



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

THAYNÁ RUA VIEGAS

# **AGLOMERAÇÃO DE COLÁGENO HIDROLISADO EM LEITO FLUIDIZADO**

Orientador: Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto  
Co-orientador: Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha

CAMPINAS

2017

THAYNÁ RUA VIEGAS

AGLOMERAÇÃO DE COLÁGENO HIDROLISADO EM LEITO FLUIDIZADO  
COM ÁGUA E POLPA DE AMORA

*Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.*

*Orientador:* Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

*Co-orientador:* Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL  
DA DISSERTAÇÃO FINAL DEFENDIDA PELA ALUNA  
THAYNÁ RUA VIEGAS, E ORIENTADA PELO PROF.  
DR. OSVALDIR PEREIRA TARANTO

CAMPINAS

2017

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CNPq, 130932/2015-9

**ORCID:** <http://orcid.org/http://orcid.org/00>

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

V533a Viegas, Thayná Rua, 1990-  
Aglomeração de colágeno hidrolisado em leito fluidizado com água e polpa de amora / Thayná Rua Viegas. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Osvaldir Pereira Taranto.

Coorientador: Sandra Cristina dos Santos Rocha.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Colágeno. 2. Aglomeração. 3. Leito fluidizado. 4. Amora. 5. Granulação.  
I. Taranto, Osvaldir Pereira, 1963-. II. Rocha, Sandra Cristina dos Santos, 1957-.  
III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.  
Título.

#### Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Agglomeration of hydrolyzed collagen in fluidized bed with water and blackberry pulp

**Palavras-chave em inglês:**

Collagen

Agglomeration

Fluidized bed

Blackberry

Granulation

**Área de concentração:** Engenharia de Processos

**Titulação:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Osvaldir Pereira Taranto [Orientador]

Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Louise Emy Kurozawa

**Data de defesa:** 24-02-2017

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Dissertação defendida por Thayná Rua Viegas e aprovada em 24 de fevereiro de 2017  
pela banca examinadora constituída pelos Professores Doutores:

---

Oswaldir Pereira Taranto

---

Melissa Gurgel Adeodato Vieira

---

Louise Emy Kurozawa

## RESUMO

A aglomeração é um processo utilizado para aumentar o tamanho de partículas finas, o que melhora propriedades como tempo de instantaneização e fluidez. Colágeno Hidrolisado (CH) é aplicado nas indústrias farmacêutica e alimentícia, mas se apresenta na forma de um pó fino. O objetivo deste trabalho foi a aglomeração de CH em leito fluidizado utilizando água e polpa de amora como ligantes. Dois planejamentos fatoriais completos  $2^2$  foram usados para estudar os efeitos da temperatura do ar de fluidização (60, 70, 80°C) e a vazão do ligante (0,8, 1,2, 1,6 mL/min) no rendimento do processo (Yld), no diâmetro médio das partículas (dpm), na umidade (Mst) e teor de antocianinas (AT) quando a polpa foi utilizada. Foi observado que, no caso do ligante ser água, menor temperatura do ar e menor vazão de ligante geraram melhor rendimento e menor umidade, enquanto o maior diâmetro médio foi obtido com menor temperatura e maior vazão. Quando a polpa de amora foi utilizada como ligante, menor vazão de ligante e temperatura do ar também resultaram em maior diâmetro médio das partículas e menor umidade, enquanto para AT, uma menor temperatura resultou em maiores teores de antocianinas. Em relação ao rendimento, maior temperatura e vazão ou menor temperatura e vazão mostraram melhores resultados. Em ambos os casos, usando água ou polpa de amora, houve melhora nas propriedades do CH aglomerado e estas foram superiores às apresentadas pelo CH aglomerado comercial.

Palavras-chave: Colágeno hidrolisado, aglomeração, leito fluidizado, polpa de amora, granulação

## ABSTRACT

Granulation is a process utilized in order to enlarge the size of fine particles, which improves properties such as wettability and flowability. Hydrolyzed collagen (HC) is applied in the pharmaceutical and food industries, but presents itself in the form of fine powder. The aim of this work was the granulation of HC in a fluidized bed using water and blackberry pulp as liquid binder. Two full factorial design  $2^2$  were used to study the effect of the temperature of the fluidizing air (60, 70, 80°C) and the flow rate of the liquid binder (0.8, 1.2, 1.6 mL/min) on the process yield (Yld), mean particle diameter (dpm), moisture content (Mst) and total anthocyanins content (AT) when the pulp was used. It was observed that, in case of water as binder, lower air temperature and lower binder flow rate resulted in higher yield and lower moisture content, while higher mean diameter was obtained with lower temperature and higher flow rate. When blackberry pulp was utilized as binder, lower binder flow rate and air temperature resulted in higher particle mean diameter and lower moisture content, while for AT, a lower temperature resulted in higher anthocyanins content. Regarding yield, lower temperature and flow rate or higher temperature and flow rate showed better results. In both cases, using water or blackberry pulp, there were improvements in agglomerated HC properties, which were superior compared to those presented by commercial agglomerated.

Key words: hydrolyzed collagen, agglomeration, fluid bed, blackberry pulp, granulation

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho só está chegando agora às suas mãos graças a um grupo de pessoas muito especiais. Mas, antes delas, gostaria de agradecer à Deus que me fez acreditar no impossível e prosseguir com esperança até aqui.

Muito obrigada, mãe e pai, pelo seu apoio incondicional quando falei que queria estudar *ainda* mais e me dedicar àquilo que realmente amo. Mãe, obrigada por ter ajudado a fazer de todos os meus sonhos realidade. Estendo meu agradecimento a toda a minha família também. Ao meu companheiro, Danilo, parabéns pelo enorme aprendizado em engenharia química que lhe obriguei a ter nos últimos meses. Obrigada pela ajuda, pelas dicas e pelo “vai dar tudo certo” de cada dia.

Muito obrigada aos meus professores, desde o começo da minha história até hoje, que me fizeram amar a escola e a universidade como se fossem meu segundo lar. Especialmente, à professora Maria de Fátima Medeiros da UFRN que me disse “seu lugar é na UNICAMP”. Obrigada à professora Márcia Duarte e Ana Lúcia da Mata por me acolherem e me ensinarem o que é pesquisa em seus laboratórios. Obrigada ao professor Kassio de Lima por me ensinar da forma mais divertida como escrever um artigo e publicá-lo. Obrigada por acreditarem em mim.

Agradeço ao meu professor orientador Osvaldir Taranto e minha co-orientadora Sandra Rocha pela disponibilidade e empenho em me ajudar a desvendar desde as pequenas dúvidas até os grandes mistérios. Obrigada à UNICAMP e ao CNPq por abrirem as portas dos seus laboratórios e pelo suporte financeiro.

A todos os meus colegas da UNICAMP, em especial Lívia Alencar, pelas risadas e momentos de desespero compartilhados nesses dois anos. Aos colegas de laboratório por todo aprendizado conjunto e companheirismo. Aos meus amigos do CEFET-RN que me ensinaram o verdadeiro significado da palavra amizade. Andrey, Elder, Jeniffer, Khadija, Pong, Renato, Rômulo, vocês estão comigo em todos os momentos.

Finalmente, agradeço a todos que acreditam na Educação e na Pesquisa e tiveram a coragem de dedicar suas vidas a essa profissão desafiadora e maravilhosa. Obrigada por dar o exemplo e deixar as marcas no caminho para que nós possamos seguir hoje.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3-1</b> Equipamentos usualmente utilizados na aglomeração úmida: (a) Leito fluidizado, (b) Misturador de corte elevado, (c) Tambor rotativo, (d) Placa giratória	22
<b>Figura 3-2</b> Mecanismos de aglomeração	22
<b>Figura 3-3</b> Estados de saturação das pontes líquidas	23
<b>Figura 3-4</b> Mapa de Regime de Nucleação	25
<b>Figura 3-5</b> Mapa de regime de crescimento dos grânulos	27
<b>Figura 3-6</b> Representação dos diferentes regimes do leito fluidizado	30
<b>Figura 3-7</b> Diagrama de Geldart para classificação das partículas	32
<b>Figura 3-8</b> Amora-preta produzida em Minas-Gerais, Brasil	36
<b>Figura 3-9</b> Diagrama de atividade e estabilidade de água	46
<b>Figura 4-1</b> Parâmetros do colágeno hidrolisado, produto aglomerado e ligantes que serão estudados	47
<b>Figura 4-2</b> Sistema Experimental	49
<b>Figura 4-3</b> (a) Analisador Halogênio de Umidade HR83 (b) Curva esquemática da perda de massa da amostra em função da taxa de aquecimento	52
<b>Figura 4-4</b> Curvas de calibração do analisador halogêneo de umidade versus método de Referência (estufa 150°C/24h)	53
<b>Figura 4-5</b> (a) Esquema de funcionamento do instantaneizador (b) Fotografia do dispositivo	54
<b>Figura 5-1</b> Fotografias de momentos selecionados do teste de Tempo de Instantaneização do colágeno	66
<b>Figura 5-2</b> Fatores de forma para os diferentes tamanhos de partícula do CH (matéria-prima)	67
<b>Figura 5-3</b> Partículas de CH (matéria-prima), obtidas pelo microscópio (a) e em modo binário (b)	68
<b>Figura 5-4</b> Queda de pressão em função velocidade de fluidização do ar para 500 g de CH para (•) ida e (•) volta	70
<b>Figura 5-5</b> Gráfico de Pareto para Rendimento do Processo de Aglomeração de CH usando água como ligante	72
<b>Figura 5-6</b> Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para Rendimento do processo de aglomeração de CH com água	74
<b>Figura 5-7</b> Gráfico de Pareto para Diâmetro médio de partícula da Aglomeração de CH usando água como ligante	75
<b>Figura 5-8</b> Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para Diâmetro médio de partícula de aglomeração de CH com água	77
<b>Figura 5-9</b> Gráfico de Pareto para Umidade do produto da Aglomeração de CH usando água como ligante	78

<b>Figura 5-10</b> Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para Umidade do produto de aglomeração de CH com água.....	80
<b>Figura 5-11</b> Relação entre o diâmetro médio de partícula e o tempo de instantaneização para os aglomerados de CH com água.....	83
<b>Figura 5-12</b> Distribuição de tamanho de partículas para a matéria-prima, produto aglomerado comercial e produto aglomerado em todas as condições estudadas da aglomeração do CH com água .....	84
<b>Figura 5-13</b> Distribuição de tamanhos de partículas para os ensaios 3, 4 e 5 (pontos centrais) do planejamento experimental utilizando água como ligante.....	85
<b>Figura 5-14</b> Distribuição de tamanhos de partículas para os ensaios 1, 2, 6 e 7 do planejamento experimental utilizando água como ligante.....	85
<b>Figura 5-15</b> Partículas de CH aglomerado (ensaio 6), obtidas pelo microscópio (a) e em modo binário (b).....	88
<b>Figura 5-16</b> Imagens obtidas pelo microscópio, em modo binário, do CH aglomerado com água em vários intervalos de diâmetro médio.....	89
<b>Figura 5-17</b> Fator de forma Circularidade para os diferentes tamanhos de partícula do CH aglomerado com água e CH aglomerado comercial.....	89
<b>Figura 5-18</b> Fator de forma Arredondamento para os diferentes tamanhos de partícula do CH aglomerado com água e CH aglomerado comercial.....	90
<b>Figura 5-19</b> Fator de forma Elongação para os diferentes tamanhos de partícula do CH aglomerado com água e CH aglomerado comercial .....	91
<b>Figura 5-20</b> Fator de forma Compacidade para os diferentes tamanhos de partícula do CH.....	91
<b>Figura 5-21</b> Gráfico de Pareto para Rendimento do Processo de Aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante.....	94
<b>Figura 5-22</b> Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para Rendimento do Processo de aglomeração de CH com polpa de amora .....	95
<b>Figura 5-23</b> Gráfico de Pareto para Diâmetro Médio de partícula da Aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante .....	97
<b>Figura 5-24</b> Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para Diâmetro médio de partícula de CH com polpa de amora.....	99
<b>Figura 5-25</b> Gráfico de Pareto para Umidade do produto de Aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante.....	100
<b>Figura 5-26</b> Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para Umidade do Produto da aglomeração de CH com polpa de amora .....	101
<b>Figura 5-27</b> Gráfico de Pareto para Teor de Antocianinas da Aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante.....	103
<b>Figura 5-28</b> Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para Teor de Antocianinas dos aglomerados de CH com polpa de amora.....	104
<b>Figura 5-29</b> Relação entre o diâmetro médio de partícula e o tempo de instantaneização para os aglomerados de CH com polpa de amora.....	108

<b>Figura 5-30</b> Distribuição de tamanho de partículas para a matéria-prima e produto aglomerado comercial e em todas as condições estudadas tendo polpa de amora como ligante.....	109
<b>Figura 5-31</b> Distribuição de tamanho de partículas para ensaios 3, 4 e 5 (pontos centrais) do planejamento experimental utilizando polpa de amora como ligante ....	110
<b>Figura 5-32</b> Distribuição de tamanho de partículas para ensaios 1, 2, 6 e 7 do planejamento experimental utilizando polpa de amora como ligante.....	110
<b>Figura 5-33</b> Partículas de CH aglomerado (ensaio 2), obtidas pelo microscópio (a) e em modo binário (b).....	112
<b>Figura 5-34</b> Imagens obtidas pelo microscópio, em modo binário, do CH aglomerado com polpa de amora em vários intervalos de diâmetro médio.....	114
<b>Figura 5-35</b> Fator de forma Circularidade para os diferentes tamanhos de partícula do CH aglomerado com polpa de amora e CH aglomerado comercial.....	115
<b>Figura 5-36</b> Fator de forma Arredondamento para os diferentes tamanhos de partícula do CH aglomerado com polpa de amora e CH aglomerado comercial.....	115
<b>Figura 5-37</b> Fator de forma Elongação para os diferentes tamanhos de partícula do CH aglomerado com polpa de amora e CH aglomerado comercial .....	116
<b>Figura 5-38</b> Fator de forma Compacidade para os diferentes tamanhos de partícula do CH aglomerado com polpa de amora e CH aglomerado comercial.....	116

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 4-1</b> Condições operacionais dos ensaios preliminares .....	61
<b>Tabela 4-2</b> Tempo de secagem e tempo de atomização utilizado nos ensaios intermitentes.....	62
<b>Tabela 4-3</b> Variáveis fixadas no planejamento experimental da aglomeração do CH63	
<b>Tabela 4-4</b> Fatores e Níveis do planejamento experimental da aglomeração de CH .63	
<b>Tabela 4-5</b> Matriz de planejamento experimental da aglomeração de CH tendo água como ligante.....	64
<b>Tabela 4-6</b> Matriz de planejamento experimental da aglomeração de CH tendo polpa de amora como ligante .....	64
<b>Tabela 5-1</b> Caracterização físico-química do CH.....	65
<b>Tabela 5-2</b> Fluidez do colágeno a partir dos índices de Carr e Hausner.....	66
<b>Tabela 5-3</b> Características físico-químicas da polpa de amora.....	69
<b>Tabela 5-4</b> Matriz do planejamento experimental com variáveis codificadas, reais e rendimento do processo, umidade em base seca, atividade água e diâmetro médio de partícula.....	71
<b>Tabela 5-5</b> Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração de CH usando água como ligante, utilizando erro puro para o Rendimento do Processo.....	72
<b>Tabela 5-6</b> Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental da aglomeração de CH com água, tendo o Rendimento do Processo como resposta .....	73
<b>Tabela 5-7</b> Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração de CH usando água como ligante, utilizando erro puro para o Diâmetro médio de partícula.....	75
<b>Tabela 5-8</b> Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental da aglomeração de CH com água, tendo o Diâmetro médio de partícula como resposta.....	76
<b>Tabela 5-9</b> Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração de CH usando água como ligante, utilizando erro puro para a Umidade do produto .....	78
<b>Tabela 5-10</b> Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental da aglomeração de CH com água, tendo Umidade do produto como resposta .....	79
<b>Tabela 5-11</b> Nível de Fluidez a partir do índice Hausner do CH e CH aglomerado ..	81
<b>Tabela 5-12</b> Nível de Fluidez a partir do índice Hausner do CH e CH aglomerado ..	82
<b>Tabela 5-13</b> Tempo de Instantaneização para o CH, CH aglomerado e CH aglomerado comercial.....	83
<b>Tabela 5-14</b> Diâmetro médio das partículas e distribuição estatística de tamanhos dos ensaios experimentais e CH aglomerado comercial .....	84

<b>Tabela 5-15</b> Atividade de água para CH, CH aglomerado e CH aglomerado comercial .....	92
<b>Tabela 5-16</b> Matriz do planejamento experimental com variáveis codificadas, reais e rendimento do processo, umidade em base seca, umidade, diâmetro médio de partícula e teor de antocianinas em base seca .....	93
<b>Tabela 5-17</b> Análise dos efeitos principais e de interação no planejamento experimental da aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante para o Rendimento do Processo .....	94
<b>Tabela 5-18</b> Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental da aglomeração de CH com polpa de amora, tendo o Rendimento do Processo como resposta.....	96
<b>Tabela 5-19</b> Análise dos efeitos principais e de interação no planejamento experimental da aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante para o Diâmetro Médio .....	96
<b>Tabela 5-20</b> Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental, tendo o Diâmetro médio dos aglomerados como resposta .....	98
<b>Tabela 5-21</b> Análise dos efeitos principais e de interação no planejamento experimental da aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante, utilizando erro puro para a Umidade do produto.....	100
<b>Tabela 5-22</b> Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental, tendo Umidade do produto como resposta .....	102
<b>Tabela 5-23</b> Análise dos efeitos principais e de interação no planejamento experimental da aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante, utilizando erro puro para o Teor de Antocianinas .....	103
<b>Tabela 5-24</b> Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental, tendo Teor de Antocianinas como resposta.....	105
<b>Tabela 5-25</b> Nível de Fluidez a partir do índice Hausner do CH e CH aglomerado	106
<b>Tabela 5-26</b> Nível de Fluidez a partir do índice Hausner do CH e CH aglomerado	107
<b>Tabela 5-27</b> Tempo de Instantaneização para o CH, CH aglomerado e CH aglomerado comercial.....	107
<b>Tabela 5-28</b> Diâmetro médio das partículas e distribuição estatística de tamanhos dos ensaios experimentais e CH aglomerado comercial .....	109
<b>Tabela 5-29</b> Atividade de água para CH, CH aglomerado e CH aglomerado comercial .....	117

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 3-1</b> Composição química de amoras do U.S. Department of Agriculture Nutrient Database.....	37
<b>Quadro 3-2</b> Antocianinas totais de amoras em vários estudos .....	38
<b>Quadro 3-3</b> Relação entre o índice de Hausner (HR) e o nível de fluidez .....	40
<b>Quadro 3-4</b> Relação entre o índice de Carr (ICarr) e o nível de fluidez.....	40
<b>Quadro 3-5</b> Tipos de colágeno e suas características .....	42
<b>Quadro 3-6</b> Características da circularidade.....	45

## NOMENCLATURA

### Letras latinas

AT	Teor de Antocianinas totais	mg/L
S	Área de superfície bidimensional	[ $\mu\text{m}^2$ ]
$a_w$	Atividade de água	-
CH	Colágeno hidrolisado	-
Mst	Conteúdo de umidade	[% d.m.]
$dp_{eq}$	Diâmetro equivalente	[ $\mu\text{m}$ ]
$dp_m$	Diâmetro médio de partícula	[ $\mu\text{m}$ ]
$F_d$	Fator de diluição	-
HR	Índice de Hausner	-
$I_{Carr}$	Índice de Carr	%
$m_{elut}$	Massa de material elutriado	g
$m_i$	Massa inicial	g
$m_{inc}$	Massa de material incrustado	g
$m_f$	Massa final	g
$m_{torrões}$	Massa de torrões	g
$m_{amostra}$	Massa da amostra	g
Yld	Rendimento do processo	[%]
$T_f$	Temperatura do ar de fluidização	[°C]
$Q_{lig}$	Vazão do ligante	[mL/min]

### Letras gregas

$\eta$	Rendimento do processo	%
$\rho_t$	Densidade do leito compactado	m/ L <sup>3</sup>
$\rho_b$	Densidade do leito	m/ L <sup>3</sup>

## SUMÁRIO

### AGRADECIMENTOS

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE TABELAS

### LISTA DE QUADROS

### NOMENCLATURA

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2 OBJETIVO.....</b>	<b>20</b>
2.1    Objetivos específicos .....	20
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
3.1 Aglomeração .....	21
3.1.1 Umidificação e Nucleação .....	23
3.1.2 Mapa do Regime de Nucleação .....	24
3.1.3 Consolidação e Crescimento .....	26
3.1.4 Fricção e Quebra .....	28
3.2 Fluidização.....	29
3.3 Aglomeração em Leito Fluidizado.....	33
3.5 Amora-preta .....	36
3.6 Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas do Aglomerado .....	39
3.6.1 Fluidez.....	39
3.6.2 Tempo de Instantaneização .....	40
3.4 Colágeno .....	41
3.6.3 Morfologia .....	44
3.6.4 Atividade de água .....	46
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
4.1 Matéria-prima .....	48
4.2 Equipamento e variáveis de processo .....	48
4.3 Caracterização do colágeno hidrolisado e aglomerado.....	52
4.3.1 Umidade .....	52
4.3.2 Tempo de instantaneização .....	53
4.3.3 Fluidez.....	54
4.3.4 Diâmetro médio e distribuição de tamanhos.....	55
4.3.5 Morfologia .....	55
4.3.6 Atividade de água .....	56
4.3.7 Teor de proteínas.....	57
4.4 Caracterização físico-química dos ligantes.....	58
4.4.1 Densidade.....	58
4.4.2 Sólidos totais.....	58
4.4.3 Teor de antocianinas .....	58
4.5 Rendimento do processo .....	59
4.6 Testes Preliminares .....	60
4.6.1 Fluidodinâmica do Leito .....	60
4.6.2 Definição das condições operacionais .....	61
4.7 Planejamento experimental.....	62

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>65</b>
5.1 Caracterização físico-química da matéria-prima .....	65
5.1.1 Tempo de instantaneização .....	65
5.1.2 Fluidez.....	66
5.1.3 Morfologia .....	67
5.2 Fluidodinâmica do Leito .....	69
5.3 Planejamento experimental para aglomeração do CH com água como ligante.....	70
5.3.1 Análise do Rendimento de processo .....	72
5.3.2 Análise do Diâmetro médio do aglomerado .....	75
5.3.3 Análise da Umidade do produto final .....	78
5.4 Caracterização do CH aglomerado com água como ligante .....	81
5.4.1 Fluidez.....	81
5.4.2 Tempo de Instantaneização.....	82
5.4.3 Diâmetro médio e Distribuição de tamanhos.....	83
5.4.4 Morfologia .....	86
5.4.5 Atividade de água .....	92
5.5 Planejamento experimental para aglomeração do CH com polpa de amora como ligante .....	92
5.5.1 Análise do Rendimento de processo .....	94
5.5.2 Análise do Diâmetro Médio de Partícula.....	96
5.5.3 Análise da Umidade do produto final .....	99
5.5.4 Teor de Antocianinas .....	102
5.6 Caracterização do CH aglomerado com polpa de amora como ligante .....	106
5.6.1 Fluidez.....	106
5.6.2 Tempo de Instantaneização.....	107
5.6.3 Diâmetro médio e Distribuição de tamanhos.....	108
5.6.4 Morfologia .....	111
5.6.5 Atividade de água .....	117
5.7 Comparação entre a Aglomeração utilizando água e polpa de amora .....	118
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>120</b>
6.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	121
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>122</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo das partículas sólidas foi por muito tempo tratado sob o âmbito da tecnologia, e não da ciência, pois os modelos obtidos eram voltados à aplicação direta nas indústrias. Hoje, a comunidade científica trabalha para elaborar modelos e uma base sólida da Ciência de Partículas. O grande desafio é obter modelos para partículas de tamanhos e formas heterogêneas e de diferentes características físico-químicas, e ainda trabalhar em equipamentos que exigem o controle de diversas variáveis de processo. Diversas operações envolvem o processamento de partículas sólidas na indústria. Com efeito, 60% dos produtos são manufaturados como particulados e 20% utilizam pós como ingredientes, o que em 2001 já somava um valor anual de aproximadamente 1 trilhão de dólares nos Estados Unidos (IVESON, 2001).

A aglomeração, também conhecida como granulação, tem como objetivo aumentar o tamanho de partículas, as quais serão então denominadas aglomerados ou grânulos. Esse processo é muito utilizado na indústria, principalmente na farmacêutica, na química e na alimentícia, tendo como vantagens a facilitação da manipulação, armazenamento e transporte das partículas, além da melhora da homogeneidade e fluidez delas. Na indústria de alimentos, a aglomeração permite que os produtos melhorem as características de instantaneização, o que é essencial na reconstituição, além de ser possível obter partículas de tamanho e propriedades específicas. Nas áreas farmacêutica e química, a aglomeração facilita o manuseio, transporte e processamento, além de eliminar os problemas ao ambiente e operador causados pelo manuseio de pós (SALEH; GUIGON, 2009a).

Na aglomeração em leito fluidizado, as partículas sólidas são fluidizadas e agitadas através do ar aquecido que entra pela parte inferior do equipamento, enquanto um bico de atomização umidifica as partículas com um ligante. Apesar de complexa, a aglomeração em leito fluidizado oferece muitas vantagens, tais como uma boa troca de calor e massa, a possibilidade de um aumento no tamanho da partícula geralmente superior à de outros equipamentos e de realização de todas as etapas do processo num mesmo equipamento (SALEH; GUIGON, 2009b).

Neste contexto, a aglomeração de colágeno hidrolisado (CH) em leito fluidizado utilizando como ligante água e polpa de amora vai, além de gerar partículas maiores,

melhorando seu processamento e instantaneização, e adicionar os benefícios nutricionais da amora ao produto proteico. O colágeno é estudado há mais de um século e sua demanda no mercado é cada vez maior (VINNARS; WILMORE, 2003; HUANG, 2015). O CH consiste em um produto proteico com características antioxidantes, o qual mostra resultados positivos em estudos da área de farmácia e medicina em relação a enfermidades relacionadas à pele, ossos, articulações, entre outras.

