mg de amostra na determinação de umidade.

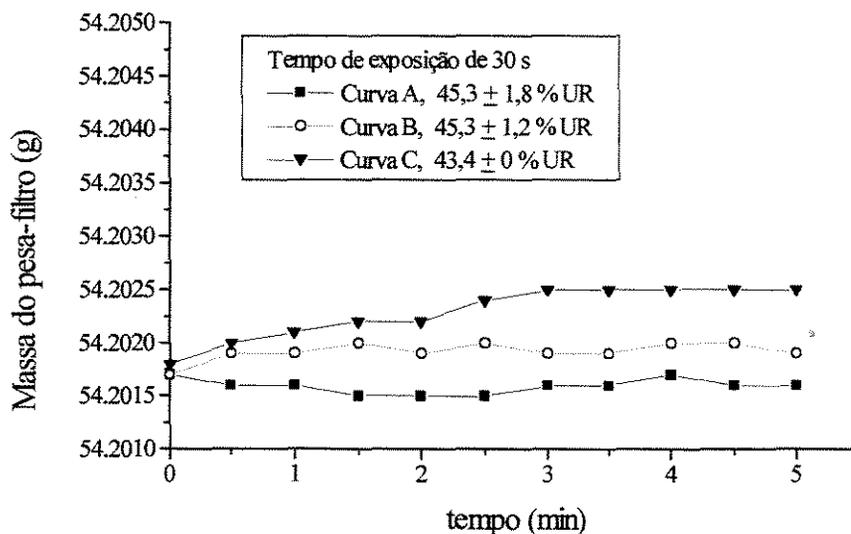


Figura D.1. Variação da massa de um pesa-filtro de vidro quando exposto ao ar ambiente em três situações distintas: (A) 30 s de exposição, secagem da superfície com lenço de papel e depois pesagem; (B) secagem da superfície com lenço de papel, exposição ao ar ambiente por 30 s e pesagem; (C) exposição ao ar ambiente por 30 s e pesagem.

Quando a superfície do pesa-filtro é seca com lenço de papel após a exposição ao ar (procedimento 1), não há variação significativa na massa do mesmo ($\pm 0,1$ mg) para os dois intervalos de tempo de exposição estudados (Curva A, Figuras D.1 e D.2), sendo que a variação observada é da mesma magnitude da reprodutibilidade da medida feita na balança analítica.

Pela Curva B (Figuras D.1 e D.2), que representa os resultados do procedimento (2), pode-se observar que a exposição do pesa-filtro ao ar ambiente provoca um acréscimo de no máximo 0,3 mg e 0,6 mg na massa do mesmo, para os intervalos de tempo de exposição de 30s e 60s, respectivamente.

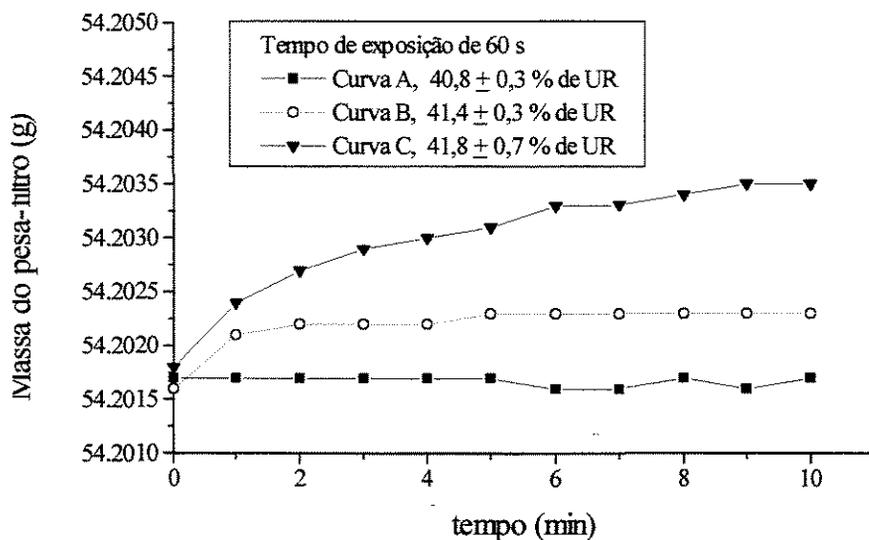


Figura D.2. Variação da massa de um pesa-filtro de vidro quando exposto ao ar ambiente em três situações distintas: (A) 60 s de exposição, secagem da superfície com lenço de papel e depois pesagem; (B) secagem da superfície com lenço de papel, exposição ao ar ambiente por 60 s e pesagem; (C) exposição ao ar ambiente por 60 s e pesagem.