A amora-preta, por sua vez, é uma fruta cuja cultura vai ocupando cada vez mais espaço na agricultura brasileira, principalmente no sul e sudeste do país. Ela é rica em vitaminas, ferro e antocianinas, um importante corante e oxidante que ajuda a prevenir e tratar doenças degenerativas. Além disso, possui apenas 50-55 calorias em 100 g do fruto, 1,5% de proteínas e 3,5-4,7% de fibras em sua composição (VIZZOTTO, 2008).

O crescimento de doenças crônicas não transmissíveis (DCNT), tais como doenças respiratórias crônicas, doenças cardiovasculares e diabetes, tem como um dos principais motivos o aumento da obesidade e sedentarismo da população. As DCNT foram responsáveis por 72% das causas de morte no Brasil e 63% no mundo (MALTA; MORAIS NETO; SILVA, 2011). Os alimentos industrializados normalmente contêm altas percentagens de gorduras hidrogenadas e carboidratos simples, o que contribui para o aumento da obesidade da população. Por isso, atualmente, há uma grande cobrança por parte dos consumidores de que seus alimentos sejam mais nutritivos e até mesmo funcionais, com baixos teores de gordura e sódio.

Segundo o Plano de estratégias de Ações Estratégicas para o Enfrentamento das Doenças Crônicas Não Transmissíveis no Brasil 2011-2022 (MALTA; MORAIS NETO; SILVA, 2011), para reverter esse quadro, deve-se aumentar o consumo de frutas, verduras, legumes e cereais integrais, substituindo alimentos de alto valor energético e baixo valor nutritivo. Portanto, o consumo regular de frutas, como a amora, aliado a exercícios físicos e uma dieta equilibrada, com devidas suplementações proteicas e vitamínicas necessárias, pode prevenir e tratar esses tipos de doenças.

Baseado no exposto, esta dissertação visa contribuir com a pesquisa para a produção de alimentos e suplementos proteicos funcionais instantâneos, ricos em antocianinas. Este trabalho testou a água, que é um ligante de baixo custo e alta disponibilidade e polpa de amora, o qual seria um ligante não convencional e com o

potencial de agregar teor de antocianinas no produto final. Vários estudos atualmente comprovam o potencial do colágeno hidrolisado no tratamento e prevenção de diversas doenças. Essa dissertação busca viabilizar a aplicabilidade do colágeno hidrolisado em alimentos através da sua aglomeração, sendo, portanto, um estudo atual e relevante para a sociedade. O objetivo do trabalho foi testar os ligantes água e polpa de amora, assim como as condições mais adequadas para aglomerar colágeno hidrolisado em leite fluidizado.

## 2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é selecionar condições operacionais adequadas para a aglomeração de colágeno hidrolisado em leito fluidizado, escala de laboratório. Os parâmetros estudados são a vazão do ligante e a temperatura do ar de fluidização. Visando a produção de um alimento com características nutracêuticas, a aglomeração será realizada tendo água e polpa de amora como ligantes.

### 2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar a matéria-prima, CH, através de testes de umidade, tempo de instantaneização, fluidez, teor de proteína, atividade de água, diâmetro médio de partícula, distribuição de tamanhos de partículas e morfologia;
- Estudar o comportamento fluidodinâmico do colágeno hidrolisado e definição de parâmetros fluidodinâmicos do leito fluidizado;
- Realizar testes preliminares para definição da amplitude de variação dos fatores estudados;
- Caracterizar a polpa de amora a ser utilizada como ligante a partir de testes de umidade, densidade relativa, teor de antocianinas e sólidos totais;
- Estudar a influência da vazão do ligante e da temperatura do ar de fluidização no diâmetro médio, umidade do produto aglomerado, no rendimento do processo e teor de antocianinas, quando a polpa de amora for utilizada, por meio da realização de dois planejamentos experimentais fatoriais  $2^2$ , ambos com três pontos centrais.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, uma revisão bibliográfica apresenta os mecanismos do processo de aglomeração e as propriedades físico-químicas das partículas. Também são expostos conceitos importantes de leito fluidizado e a aglomeração de pós alimentícios em leito fluidizado, assim como trabalhos científicos dessa área, são introduzidos e posteriormente citados para comparação e discussão dos dados e conclusões obtidos. Além disso a matéria prima, CH e o ligante polpa de amora são apresentados.

#### 3.1 Aglomeração

Aglomeração (ou Granulação) é o processo no qual partículas sólidas se juntam através de forças de ligação interparticulares para formar partículas semipermanentes de tamanhos maiores (aglomerados ou grânulos) nos quais ainda é possível identificar as partículas originais (PIETSCH, 2003). De acordo com o processo empregado, o tamanho dos aglomerados pode variar, em geral, de 0,1 a 50 mm (SALEH; GUIGON, 2009a).

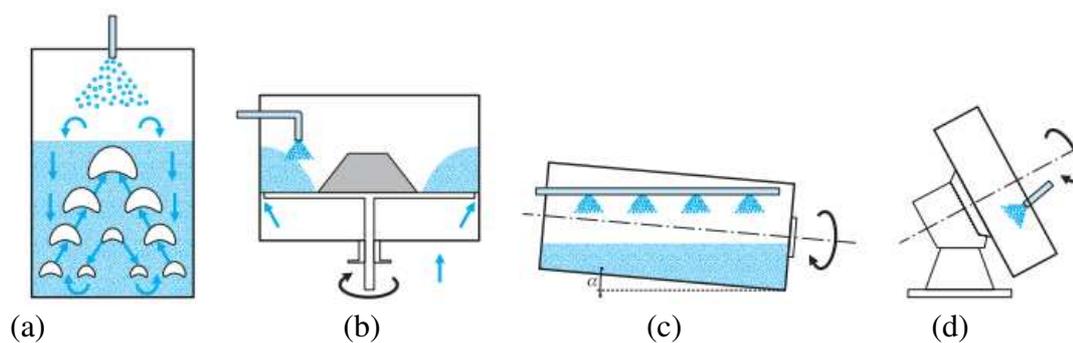
A aglomeração pode ser realizada por diversos motivos, entre eles: melhorar o processamento do produto, evitando perdas, inalação e explosões; melhorar a fluidez e tempo de instantaneização; realizar a mistura de partículas que poderiam segregar durante seu processamento; obter partículas em uma faixa específica de tamanhos (IVESON *et al.*, 2001; LITSTER; ENNIS, 2004; SALEH; GUIGON, 2009a).

Existem diferentes métodos para realizar o processo de aglomeração. Ele pode ocorrer naturalmente através de forças físicas presentes no meio ou, na maioria dos casos, ocorrer com auxílio de um ligante. A **aglomeração a seco** não utiliza um ligante líquido: a pressão é a responsável pela coesão das partículas, através da diminuição do espaçamento entre elas e o aumento da superfície de contato, garantindo a resistência mecânica dos aglomerados. A **aglomeração úmida** utiliza um ligante líquido ou uma solução aquosa de um ligante para promover a adesão das partículas. O ligante formará ligações líquidas ou sólidas (após a evaporação do ligante), reforçando a interação entre as partículas e levando a seu crescimento (COUTO; GONZÁLEZ ORTEGA; PETROVICK, 2000; SALEH; GUIGON, 2009a).

Os equipamentos mais utilizados na aglomeração úmida são leito fluidizado,

tambor rotativo, misturador de corte elevado ou placa giratória, apresentados na Figura 3-1. Apesar de cada equipamento ter suas características inerentes, o desafio da aglomeração é o mesmo: obter o produto final com as características desejadas, com boa reprodutibilidade, a um baixo custo.

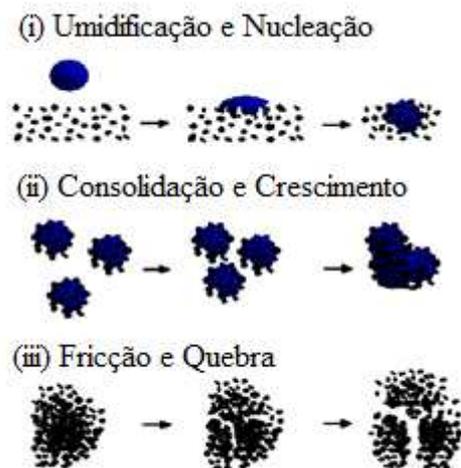
**Figura 3-1** Equipamentos usualmente utilizados na aglomeração úmida: (a) Leito fluidizado, (b) Misturador de corte elevado, (c) Tambor rotativo, (d) Placa giratória



Fonte: SALEH; GUIGON, 2009a

O processo de aglomeração pode ser dividido em três etapas (Figura 3-2) que afetam a qualidade dos aglomerados formados: (1) umidificação e nucleação, (2) consolidação e crescimento, (3) fricção e quebra, as quais serão detalhadas em seguida.

**Figura 3-2** Mecanismos de aglomeração



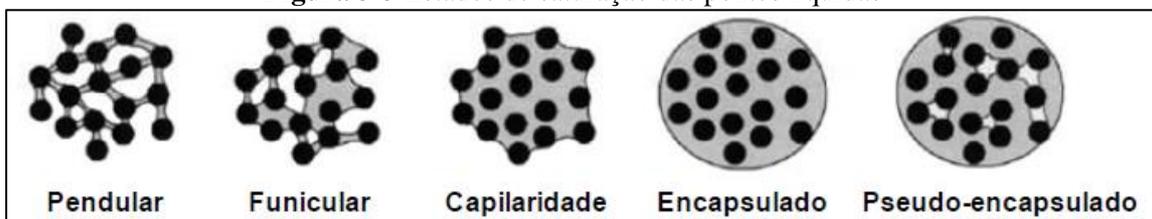
Fonte: IVESON *et al.*, 2001; TARANTO; ROCHA, 2014

### 3.1.1 Umidificação e Nucleação

Nesta etapa, o ligante é adicionado e penetra pelo leito de partículas através de forças capilares. Quando uma gota se choca e é absorvida pela superfície de um grupo de partículas são formados os aglomerados núcleo. O crescimento dos aglomerados vai ocorrer quando partículas começarem a entrar em contato e aderir aos aglomerados núcleo (HAPGGOD, 2007; MITCHELL, 2004). Por isso, é necessário que ocorra uma mistura efetiva do ligante e das partículas, que é função das variáveis do processo. A formação dos aglomerados núcleo, por sua vez, é função da termodinâmica da umidificação e da cinética (IVESON *et al.*, 2001). Em geral, os núcleos são numerosos quando o líquido é inserido na forma de pequenas gotículas (spray) e o pó é agitado vigorosamente.

A resistência de partículas ligadas por pontes líquidas depende da quantidade de líquido presente nos poros das partículas. A partir do grau de saturação  $S$ , definido como a fração do volume do poro ocupado pelo líquido, podemos distinguir os estados apresentados na Figura 3-3.

**Figura 3-3** Estados de saturação das pontes líquidas



Fonte: IVESON, 2001 apud DACANAL, 2009

O estado pendular é correspondente aos graus de saturação inferiores a 25%, nos quais existe uma pequena quantidade de líquido no interior dos poros interparticulares e as ligações são formadas nos pontos de contato com as partículas. Para graus de saturação maiores que 25% e inferiores a 80%, as ligações líquidas pendulares começam a coalescer, caracterizando o estado funicular. Quando a saturação é maior do que 80%, observa-se a completa saturação dos poros e o estado passa a ser capilar (SALEH; GUIGON, 2009a). O estado encapsulado é atingido quando a taxa de saturação é superior a 100%. Nesse caso, a superfície externa do aglomerado é completamente coberta pelo líquido. O aglomerado é pseudo-encapsulado quando ainda existem poros vazios, não preenchidos

pelo líquido (DACANAL, 2009).

### 3.1.2 Mapa do Regime de Nucleação

O Mapa do Regime de nucleação apresenta os três regimes de nucleação: controlado pelo tamanho da gota, intermediário e controlado pela dispersão mecânica. A análise do Mapa do Regime é realizada por meio do tempo de penetração das gotículas  $t_p$  e do fluxo adimensional de aspersão  $\Psi_a$ . O fluxo adimensional de aspersão mede a densidade de gotas que caem no leito de partículas; quando seu valor é baixo, cada gota forma um aglomerado núcleo. O fluxo adimensional de aspersão é dado pela Equação 3-1.

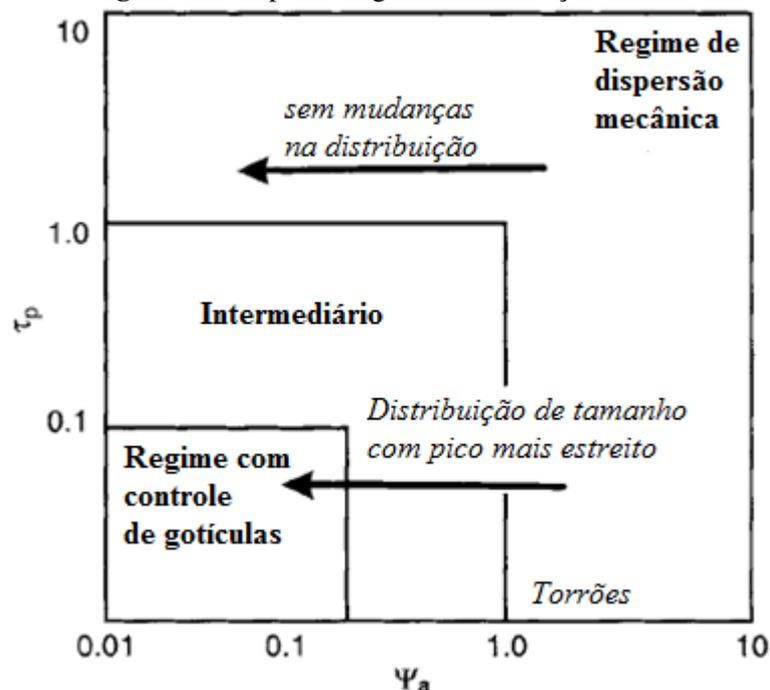
$$\Psi_a = \frac{3\dot{V}}{2\dot{A}d_d} \quad \text{Equação 3-1}$$

em que  $\dot{V}$  ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) é a vazão de líquido,  $d_d$  é o diâmetro médio e  $\dot{A}$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) é a área de projeção das gotas sobre a superfície do leito (HAPGOOD; LITSTER; SMITH, 2003).

O tempo adimensional de penetração das gotículas é dado pela Equação 3-2, em que  $t_p$  é o tempo de penetração das gotas provenientes do spray e  $t_c$  é o tempo de circulação, que consiste no tempo que um pequeno volume de pó retorna à zona de spray.

$$\tau = \frac{t_p}{t_c} \quad \text{Equação 3-2}$$

**Figura 3-4** Mapa de Regime de Nucleação



Fonte: HAPGOOD *et al.*, 2007

A Figura 3-4 apresenta o Mapa de Regime de Nucleação no qual podemos distinguir os três regimes. No regime controlado pelo tamanho da gota, cada gota do ligante penetra rapidamente no leito e dá origem a um núcleo caso ambos  $\tau$  e  $\Psi_a$  sejam baixos. A distribuição de tamanhos das gotículas afeta diretamente a distribuição de tamanho dos núcleos (IVESON *et al.*, 2001).

O regime controlado pela dispersão mecânica é aquele em que  $\tau$  ou  $\Psi_a$ , ou ambos, são altos. A dispersão do ligante depende diretamente da agitação mecânica e o método de inserção do ligante tem influência mínima na distribuição de tamanhos dos núcleos. Nesse regime, as propriedades do ligante são ainda mais relevantes e pode ocorrer a coalescência de gotas na superfície do sólido (pooling) (HAPGOOD *et al.*, 2007; IVESON *et al.*, 2001).

No regime intermediário, tanto a dinâmica de penetração quanto a agitação mecânica são importantes, e a distribuição de tamanho dos núcleos é sensível aos parâmetros operacionais e propriedades do ligante. Apesar de ser o regime mais desafiador de ser controlado, é possível aglomerar na zona de spray sem o completo empacotamento (HAPGOOD *et al.*, 2007).

### 3.1.3 Consolidação e Crescimento

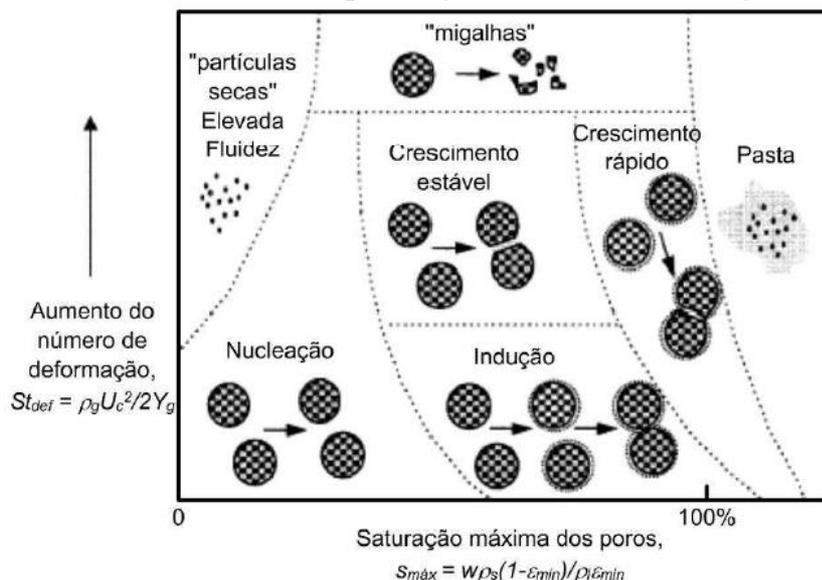
Um mapa de regime foi proposto por Iveson e Litster (1998) para compreender quantitativamente os efeitos das propriedades do material e dos parâmetros experimentais no crescimento dos aglomerados. Esse mapa é construído baseado nos parâmetros de máxima saturação do poro ( $S_{max}$ ) e quantidade de deformação do aglomerado durante o impacto ( $S_{tdef}$ ). A máxima saturação de líquido no poro do aglomerado é dado pela Equação 3-3.

$$S_{max} = \frac{w\rho_s(1-\varepsilon_{min})}{\rho_l\varepsilon_{min}} \quad \text{Equação 3-3}$$

Em que  $w$  é a razão da massa de líquido e sólido,  $\rho_s$  e  $\rho_l$  são as densidades do sólido e do líquido respectivamente e  $\varepsilon_{min}$  é a porosidade mínima do leito.

A deformação durante o impacto é dada pelo número de deformação de Stokes (Equação 3-4), em que  $\rho_g$  é a massa específica do aglomerado,  $U_c$  é a velocidade efetiva de colisão das partículas no granulador e  $Y_g$  é a tensão de cisalhamento da estrutura do aglomerado.

$$St_{def} = \frac{\rho_g U_c^2}{2Y_g} \quad \text{Equação 3-4}$$

**Figura 3-5** Mapa de regime de crescimento dos grânulos

Fonte: IVESON, 2001; DACANAL, 2009

O mapa de regime mostrado na Figura 3-5 permite identificar diferentes regimes de crescimento. O crescimento estável é o regime de operação ótima, uma vez que o crescimento dos aglomerados pode ser controlado e seu tamanho aumenta linearmente com o tempo (ADEPU *et al.*, 2016). O crescimento estável ocorre em sistemas com aglomerados fracos e deformáveis, os quais se deformam criando uma grande área superficial durante o impacto. As partículas sólidas iniciais devem ser relativamente grosseiras, com a distribuição de tamanho estreita e com ligantes de baixa viscosidade (IVESON *et al.*, 2001; DACANAL, 2009).

O crescimento por indução é caracterizado por duas fases: na primeira não há ou há pouco crescimento devido a uma lenta distribuição do ligante; em seguida, ocorre uma fase de crescimento exponencial (ADEPU *et al.*, 2016). Nesse regime, o comportamento repentino do crescimento torna-o difícil de ser controlado. Observa-se o crescimento por indução em sistemas com partículas finas, com uma distribuição de tamanhos largo e/ou ligantes viscosos (IVESON *et al.*, 2001).

No regime de nucleação não ocorre o crescimento dos aglomerados, o que acontece, em geral, quando há uma quantidade insuficiente de ligante no leito. As migalhas são formadas quando as ligações são muito fracas, formando aglomerados frágeis que se quebram constantemente. Já a formação de pastas ocorre quando é inserido ligante em excesso, dando origem a um material supersaturado (ADEPU *et al.*, 2016;

DACANAL, 2009; IVESON *et al.*, 2001).

### 3.1.4 Fricção e Quebra

A fricção e quebra dos aglomerados podem ocorrer quando eles ainda estão úmidos ou após a secagem no próprio equipamento ou processamento posterior. O conhecimento sobre o processo de quebra permite a escolha das melhores condições para o processamento *downstream* e transporte do produto (HAPGOOD *et al.*, 2007; REYNOLDS *et al.*, 2005).

A quebra dos aglomerados úmidos pode influenciar a distribuição de tamanhos dos aglomerados, levando a uma homogeneização do produto final. Alguns modelos teóricos para explicar a quebra de aglomerados úmidos são descritos na literatura. Khan e Tardos (1997a) utilizaram o critério do número de deformação de Stokes e consideraram que os aglomerados quebram quando a energia cinética durante um impacto excede a energia requerida para quebra (Equação 3-5).

$$St_{def} > St_{def}^*$$

Equação 3-5

em que  $St_{def}$  é o número de deformação de Stokes (Equação 2.8) e  $St_{def}^*$  é o valor crítico do número de Stokes que deve ser excedido para quebra ocorrer. Tardos e Khan (1997b) mediram a deformação e quebra devido ao cisalhamento em leito fluidizado e concluíram que a quebra ocorre quando o número de deformação de Stokes é de aproximadamente 0,2.

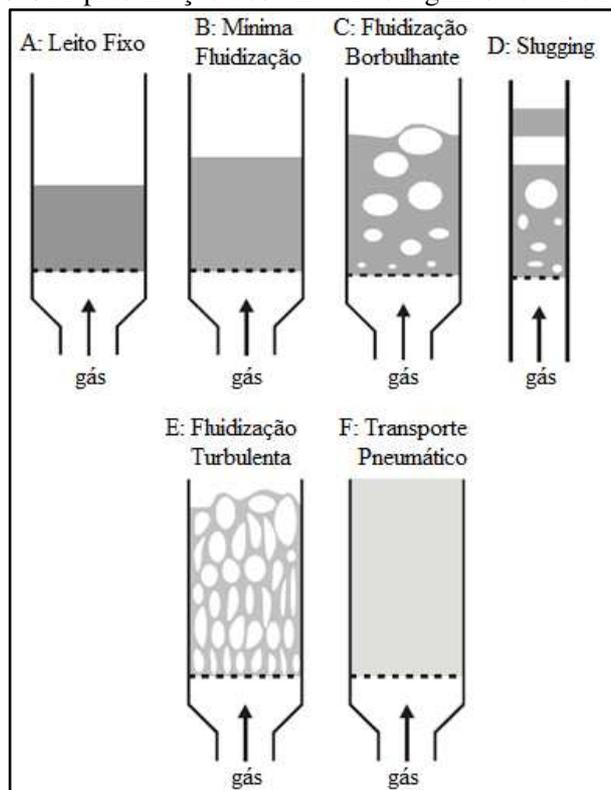
O atrito e a quebra podem ocorrer com os aglomerados já secos, levando a formação de partículas finas, principalmente no leito fluidizado, em que a secagem e aglomeração ocorrem no mesmo equipamento, ou durante o processo de secagem dos aglomerados produzidos em qualquer equipamento (IVESON *et al.*, 2001; HAPGOOD *et al.*, 2007).

### 3.2 Fluidização

O leito fluidizado é utilizado desde 1920, com a criação do gaseificador de carvão Winkler (COCCO; KARRI; KNOWLTON, 2014). Seu uso industrial passou a ser significativo a partir de 1940 no craqueamento de hidrocarbonetos e como reator catalítico. Existem atualmente várias aplicações, como adsorção, secagem e aglomeração (KUNII; LEVENSPIEL, 1991), bem como aplicações específicas na indústria alimentícia, como branqueamento, cozimento e esterilização de comida enlatada (SMITH, 2007 apud JOWITT, 1977; SHILTON; NIRANJAN, 1993), além de secagem, aglomeração e mistura (SMITH, 2007).

No leito fluidizado, a agitação vigorosa pode produzir partículas mais finas do que as alimentadas, e a elutriação dessas partículas pode ser um problema operacional (YANG, 2005). Além disso, a complexidade do *design, scale up* e operação do leito fluidizado é superior aos de outros reatores (COCCO; KARRI; KNOWLTON, 2014). No entanto, o leito fluidizado possui vantagens que o torna preferencial para vários processos. O comportamento do sólido como fluido é uma das principais delas: a alimentação pode ser contínua, catalisadores podem ser removidos e adicionados durante o processo e o tempo de reposição dos catalisadores é inferior ao de outros reatores (YANG, 2005). Além disso, a agitação vigorosa faz com que haja uma transferência de calor e massa efetiva e gradientes de temperatura baixos (DECHSIRI, 2004).

A fluidização é uma operação na qual as partículas sólidas se comportam como fluido quando são suspensas por um fluido (KUNII; LEVENSPIEL, 1991). Existem diferentes regimes de fluidização, a depender da velocidade do fluido (no caso deste trabalho, um gás) que penetra no leito de partículas pela parte inferior do leito. Quando o fluido passa através do leito de partículas e algumas vibram, mas a altura permanece a mesma, temos um reator de leito fixo (Figura 3-6-A) (DECHSIRI, 2004).