Portanto, pelos resultados obtidos, faz-se necessário adotar procedimentos criteriosos de análises durante a determinação do teor de umidade das amostras de películas de material vítreo, com a finalidade de reduzir os erros devido à condensação de vapor de água do ar ambiente sobre a superfície do pesa-filtro que contém a amostra (ANEXO C).

Anexo E

Determinação do tempo de resfriamento do pesa-filtro no dessecador

O tempo de resfriamento dos pesa-filtros contendo as amostras de películas vítreas, logo após o desprendimento ou depois da secagem em estufa a vácuo para a determinação da umidade, foi determinado fazendo-se um ensaio no qual a temperatura no interior do dessecador (PIREX, com 20 cm de diâmetro) é medida em intervalos de 5 minutos, através de um termopar instalado a 3,0 mm da superfície do pesa-filtro.

Inicialmente, foi preparada uma solução aquosa a 61,5% de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, que foi submetida ao desprendimento a 70,0 °C na câmara de secagem. O pesa-filtro contendo a película vítrea foi colocado em estufa a 105 °C, por 1 hora e, a seguir, dentro do dessecador, onde a temperatura do interior do mesmo foi monitorada durante 2 horas. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura E.1.

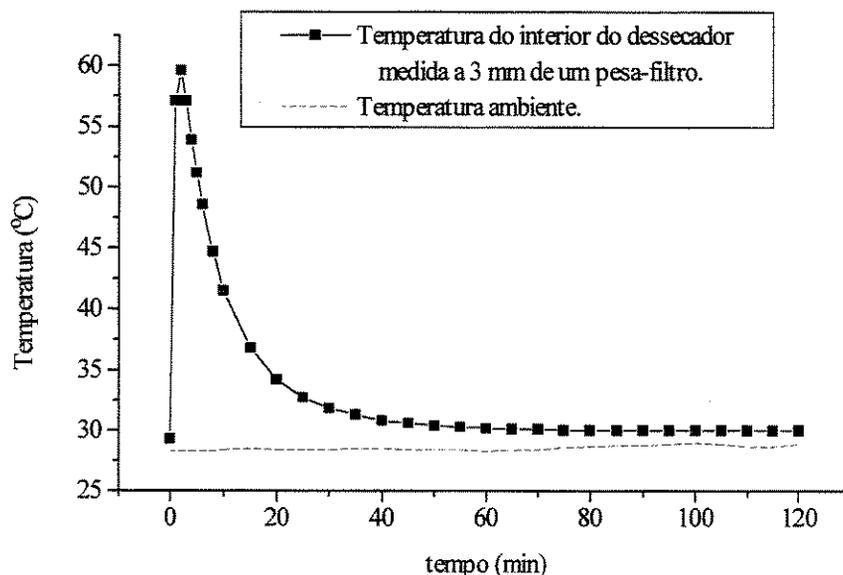


Figura E.1. Resfriamento do dessecador contendo um pesa-filtro a uma temperatura inicial de 105 °C.

Baseado nos resultados obtidos, foi estipulado um tempo de 1 hora para o resfriamento dos pesa-filtros em dessecador, tempo este necessário para que o equilíbrio de temperatura no interior do mesmo seja alcançado.

Anexo F

Determinação da umidade do ar

Neste trabalho, foi adotado o método psicrométrico para a determinação da umidade do ar no interior da câmara de secagem e, também, do ar da sala de testes.

O método se baseia na determinação da temperatura de bulbo úmido. A Equação [F.1] permite a determinação da umidade do ar em termos de sua temperatura, da temperatura de bulbo úmido e de várias propriedades físicas do ar e do vapor (STRUMILLO & KUDRA, 1986).

$$\frac{Y_w - Y}{T_a - T_{aw}} = \frac{h}{k_a} \frac{1}{\Delta H} = \frac{c_H}{\Delta H} \quad [F.1]$$

onde: Y é a umidade absoluta do ar, em base seca (kg/kg); Y_w é a umidade do ar no bulbo úmido, em base seca (kg/kg); T_a é a temperatura absoluta do ar (K); T_{aw} é a temperatura de bulbo úmido do ar (K); h é o coeficiente de transferência de calor ($J / m^2 Ks$); k_a é o coeficiente de transferência de massa (kg / m^2s); c_H é o calor úmido ($J / kg K$); ΔH é o calor latente (J/kg).