**Figura 3-6** Representação dos diferentes regimes do leito fluidizado

Fonte: Adaptado de DECHSIRI, 2004; KUNII; LEVENSPIEL, 1991

Quando a vazão do fluido é alta o bastante para que a força de arraste seja igual ao peso das partículas, temos o chamado leito com fluidização mínima (Figura 3-6-B). Nessa condição a queda de pressão no leito aumentará de acordo com a Equação 3-6 de Ergun (1952).

$$\Delta P_{leito} = H_{leito}g[\rho_p(1 - \varepsilon) - \rho_g] = H_{leito}g\rho_g \quad \text{Equação 3-6}$$

em que  $\Delta P_{leito}$  é a queda de pressão no leito,  $H_{leito}$  é a altura do leito,  $g$  é a gravidade,  $\rho_p$  e  $\rho_g$  são, respectivamente, a massa específica das partículas sólidas e do gás (fluido) e  $\varepsilon$  é a porosidade do leito. Em geral, a massa específica do gás é pequena em relação à do sólido e podemos desconsiderá-la.

Podemos calcular a velocidade mínima de fluidização utilizando o número de Arquimedes,  $Ar$  (Equação 3-7).

$$Ar = \frac{\rho_g d_p^3 (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2} \quad \text{Equação 3-7}$$

Com o auxílio da equação de Wen e Yu (1966) (Equação 3-8), é possível encontrar o número de Reynolds ( $Re_{p,mf}$ ), por meio do qual a velocidade mínima de fluidização,  $u_{mf}$ , é calculada (Equação 3-9).

$$Re_{p,mf} = (33,7^2 + 0,0408Ar)^{\frac{1}{2}} - 33,7 \quad \text{Equação 3-8}$$

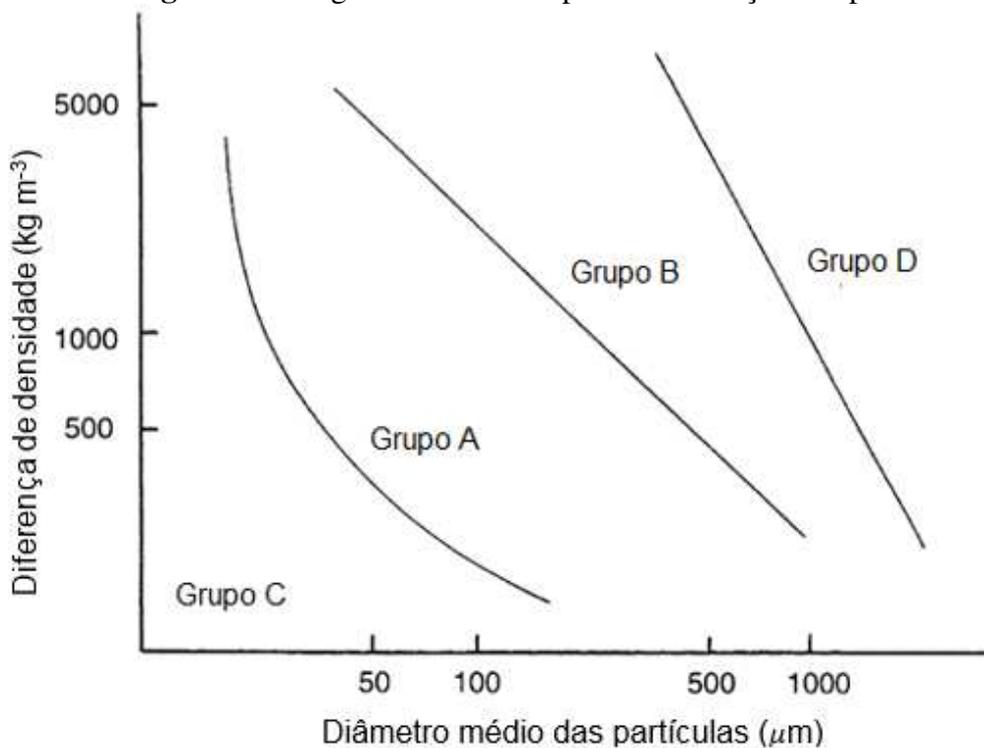
$$u_{mf} = \frac{Re_{p,mf} \mu}{\rho_g d_p} \quad \text{Equação 3-9}$$

Com o aumento da velocidade do gás, há a formação de bolhas caracterizando a Fluidização Borbulhante (Figura 3-6-C). Em sistemas gás-sólido, com o aumento da vazão do gás, são observadas a formação de caminhos preferenciais e bolhas que podem chegar ao diâmetro do leito (Figura 3-6-D), o que chamamos de *Slugging*. Aumentando-se a vazão do gás até o ponto em que a velocidade das partículas é superior à velocidade terminal delas, a superfície superior do leito some e, ao invés de bolhas, observa-se o movimento turbulento de sólidos agrupados e “vazios” de várias formas e tamanhos que são, na verdade, o gás (Figura 3-6-E). Aumentando-se ainda mais a vazão do gás, o leito arrasta todas as partículas, caracterizando transporte pneumático (Figura 3-6-F), resultando em um leito fluidizado disperso ou diluído.

Geldart (1973) dividiu em grupos partículas sólidas que possuem propriedades similares quando fluidizadas por um gás, de acordo com a massa específica e tamanho médio das partículas. A classificação feita por Geldart pode ser visualizada na Figura 3-7, para fluidização à temperatura ambiente e para velocidades inferiores a  $10 \cdot u_{mf}$ . Conhecidos a massa específica do sólido e o tamanho médio da partícula, o diagrama

mostra o tipo de fluidização que deve ocorrer, bem como auxilia a prever outras propriedades, como tamanho e velocidade da bolha, a existência de slugs, etc.

**Figura 3-7** Diagrama de Geldart para classificação das partículas



Fonte: Adaptado de SMITH, 2007

- Grupo A - Materiais que tem um tamanho médio pequeno ( $d_p < 30$  a  $100 \mu\text{m}$ ) e/ou baixa massa específica (menor que cerca de  $1,4 \text{ g/cm}^3$ ). A fluidização ocorre facilmente a baixas vazões do gás, sem a formação de bolhas. À medida que a vazão aumenta, a fluidização torna-se borbulhante. Alguns catalisadores de craqueamento são exemplos típicos.
- Grupo B – Sólidos cujo tamanho médio varia de  $40 \mu\text{m} < d_p < 500 \mu\text{m}$ , e massa específica aparente varia de  $4 \text{ g/cm}^3 > \rho_s > 1,4 \text{ g/cm}^3$ . As bolhas se formam pouco acima ou na velocidade mínima de fluidização. O tamanho das bolhas varia linearmente de acordo com a velocidade do gás e altura do leito. Um exemplo típico de partículas do Grupo B é a areia.
- Grupo C – Partículas muito finas e coesivas (massa específica  $< 1,4 \text{ g/cm}^3$  e tamanho médio  $< 20 \mu\text{m}$ ) cuja fluidização é extremamente complicada. O pó ergue-se como um

bloco sólido em leitos de diâmetros pequenos, levando o leito a colapsar; formam-se canais preferenciais em leitos de diâmetros maiores. As forças interparticulares são maiores que a força que o gás pode exercer nas partículas. Exemplos de partículas desse grupo são talco, farinha, amido e diversos pós finos produzidos em *spray dryers*.

- Grupo D – É denominado ‘spoutable’ (podem ser processadas em leito de jorro), e os materiais são grandes ou densos. A velocidade mínima de fluidização é alta, a mistura dos sólidos é ruim e o regime de fluidização pode se tornar turbulento. Se a distribuição de gás não é uniforme, há a formação de canais preferenciais, jorros ou até pistão. Exemplos de materiais do Grupo D são grãos de café, sementes e pedaços de vegetais.

### 3.3 Aglomeração em Leito Fluidizado

O processo de aglomeração no leito fluidizado produz partículas de tamanho maior por meio da pulverização de um ligante num leito de partículas sólidas e sua secagem no mesmo equipamento. Devido à complexidade de sua operação, diversas variáveis influenciam o processo e o produto. Essas variáveis podem estar relacionadas ao equipamento, tais como tipo de distribuição do ar, geometria do leito, tipo de atomização e a posição do bico atomizador no leito, presença de dispositivo para pulsação ou vibração do leito. As variáveis podem, ainda, ser parâmetros do processo, como vazão de fluidização do gás, temperatura e umidade, vazão do ligante e pressão de atomização (TARANTO; ROCHA, 2014).

Utilizar o leito fluidizado para a aglomeração oferece vantagens em relação a outros métodos como *spray drying*: redução no volume da planta para a mesma taxa de produção; possibilidade de controlar de perto propriedades como tamanho da partícula, características do escoamento e densidade aparente; e o leito fluidizado não depende apenas da atomização do ligante, mas também da interação das partículas no leito (SMITH, 2007).

Apesar de todas as vantagens do leito fluidizado, algumas desvantagens podem aparecer devido à atomização do ligante: a defluidização, devido à formação de grandes aglomerados ou alta vazão do ligante, o que aumenta excessivamente a umidade das

partículas. Quando isso ocorre, o comportamento do leito fluidizado pode mudar drasticamente, gerando perdas; e a qualidade do produto pode não ser bem definida em termos de granulometria e resistência mecânica, a depender da operação do leito (HEMATI *et al.*, 2003).

O controle do processo é desafiador, uma vez que a umidificação, secagem e mistura de partículas ocorrem simultaneamente e influenciam a cinética do processo. Apesar disso, compreender os mecanismos envolvidos em cada um desses processos e manter uma fluidização estável é essencial para superar as desvantagens do leito fluidizado (HEMATI *et al.*, 2003). Para tanto, uma das soluções utilizadas ultimamente é o controle e monitoramento em tempo real durante a operação (SILVA *et al.*, 2014).

A aglomeração no leito fluidizado depende do equilíbrio entre dois fatores. O primeiro deles é o mecanismo de ligação devido à presença do ligante, o qual é função da quantidade e propriedades físicas do ligante, como sua adesão com a superfície do sólido e força das ligações. Segundo, as forças de perturbação que resultam da ação abrasiva dos sólidos circulando no leito, o que tende a quebrar ou não permitem a ligação entre as partículas. A magnitude desses efeitos depende do tamanho e natureza das partículas e da velocidade do gás de fluidização (SMITH, 2007).

A aglomeração de pós alimentícios vem ganhando importância, uma vez que partículas com propriedades específicas, como seu tamanho, são requeridas no processamento de alimentos. O tempo de instantaneização é também uma dessas propriedades específicas muitas vezes desejadas na indústria (café solúvel, leite, sopas instantâneas, entre outros), a qual pode ser melhorada com o aumento das partículas (SMITH, 2007).

Andreola, Silva e Taranto (2016) estudaram a aglomeração de proteína de arroz utilizando uma suspensão de água e colágeno como ligante. Os experimentos foram conduzidos em um leito fluidizado pulsado, nas seguintes condições: pressão do ar de fluidização de 80 kPa; duas concentrações da suspensão de colágeno (10% e 30%); e vazão do ligante de 1,5 mL/min. A maior concentração da suspensão (30%) foi a mais eficaz para a aglomeração da proteína de arroz, destacando o potencial do colágeno como agente ligante. O aumento nos tamanhos das partículas na melhor condição foi de 530%

em relação ao diâmetro médio. Além disso, o produto aglomerado apresentou fluidez e tempo de instantaneização melhores do que a matéria-prima.

Andreola *et al.* (2015) aglomeraram colágeno hidrolisado em leite fluidizado utilizando maltodextrina. Para tanto, os ensaios foram realizados seguindo um planejamento experimental  $2^2$ , com a temperatura do ar e a vazão de ligante como fatores. A melhor condição operacional foi a uma temperatura de 60°C (-1), com vazão de ligante de 1,6 mL/min (-1), utilizando maltodextrina a 10%. Os autores também realizaram um ensaio com água nos níveis +1 (80°C e 2,0 mL/min) do planejamento e, nas mesmas condições, a água gerou aglomerados maiores e com menor umidade do que a maltodextrina.

Machado, Hirata e Menegalli (2014) fizeram um planejamento experimental para estudar a influência da temperatura e velocidade do ar de fluidização, e a vazão do ligante carboximetilcelulose (CMC) no diâmetro médio, na umidade das partículas e no rendimento do processo de aglomeração da proteína de soja. A condição de menor temperatura e velocidade do ar de fluidização, e maior vazão de ligante resultou no maior rendimento do processo, mas deu origem a um aglomerado com maior umidade. A condição oposta (menor vazão do ligante, maior temperatura e velocidade do ar de fluidização) deu origem a aglomerados com menor umidade. O aumento das partículas melhorou a molhabilidade, retenção de água e capacidade de formação de espuma da proteína de soja.

Dacanal (2003) estudou a aglomeração de pó de suco de acerola concentrado em leite fluidizado de base cônica e coluna cilíndrica. Foi realizado um planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ , e os fatores estudados foram: temperatura e velocidade do ar fluidizante, vazão de ar inserido pelo bico aspersor e posição do bico aspersor no interior do leito. O ligante utilizado foi água destilada. Nesse estudo, o autor verificou que o aumento da umidade no interior do leito e no produto, promovia um maior crescimento das partículas. Porém, nessa condição, havia a formação de torrões e incrustações, diminuindo, assim, o rendimento do processo.

Jinapong, Suphantharika e Jamnong (2008) estudaram a aglomeração do pó de leite de soja em leite fluidizado, utilizando 200 mL de soluções de 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de maltodextrina como ligante. A temperatura do ar de fluidização foi de 50°C, a

vazão do ligante foi de 11-12 mL/min e a pressão de atomização foi de 1,5 bar. Durante a aglomeração, a vazão do ar de fluidização foi sendo aumentada para manter a fluidização estável. O produto foi seco por 15 minutos após a adição de todo o ligante. A aglomeração realizada apenas com água como ligante (0% de maltodextrina) foi bem-sucedida, mas o maior diâmetro de partícula (260  $\mu\text{m}$ ) foi obtido a 10% e as propriedades de instantaneização foram melhoradas.

Vengateson e Mohan (2016) aglomeraram farinha de trigo e farinha de arroz usando água como ligante e variando a velocidade do ar de fluidização e a vazão de ligante. Os resultados experimentais mostraram que uma vazão de ligante maior e uma velocidade de ar de fluidização menor levam a aglomerados de maior diâmetro médio.

Butzge *et al.* (2015) promoveram a secagem de pasta de colágeno hidrolisado com polpa de uva em leito de jorro. Os autores constataram a incorporação de quantidades significativas de antocianinas no produto seco: até 38,1 mg de antocianinas por 100 g de pó.

### 3.5 Amora-preta

A amora-preta (Figura 3-8) é da família Rosaceae, do gênero *Rubus*, e são conhecidas mais de 300 espécies dessa cultura (SANTOS *et al.*, 1997). A área plantada de amora-preta no Brasil é de aproximadamente 250 hectares (RASEIRA, 2004), mas esse número vem crescendo nos últimos anos.

**Figura 3-8** Amora-preta produzida em Minas-Gerais, Brasil



Fonte: Adaptado de BONATO, 2013

O principal estado produtor é o Rio Grande do Sul (ANTUNES, 2002), porém há um elevado potencial para que outros estados de características climáticas semelhantes também cultivem a amora-preta (ANTUNES, 2014; BONATO, 2013). As características climáticas para a produção devem ser temperaturas moderadas no verão, sem intensidade luminosa elevada, com chuvas frequentes, porém sem excesso durante a frutificação, e temperaturas baixas para atender à necessidade de frio no inverno (EMBRAPA, 2008).

O sabor e as propriedades nutracêuticas da fruta faz com que haja mercado consumidor tanto no Brasil quanto no exterior, seja para seu consumo *in natura* ou industrializada, como geleias, sucos, doces, sorvetes, iogurtes, entre outros (EMBRAPA, 2008). Por ser um produto sazonal, climatérico e perecível, sua comercialização *in natura* e nos períodos entressafra é limitada, sendo interessante utilizá-la em produtos secos, contribuindo com sua conservação e estabilidade (BRAGA, 2014).

**Quadro 3-1** Composição química de amoras do U.S. Department of Agriculture Nutrient Database

Principais Componentes e Carboidratos		Teor de Vitaminas		Teor de Minerais	
Água (g)	88,20	Ácido ascórbico total (mg)	21,00	Cálcio (mg)	29,00
Energia (kcal)	43,00	Tiamina (mg)	0,02	Ferro (mg)	0,62
Proteína (g)	1,39	Riboflavina (mg)	0,03	Magnésio (mg)	20,00
Lipídios totais (g)	0,49	Niacina (mg)	0,65	Fósforo (mg)	22,00
Cinzas (g)	0,37	Ácido pantotênico (mg)	0,28	Potássio (mg)	162,00
Carboidratos (g)	9,61	Vitamina B6 (mg)	0,03	Sódio (mg)	1,00
Fibras totais (g)	5,30	Folato total (mg)	25,00	Zinco (mg)	0,53
Açúcares totais (g)	4,88	Vitamina B12 (µg)	ND	Cobre (mg)	0,17
Sacarose (g)	0,07	Vitamina A (IU)	214,00	Manganês (mg)	0,65
Glicose (g)	2,31	α-tocoferol (mg)	1,17	Selênio (mg)	0,40
Frutose (g)	2,40	β-tocoferol (mg)	0,04		
Maltose (g)	0,07	γ-tocoferol (mg)	1,34		
Galactose (g)	0,03	Δ-tocoferol (mg)	0,90		
Amido (g)	ND <sup>a</sup>	Vitamina K (mg)	19,80		

<sup>a</sup>ND, Não detectado

Fonte: Kaume, Howard e Devareddy, 2012

O

**Quadro 3-1** apresenta a composição química da amora (*Blackberry*) do U. S. Department of Agriculture Nutrient Database, fornecida por Kaume, Howard e Devareddy (2012). Os autores ressaltam que a composição varia de acordo com a

variedade, condições de crescimento, estágio de maturação, e condições de colheita e armazenamento do fruto. Com o amadurecimento da fruta, mais especificamente quando a casca passa de azul-claro para roxo, a quantidade de açúcar aumenta sensivelmente e a quantidade de ácidos orgânicos diminuem. Os açúcares com maior concentração na amora são a glicose, frutose e sacarose.

O Quadro 3-2 mostra o teor de antocianinas em amoras-pretas quantificadas em vários estudos e organizadas por Kaume, Howard e Devareddy (2012). As antocianinas são responsáveis pela coloração da casca das amoras, que pode variar de vermelho, roxo ou preto. As antocianinas encontradas na amora são principalmente derivadas de cianidina com glicose, rutinose, xilose e arabinose.

**Quadro 3-2** Antocianinas totais de amoras em vários estudos

Antocianinas Totais (mg/100 g PF <sup>a</sup> )	Número de cultivares	Fonte
<b>114-242<sup>b</sup></b>	6	Cho et al. (2004)
<b>70-201<sup>b</sup></b>	51	Fan-chiang e Wrolstad (2005)
<b>58-219<sup>c</sup></b>	12	Connor et al. (2005)
<b>154-225<sup>b</sup></b>	2	Siriwoharn e Wrolstad (2004)
<b>80-230<sup>b</sup></b>	27	Moyer et al. (2002)
<b>111-123<sup>b</sup></b>	2	Sellappan, Akoh e Krewer (2002)
<b>133-172<sup>b</sup></b>	3	Wang e Lin (2000)
<b>67-127<sup>b</sup></b>	7	Benvenuti et al. (2006)
<b>95-155<sup>b</sup></b>	2	Wada e Ou (2002)
<b>38-72<sup>b</sup></b>	5	Kao et al. (2008)
<b>31-118<sup>b</sup></b>	4	González, Ancos e Cano (2003)
<b>83-326<sup>b</sup></b>	16	Mazza e Miniati (1994)
<b>131-256<sup>b</sup></b>	11	Siriwoharn et al. (2004)
<sup>a</sup> PF, Peso da fruta. <sup>b</sup> Calculado como equivalente de cianidina-3-glicosídeo. <sup>c</sup> Calculado como equivalente de cianidina-3-galactoídeo.		

Fonte: Kaume, Howard e Devareddy, 2012

O estresse oxidativo gera radicais livres em excesso e é responsável por danos biomoleculares. Ele ocorre quando espécies oxidativas excedem as defesas antioxidativas do organismo, podendo causar doenças como o câncer (SEERAM, 2008), diabetes (SANCHO; PASTORE, 2012) e inflamações (CASSIDY *et al.*, 2015). Por isso, pesquisas

apontam a importância do consumo de antocianinas para prevenir ou/e potencial para tratar essas doenças (STAJCIC *et al.*, 2012 apud DUFFY *et al.*, 2008; MATEOS; BRAVO, 2007; LU; FINKEL, 2008).

### 3.6 Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas do Aglomerado

Algumas propriedades físico-químicas e mecânicas podem ser determinadas para que seja verificada melhora nessas propriedades após o processo de aglomeração das partículas. Essa melhora consiste em aumento do tamanho das partículas, ou seja, diminuição das partículas finas que podem gerar acidentes como inalação; melhora na fluidez e tempo de instantaneização.

#### 3.6.1 Fluidez

A fluidez é a capacidade de um material particulado escoar; consiste num comportamento multidimensional e depende de muitas características físicas do material. Além disso, a fluidez é uma combinação das propriedades físicas que afetam a escoabilidade do material e do equipamento utilizado para processá-lo (PRESCOTT; BARNUM, 2000).

A fluidez pode ser calculada por correlações como o índice de Hausner (HR) (HAUSNER, 1967) apresentado na Equação 3-10 e o índice de compressibilidade de Carr ( $I_{Carr}$ ) (CARR, 1965) apresentado na Equação 3-11.

$$HR = \frac{\rho_t}{\rho_b} \quad \text{Equação 3-10}$$

$$I_{Carr} = \frac{\rho_t - \rho_b}{\rho_t} \quad \text{Equação 3-11}$$

Em que  $\rho_b$  é a densidade do leito e  $\rho_t$  é a densidade do leito compactado.

O **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresentam o nível de fluidez de acordo com o índice de Hausner ( $HR$ ) e o índice de Carr ( $I_{Carr}$ ), respectivamente.

**Quadro 3-3** Relação entre o índice de Hausner ( $HR$ ) e o nível de fluidez

<b><math>HR</math></b>	<b>Nível de Fluidez</b>
$HR < 1,2$	Escoa livremente
$1,2 < HR < 1,4$	Intermediário
$HR > 1,4$	Coesivo

Fonte: TURCHIULI *et al.* (2005)

**Quadro 3-4** Relação entre o índice de Carr ( $I_{Carr}$ ) e o nível de fluidez

<b><math>I_{Carr}</math> (%)</b>	<b>Nível de Fluidez</b>
$< 15$	Escoa livremente
15 - 20	Bom escoamento
20 - 35	Moderado
35 - 45	Coesivo
$< 45$	Muito coesivo

Fonte: TURCHIULI *et al.* (2005)

Ambos os índices de Hausner e Carr são modelos que estabelecem a relação de pós com a compressibilidade empiricamente e, devido a simplicidade das metodologias, são dois dos mais utilizados.

### 3.6.2 Tempo de Instantaneização

Pós alimentícios são consumidos normalmente após sua reconstituição em um líquido, mas esse processo não é direto devido à tensão superficial. A instantaneização deve ser melhorada para que a taxa de dispersão/dissolução e molhabilidade também

sejam. Para tanto, a aglomeração é usualmente empregada (TAKEITI; KIECKBUSCH; COLLARES-QUEIROZ, 2008).

Quando um pó é colocado em contato com a superfície de um líquido, as seguintes etapas ocorrem (SCHUBERT, 1987):

- (1) A penetração do líquido nos poros do material pela ação da capilaridade (a capacidade de penetração do líquido no pó é denominada molhabilidade);
- (2) Submersão das partículas abaixo da superfície do líquido;
- (3) Dispersão do pó com pouca agitação;
- (4) Solubilização das partículas no líquido, se elas forem solúveis.

Essas quatro etapas podem se sobrepor, mas a etapa (1) é normalmente a que controla a taxa de instantaneização. Para que o material tenha uma boa característica de instantaneização, todas as etapas devem ocorrer em alguns segundos. Existem alguns métodos para estimar o tempo de instantaneização: alguns consideram o tempo de saturação do pó (utilizado neste trabalho), enquanto outros levam em conta o tempo de total submersão (TURCHIULI *et al.*, 2005).

### **3.4 Colágeno**

O colágeno é a proteína mais abundante nos vertebrados, constituindo 25% das proteínas totais, e possui a habilidade de formar fibras insolúveis de alta resistência à tração (WOLF, 2003). A sua estrutura é de hélice tripla, a qual consiste em três cadeias polipeptídicas quase idênticas. A depender do local onde o colágeno está presente no corpo, ele é classificado em diferentes tipos. Existem mais de 20 tipos e o Quadro 3-5 mostra alguns deles e onde são encontrados.

**Quadro 3-5** Tipos de colágeno e suas características

<b>I</b>	Mais abundante do corpo humano; presente no tecido cicatricial, é o produto final quando um tecido cura por reparação; encontrado nos tendões, endomísio de miofibrilas, fibrocartilagem e a parte orgânica dos ossos.
<b>II</b>	A cartilagem articular e cartilagem hialina.
<b>III</b>	Colágeno do tecido de granulação; produzido rapidamente por fibroblastos jovens antes de o tipo mais difícil, colágeno I, ser sintetizado; fibra reticular.
<b>IV</b>	Lâmina basal; cristalino do olho.
<b>V</b>	Maior parte do tecido intersticial; associado ao tipo I; associada a placenta.
<b>VI</b>	Maior parte do tecido intersticial; associado ao tipo I.
<b>VII</b>	Forma fibrilas de ancoragem nas junções epidérmicas na derme.
<b>VIII</b>	Algumas células endoteliais.
<b>IX</b>	Colágeno FACIT (associado a fibrilas com tripla hélice interrompida); cartilagem; associado a fibrilas do tipo II e XI.
<b>X</b>	Cartilagem de mineralização e hipertrófica.
<b>XI</b>	Cartilagem.
<b>XII</b>	Colágeno FACIT, interagem com fibrilas contidas no tipo I, decorina e glicosaminoglicanos.
<b>XIII</b>	Colágeno transmembranar; interage com integrina A1B1, fibronectina e componentes de membranas basais.

Fonte: PARVIZI; KIM, 2010

Tradicionalmente, o colágeno é isolado da pele de animais terrestres, tais como bois e porcos (WOLF, 2003). No entanto, devido a doenças nesses animais (Encefalopatia Espongiforme Bovina e Febre Aftose em porcos, por exemplo), formas alternativas vem sendo estudadas, principalmente o uso de peixes (pele, escama, espinha) (HUANG *et al.*, 2016; HU *et al.*, 2016; MORIMURA *et al.*, 2002) e outros frutos do mar, como lula, água-viva e tartaruga gigante do casco mole asiática (COZZA *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2016; KHONG *et al.*, 2016).

O colágeno hidrolisado é obtido através da hidrólise de gelatina (colágeno desnaturado) com uma enzima ou ácido (BILEK; BAYRAM, 2015), isto é, através do aumento da temperatura, o peso molecular é reduzido (peso final de 4.500 a 20.000 Da) por meio da quebra de ligações entre os aminoácidos (ligações peptídicas). Logo após a hidrólise, ele é seco em *spray dryer* e torna-se um pó.

Em geral, o colágeno é aplicado em indústrias biomédicas, farmacêuticas, alimentícias e de cosméticos, enquanto o colágeno hidrolisado é aplicado, principalmente,

em indústrias alimentícias e biomédicas (OGAWA *et al.*, 2004). Do colágeno produzido na Europa, 50% são destinados à indústria alimentícia, 25% à farmacêutica e 25% a aplicações fotográficas (WOLF, 2003).

Na indústria alimentícia, o colágeno tem um uso importante já que contém 8 dos 9 aminoácidos essenciais e glicina, e a concentração de prolina é quase 20 vezes maior do que em outros alimentos ricos em proteínas (BILEK; BAYRAM, 2015 apud ANON, 2009). Sua utilização é voltada a melhorar a elasticidade, consistência e estabilidade dos alimentos, em produtos diversos como bebidas (BILEK; BAYRAM, 2015) e pão (HAN, 2011).

Além desses usos, o colágeno também vem sendo utilizado como suplementação proteica, principalmente devido aos bons resultados de pesquisas que mostram seus benefícios à saúde. Suplementos proteicos com colágeno hidrolisado foram comparados com suplementos Whey, e os resultados de ambos foram equivalentes em relação ao equilíbrio de nitrogênio em mulheres idosas (HAYS *et al.*, 2009). Além disso, o consumo de 10 g de suplemento com colágeno Pure Gold Collagen<sup>®</sup> reduziu visivelmente sinais de envelhecimento (SIBILLA; BORUMAND, 2014).

As aplicações biomédicas e farmacêuticas incluem incontinência urinária (OGAWA *et al.*, 2004), dor associada à osteoartrite e osteoporose (MOSKOWITZ, 2000), uso na engenharia de tecidos para implantes em humanos (ISLAM *et al.*, 2016; MERCATO *et al.*, 2016), inibição de doenças angiogênicas, tais como complicações de diabetes, obesidade e artrite (REHN *et al.*, 2001 apud OGAWA *et al.*, 2004).

Estudos mostram que a ingestão de colágeno gera uma melhora nas propriedades mecânicas em tendões em coelhos (MINAGUCHI *et al.*, 2005). Além disso, Guillerminet *et al.* (2011) comprovaram que o colágeno reduz a perda óssea em ratos. Um estudo com atletas comprovou o potencial do colágeno hidrolisado (10 g durante 24 semanas) para o tratamento de dores nas articulações (CLARK *et al.*, 2008). Ainda em relação a dores nas articulações, Benito-ruiz *et al.* (2009) realizaram um estudo com 250 indivíduos e comprovaram a melhora nas dores das articulações do joelho com a ingestão de 10 g de colágeno hidrolisado diariamente por seis meses. Um estudo realizado em humanos, os quais tomavam uma dose diária de 10 g de colágeno hidrolisado, mostrou que o colágeno tem potencial terapêutico no tratamento de osteoporose e osteoartrite, como já mencionado (MOSKOWITZ, 2000).

O consumo do colágeno induz o aumento da densidade de fibroblastos e melhora a formação de fibrilas de colágeno na derme, segundo o estudo em porcos de Matsuda *et al.* (2006), como também melhora a elasticidade da pele em idosas que ingeriram 2,5 ou 5 g colágeno diariamente por 8 semanas (PROKSCH *et al.*, 2014). Sibilla e Borumand (2015) mostraram que um suplemento nutricional oral de colágeno hidrolisado, ácido hialurônico, e vitaminas e minerais essenciais, resultaram em melhoria significativa na profundidade de rugas e na elasticidade e hidratação da pele.

Por meio dessa pequena revisão dos benefícios apresentados pelo consumo do colágeno hidrolisado, é possível perceber seu potencial no tratamento ou prevenção de várias doenças. Também fica claro o quanto este estudo é atual e o quanto ainda é necessário investigar para se obter um panorama dos benefícios de sua aplicabilidade na Farmácia e Medicina por meio de sua incorporação em alimentos.

### 3.6.3 Morfologia

A morfologia de partículas pode ser determinada através de análise de imagens, as quais são obtidas, em geral, por meio de microscopia e analisadas por meio de programas de computadores. Estes programas realizam cálculos com base na projeção bidimensional da superfície das partículas.

A superfície bidimensional de uma partícula irregular é avaliada adotando a referência de um disco perfeito (DACANAL, 2009), logo os desvios podem indicar que as partículas possuem uma característica mais alongada, por exemplo. O tamanho das partículas ou a posição da partícula na imagem não devem influenciar a análise da superfície bidimensional. Portanto, as amostragens devem seguir uma metodologia padronizada e as análises de imagem devem utilizar um número total de imagens de partículas estatisticamente representativo (SOUZA, 2007).

O diâmetro equivalente  $dp_{eq}$  de uma partícula é calculado pela área projeção  $S$  da silhueta de uma partícula (Equação 3-12).

$$dp_{eq} = 2 \left( \frac{A_p}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Equação 3-12

Existem diferentes definições para representar a forma de uma partícula, os fatores de forma a serem analisados são a Circularidade, Arredondamento, Elongação e Compacidade.

A circularidade  $C$  pode ser determinada associando o perímetro  $P$  da silhueta à área de projeção  $A_p$ , segundo a Equação 3-13.

$$C = \frac{4\pi A_p}{P^2} \quad \text{Equação 3-13}$$

A circularidade caracteriza a alongação e a irregularidade (rugosidade) das partículas. Quanto mais alongadas ou irregulares menores valores de  $C$ , como apresentado no **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

**Quadro 3-6** Características da circularidade

Circularidade	Característica
$0,8 < C < 1$	Circular
$0,5 < C < 0,8$	Alongada
$C < 0,5$	Angular

Por meio da análise computacional das partículas, é possível obter diâmetro mínimo de Feret ( $F_{\min}$ ) e o máximo ( $F_{\max}$ ), com os quais calcula-se os fatores de forma Arredondamento (Equação 3-14), Elongação (Equação 3-15) e Compacidade (Equação 3-16).

$$\text{Arredondamento} = \frac{4 \cdot A_p}{\pi F_{\max}^2} \quad \text{Equação 3-14}$$

$$\text{Elongação} = \frac{F_{\max}}{F_{\min}} \quad \text{Equação 3-15}$$

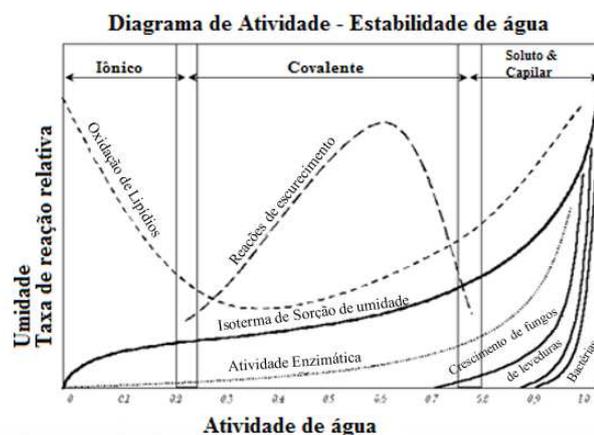
$$\text{Compacidade} = \frac{\left(\frac{4}{\pi} A_p\right)^{\frac{1}{2}}}{F_{\max}} \quad \text{Equação 3-16}$$

### 3.6.4 Atividade de água

Atividade de água ( $a_w$ ) é uma medida do status energético da água em um sistema e indica a força da ligação, estrutural ou química, dentro da substância. A atividade de água representa a razão de pressão de vapor de água presente no alimento pelo vapor de água da água pura nas mesmas condições.

Atividade de água é particularmente importante na determinação da qualidade e segurança de um produto, pois influencia a cor, odor, sabor, textura e tempo de prateleira de muitos produtos. Além disso, prevê segurança e estabilidade em relação ao crescimento microbiano, taxas de reações químicas e bioquímicas e propriedades físicas.

**Figura 3-9** Diagrama de atividade e estabilidade de água



Fonte: Decagon Devices, 2007

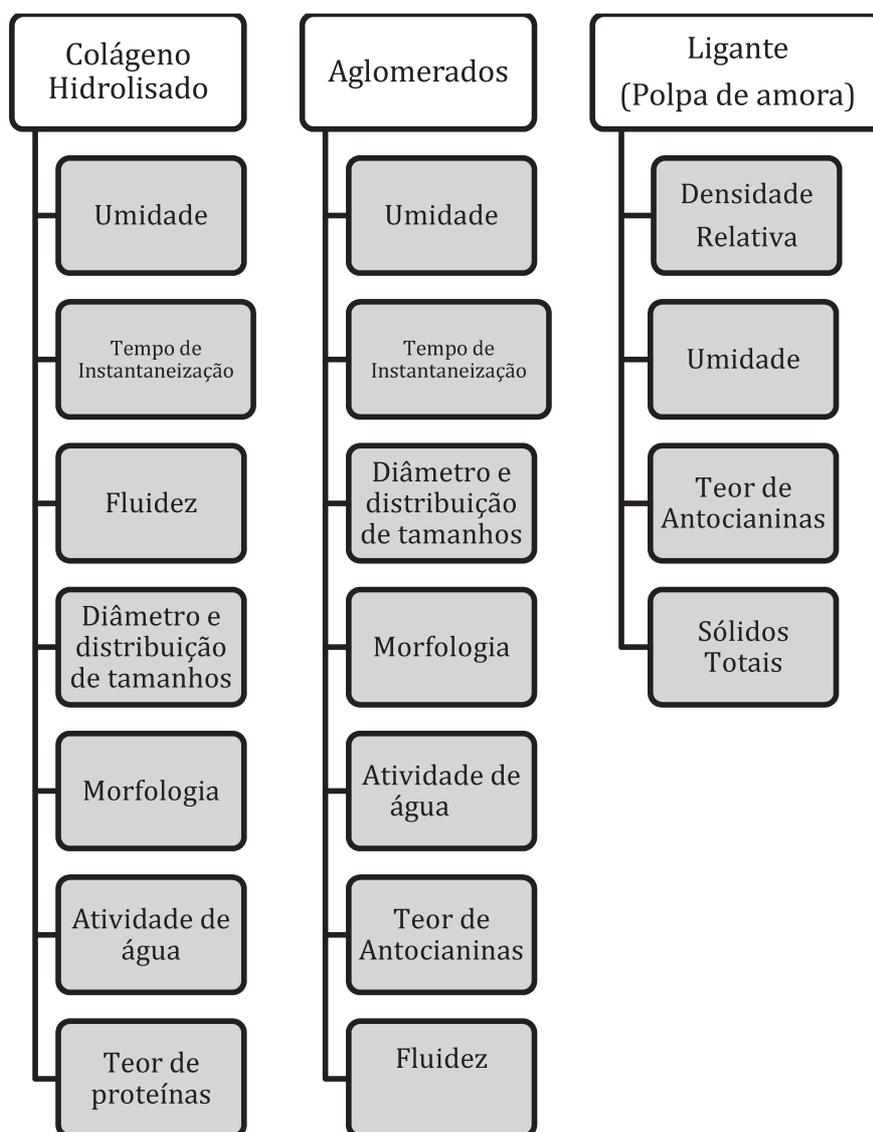
A Figura 3-9 mostra como a atividade relativa dos microorganismos, lipídios e enzimas relaciona-se com a atividade de água. Fatores como disponibilidade de nutrientes e temperatura podem afetar os microorganismos, mas a atividade de água é a melhor medida de como a água afeta esses processos.

A atividade de água varia de 0 (extremamente seco) e 1 (água pura), mas a maioria dos alimentos possui atividade de água entre 0,2, para alimentos bem secos, e 0,99, para alimentos úmidos e frescos (DAIRY RESEARCH AND INFORMATION CENTER, 2006). De forma geral, para  $a_w < 0,6$  o crescimento de microorganismo pode ser evitado (RAHMAN, 2008).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A caracterização dos materiais utilizados será descrita nos itens 4.1 Matéria-prima, 4.3 Caracterização do colágeno hidrolisado e aglomerado e 4.4 Caracterização físico-química dos ligantes, de acordo com a Figura 4-1. O item 4.2 explana o Sistema Experimental utilizado para a aglomeração do CH em leito fluidizado, enquanto o item 4.5 mostra como o rendimento desse processo será calculado. Os itens 4.6 e 4.7, respectivamente, apresentam a metodologia dos testes preliminares e o planejamento experimental que será utilizado para o estudo da aglomeração.

**Figura 4-1** Parâmetros do colágeno hidrolisado, produto aglomerado e ligantes que serão estudados



#### 4.1 Matéria-prima

Colágeno hidrolisado em pó (Peptiplus® SB, GELITA, Brasil), de origem bovina, foi utilizado para os experimentos de aglomeração. Segundo a empresa, o produto é extraído do couro bovino por meio de um processo enzimático, purificado, concentrado, esterilizado e seco em *spray dryer*, tornando-o próprio para o consumo humano.

As polpas de amora (*Rubus fruticosus* da cultivar Tupy) utilizadas neste estudo foram adquiridas em supermercados da área metropolitana de Campinas durante o ano de 2016. As polpas eram da marca Demarchi.

#### 4.2 Equipamento e variáveis de processo

O sistema experimental utilizado neste trabalho encontra-se no Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos (LPTF) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). A Figura 4-2 mostra um esquema da unidade experimental de fluidização.

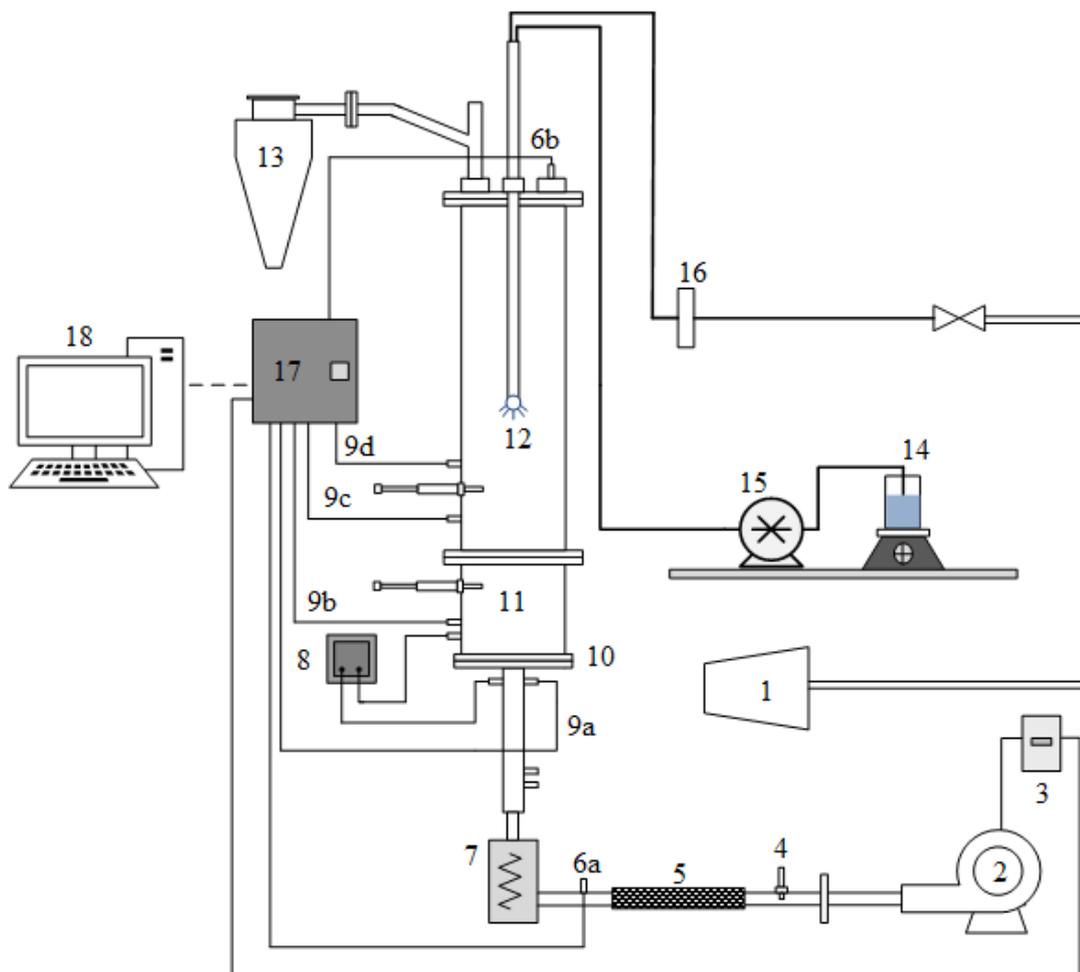
O sistema é composto pelo leito de fluidização convencional, isto é, de base cilíndrica, construída em acrílico Plexiglas® (11), com diâmetro interno de 0,143 m e altura de 0,70 m. Na parte superior, ao lado do leito, há um ciclone (13) responsável por coletar os finos elutriados.

Na entrada do leito, uma placa distribuidora de ar (10), de 1,62 mm de espessura e construída em aço inox, tem a função de distribuir uniformemente o ar no leito. A placa distribuidora é do tipo perfurada, com orifícios de 1,0 mm de diâmetro distribuídos em arranjo triangular com espaçamentos de 8,5 mm. Sobre a placa distribuidora é colocada uma tela de aço inoxidável com abertura de 75 µm, evitando que partículas sólidas passem para a câmara plenum.

O ar responsável por fluidizar as partículas chega ao sistema por uma tubulação de aço galvanizado com diâmetro interno de 2", atravessa um leito de sílica gel (5) e é fornecido por um soprador de ar WEG de 7,5 HP (2). O soprador é conectado a um inversor de frequência (2a) WEG (CFW 08), responsável por regular a rotação do motor

do soprador. A velocidade do ar foi determinada por um anemômetro de fio quente (IMPAC, Delta Ohm, HD2903TC2.2) (4).

**Figura 4-2** Sistema Experimental



**Legenda:** 1- Compressor; 2- Soprador; 3- Inversor de frequência; 4- Anemômetro; 5- Leito de sílica gel; 6a e 6 b- Sensores de umidade e temperatura; 7- Conjunto de resistências elétricas; 8- Transdutor diferencial de pressão; 9 a, b, c e d- Termoresistências; 10- Placa distribuidora de ar; 11- Coluna cilíndrica; 12- Bico atomizador; 13- Ciclone; 14- Ligante; 15- Bomba peristáltica; 16- Filtros; 17- Aquisição de dados; 18- Computador;

Fonte: Adaptado de ANDREOLA *et al.*, 2015

A temperatura do ar na câmara plenum do leito fluidizado foi ajustada por um conjunto de resistências elétricas (7) controladas por um regulador PID (Novus, N1100). Termoresistências do tipo Pt-100 (Novus, Ø 3,0 mm x 100 mm) medem a temperatura do sistema nos seguintes pontos: na câmara plenum (9a) e os outros três pontos (9b, 9c e 9d).

distribuídos na coluna. Dois sensores (6a e 6b) (RHT-XS, Novus) fornecem os valores de umidade relativa e temperatura de bulbo seco na entrada (antes dos conjuntos de resistências) e na saída do leito, controladas por um regulador PID (Novus, N1200). A queda de pressão no leito é fornecida por um transdutor diferencial (Cole Parmer, XLDP) (8).

Uma bomba peristáltica (15) (Cole Parmer, 7780-60, Masterflex L/S) transporta o ligante (14) utilizado no processo de aglomeração. Um bico atomizador do tipo duplo fluido (12) (Spraying Systems, SU12A) produz um spray em forma de cone de gotículas. A pressão de atomização para a obtenção de gotículas é fornecida por um compressor (MSV 40 Max, 10 cavalos) (1) e regulada por um regulador de pressão Norgren. Este ar comprimido é filtrado (16) (Parker, Hannifin Ltda) antes de ser utilizado na atomização.

Os sensores de pressão, de temperatura e de umidade estão ligados a um computador por um sistema de aquisição de dados, o qual consiste em uma placa NI cDAQ-9172 (National Instrument) (17) que coleta os dados a uma taxa de amostragem definida. Os sensores entram no módulo de entrada analógica NI 9205 (National Instrument), que adquire os valores das variáveis em tensão de 0 a 10 V, e estes valores são posteriormente convertidos para seus valores reais. Os sensores são alimentados por duas baterias seladas em série de 12 V (UNIPOWER, 7AH UP1270E) para não sofrer influência da variação da rede elétrica.

O *software* LabView 8.6TM (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) através de instrumentos virtuais (VI) faz a interface entre o processo e a placa de aquisição de dados. O programa foi instalado em um computador Intel® Core i5 com memória RAM de 4,0 GB (18).

#### **4.2.1. Funcionamento do Equipamento**

O procedimento padrão para operação do equipamento segue os passos a seguir:

(i) Entrada em regime estacionário: Antes de iniciar o experimento a velocidade do ar de fluidização e temperatura do ar fluidizante foram fixadas nas condições de processo pré-

estabelecidas. O equipamento foi mantido em funcionamento nessas condições por 30 minutos para garantir a estabilização do sistema. Durante esse período de estabilização os valores de temperatura e velocidade do ar fluidizante foram monitorados, sendo a temperatura fixada de acordo com o planejamento experimental. Já a velocidade do ar fluidizante foi mantida em cerca de 0,08 m/s, acima da velocidade mínima de fluidização (que é de 0,04 m/s). Durante esse período, o compressor foi acionado e fez-se a regulagem da pressão de ar para 10 psi;

(ii) Alimentação: O soprador era então desligado momentaneamente e a amostra de colágeno hidrolisado, de massa conhecida, era alimentada através do orifício de alimentação presente no topo do leito fluidizado;

(iii) Operação: O soprador era novamente ligado e a velocidade do ar de fluidização fixado em cerca de 0,06 m/s. A temperatura também era imediatamente ligada e fixada no valor determinado para o ensaio. Os ensaios foram realizados aumentando a velocidade do ar de fluidização até um valor de operação (0,08 m/s) durante os primeiros minutos de operação. Esse valor foi obtido em ensaios preliminares, consiste em 2,0 vezes a velocidade mínima de fluidização. O ligante foi aspergido intermitentemente (intervalos de atomização de ligante e secagem) na vazão determinada para o ensaio após o acionamento da bomba peristáltica, seguindo intervalos de aspersão e secagem conforme estabelecido em ensaios preliminares. Foi fixada a massa de ligante que se desejava aspergir no leito de partículas e o ensaio era finalizado quando todo ligante havia sido inserido;

(iv) Retirada da amostra: Finalizado o processo de aglomeração, desligou-se a bomba peristáltica, as resistências, e o soprador; por fim, a válvula do compressor era fechada. A amostra era coletada, pesada e armazenada em sacos plásticos, até o momento das análises;

(v) Limpeza: Finalmente, o equipamento passou pelas etapas de lavagem, enxágue e secagem.

### 4.3 Caracterização do colágeno hidrolisado e aglomerado

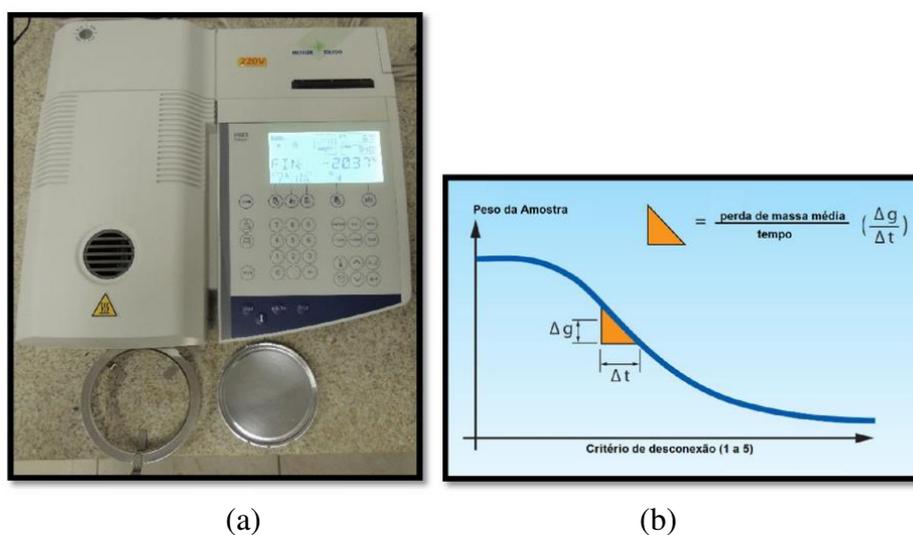
#### 4.3.1 Umidade

A umidade foi determinada pelo analisador de umidade com aquecimento por luz de halogênio (HR83, Mettler Toledo). O analisador se baseia no princípio termogravimétrico e a perda de massa, interpretada como o conteúdo de umidade, é obtida por meio da medição contínua da massa da amostra em uma balança analítica integrada enquanto um radiador de luz de halogênio realiza a secagem.

Para utilização do equipamento é necessário definir o critério de desconexão (que define o tempo de medição) e a temperatura de aquecimento. Esses parâmetros foram determinados com base no método de referência para determinação de umidade de pós e partículas (AOAC, 1995). Esse método consiste em secagem em estufa a 105°C por 24 horas. O programa de secagem escolhido foi o de degrau instantâneo, que é o padrão de fábrica, adequado para a maioria das amostras.