A temperatura de bulbo úmido é normalmente determinada pelo recobrimento do bulbo do termômetro com material poroso que é mantido saturado com um líquido. O ar deve passar sobre a superfície do bulbo úmido a uma velocidade suficientemente alta (5 m/s), para assegurar que:

- ◇ a condição do fluxo de ar não seja afetada apreciavelmente pela evaporação do líquido;
- ◇ a transferência de calor por convecção seja grande comparada com a radiação e condução das vizinhanças;

⇒ a razão dos coeficientes de transferência de calor e massa alcance um valor constante.

O gás deve passar por um tempo suficientemente longo para que o equilíbrio seja alcançado, e o líquido deve ser resfriado até a temperatura de bulbo úmido, antes de ser aplicado ao material.

O princípio da determinação da umidade do ar pelo método do psicrômetro é ilustrado na Figura F.1.

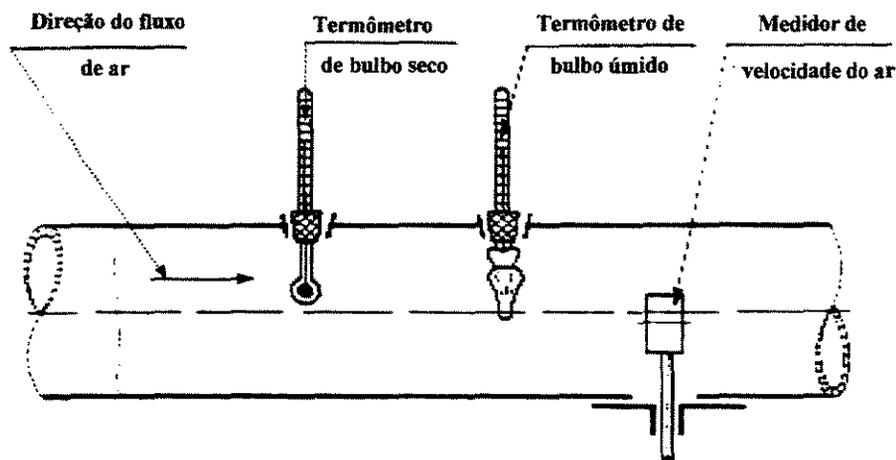


Figura F.1. Princípio do método do psicrômetro.

Da teoria dos termômetros de bulbo úmido, a seguinte equação pode ser obtida:

$$p_{vaW} - p_{va} = \frac{h}{k_a} \frac{1}{\Delta H} \frac{P}{101,3 \times 10^3} (T_a - T_{aW}) = A_p (T_a - T_{aW}) P \quad [F.2]$$

onde: p_{vaW} é a pressão parcial de vapor de água saturado na temperatura de bulbo úmido (Pa); p_{va} é a pressão de vapor de água no ar (Pa); P é a pressão total (Pa); T_a é a temperatura de bulbo seco do ar e T_{aW} (K) é a temperatura de bulbo úmido do ar (K).

A constante psicrométrica (A_p) pode ser determinada pela equação (DÃSCÃLESCU, 1969):

$$A_p = 10^{-5} \left(65 + \frac{6,75}{u_a} \right) \quad [F.3]$$

onde u_a é a velocidade superficial do ar (m/s).

Para a determinação da temperatura de bulbo úmido do ar no interior da câmara de secagem, descrita anteriormente (Item 4.1.3), foi colocado um microventilador a 6,0 cm do termopar de bulbo úmido. O fluxo de ar gerado por este microventilador varia de acordo com a voltagem de alimentação controlada por um adaptador universal (AC/DC, 18W, 0 a 12V). A Figura F.2 mostra a variação da velocidade média do ar gerado pelo microventilador, medido por um anemômetro de fio quente (marca TSI , modelo 8357), em relação à voltagem de entrada.

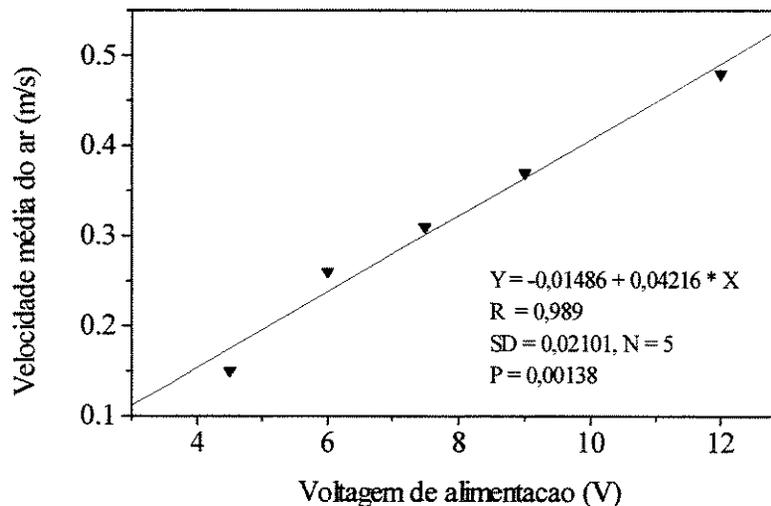


Figura F.2. Variação da velocidade do ar gerado pelo microventilador, em função da voltagem de alimentação.

Para os ensaios de desprendimento, foi adotada a maior voltagem de alimentação (12V), que gera um fluxo de ar com velocidade média de 0,48 m/s.

As temperaturas de bulbo seco e de bulbo úmido do ar dentro da sala de testes foram monitoradas através de dois termopares (ECIL, tipo TF2, cobre-constantan), com os valores lidos através de um indicador de temperatura (ECIL-JOTTA, modelo PJ-Lh). O

fluxo de ar através do termopar de bulbo úmido foi fornecido por um ventilador (MALLORY, 20 cm de diâmetro) colocado a 15,0 cm do mesmo, e a velocidade média do ar foi determinada através do anemômetro de fio quente (Figura F.3).

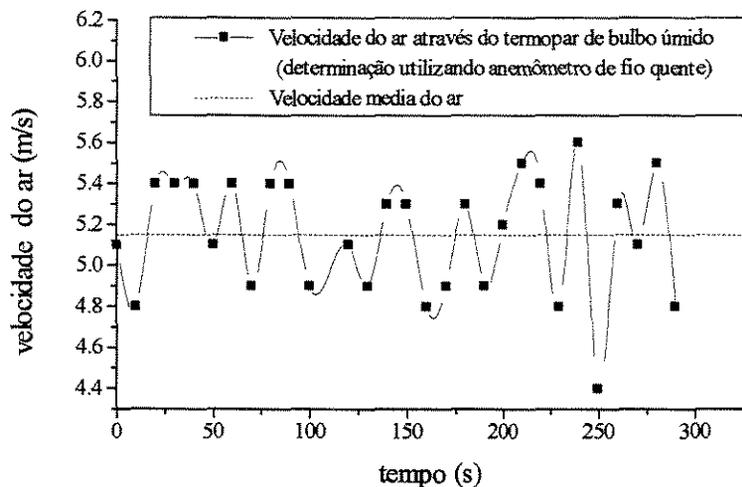


Figura F.3. Velocidade do ar passando pelo termopar de bulbo úmido.

A velocidade média do ar passando pelo termopar de bulbo úmido foi determinada ser igual a $5,1 \pm 0,3$ m/s, medida a uma temperatura média do ar de $22,7 \pm 0,1$ °C (Figura F.4).