A Figura 4-3 (a) mostra uma fotografia do analisador e (b) exibe a curva esquemática de perda de massa em função do critério de desconexão, mostrando que o critério máximo 5 é o que produz a menor taxa de aquecimento.

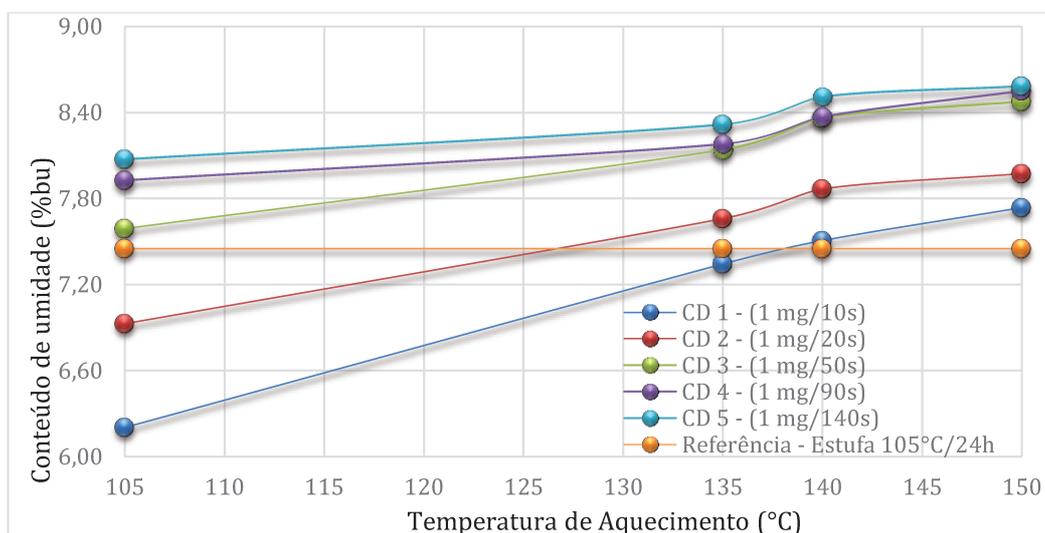
**Figura 4-3** (a) Analisador Halogênio de Umidade HR83 (b) Curva esquemática da perda de massa da amostra em função da taxa de aquecimento



Fonte: SILVA, 2015

Para a calibração do equipamento com o método de referência, variou-se a temperatura (105, 130, 140 e 150°C) em função dos 5 critérios de desconexão. Os ensaios foram realizados em triplicata para 2 g do colágeno hidrolisado. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra o resultado desse procedimento. Foi observado que o critério de desconexão 1 (taxa de aquecimento de 1,0 mg/10 s), associado com a temperatura de 140°C, apresenta o menor desvio em relação ao método de referência e foi, portanto, selecionado.

**Figura 4-4** Curvas de calibração do analisador halogêneo de umidade versus método de Referência (estufa 150°C/24h)



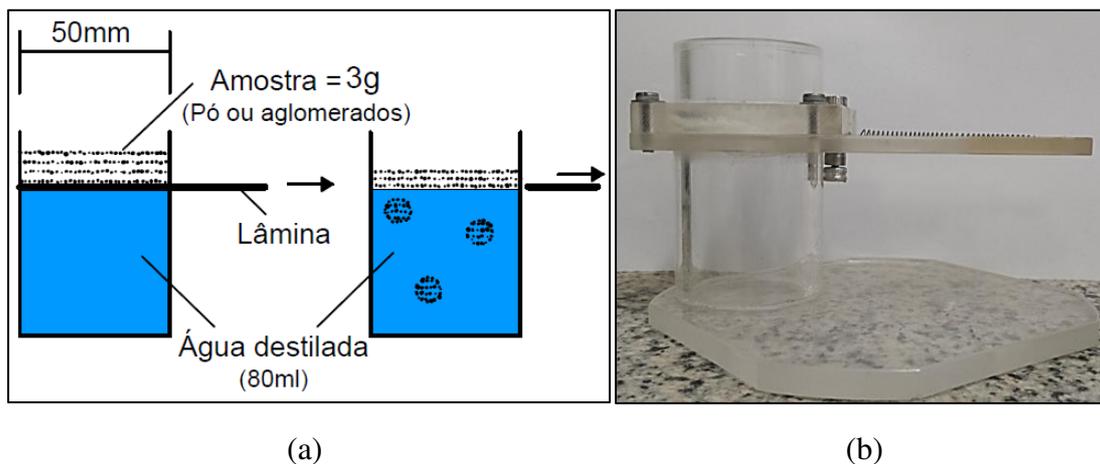
#### 4.3.2 Tempo de instantaneização

A determinação do tempo de instantaneização foi realizada por meio de um dispositivo baseado no que foi descrito por Hoge Kamp e Schubert (2003) e Dacanal (2009), mostrado nas Figura 4-5 (a) e (b).

Para a realização do ensaio, são colocados 60 mL de água destilada no recipiente e 3 g de amostra sobre a lâmina metálica. O pino que prende a lâmina é retirado e a massa cai sobre a superfície do líquido. O tempo que leva para a imersão completa das partículas

é contabilizado através de uma filmagem com uma câmera digital, a qual é posteriormente analisada no *software* iMovie (versão 10.1.4, Apple Inc). Pode ocorrer a formação de uma camada estável de sobrenadante e, nesse caso, não há a completa imersão das partículas e o tempo de instantaneização não pode ser definido.

**Figura 4-5** (a) Esquema de funcionamento do instantaneizador (b) Fotografia do dispositivo



Fonte: (a) DACANAL (2009) (b) do autor

### 4.3.3 Fluidez

Para a obtenção da fluidez através dos índices de Hausner (HR) e de Carr ( $I_{Carr}$ ), a massa específica do leito de partícula ( $\rho_b$ ) e a massa específica do leito de partículas compactado ( $\rho_t$ ) devem ser calculados. A massa específica do leito de partículas é a razão entre a massa de partículas pelo volume que elas ocupam. Para o seu cálculo, uma proveta de 25 mL de massa conhecida contendo as partículas foi pesada em balança analítica. Em seguida, a mesma proveta contendo 25 mL de partículas de massa conhecida é submetida a 500, 750 ou 1250 quedas de acordo com as propriedades de cada pó, no equipamento **Autotap** Tap Density Analyzer (DAT-4, Quantachrome instruments®), segundo a norma 616 da Farmacopeia norte-americana (USP, 2011). A massa específica do leito de partículas compactado será a razão da massa de partículas pelo volume final após a compactação. Os ensaios foram realizados em triplicata.

#### 4.3.4 Diâmetro médio e distribuição de tamanhos

O diâmetro médio e distribuição de tamanho das partículas foram obtidos por meio do diâmetro equivalente, o qual é referente à área de projeção bidimensional das partículas. Os diâmetros equivalentes foram divididos em diferentes intervalos de tamanho, seguindo a norma ISO 565 (1990), isto é, os intervalos corresponderam àqueles utilizados em peneiramento. Portanto, a distribuição de tamanho seguiu os intervalos de tamanho entre 10 e 1400  $\mu\text{m}$ . As partículas com tamanho menor do que 5  $\mu\text{m}$  foram desconsideradas, a fim de eliminar possíveis erros gerados pelos filtros de imagem. O diâmetro médio de partículas ( $dp_m$ ) foi calculado baseando-se na fração ( $x_i$ ) do diâmetro de partícula ( $dp_{eq,i}$ ) classificado no intervalo “i”, como descrito pelas equações 4-1 e 4-2.

$$dp_{eq} = 2 \sqrt{\frac{A_p}{\pi}} \quad \text{Equação 4-1}$$

$$dp_m = \sum x_i \cdot dp_{eq,i} \quad \text{Equação 4-2}$$

#### 4.3.5 Morfologia

A morfologia das partículas foi determinada através de análise de imagens (microscopia). O microscópio digital Dino-Lite AM4515ZT foi utilizado para obter as imagens, as quais eram transferidas para um computador através do *software* Dino Capture 2.0. As imagens obtidas tinham 1280 x 1024 pixels e eram coloridas (RGB). O número mínimo de 500 partículas foi analisado, pois esta foi a amostragem estatisticamente significativa (SOUZA, 2007). As imagens foram então tratadas e analisadas pelo *software* IMAGEJ 1.50i (National Institutes of Health, USA).

Inicialmente, é necessário definir a escala já fornecida pela imagem do microscópio para que o *software* passe a fazer as medidas em *mm* e não mais em *pixels*, por meio do comando *Analyze*→*Set Scale*. Uma MACRO foi construída para o tratamento da imagem com o objetivo de realçar a silhueta das partículas. MACRO consiste em um conjunto de comandos a serem executados em ordem pré-definida, a qual contém os seguintes filtros de imagem:

- 1º: Image→*Type*: converte as imagens para o modo escala de cinza (8-bit);
- 2º: Image→*Ajust*→*Threshold*: a imagem é transformada do modo escala de cinza para o modo binário (preto e branco);
- 3º: Process→*Binary*→*Dilate*: o contorno das partículas é expandido em 1 pixel;
- 4º: Process→*Binary*→*Close*: os espaços vazios ou imperfeições na superfície das partículas são fechados;
- 5º: Process→*Binary*→*Fill Holes*: os espaços vazios no interior das partículas são preenchidos.
- 6º: Process→*Binary*→*Erode*: o contorno das partículas reduz em 1 pixel;

Após o uso da MACRO, algumas partículas que apresentam imperfeições ainda precisam ser individualmente corrigidas ou excluídas. As partículas cortadas, ou seja, em contato com a borda da imagem foram eliminadas manualmente. O *software* IMAGEJ fornece, por meio do comando *Analyze*→*Analyze Particles*, a área de projeção bidimensional ( $A_p$ ), o perímetro (P) e mínimo ( $F_{\min}$ ) e máximo ( $F_{\max}$ ) diâmetros de Feret das partículas. Os diâmetros de Feret correspondem as distâncias entre dois paralelos tangentes aos lados opostos da partícula e os valores são fornecidos pelo ImageJ. Com esses valores foram calculados a Circularidade, Arredondamento, Elongação e Compacidade.

#### 4.3.6 Atividade de água

A atividade água ( $a_w$ ) foi medida pelo analisador AQUALAB (SERIE 3TE, Brasil) do Laboratório de Sistemas Particulados do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Após a calibração do equipamento com água destilada, as amostras foram colocadas em cápsulas de polietileno, com diâmetro interno de 3,8 cm, para a determinação da atividade de água. Os ensaios foram realizados em triplicata.

### 4.3.7 Teor de proteínas

O teor de proteínas foi obtido pelo método de Kjeldahl, seguindo a metodologia da norma analítica nº 036/IV do Instituto Adolfo Lutz, 2008. Esse método baseia-se na determinação da concentração de nitrogênio total (proteico e não proteico) presente na amostra, o qual é convertido em proteína por um fator de conversão adequado.

O teor de nitrogênio é calculado através da Equação 4-3, em que  $V_{HCl}$  é o volume de ácido clorídrico utilizado na titulação da amostra,  $V_{Branco}$  é o volume de ácido clorídrico na titulação do branco (solução dos reagentes sem adição da amostra),  $N_{HCl}$  é o fator de correção referente à padronização do ácido clorídrico, 14,007 é o equivalente grama do nitrogênio e 100 transforma a concentração em percentual.

$$\%N = \frac{[(V_{HCl} - V_{Branco}) \cdot N_{HCl} \cdot 14,007 \cdot 100]}{\text{massa da amostra (mg)}} \quad \text{Equação 4-3}$$

Para encontrar a concentração de proteínas é necessário multiplicar a concentração de nitrogênio por um fator de conversão de nitrogênio-proteína, cujo valor para o colágeno é de 5,5 (Zague *et al.*, 2011), utilizando a Equação 4-4. Os ensaios de teor de proteína foram realizados em triplicata.

$$\%Proteína = \%N \cdot (\text{Fator Nitrogênio} - \text{Proteína}) \quad \text{Equação 4-4}$$

## **4.4 Caracterização físico-química dos ligantes**

### **4.4.1 Densidade**

A densidade relativa da polpa de amora foi determinada por picnometria líquida, com auxílio de um picnômetro de vidro de 25 ml e seguindo a norma analítica n° 011/IV do Instituto Adolfo Lutz (2008).

### **4.4.2 Sólidos totais**

Os sólidos totais foram determinados seguindo o método n° 934.06 da AOAC (1995). A polpa da fruta foi espalhada uniformemente (5g) em uma cápsula metálica com tampa, a qual foi tarada e, posteriormente, pesada. Após isso, a cápsula foi seca em estufa a vácuo por 6 horas a  $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$  sob pressão reduzida,  $\leq 100$  mm Hg (13,3 kPa), sem tampa. A tampa foi recolocada, e a cápsula foi resfriada em dessecador e pesada. As determinações foram feitas em triplicata.

### **4.4.3 Teor de antocianinas**

O teor de antocianinas foi determinado utilizando o método do pH diferencial proposto por Lee, Durst e Wrolstad (2005) para antocianinas manométricas totais em suco de frutas, bebidas, corantes naturais e vinhos.

Inicialmente, a amostra é extraída em uma solução extratora (25 mL de HCl 1,5N e 85 mL de etanol), numa proporção de amostra e solução extratora de 1:4. Após homogeneização, a amostra é armazenada por 24h, na ausência de luz.

O extrato é, então, filtrado em filtro Whatman n° 1. Os resíduos do extrato na vidraria e filtro são lavados com solução extratora, até atingir o volume de diluição de 130 mL. O extrato (2 mL) é diluído em 8 mL soluções tampão de cloreto de potássio (pH = 1,0) e carbonato de sódio (pH = 4,5). As amostras são homogeneizadas e deixadas em

equilíbrio à temperatura ambiente em câmara escura por 30 minutos. O branco consiste na própria solução extratora. A absorvância é medida nos comprimentos de onda de 520 nm e 700 nm no espectrofotômetro (UV-Visível Femto, Cirrus 80 ST) para corrigir o espalhamento de luz.

A concentração de antocianinas totais é calculada através da Equação 4-5 a qual é expressa em termos de cianidina-3-glicosídeo,

$$AT \left( \frac{mg}{100g \text{ de amostra}} \right) = \frac{A \times MM \times F_d \times 10^3}{\epsilon \times l} \quad \text{Equação 4-5}$$

em que MM = 449,2 g/mol é a massa molecular da cianidina-3-glicosídeo;  $F_d$  é o fator de diluição;  $l$  é o caminho óptico em cm;  $\epsilon = 26.900$  é o coeficiente de extinção molar, em L/(mol·cm) para a cianidina-3-glicosídeo;  $10^3$  é o fator de conversão de g para mg; e A são as absorvâncias medidas a 520 nm e 700 nm, dado pela Equação 4-6.

$$A = (A_{520nm} - A_{700nm})_{pH=1,0} - (A_{520nm} - A_{700nm})_{pH=4,5} \quad \text{Equação 4-6}$$

#### 4.5 Rendimento do processo

O rendimento do processo ( $\eta$ ) é a razão entre a massa de produto remanescente no leite ( $m_f$ ) e a massa inicial de produto alimentado ao leite ( $m_i$ ). Em outras palavras, a massa final é a massa inicial subtraída do material elutriado ( $m_{elut}$ ) e das perdas por incrustação de produto na parede do leite ( $m_{inc}$ ), ou pela formação de torrões ( $m_{torrões}$ ). Com o aumento do tamanho dos aglomerados, a velocidade destes diminui e há uma tendência de o material próximo do bico ficar excessivamente molhado, formando, assim, os torrões. Foram considerados torrões, portanto, grânulos com umidade excessiva e de tamanho superior a 2 mm. A Equação 4-7 mostra como o cálculo é realizado baseado nesse conceito.

$$\eta(\%) = \frac{m_f}{m_i} = \frac{m_i - (m_{elut} + m_{inc} + m_{torrões})}{m_i} \cdot 100 \quad \text{Equação 4-7}$$

## 4.6 Testes Preliminares

### 4.6.1 Fluidodinâmica do Leito

A fluidodinâmica é estudada para determinar a velocidade mínima de fluidização ( $u_{mf}$ ) e curvas de queda de pressão em função da velocidade do ar no leito fluidizado. Além disso, é possível observar visualmente os diferentes regimes de fluidização, em diferentes condições de operação, auxiliando a definir as melhores condições para a operação do equipamento

Os ensaios são realizados seguindo as seguintes etapas:

- (i) O leito é carregado com uma quantidade de massa pré-determinada (500 g de CH);
- (ii) O sistema de aquisição de dados é iniciado e o soprador é ligado;
- (iii) A curva fluidodinâmica é traçada com o aumento gradativo da velocidade do ar até uma condição limite, obtendo-se a queda de pressão no leito;
- (iv) Com a diminuição gradativa da velocidade do ar até a condição de leito fixo, obtém-se a queda de pressão no leito.

As curvas fluidodinâmicas de queda de pressão em função da velocidade do ar foram plotadas para a determinação da velocidade de mínima fluidização, a qual foi confirmada pela análise visual do início da movimentação do leito.

#### 4.6.2 Definição das condições operacionais

As variáveis operacionais altura do bico aspersor em relação à base do leito, pressão e velocidade do ar de fluidização foram fixadas baseado em experimentos preliminares. A altura do bico escolhida, 250 mm, foi aquela em que não ocorria elutriação excessiva durante a aglomeração, nem que houvesse molhamento excessivo levando ao colapso do leito. A pressão do ar comprimido escolhida foi de 10 psi, pois foi aquela que permitia que o bico aspersor atomizasse o ligante sem que facilitasse a elutriação do CH.

A temperatura ( $T_f$ ) máxima do ar de fluidização utilizada foi 80°C. Essa temperatura foi fixada para que a degradação térmica das antocianinas da amora seja pequena (WANG; XU, 2007; ZHANG *et al.*, 2012). O valor inferior da temperatura (60°C) foi aquele capaz de secar o ligante atomizado na condição de maior vazão de ligante.

A faixa da vazão de ligante ( $Q_{lig}$ ) a ser variada no planejamento experimental foi escolhida a partir de ensaios preliminares. A partir da vazão 1,8 mL/min, observou-se que uma grande quantidade de torrões era formada e, conseqüentemente, o rendimento do processo ( $Yld$ ) caía consideravelmente, embora a umidade não fosse superior à umidade da matéria-prima (Tabela 4-1) devido aos intervalos de secagem. Além disso, o leito defluidizava com rapidez comparado às demais condições testadas. Por isso, a vazão máxima de ligante utilizada foi de 1,6 mL/min. Já a vazão mínima foi de 0,8 mL/min, totalizando 62,5 minutos de atomização; uma vazão inferior não foi utilizada para não tornar o tempo de processo demasiadamente longo. O tempo de atomização era aquele necessário para que todo o ligante fosse aspergido sobre o leito de partícula, na vazão determinada.

**Tabela 4-1** Condições operacionais dos ensaios preliminares

<b>Ensaio Preliminar</b>	<b><math>T_f</math> (°C)</b>	<b><math>Q_{lig}</math> (mL/min)</b>	<b><math>Yld</math> (%)</b>	<b>Torrões (g)</b>
1	60	1,8	40,9	94
2	80	1,8	39,4	55
3	60	1,6	76,2	9
4	80	1,6	61,0	42

Como os testes foram realizados de modo intermitente, foram definidos intervalos de atomização e secagem. Esses intervalos de tempos foram escolhidos com base em experimentos preliminares a partir da checagem de quando o leito começava a defluidizar devido ao excesso de ligante e o tempo necessário para que o leito retornasse ao regime de fluidização borbulhante com a secagem. A Tabela 4-2 mostra os tempos de secagem e atomização utilizados nos experimentos:

**Tabela 4-2** Tempo de secagem e tempo de atomização utilizado nos ensaios intermitentes

<b>Condições</b>	<b>Tempo de secagem (min)</b>	<b>Tempo de atomização (min)</b>
0,8 mL/min	3	30
1,2 mL/min	3	18
1,6 mL/min	3	6

Testes foram realizados para analisar se seria necessário efetuar diluições da polpa de amora com o objetivo de utilizar a máxima concentração possível e obter um produto aglomerado enriquecido com antocianinas, sem que houvesse obstrução do bico de aspersão. As diluições se mostraram desnecessárias, pois não houve obstrução utilizando a polpa de amora sem diluições.

#### **4.7 Planejamento experimental**

Para analisar os diferentes efeitos individuais e combinados da temperatura, vazão do ligante e tipo de ligante foram realizados experimentos conforme um planejamento experimental, cujas variáveis independentes (fatores) foram temperatura do ar de fluidização e vazão de ligante, para os ligantes água e polpa de amora. Portanto, dois planejamentos  $2^2$  com três pontos centrais foram realizados – um para cada ligante utilizado.

Os parâmetros fixos foram altura do bico aspersor em relação à base do leito, pressão de atomização, massa da amostra de CH e massa de ligante (Tabela 4-3). Para os diferentes ligantes (água ou polpa de amora) foram realizados planejamentos

experimentais, cujas variáveis independentes e os valores codificados e reais estão apresentados na Tabela 4-4.

**Tabela 4-3** Variáveis fixadas no planejamento experimental da aglomeração do CH

Variáveis	Valores fixados
Massa de ligante	50 g de água 40 g de polpa de amora
Pressão de atomização	10 psi
Altura do bico aspersor em relação à base do leito	250 mm
Massa de amostra	500 g

**Tabela 4-4** Fatores e Níveis do planejamento experimental da aglomeração de CH

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
$T_f$ (°C)	60	70	80
$Q_{lig}$ (mL/min)	0,8	1,2	1,6

As respostas do planejamento são rendimento do processo ( $Yld$ ), diâmetro médio de partícula ( $dp_m$ ), umidade ( $Mst$ ) e teor de antocianinas ( $AT$ ), este último somente quando utilizada polpa de amora como ligante. O estudo estatístico dos dados foi realizado com auxílio do *software* Statistica<sup>®</sup> 7.0, utilizando o método de superfície de resposta para determinação das melhores condições. Além disso, a análise do gráfico normal definiu o nível de significância no qual foram feitas as interpretações. A matriz de planejamento experimental da aglomeração do CH com água como ligante é mostrado na Tabela 4-5, e com polpa de amora na Tabela 4-6. A matriz mostra as variáveis independentes codificadas e reais, e a ordem na qual os experimentos foram realizados.

**Tabela 4-5** Matriz de planejamento experimental da aglomeração de CH tendo água como ligante

<b>Ensaio</b>	<b>Ordem</b>	<b>T<sub>f</sub></b> (°C)	<b>Q<sub>lig</sub></b> (mL/min)
1	5	60 (-1)	0,8 (-1)
2	6	60 (-1)	1,6 (+1)
3	4	70 (0)	1,2 (0)
4	7	70 (0)	1,2 (0)
5	3	70 (0)	1,2 (0)
6	2	80 (+1)	0,8 (-1)
7	1	80 (+1)	1,6 (+1)

**Tabela 4-6** Matriz de planejamento experimental da aglomeração de CH tendo polpa de amora como ligante

<b>Ensaio</b>	<b>Ordem</b>	<b>T<sub>f</sub></b> (°C)	<b>Q<sub>lig</sub></b> (mL/min)
1	2	60 (-1)	0,8 (-1)
2	1	60 (-1)	1,6 (+1)
3	7	70 (0)	1,2 (0)
4	6	70 (0)	1,2 (0)
5	3	70 (0)	1,2 (0)
6	4	80 (+1)	0,8 (-1)
7	5	80 (+1)	1,6 (+1)

O melhor resultado do planejamento experimental é aquele que forneça menor umidade e maiores diâmetro médio, rendimento e teor de antocianinas. Foi considerado satisfatório um rendimento superior a 70%, uma umidade que seja no máximo 20% superior à da matéria-prima e um diâmetro médio igual ou superior ao produto aglomerado já comercializado.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização físico-química da matéria-prima

O colágeno hidrolisado, **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (a), é um ólido particulado fino de coloração amarelo claro e umidade de  $7,45\% \pm 0,19$  (b.u.). A Figura 5-1 (b) e (c) mostram, respectivamente, o colágeno hidrolisado (à esquerda) e o CH aglomerado com água e polpa de amora, respectivamente. A matéria-prima apresentou diâmetro médio de partículas de  $96,96 \mu\text{m}$  e o teor de proteínas da matéria-prima é de  $90,96\% \pm 1,30$ . A **Tabela 5-1** mostra um resumo dos resultados obtidos. **Tabela 5-1**

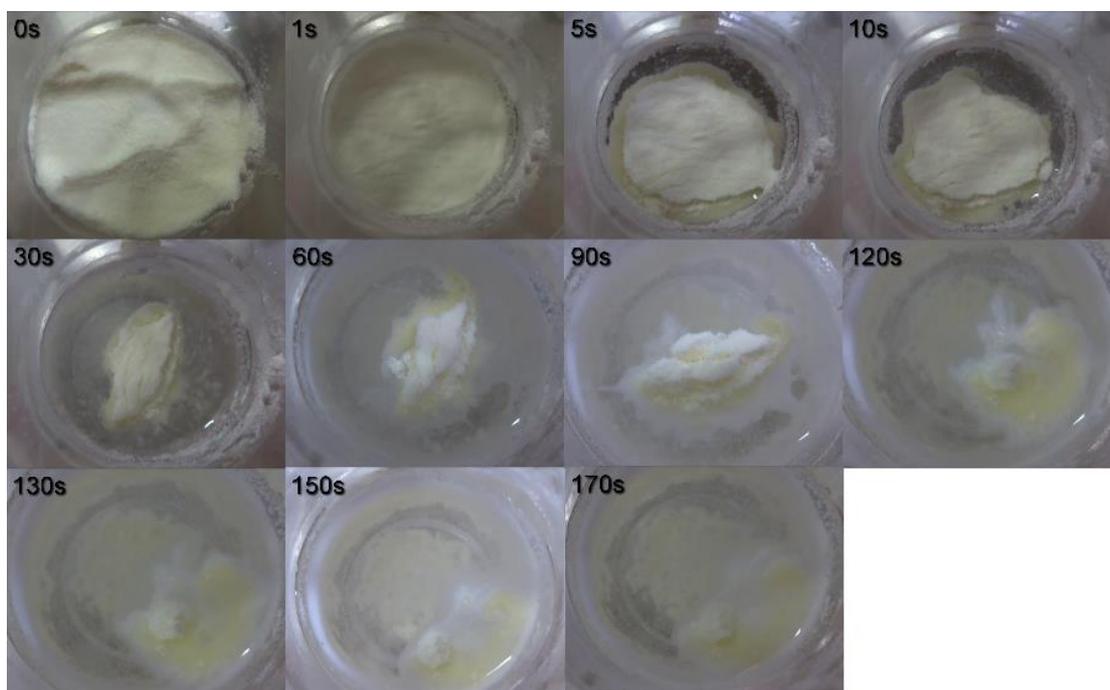
**Tabela 5-1** Caracterização físico-química do CH

<b>Propriedades</b>	<b>Resultados</b>
Umidade	$7,45\% \pm 0,19$ (b.u.)
Diâmetro médio	$96,96 \mu\text{m}$
Teor de proteínas	$90,96\% \pm 1,30$
Tempo de instantaneização	170 s
Fluidez	Moderado (Icarr) Intermediário (Hausner)
Atividade de água	$0,490 \pm 0,009$

#### 5.1.1 Tempo de instantaneização

O tempo de instantaneização, isto é, o tempo da submersão de todas as partículas do colágeno foi encontrado a partir de fotografias obtidas nos intervalos de 0; 1; 2; 5; 10; 30; 60; 90; 120; 130; 150 e 170 segundos, utilizando-se a função filmagem de uma câmera digital (Sony Cyber-shot 16.2 mp) e posterior processamento dos vídeos utilizando o *software* iMovie (versão 10.1.4, Apple Inc).