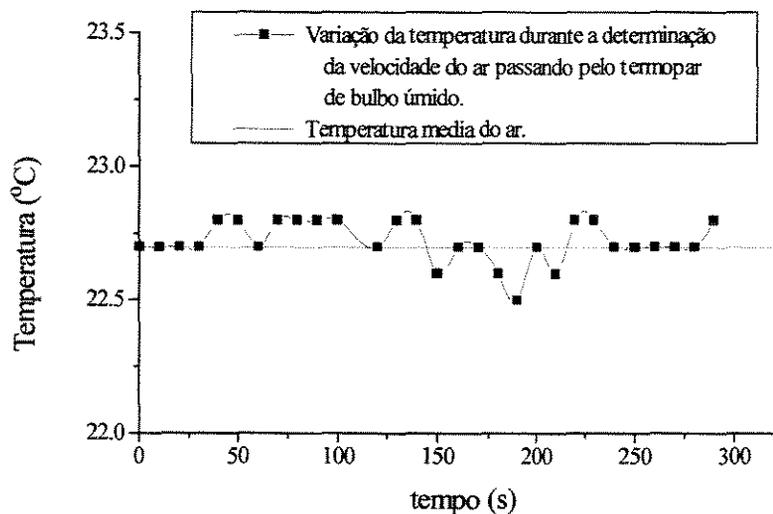


Figura F.4. Variação da temperatura do ar durante a determinação da velocidade do ar que passa pelo termopar de bulbo úmido.

Anexo G

Controle da temperatura e umidade do ar na sala de testes

A uniformidade de temperatura e umidade da sala de testes, durante a realização dos ensaios de desprendimento e de determinação de umidade do material vítreo da pasta, foi conseguida utilizando-se um sistema de condicionamento de ar composto por um condicionador (CONSUL, Air Master 7500 Btu) e um desumidificador de ar (ARSEC, modelo 160M3-U), mantidos ligados durante todos os ensaios.

A variação da temperatura e da umidade do ar da sala de testes, durante um período de 2 horas, pode ser observada nas Figuras G.1 e G.2, respectivamente.

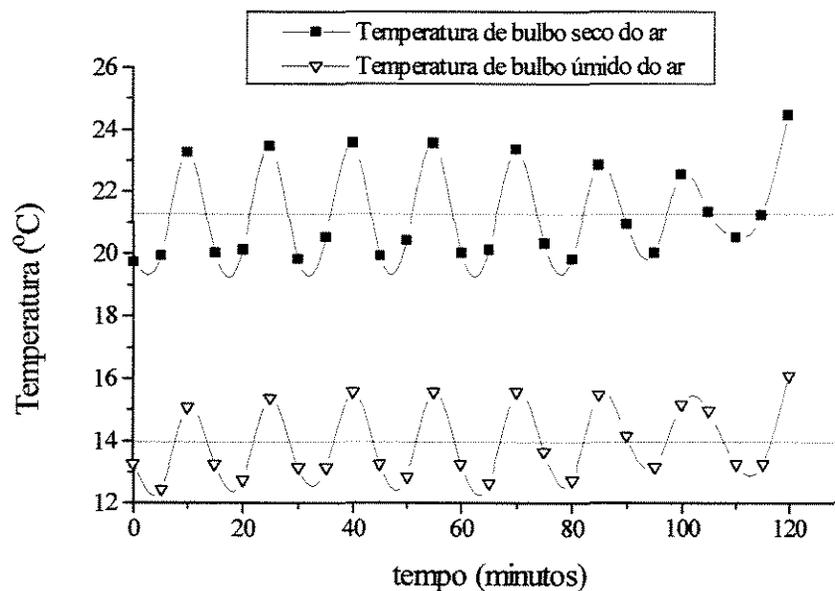


Figura G.1. Variação das temperaturas de bulbo úmido e bulbo seco da sala de testes.

A temperatura média de bulbo úmido do ar foi de $14,0 \pm 1,2$ °C e a de bulbo seco ficou em torno de $21,3 \pm 1,6$ °C. A partir destes dados de temperatura, calculou-se a

variação da umidade relativa do ar (Figura G.2) utilizando-se as expressões apresentadas no ANEXO F. A umidade relativa média do ar na sala de testes foi de $46,1 \pm 2,6 \%$.