**Figura 5-1** Fotografias de momentos selecionados do teste de Tempo de Instantaneização do colágeno



Na Figura 5-1 observa-se que em 130 segundos a camada de material já está praticamente toda submersa e nos 150 segundos uma quantidade muito pequena ainda está sobre a superfície do líquido. Em 170 segundos todas as partículas do pó umedeceram, porém não foram todas que submergiram por completo, formando uma pequena camada de sobrenadante. Após este tempo, não houve a submersão dessa camada, portanto, 170 segundos foi considerando o tempo de instantaneização.

### 5.1.2 Fluidez

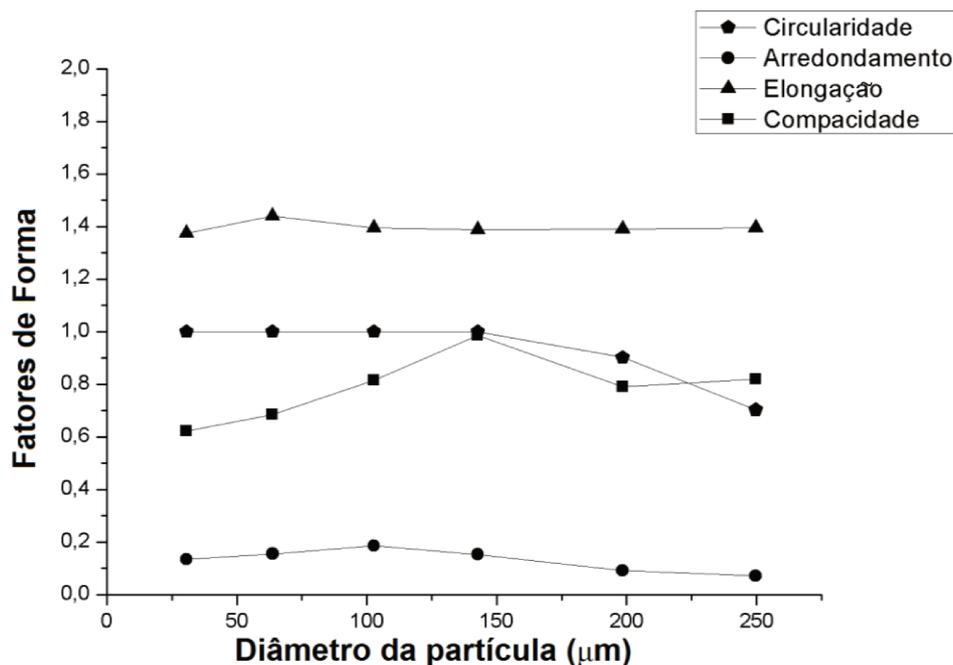
Os índices de Carr ( $I_{Carr}$ ) e de Hausner (HR) foram calculados levando em conta a densidade do leito ( $\rho_b = 0,468 \text{ g/cm}^3 \pm 0,008$ ) e densidade do leito compactado ( $\rho_t = 0,520 \text{ g/cm}^3 \pm 0,001$ ) e são apresentados na Tabela 5-2. Foi verificado que para o índice de Carr, o CH tem um nível de fluidez Moderado, enquanto para o de Hausner, o nível é Intermediário. Ambos os índices indicam, portanto, que a fluidez do CH é mediano, podendo ser melhorado através de processos como a aglomeração.

**Tabela 5-2** Fluidez do colágeno a partir dos índices de Carr e Hausner

$I_{Carr}$ (%)	HR (%)	Nível de Fluidez ( $I_{Carr}$ )	Nível de Fluidez HR (%)
22,18	1,28	Moderado	Intermediário

### 5.1.3 Morfologia

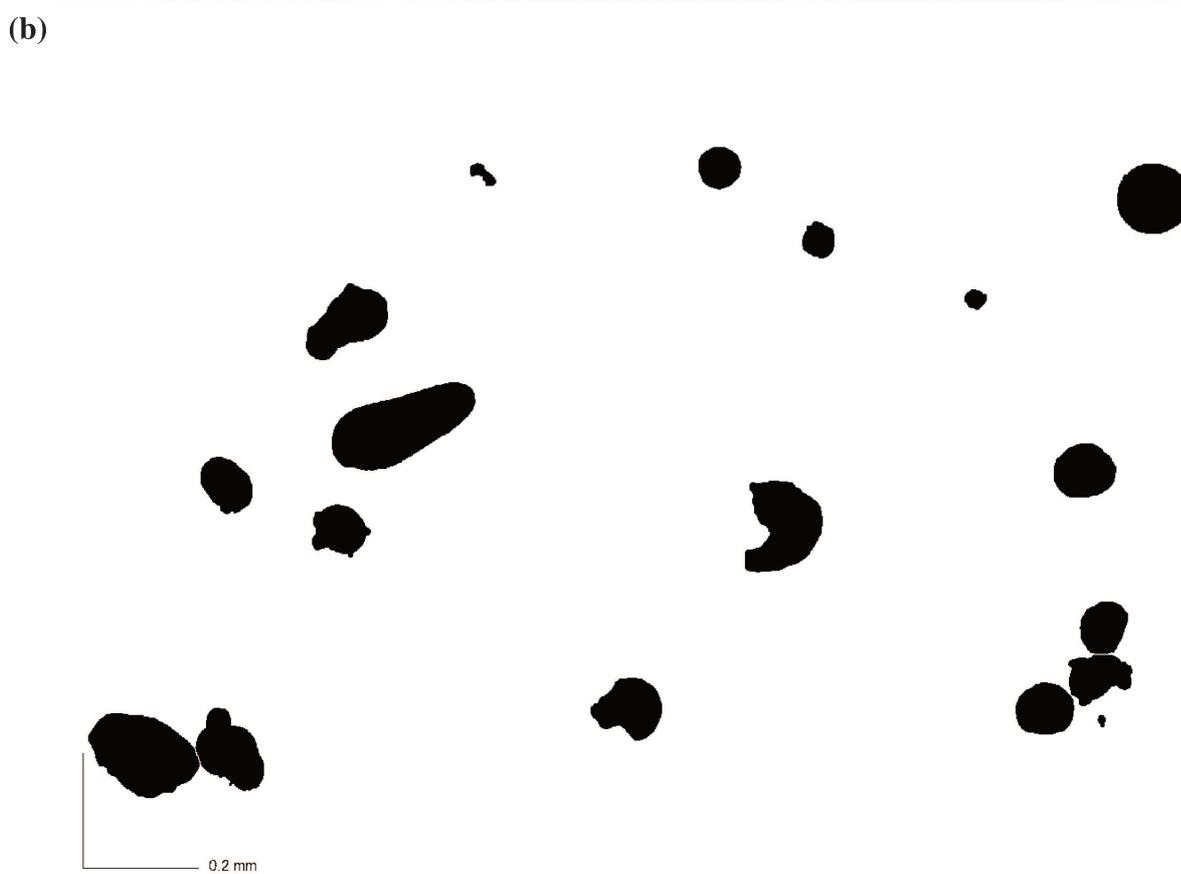
**Figura 5-2** Fatores de forma para os diferentes tamanhos de partícula do CH (matéria-prima)



A Figura 5-2 mostra os fatores de forma versus os intervalos de diâmetro médio de partícula. É possível ver que há uma queda na circularidade com o aumento das partículas, principalmente após 150 μm. Já seu arredondamento possui um valor máximo quando as partículas possuem diâmetro médio de 100 μm e após esse valor, diminui à medida que o diâmetro médio aumenta. A compacidade aumenta com o aumento do diâmetro médio e tem seu ponto máximo em 150 μm e, à medida que seus tamanhos aumentam, as partículas se tornam menos compactas. Em relação à elongação, houve pouca variação nos intervalos de diâmetro médio estudados.

A Figura 5-3 apresenta a imagem do microscópio e a área de projeção em modo binário da matéria-prima, CH. As partículas do CH são, de forma geral, regulares, circulares e compactas. Através dessa análise, pode-se verificar se houve mudanças morfológicas após a aglomeração.

**Figura 5-3** Partículas de CH (matéria-prima), obtidas pelo microscópio (a) e em modo binário (b)



## 5.2 Caracterização dos ligantes

A Tabela 5-3 mostra as características físico-químicas da polpa de amora empregada nos ensaios. Ferrari, Ribeiro e Aguirre (2012) encontraram uma umidade de  $91,96\% \pm 0,14$  e teor de antocianinas de  $77,90 \pm 2,10$  mg/100g em seu estudo com polpa de amora da marca De Marchi, enquanto Cabral *et al.* (2007) estimaram a densidade de polpa de amora com o valor  $1,0334 \pm 0,0043$  kg/m<sup>3</sup>. Embora o resultado de teor de antocianinas não seja tão próximo, sabe-se que esse número é muito variável e depende dos frutos utilizados para fabricar a polpa de fruta.

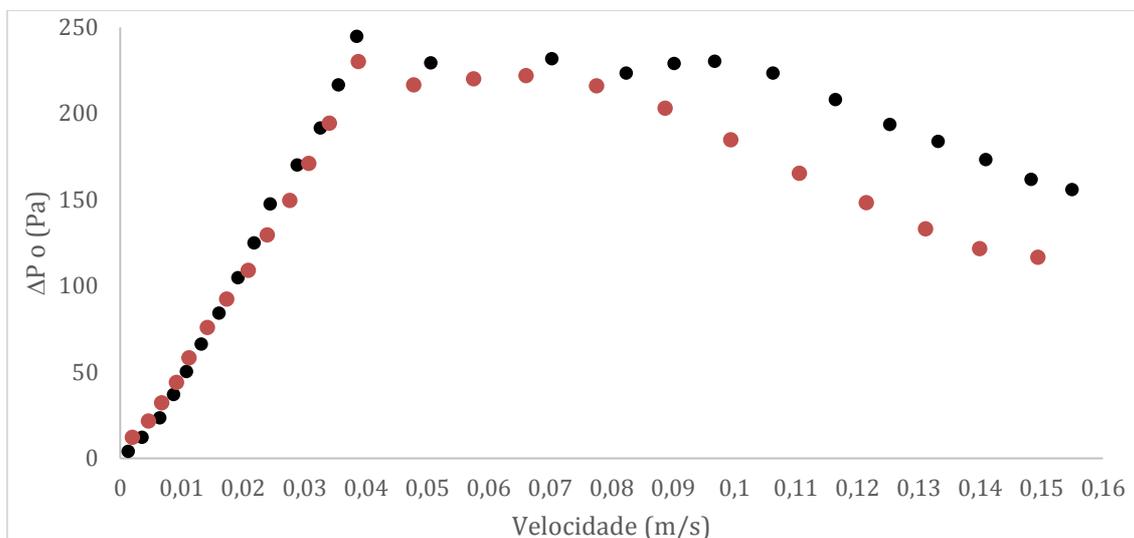
**Tabela 5-3** Características físico-químicas da polpa de amora

<i>Polpa de Amora</i>	
Umidade (%)	$91,54 \pm 0,11$
Sólidos Totais (%)	$9,84 \pm 0,01$
Densidade relativa	$1,0275 \pm 0,001$
Teor de antocianinas (mg/100g b. u.)	$59,8 \pm 1,16$

## 5.2 Fluidodinâmica do Leito

Ensaio fluidodinâmicos foram realizados para verificar a velocidade mínima de fluidização do CH. Amostras de 500 g de CH foram inseridas no leito e o soprador ligado. A velocidade do ar foi sendo aumentada (ida) ou diminuída (volta) gradativamente em intervalos de 0,05 m/s. A Figura 5-4 mostra o perfil de queda de pressão ( $\Delta P$ ) em Pa pela velocidade de fluidização do ar em m/s para (•) ida e (◦) volta.

**Figura 5-4** Queda de pressão em função velocidade de fluidização do ar para 500 g de CH para (•) ida e (◐) volta



A velocidade de mínima de fluidização pode ser calculada graficamente pela intersecção das linhas extrapoladas de queda de pressão no leito fixo e da queda de pressão em regime de leito fluidizado. A velocidade de mínima de fluidização foi também confirmada visualmente pelo início da movimentação do leito. A velocidade mínima de fluidização das partículas tanto para ida quanto para volta foram, respectivamente, 0,037 m/s e 0,041 m/s. Foi considerada a média entre esses valores, sendo a velocidade mínima de fluidização de 0,04 m/s. Portanto, o limite inferior da velocidade mínima de fluidização do ar considerada no planejamento experimental foi 30% maior do que a velocidade mínima de fluidização (0,05 m/s), enquanto o limite superior escolhido foi 2 vezes maior do que a velocidade mínima de fluidização (0,08 m/s), visto que durante a aglomeração as partículas aumentam de tamanho e tornam-se mais pesadas ao final do processo. Velocidades acima desse valor provocam uma grande quantidade de massa elutriada, prejudicando o rendimento do processo.

### 5.3 Planejamento experimental para aglomeração do CH com água como ligante

A Tabela 5-4 mostra os valores das variáveis codificadas e reais e as respostas do planejamento experimental: Rendimento do processo (Yld), Umidade do produto (Mst) e

Diâmetro médio ( $dp_m$ ) da partícula.

**Tabela 5-4** Matriz do planejamento experimental com variáveis codificadas, reais e rendimento do processo, umidade em base seca, atividade água e diâmetro médio de partícula

<i>Ensaio</i>	<i>T<sub>f</sub></i> (°C)	<i>Q<sub>lig</sub></i> (mL/min)	<i>Yld</i> (%)	<i>Mst</i> (% b.s.)	<i>dp<sub>m</sub></i> (μm)
CH	-	-	-	7,45	96,96
1	80 (1)	1,6 (1)	59,3	6,52	235,99
2	80 (1)	0,8 (-1)	61,4	6,02	219,91
3	70 (0)	1,2 (0)	71,2	6,81	220,79
4	70 (0)	1,2 (0)	67,0	6,69	231,13
5	70 (0)	1,2 (0)	70,0	6,78	227,47
6	60 (-1)	1,6 (1)	65,0	7,25	254,93
7	60 (-1)	0,8 (-1)	75,9	6,85	232,36
CH Agl. Comercial	-	-	-	8,15	198,20

<sup>1</sup>Colágeno Aglomerado Comercial da marca GELITA.

Na Tabela 5-4 podemos observar que os rendimentos de processo foram acima de 59%. Portanto, levando em consideração o preço do CH, a perda foi relevante em alguns ensaios na faixa das variáveis operacionais estudadas. Já os valores de umidade se mostraram maiores quando a temperatura do ar é menor e a vazão de ligante é maior, como esperado. Entretanto, todos os valores de umidade ficaram abaixo do valor para o produto comercial.

Quanto ao diâmetro médio da partícula, é possível concluir que quanto maior a vazão de ligante maior o tamanho do diâmetro médio, como observado por Hirata (2011) em seu estudo da aglomeração da pectina utilizando água como ligante. O aumento do diâmetro médio da partícula também está relacionado ao uso de temperaturas de menor valor. Todos os valores encontrados foram superiores ao diâmetro médio do produto comercial, porém da mesma ordem de grandeza.

Utilizando as respostas do planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup>, foi possível construir um modelo de primeira ordem (Equação 5-1):

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2$$

Equação 5-1

A análise dos efeitos principais e de interação das variáveis foi realizada utilizando o *software* Statistica (Statsoft, v. 7.0) com base no erro puro. Foi utilizado 90% de confiança, levando em consideração o gráfico normal para cada resposta e a limitação do Planejamento fatorial escolhido.

### 5.3.1 Análise do Rendimento de processo

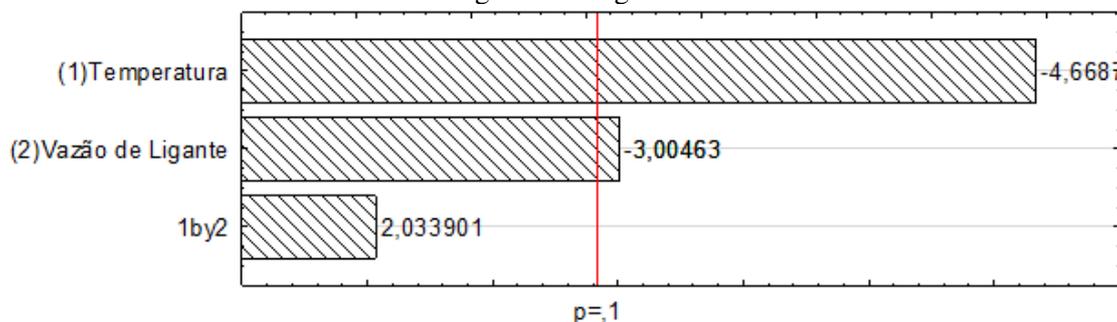
A análise dos efeitos principais e interações pode ser vista na Tabela 5-5, em que a resposta é o rendimento do processo. A Figura 5-5 mostra o gráfico de Pareto com os efeitos padronizados. A linha vertical indica a magnitude que o efeito deve ter para ser considerado significativo considerando 90% de confiança -- este valor foi utilizado considerando o gráfico normal.

**Tabela 5-5** Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração de CH usando água como ligante, utilizando erro puro para o Rendimento do Processo

	Efeito	Desvio Padrão	Intervalo de Confiança - 90%	Intervalo de Confiança + 90%	Coefficiente
<b>Média</b>	67,1143	0,8177	64,7267	69,5019	67,1143
<b>(1) X<sub>1</sub></b>	-10,1000	2,1633	-16,4169	-3,7831	-5,0500
<b>(2) X<sub>2</sub></b>	-6,5000	2,1633	-12,8169	-0,1831	-3,2500
<b>1*2</b>	4,4000	2,1633	-1,9169	10,7169	2,2000

Variáveis codificadas X<sub>1</sub> = temperatura do ar e X<sub>2</sub> = vazão de ligante

**Figura 5-5** Gráfico de Pareto para Rendimento do Processo de Aglomeração de CH usando água como ligante



Analisando a Figura 5-5 e a Tabela 5-5 podemos perceber que o efeito de interação não se mostrou estatisticamente significativo a 90% de confiança. Logo, o efeito de interação 1\*2 foi eliminado do modelo e considerado no erro aleatório experimental.

Analisando a Tabela 5-5 observa-se que os efeitos principais temperatura do ar de fluidização e vazão de ligante são negativos, o que sugere que os melhores resultados de rendimento do processo deveriam ser obtidos quando os fatores são mantidos nos valores mínimos (ensaio 7). Ainda segundo a Tabela 5-5, fica claro que o maior efeito sobre o rendimento do processo é da temperatura do ar de fluidização, o qual apresenta o maior valor de Efeito (-4,6687).

Com os valores dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos (Tabela 5-5) pode-se estimar a Equação 5-2 que representa o modelo linear.

$$Y (\%) = 67,11 - 5,05X_1 - 3,25X_2 \quad \text{Equação 5-2}$$

Em que Y é o Rendimento do Processo (%),  $X_1$  é a variável codificada de temperatura do ar de fluidização e  $X_2$  é a variável codificada de vazão de ligante.

Para determinar se o modelo é estatisticamente significativo foi realizada uma análise da variância (ANOVA) como mostra a Tabela 5-6.

**Tabela 5-6** Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental da aglomeração de CH com água, tendo o Rendimento do Processo como resposta

Fonte de Variação	Somas Quadráticas	Graus de Liberdade	Médias Quadráticas
Regressão (R)	144,26	2,00	72,13
Resíduo (r)	56,15	4,00	14,04
Falta de Ajuste (faj)	46,79	2,00	23,39
Erro Puro (ep)	9,36	2,00	4,68
Total (T)	200,41	6,00	
$F_{R,r}^1$	5,14	$F_{faj,ep}^2$	5,00
$F(2,4)^3$	4,32	$F(2,2)^3$	9,00
$F_{R,r}/F_{tab}$	1,19	$F_{faj,ep}/F_{tab}$	0,56
% de variação explicada		71,98%	
% máxima de variação explicável:		95,33%	

1: Teste F calculado para verificar a significância estatística da regressão

2: Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

3: Valores tabelados obtidos através da função INVF do Microsoft Excel a 90% de confiança.

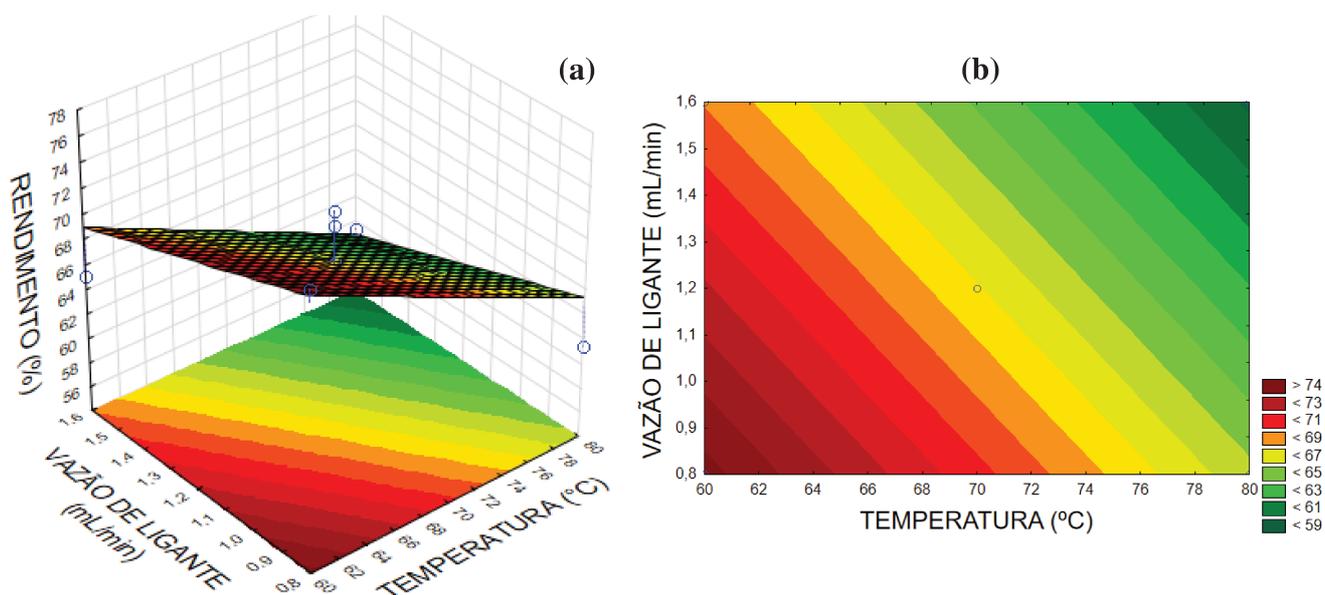
Para um modelo ser considerado estatisticamente significativo, o valor de F

calculado para verificar a significância da regressão tem de ser maior do que o tabelado. Para que o modelo possa ser usado para fins de predição deve apresentar um valor de F calculado maior que o valor tabelado (de 5 a 10 vezes maior). O teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo deve apresentar um valor muito menor que o valor tabelado.

Assim, analisando a Tabela 5-6, podemos perceber que o valor do teste F calculado para verificar a regressão foi 1,19 vezes maior que o valor tabelado. Embora o F calculado não seja cinco vezes maior que o tabelado, prosseguiu-se ao segundo teste. O modelo estudado não apresentou evidências de falta de ajuste, já que o teste F calculado apresentou um valor de 5,00 que é menor que o valor tabelado ( $F(2,2) = 9,00$ ). Portanto, a equação do modelo linear foi considerada significativa a 90% e pode ser usada para fins preditivos.

A Figura 5-6 mostra as superfícies de resposta (a) e curva de nível (b) usando o modelo da Equação 5-2.

**Figura 5-6** Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para Rendimento do processo de aglomeração de CH com água



Analisando a Figura 5-6, observa-se que para temperaturas do ar de fluidização e vazões de ligante com valores mais baixos, obtêm-se um melhor rendimento do processo. O aumento de temperatura do ar de fluidização pode provocar a secagem muito rápida das gotículas de ligante ou por um mecanismo equivalente decrescer a umidade relativa

do ar, o que deixa a superfície das partículas mais secas. Além disso, uma temperatura menor significa um gasto energético menor.

Uma vazão maior fosse utilizada junto ao nível inferior de temperatura pode levar ao umedecimento excessivo das partículas, aumentando a formação de torrões e diminuindo, conseqüentemente, o rendimento. Por isso, o menor nível de vazão e temperatura foi aquele que resultou em um rendimento mais alto.

### 5.3.2 Análise do Diâmetro médio do aglomerado

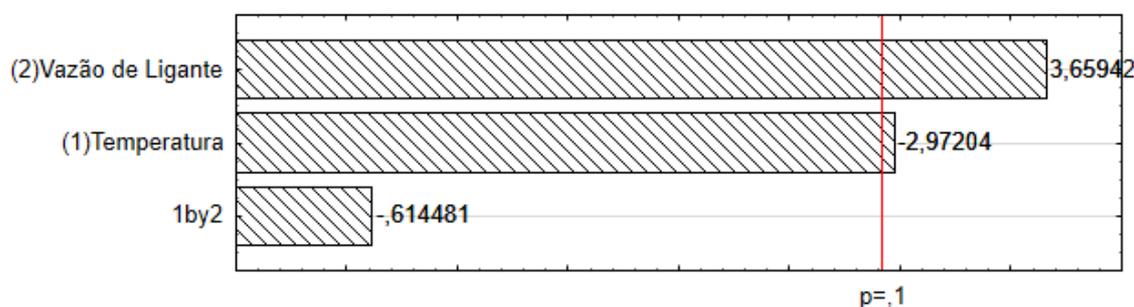
A análise dos efeitos principais e da interação no diâmetro médio de partícula pode ser vista na Tabela 5-7. A Figura 5-7 mostra o gráfico de Pareto considerando 90% de confiança.

**Tabela 5-7** Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração de CH usando água como ligante, utilizando erro puro para o Diâmetro médio de partícula

	Efeito	Desvio Padrão	Intervalo de Confiança - 95%	Intervalo de Confiança + 95%	Coefficiente
<b>Média</b>	231,7871	1,995985	225,9589	237,6154	231,7871
<b>(1) X<sub>1</sub></b>	-15,6950	5,280881	-31,1151	-0,2749	-7,8475
<b>(2) X<sub>2</sub></b>	19,3250	5,280881	3,9049	34,7451	9,6625
<b>1*2</b>	-3,2450	5,280881	-18,6651	12,1751	-1,6225

Variáveis codificadas X<sub>1</sub> = temperatura do ar e X<sub>2</sub> = vazão de ligante

**Figura 5-7** Gráfico de Pareto para Diâmetro médio de partícula da Aglomeração de CH usando água como ligante



A Tabela 5-7 mostra que o efeito vazão do ligante e temperatura do ar de fluidização são significativos. A interação entre as variáveis independentes não foi estatisticamente significativa e, por isso, foi eliminada do modelo. Ainda de acordo com a Tabela 5-7, podemos observar que o fator temperatura do ar de fluidização é negativo, ou seja, o diâmetro médio das partículas aumenta com a diminuição dela. Já a vazão de ligante tem efeito positivo, e o aumento de seu valor implica no aumento do diâmetro médio.

Por meio do cálculo dos coeficientes de regressão obteve-se a Equação 5-3, que representa o modelo para o diâmetro médio de partícula do CH em pó aglomerado no final do processo.

$$Y (\%) = 231,75 + 9,66X_2 \quad \text{Equação 5-3}$$

Em que Y é o diâmetro médio dos aglomerados ( $\mu\text{m}$ ),  $X_1$  é a variável codificada de temperatura do ar de fluidização e  $X_2$  é a variável codificada de vazão de ligante.

Para determinar se o modelo é estatisticamente significativo foi realizada uma análise da variância (ANOVA) apresentada na Tabela 5-8.

**Tabela 5-8** Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental da aglomeração de CH com água, tendo o Diâmetro médio de partícula como resposta

	Somas Quadráticas	Graus de Liberdade	Médias Quadráticas
Regressão (R)	619,79	2,00	309,89
Resíduo (r)	216,41	4,00	54,10
Falta de Ajuste (faj)	160,64	2,00	80,32
Erro Puro (ep)	55,78	2,00	27,89
Total	836,20	6,00	
$F_{R,r}^1$	5,73	$F_{faj,ep}^2$	2,88
$F(2,4)^3$	4,32	$F(2,2)^3$	9,00
$F_{R,r}/F_{tab}$	1,32	$F_{fajc}/F_{tab}$	0,32

% de variação explicada 74,12%

% máxima de variação explicável: 93,33%

1: Teste F calculado para verificar a significância estatística da regressão

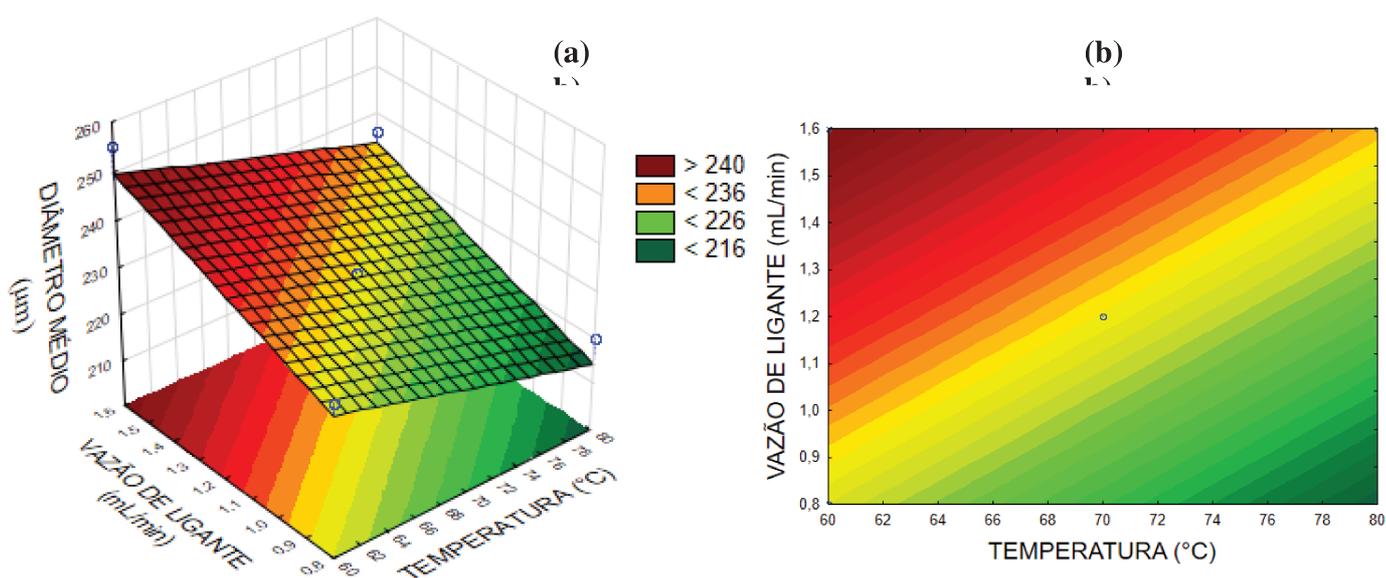
2: Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

3: Valores tabelados obtidos através da função INVF do Microsoft Excel a 90% de confiança.

Na Tabela 5-8 observa-se que o teste F calculado para verificar a regressão foi 1,32 vezes maior que o valor tabelado. Já o F calculado para verificar a falta de ajuste foi 0,32 vezes menor que o valor tabelado. Portanto, a equação do modelo linear foi considerada significativa a 90% e pode ser usado para fins preditivos.

A Figura 5-8 mostram as superfícies de resposta (a) e curva de nível (b) usando o modelo da Equação 5-3.

**Figura 5-8** Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para Diâmetro médio de partícula de aglomeração de CH com água



Analisando as superfícies de resposta para o diâmetro médio de partícula verifica-se que quanto maior vazão de ligante, maior o diâmetro médio do CH aglomerado chegando a um diâmetro médio superior a 240 µm com a vazão máxima estudada, 1,6mL/min. Observando-se a temperatura, quanto menor seu valor, maior o diâmetro médio do aglomerado, e este se torna maior com temperaturas inferiores a 70 °C. Em todas as condições estudadas, o diâmetro médio dos aglomerados foi maior do CH aglomerado comercial (198,2 µm).

Aumentando-se a vazão do ligante, há uma maior quantidade dele disponível na zona de spraying, levando a um maior umedecimento e favorecendo a adesão entre as partículas. No entanto, um aumento da vazão de ligante muito elevada também pode levar uma rápida defluidização, não sendo possível, portanto, um aumento indiscriminado da

vazão de ligante. Vengateson e Mohan (2016) em seu estudo com farinha de trigo e farinha de arroz também observaram que com uma maior vazão de ligante, o diâmetro médio dos aglomerados aumentava.

Temperaturas do ar de fluidização muito altas podem levar a pontes líquidas insuficientes e uma estrutura instável dos aglomerados, enquanto com uma temperatura menor não haverá uma rápida evaporação do ligante. Dacanal (2009) observou que temperaturas entre 59,4 e 70 °C resultaram em um diâmetro médio maior de seus aglomerados de pó de acerola, sendo o intervalo estudado de 55 a 85 °C.

### 5.3.3 Análise da Umidade do produto final

A análise dos efeitos principais e interação entre eles pode ser vista na umidade do produto final está apresentada na Tabela 5-9. A

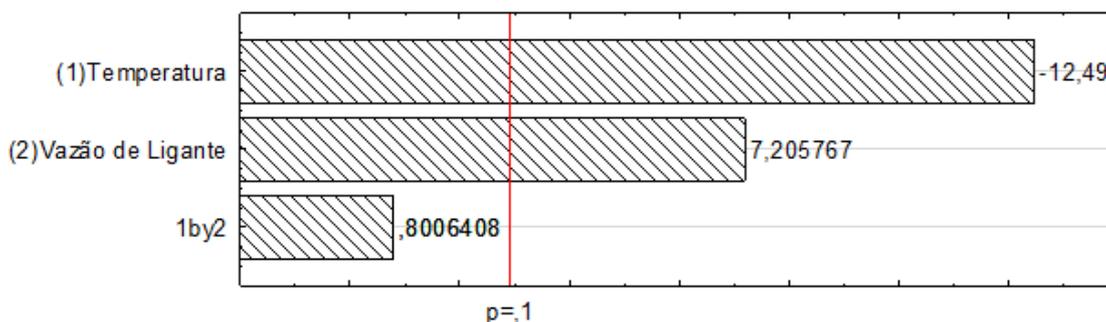
Figura 5-9 mostra o gráfico de Pareto com os efeitos padronizados.

**Tabela 5-9** Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração de CH usando água como ligante, utilizando erro puro para a Umidade do produto

	Efeito	Desvio Padrão	Intervalo de Confiança - 95%	Intervalo de Confiança + 95%	Coefficiente
<b>Média</b>	6,702857	0,023604	6,60130	6,804416	6,702857
<b>(1) X<sub>1</sub></b>	-0,780000	0,062450	-1,04870	-0,511299	-0,390000
<b>(2) X<sub>2</sub></b>	0,450000	0,062450	0,18130	0,718701	0,225000
<b>1*2</b>	0,050000	0,062450	-0,21870	0,318701	0,025000

Variáveis codificadas X<sub>1</sub> = temperatura do ar e X<sub>2</sub> = vazão de ligante

**Figura 5-9** Gráfico de Pareto para Umidade do produto da Aglomeração de CH usando água como ligante



Analisando a Tabela 5-9 e a

Figura 5-9, pode-se perceber que o efeito de interação não se mostrou estatisticamente significativos a 90% de confiança. Logo, esse parâmetro foi eliminado do modelo e considerado no erro aleatório experimental. De acordo com a Tabela 5-9, o efeito da temperatura do ar de fluidização é negativo e de maior valor, enquanto o efeito da vazão do ligante, de menor valor, é positivo. Isto significa que quanto menor a temperatura do ar de fluidização (efeito negativo) e maior a vazão do ligante (efeito positivo), menor será a umidade do produto final.

Com os valores dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos pode-se estimar a Equação 5-4 que representa o modelo linear.

$$Y (\%) = 6,70 - 0,39X_1 + 0,23X_2 \quad \text{Equação 5-4}$$

Em que Y é a umidade do produto (% b.s.),  $X_1$  é a variável codificada de Temperatura do ar de fluidização e  $X_2$  é a variável codificada de Vazão do Ligante.

A análise da variância (ANOVA) é apresentada na Tabela 5-10 com o objetivo de determinar a validade estatística do modelo.

**Tabela 5-10** Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental da aglomeração de CH com água, tendo Umidade do produto como resposta

Fonte de Variação	Somas Quadráticas	Graus de Liberdade	Médias Quadráticas
Regressão (R)	0,81	2,00	0,41
Resíduo (r)	0,03	4,00	0,01
Falta de Ajuste (faj)	0,02	2,00	0,01
Erro Puro (ep)	0,01	2,00	0,0039
Total (T)	0,84	6,00	
$F_{R,r}^1$	59,10	$F_{faj,ep}$	2,52
$F(2,4)^3$	6,94	$F(2,2)$	19,00
$F_{R,r}/F_{tab}$	8,51	$F_{faj}/F_{tab}$	0,13

% de variação explicada 96,73%

% máxima de variação explicável: 99,07%

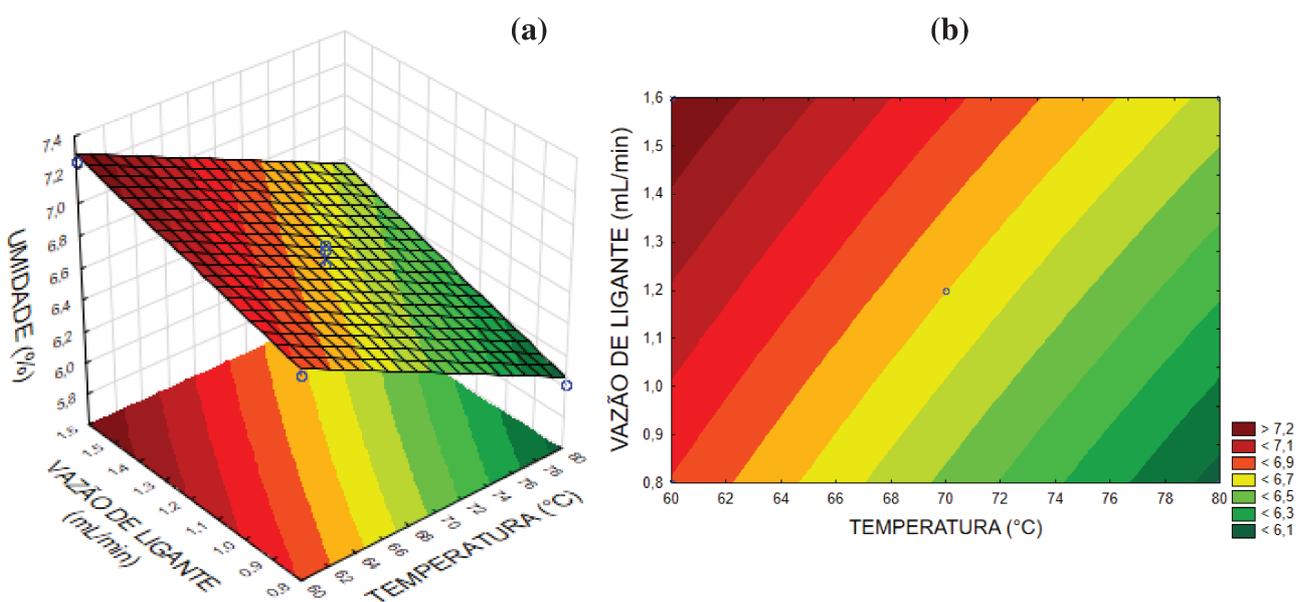
1: Teste F calculado para verificar a significância estatística da regressão

2: Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

3: Valores tabelados obtidos através da função INV F do Microsoft Excel a 90% de confiança.

Observando a Tabela 5-10, percebe-se que o teste F calculado é 8,51 vezes maior que o F tabelado, concluindo assim que a equação do modelo linear é significativa a 90% por apresentar uma boa regressão. O modelo estudado não apresenta evidências de falta de ajuste, uma vez que o teste F calculado para tal fim, tem um valor de 2,52 que é menor que o valor tabelado, de 19,00. Como ambos os testes F foram satisfeitos, o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo a 90% de confiança.

A Figura 5-10 mostram as superfícies de resposta (a) e curva de nível (b) usando o modelo da Equação 5-4.



A umidade do CH antes da aglomeração é de 7,45%. Observa-se que toda a faixa da temperatura do ar e vazão de ligante estudados pode ser utilizada, uma vez que nenhuma das condições gerou um aumento na umidade do produto final. No entanto, podemos perceber que a umidade do produto aumenta nas condições em que a vazão do ligante é maior e a temperatura, menor. Andreola *et al.* (2015) constataram o mesmo em seu trabalho da aglomeração de CH com solução de maltodextrina como ligante, assim

como Machado, Hirata e Menegalli (2014) em seu estudo da aglomeração da proteína isolada de soja utilizando água como ligante.

Nota-se também que, em todas as situações estudadas, a umidade foi inferior àquela do CH aglomerado comercial.

## 5.4 Caracterização do CH aglomerado com água como ligante

### 5.4.1 Fluidez

A Tabela 5-11 e Tabela 5-12 mostram, respectivamente, os valores médios e seus desvios padrão do índice de Hausner e do índice de Carr para o CH (matéria-prima), CH aglomerado e o CH aglomerado comercial. O nível de fluidez de Hausner para o CH foi de Intermediário, enquanto para o CH aglomerado foi de Escoamento Livre. Já o nível de fluidez segundo o índice de Carr para o CH (matéria-prima) foi de Moderado, enquanto para o CH aglomerado foi de Escoamento livre ou de Bom Escoamento. Portanto, para ambos os índices, o CH aglomerado demonstrou uma melhora no nível de fluidez em relação ao CH (matéria-prima). Vale frisar que o CH aglomerado produzido na maioria dos ensaios (Ensaio 1, 2, 4, 5, 6) desse estudo demonstrou níveis de Carr de Escoamento Livre, enquanto o CH Comercial foi de Bom escoamento. O aumento do diâmetro médio das partículas e a modificação na morfologia contribuíram para a melhora nos níveis de fluidez, assim como encontrado em outros trabalhos como o de Andreola (2015).

**Tabela 5-11** Nível de Fluidez a partir do índice Hausner do CH e CH aglomerado

<i>Ensaio</i>	$T_f(^{\circ}C)$	$Q_{lig}$ (mL/min)	<i>HR médio</i> (%)	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Nível de Fluidez HR</i>
CH	-	-	1,28	0,076	Intermediário
1	80 (1)	1,6 (1)	1,19	0,034	Escoa Livrementemente
2	80 (1)	0,8 (-1)	1,16	0,015	Escoa Livrementemente
3	70 (0)	1,2 (0)	1,19	0,015	Escoa Livrementemente
4	70 (0)	1,2 (0)	1,17	0,012	Escoa Livrementemente
5	70 (0)	1,2 (0)	1,17	0,034	Escoa Livrementemente
6	60 (-1)	1,6 (1)	1,17	0,025	Escoa Livrementemente
7	60 (-1)	0,8 (-1)	1,18	0,012	Escoa Livrementemente
CH Agl. Comercial	-	-	1,20	0,001	Escoa Livrementemente

**Tabela 5-12** Nível de Fluidez a partir do índice Hausner do CH e CH aglomerado

<i>Ensaio</i>	$T_f(^{\circ}C)$	$Q_{lig}$ (mL/min)	<i>Icarr</i> médio (%)	<i>Desvio</i> <i>Padrão</i>	<i>Nível de Fluidez</i> <i>Carr</i>
CH	-	-	22,18	0,045	Moderado
1	80 (1)	1,6 (1)	14,63	0,023	Escoa Livrementemente
2	80 (1)	0,8 (-1)	14,29	0,011	Escoa Livrementemente
3	70 (0)	1,2 (0)	15,52	0,011	Bom escoamento
4	70 (0)	1,2 (0)	14,66	0,009	Escoa Livrementemente
5	70 (0)	1,2 (0)	14,88	0,025	Escoa Livrementemente
6	60 (-1)	1,6 (1)	14,66	0,018	Escoa Livrementemente
7	60 (-1)	0,8 (-1)	15,38	0,009	Bom escoamento
CH Agl. Comercial	-	-	16,52	0,001	Bom escoamento

#### 5.4.2 Tempo de Instantaneização

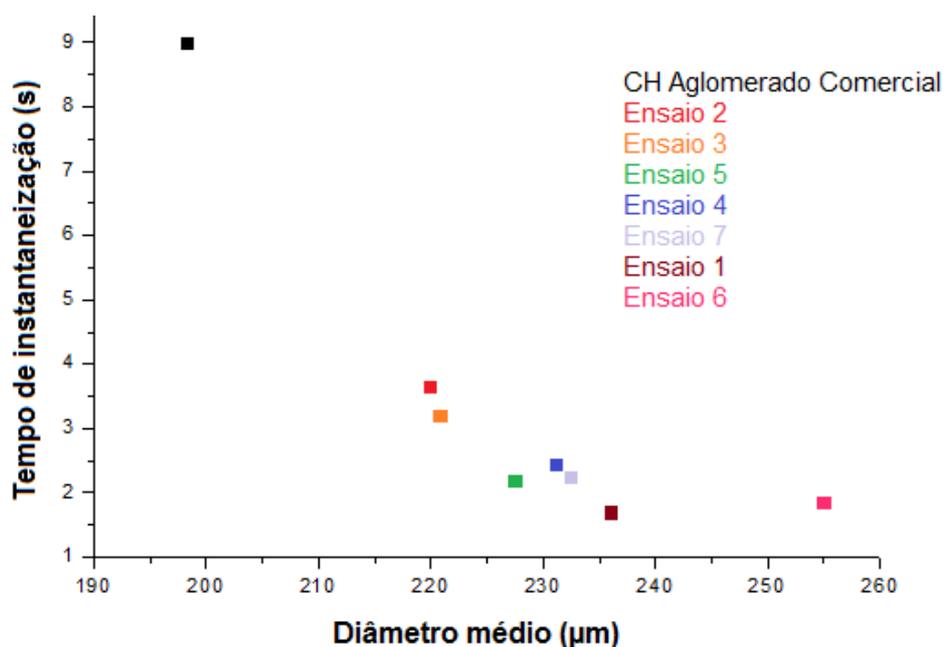
Nos ensaios de tempo de instantaneização, o CH aglomerado formou uma camada fina na superfície do líquido, a qual afundou e dispersou devido ao aumento do tamanho das partículas. Em contraste, o CH (matéria-prima) formou uma camada grossa na superfície do líquido e demorou pouco menos de 3 minutos para submergir parcialmente. O CH aglomerado teve tempo de instantaneização inferior ao CH (matéria-prima) em todas as condições estudadas, necessitando de menos de 4 segundos para a submersão do pó e mostrando boa capacidade de absorver umidade, como pode ser observado na Tabela 5-13. Além disso, o CH aglomerado produzido nesse estudo também apresentou tempo de instantaneização inferior ao do CH aglomerado comercial.

Como esse método é qualitativo, um modelo matemático para relacionar o tempo de instantaneização com as diferentes condições experimentais não foi apresentado. Entretanto, de forma geral, pode-se observar que os CH aglomerado com maiores diâmetros médio obtiveram menor tempo de instantaneização, como pode ser observado na Figura 5-11. Os trabalhos de Andreola *et al* (2015), Andreola, Silva e Taranto (2016), Dacanal (2003) e Machado, Hirata e Menegalli (2014) também constataram melhorias no tempo de instantaneização dos seus produtos aglomerados em comparação com suas matérias-primas.

**Tabela 5-13** Tempo de Instantaneização para o CH, CH aglomerado e CH aglomerado comercial

<i>Ensaio</i>	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$Q_{lig}$ (mL/min)	<i>Tempo de Instantaneização</i> (s)	<i>Desvio Padrão</i>
CH	-	-	170	0,71
1	80 (1)	1,6 (1)	1,70	0,14
2	80 (1)	0,8 (-1)	3,65	0,07
3	70 (0)	1,2 (0)	3,20	0,14
4	70 (0)	1,2 (0)	2,45	0,21
5	70 (0)	1,2 (0)	2,20	0,14
6	60 (-1)	1,6 (1)	1,85	0,21
7	60 (-1)	0,8 (-1)	2,25	0,07
CH Agl. Comercial	-	-	9,0	0,28

**Figura 5-11** Relação entre o diâmetro médio de partícula e o tempo de instantaneização para os aglomerados de CH com água



### 5.4.3 Diâmetro médio e Distribuição de tamanhos

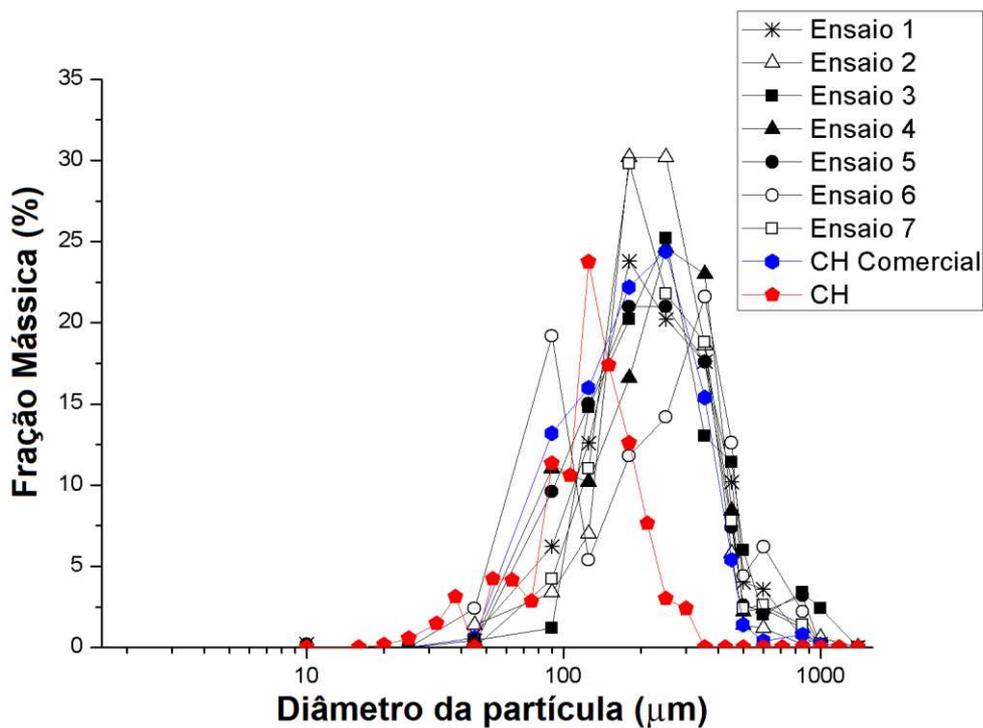
Analisando-se os valores de diâmetro médio do CH aglomerado verifica-se um expressivo aumento, de pelo menos 220% em relação ao tamanho inicial da matéria prima, CH. As distribuições do tamanho dos ensaios (CH aglomerado), do CH (matéria-prima) e do CH aglomerado comercial podem ser observadas na Figura 5-12, enquanto a Figura 5-13 apresenta apenas os ensaios 3, 4 e 5 (pontos centrais) e a Figura 5-14 mostra

os demais ensaios (1, 2, 6 e 7) para facilitar a visualização. Os dados de distribuição estatística de tamanho são apresentados na Tabela 5-14.