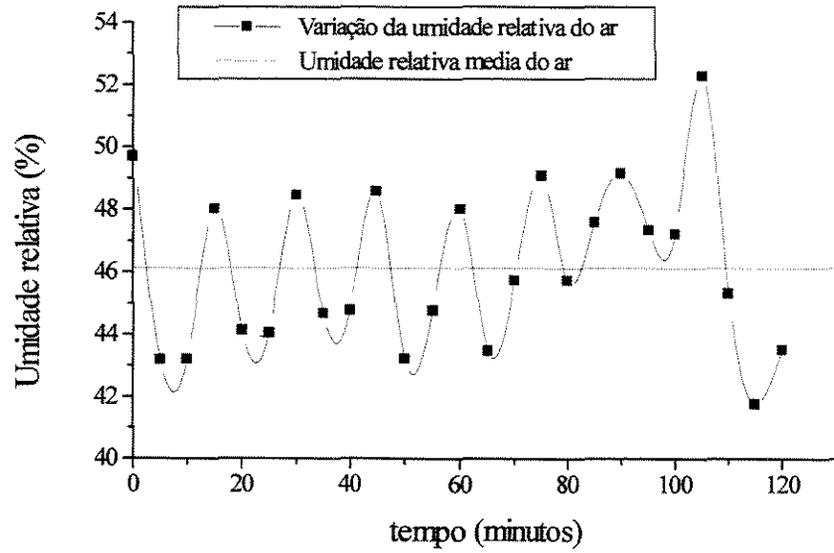


Figura G.2. Variação da umidade relativa do ar dentro da sala de testes.

Anexo H

Perda de umidade do material vítreo

O ensaio realizado para se avaliar a perda de massa da película vítrea da pasta, após o desprendimento, obedeceu às seguintes etapas:

1. Inicialmente, uma película vítrea era preparada por secagem a 70 °C de uma solução aquosa a 66,7 % de maltodextrina MOR-REX[®] 1910, até o completo desprendimento da superfície de uma lâmina de Nylon[®] liso (espessura de espalhamento do material úmido igual a 0,10 mm);
2. A película era colocada em pesa-filtro tarado (estufa a 105 °C por 1 hora, resfriamento em dessecador por 1 hora e subsequente pesagem) e o conjunto resfriado por 1 hora em dessecador, antes de se efetuar a pesagem em balança analítica;
3. O material vitrificado, colocado sobre um filme de papel alumínio, era submetido, dentro da câmara de secagem, a 70 °C por 15 minutos (o pesa-filtro permanece a 105 °C em estufa comum, durante este período);
4. Procedeu-se como nos Itens 2 e 3, até se completarem 105 minutos de secagem.

A Figura H.1 apresenta os resultados obtidos da perda de umidade da película vítrea submetida à secagem a 70 °C, em intervalos de 15 minutos (tempo total de 105 minutos).

Os resultados obtidos mostram que há perda de umidade de até 0,79 % com tempo de exposição de 75 minutos a 70 °C. Este valor é insignificante em relação à massa total da amostra. No entanto, levando-se em consideração a umidade final da película (obtida segundo procedimento descrito no ANEXO C), que foi determinada ser igual a 4,6 %, os erros podem atingir valores de até 17 %, se toda a película já desprendida ficou a esta temperatura por, no mínimo, 75 minutos.

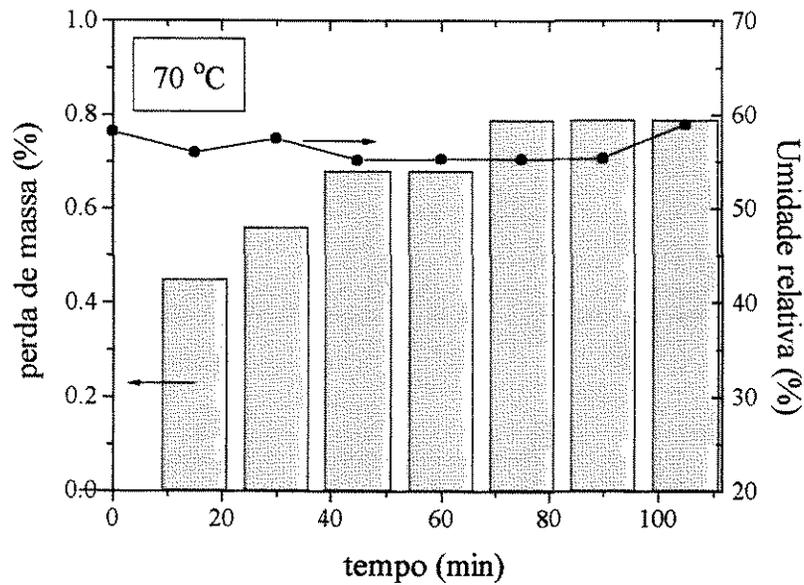


Figura H.1. Perda de umidade de uma película vítrea de maltodextrina MOR-REX® 1910 submetida à secagem a 70 °C em intervalos de 15 minutos.

Durante o ensaio de desprendimento, apenas a porção da película que se desprendeu inicialmente irá sofrer essa perda adicional de umidade. O que ocorre, portanto, é a determinação de uma umidade média, onde o problema de sobressecação é minimizado. Além disso, esta determinação foi realizada nas condições extremas de temperaturas (70°C), onde o efeito da perda de umidade é mais pronunciado.

Anexo I

Isotermas de equilíbrio

As isotermas de equilíbrio para as amostras de maltodextrina RD-111, MOR-REX[®]1910, MOR-REX[®] 1914 e goma arábica foram determinadas a 20 °C, pelo método gravimétrico com medidas descontínuas de diferenças de massa, segundo o procedimento de LABUZA (1983).

Inicialmente, amostras de aproximadamente 4 gramas (pesada em balança analítica, marca OHAUS modelo AP210, com legibilidade e reprodutibilidade de 0,1 mg) foram distribuídas em camadas finas dentro de pesa-filtros de vidro (1,0 cm altura x 3,0 cm de diâmetro). Estes pesa-filtros, a seguir, foram colocados em recipientes plásticos, sendo a umidade relativa de cada frasco fixada entre 12 e 90 %, utilizando-se soluções saturadas de sais. Os sais utilizados foram LiCl, CH₃COOK, MgCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaCl e BaCl₂, com umidades relativas de equilíbrio a 20 °C iguais a 12, 23, 33, 44, 53, 76 e 90 %, respectivamente (LABROUSSE *et al.*, 1992; TEUNOU & FITZPATRICK, 1999). As soluções salinas foram preparadas a 60 °C, para garantir a saturação na temperatura na qual será conduzido o ensaio.

Após fechados os recipientes plásticos contendo a amostra foram colocados em uma caixa de isopor termoestática. Eles foram retirados e abertos após 7 dias e o pesa-filtro contendo a amostra, após tampado, foi pesado em balança analítica. Este procedimento foi repetido até que pesagens sucessivas apresentassem variação inferior a 1 mg/g de sólido seco (0,1 % de erro).

O conteúdo de umidade inicial das amostras de maltodextrina e de goma arábica foi determinado por método gravimétrico como descrito no ANEXO C.

A temperatura e a umidade relativa da sala de testes foram controladas por um condicionador de ar (CONSUL, Air Master 7500 Btu) e um desumidificador de ar (marca ARSEC, modelo 160M3-U), mantidos ligados durante todo o período de duração do ensaio.

As isotermas de equilíbrio obtidas para as amostras de maltodextrina RD-111, MOR-REX[®] 1910 e MOR-REX[®] 1914 e de goma arábica são apresentadas nas Figuras I.1, I.2, I.3 e I.4, a seguir.

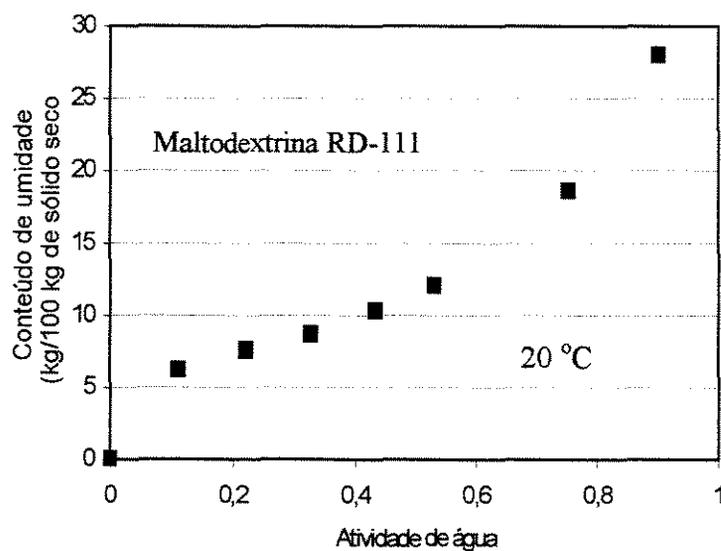


Figura I.1- Isoterma de equilíbrio da maltodextrina RD-111 obtida a 20 °C.

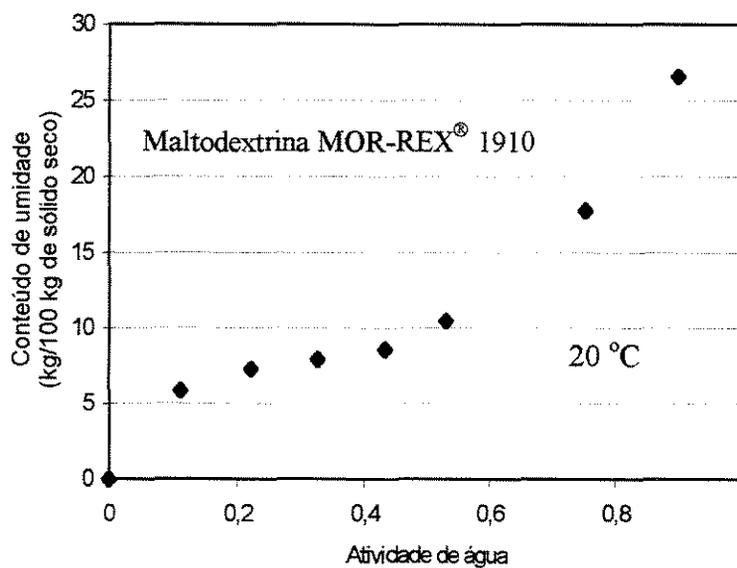


Figura I.2- Isoterma de equilíbrio da maltodextrina MOR-REX[®] 1910 obtida a 20 °C.

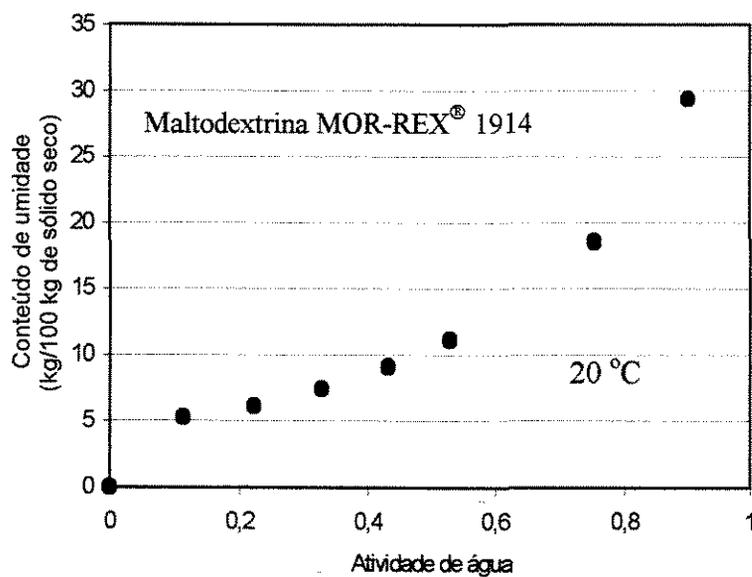


Figura I.3- Isoterma de equilíbrio da maltodextrina MOR-REX® 1914 obtida a 20 °C.

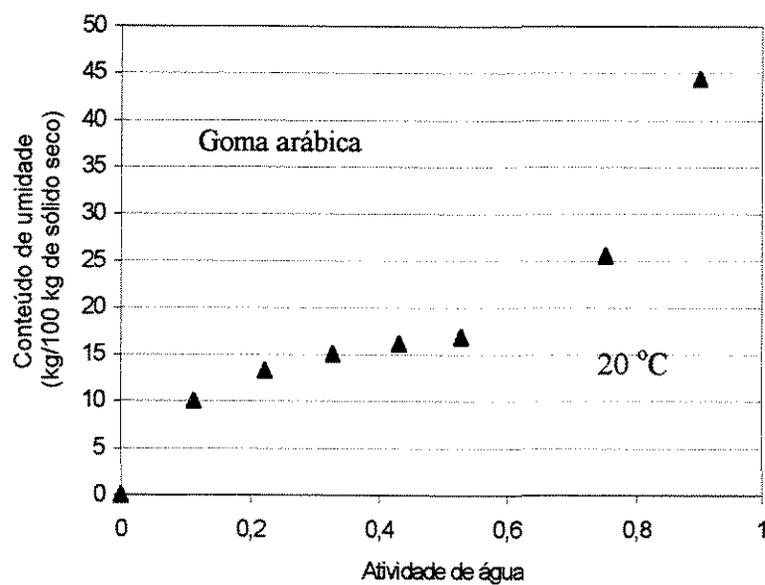


Figura I.4- Isoterma de equilíbrio da goma arábica obtida a 20 °C.