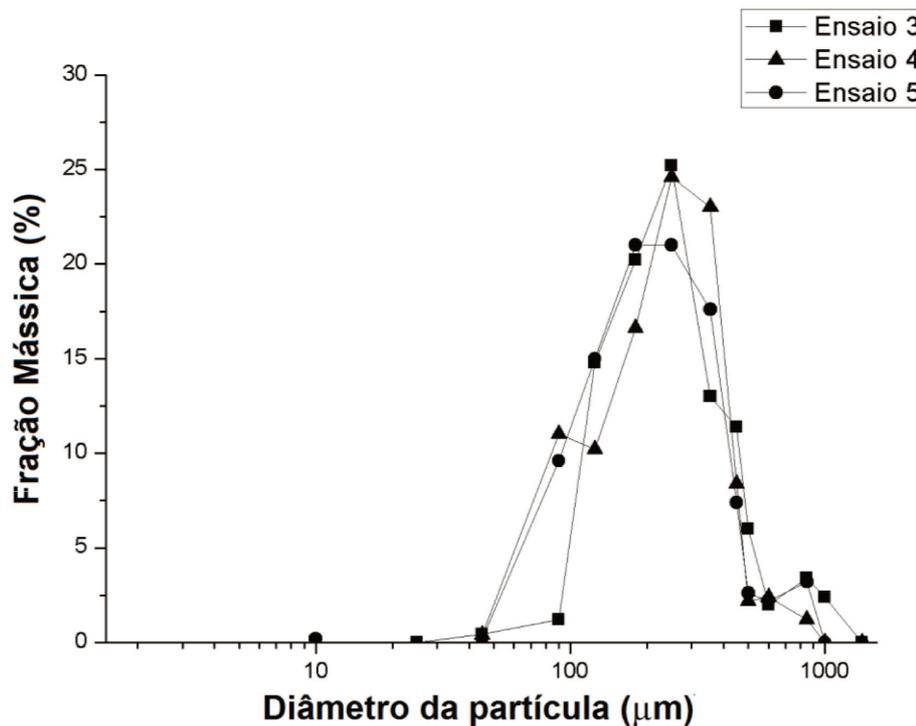
**Tabela 5-14** Diâmetro médio das partículas e distribuição estatística de tamanhos dos ensaios experimentais e CH aglomerado comercial

<i>Ensaio</i>	$dp_m$	$D_{10}$	$D_{50}$	$D_{90}$	$D_{90}/D_{10}$
1	235,99	100,93	195,44	426,70	4,23
2	219,91	118,35	195,44	349,62	2,95
3	220,79	71,36	151,39	400,53	5,61
4	231,13	87,40	214,10	395,74	4,53
5	227,47	87,40	188,81	414,59	4,74
6	254,93	61,80	228,48	474,72	7,68
7	232,36	112,84	188,81	395,74	3,51
CH Agl. Comercial	198,20	79,79	174,81	334,73	4,20

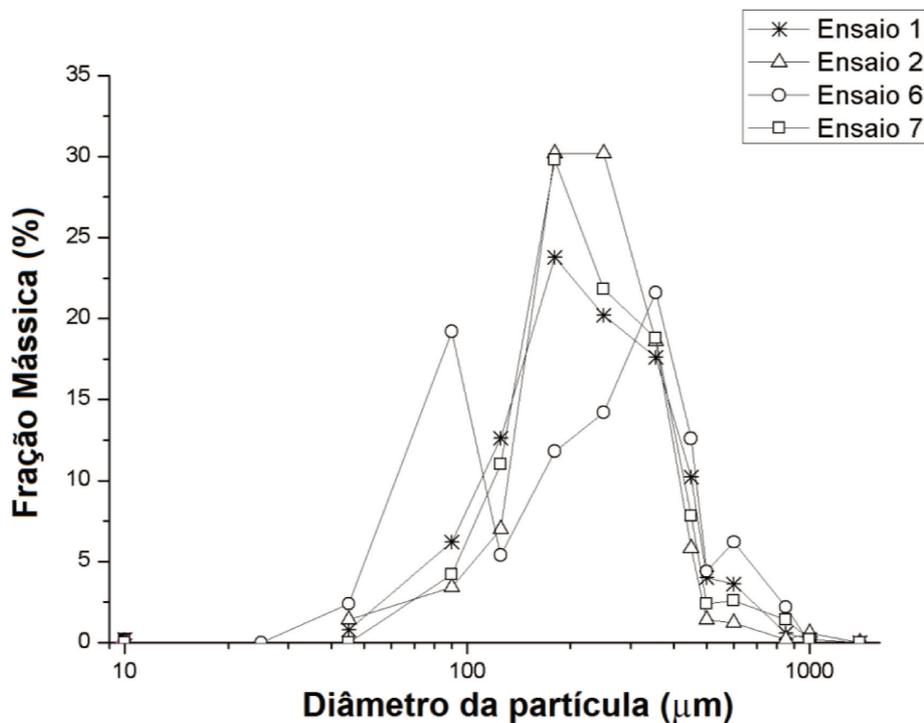
**Figura 5-12** Distribuição de tamanho de partículas para a matéria-prima, produto aglomerado comercial e produto aglomerado em todas as condições estudadas da aglomeração do CH com água



**Figura 5-13** Distribuição de tamanhos de partículas para os ensaios 3, 4 e 5 (pontos centrais) do planejamento experimental utilizando água como ligante



**Figura 5-14** Distribuição de tamanhos de partículas para os ensaios 1, 2, 6 e 7 do planejamento experimental utilizando água como ligante



Comparado com a matéria-prima, o pico da distribuição de tamanhos foi alterado de 125  $\mu\text{m}$  para 355  $\mu\text{m}$  (ensaio 6) e 180  $\mu\text{m}$  (ensaio 7). O pico mais alto e estreito,  $x_i = 30,2$ , corresponde ao ensaio 2 ( $Q_{\text{lig}} = 0,8 \text{ mL/min}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ ), com um  $D_{90}/D_{10}$  de 2,95. Nessas condições, uma vazão de ligante menor e maior temperatura estavam sendo utilizadas, gerando elutriação dos finos sem a produção de grânulos maiores, resultando em um produto com o menor diâmetro médio de partícula (219,91 $\mu\text{m}$ ) e um rendimento baixo (61,4%). Em contraste, a distribuição de tamanhos mais larga foi aquela do Ensaio 6 ( $D_{90}/D_{10} = 7,68$ ).

O maior diâmetro médio foi obtido no ensaio 6 ( $Q_{\text{lig}} = 1,6 \text{ mL/min}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ) e no ensaio 1 ( $Q_{\text{lig}} = 1,6 \text{ mL/min}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ ), nos quais foram utilizados a maior vazão de ligante. A distribuição de tamanhos desses ensaios apresentou os maiores picos entre aproximadamente  $x_i = 22\%$  e  $x_i = 24\%$ . Em geral, ensaios com diâmetros médios altos apresentam uma distribuição de tamanho larga com maiores valores de  $D_{90}/D_{10}$ . Esse comportamento foi causado pelo rápido crescimento das partículas, evitando a elutriação dos finos e retendo tanto os finos quanto as partículas aglomeradas. Pode-se perceber que o ensaio 6 possui uma distribuição do tipo bimodal, ou seja, possui dois picos. Devido ao atrito, a produção de partículas de tamanho médio através da quebra diminui o tamanho médio do diâmetro das partículas e aumenta o espalhamento, enquanto a formação de finos torna a distribuição de tamanho bimodal (BARBOSA-CÁNOVAS; YAN; HARTE, 2005).

Além disso, produtos com uma distribuição de tamanho estreita (menor valor de  $D_{90}/D_{10}$ ) apresentaram menor tamanho médio do que aqueles com maior  $D_{90}/D_{10}$ . Merece destaque, entretanto, o Ensaio 7 que, apesar de ter um  $D_{90}/D_{10}$  baixo, apresentou o terceiro diâmetro médio mais alto e o maior rendimento de processo. No ensaio 7, apesar de ter sido utilizada menor vazão de ligante, as perdas não foram expressivas, e a baixa temperatura contribuiu para a formação de pontes líquidas e crescimento dos aglomerados. Os ensaios 1, 2 e 7 apresentaram uma distribuição de tamanhos (e um  $D_{90}/D_{10}$ ) comparável ao CH aglomerado comercial, porém com diâmetros médios de partícula maiores.

#### 5.4.4 Morfologia

A Figura 5-3 e Figura 5-15 apresenta imagens do microscópio e suas áreas de

projeção em modo binário da matéria-prima e do ensaio do CH aglomerado com água que obteve maior diâmetro médio de partícula (ensaio 6). As partículas da matéria-prima são mais regulares, circulares e compactas, enquanto as aglomeradas são alongadas e irregulares. O mesmo foi observado por Jinapong (2008) e Dacanal (2005). É possível visualizar as pontes sólidas formadas pela junção de partículas finas ou aglomerados entre si. Além disso, junto às partículas aglomeradas, ainda se encontram partículas finas.

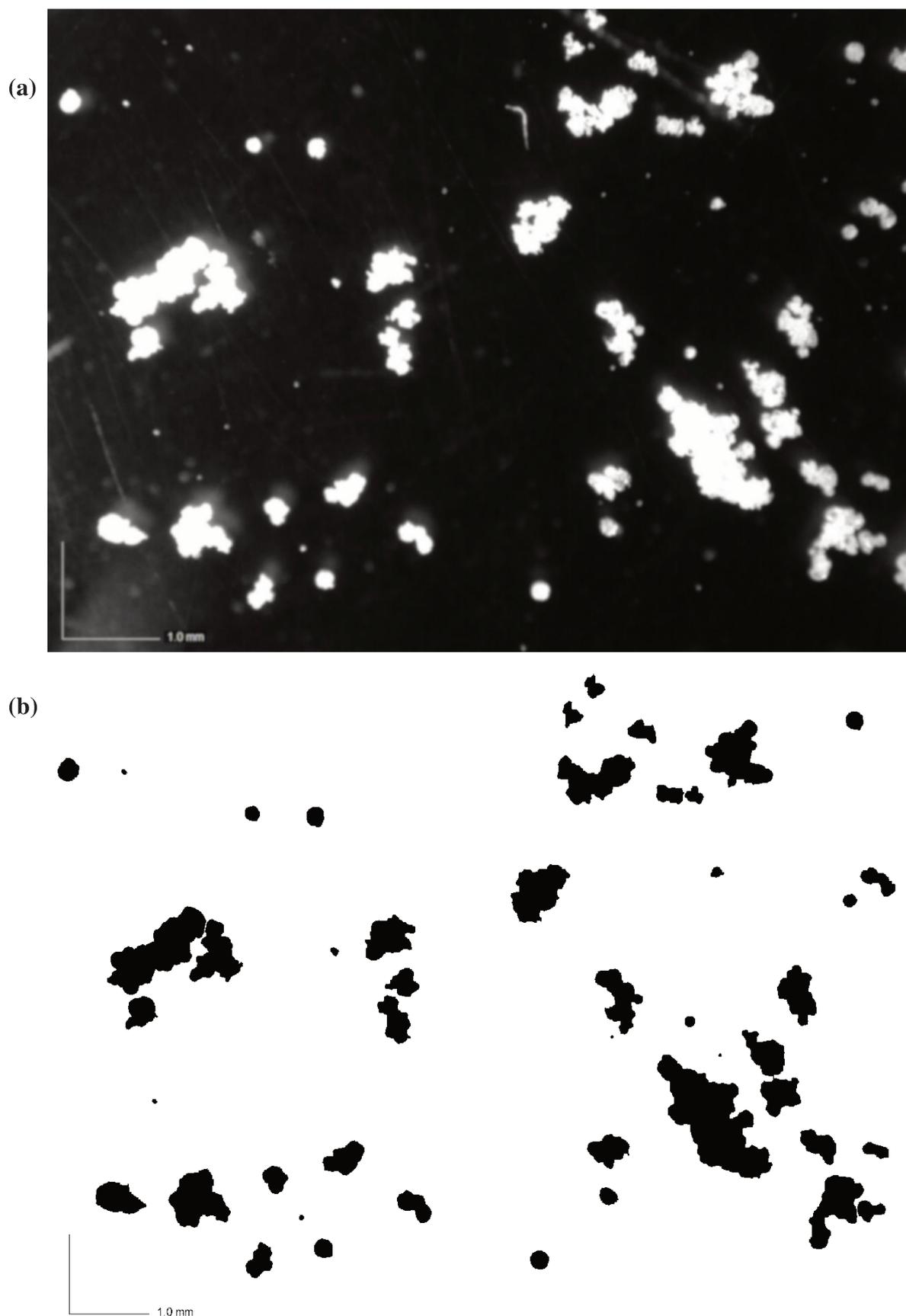
As partículas do ensaio 6 foram divididas em intervalos de tamanho dos seus diâmetros médios utilizando o *software* ImageJ como pode ser observado na Figura 5-16. Com o aumento do tamanho das partículas, é possível observar a diferença na forma das partículas.

As Figuras 5-18 a 5-21 mostram os fatores de forma Circularidade, Arredondamento, Elongação e Compacidade pelo intervalo de tamanhos de diâmetro médio de partícula de CH em cada ensaio e CH aglomerado comercial.

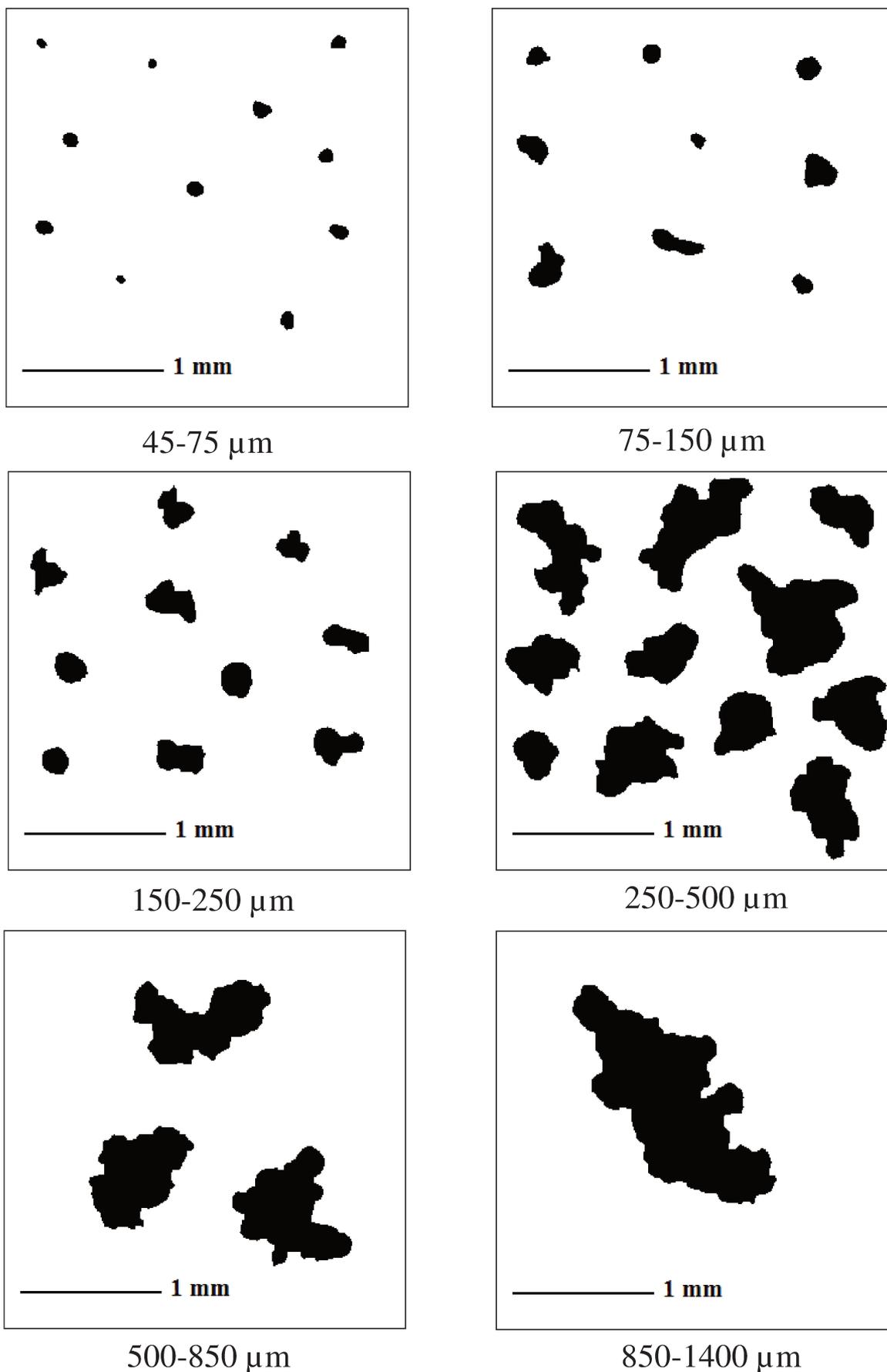
As menores partículas, entre 45  $\mu\text{m}$  e 150  $\mu\text{m}$ , são regulares e possuem maior circularidade e arredondamento e menor alongamento. As partículas entre 150  $\mu\text{m}$  e 500  $\mu\text{m}$  são irregulares, mais alongadas, menos arredondadas e compactas, com geometrias mais complexas. A superfície irregular se dá, normalmente, devido às pontes sólidas entre as partículas, o que aumenta suas propriedades de instantaneização (DACANAL, 2005), como foi observado pela análise de Tempo de instantaneização.

Apenas algumas unidades de partículas maiores de 850  $\mu\text{m}$  foram encontradas em cada ensaio e apresentaram uma morfologia diferente para cada um deles. Mas, de forma geral, apresentaram maior compacidade do que as partículas de tamanho médio (150 a 850  $\mu\text{m}$ ).

**Figura 5-15** Partículas de CH aglomerado (ensaio 6), obtidas pelo microscópio (a) e em modo binário (b)

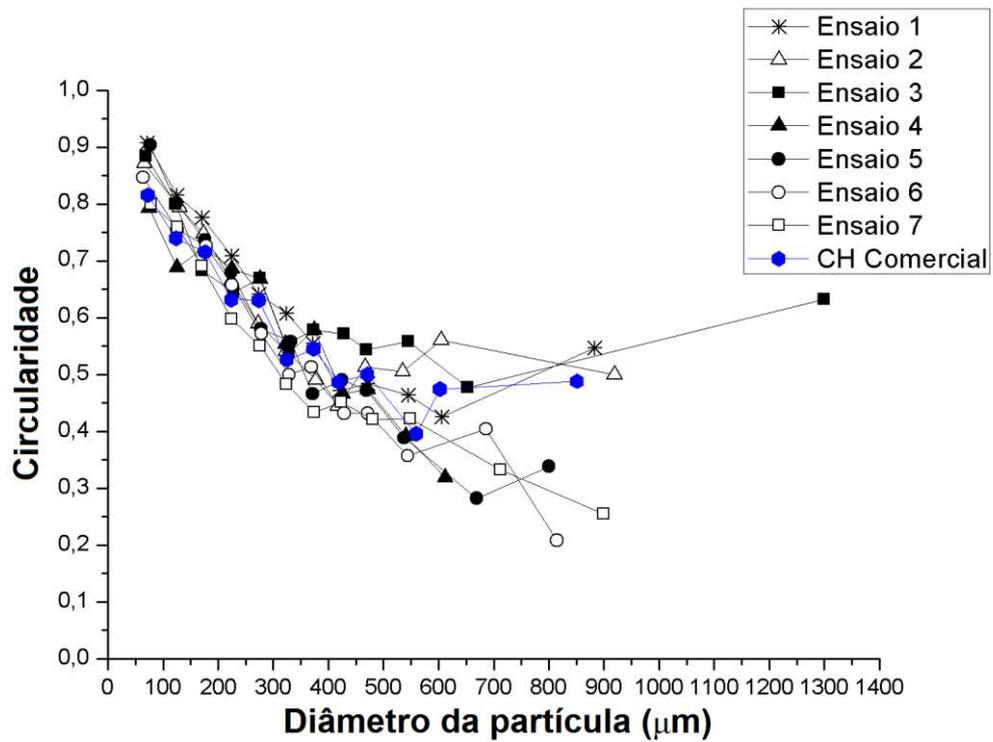


**Figura 5-16** Imagens obtidas pelo microscópio, em modo binário, do CH aglomerado com água em vários intervalos de diâmetro médio

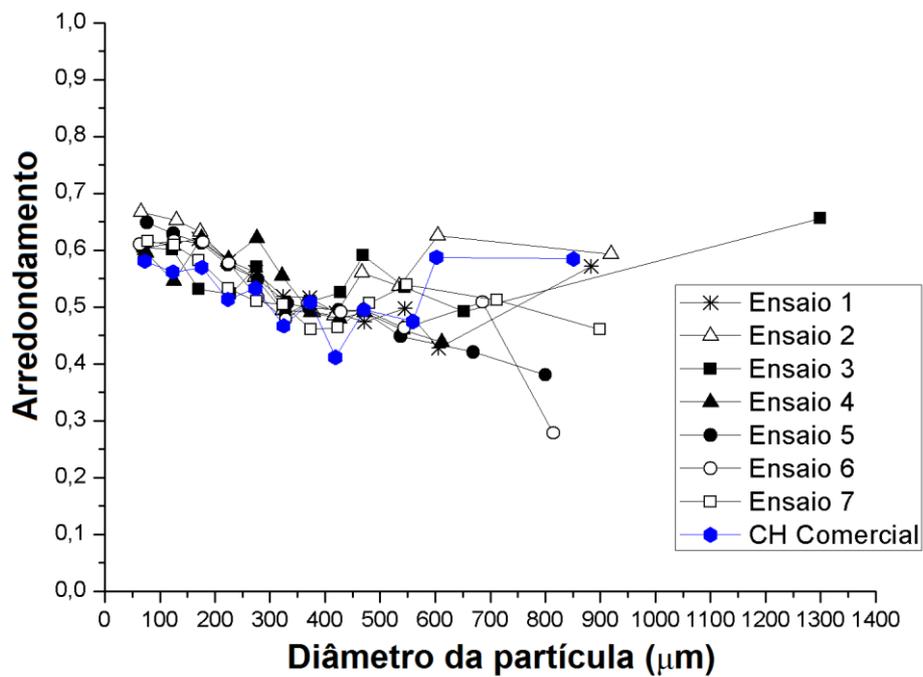


**Figura 5-17** Fator de forma Circularidade para os diferentes tamanhos de partícula do CH

aglomerado com água e CH aglomerado comercial



**Figura 5-18** Fator de forma Arredondamento para os diferentes tamanhos de partícula do CH aglomerado com água e CH aglomerado comercial





### 5.4.5 Atividade de água

A Tabela 5-15 apresenta os valores de atividade de água para a matéria-prima, CH, para o CH aglomerado e CH aglomerado comercial. Todos os valores de atividade de água foram inferiores a  $a_w < 0,6$ , sendo possível evitar o crescimento microbiano e reações enzimáticas.

Os ensaios que obtiveram os menores valores de atividade de água foram aqueles em que a temperatura estava no nível máximo (ensaios 1 e 2) e, uma vez que quando a atividade de água está entre 0,2 e 0,4 a estabilidade do produto é elevada, não é necessário uso de conservantes para esses ensaios (GURGEL, 2014). Esses ensaios apresentaram atividade de água inclusive inferior àquele encontrado no CH aglomerado comercial, enquanto os demais ensaios mostraram resultados próximos a ele. Houve uma diminuição considerável da atividade de água do produto aglomerado em todas as condições em relação ao CH (matéria-prima).

**Tabela 5-15** Atividade de água para CH, CH aglomerado e CH aglomerado comercial

<i>Ensaios</i>	<i>T<sub>f</sub>(°C)</i>	<i>Q<sub>lig</sub> (mL/min)</i>	<i>a<sub>w</sub></i>	<i>Desvio Padrão</i>
CH	-	-	0,490	0,009
1	80 (1)	1,6 (1)	0,375	0,002
2	80 (1)	0,8 (-1)	0,346	0,002
3	70 (0)	1,2 (0)	0,416	0,005
4	70 (0)	1,2 (0)	0,423	0,001
5	70 (0)	1,2 (0)	0,422	0,002
6	60 (-1)	1,6 (1)	0,407	0,006
7	60 (-1)	0,8 (-1)	0,414	0,007
CH Agl. Comercial <sup>1</sup>	-	-	0,404	0,008

### 5.5 Planejamento experimental para aglomeração do CH com polpa de amora como ligante

A Tabela 5-16 mostra os valores das variáveis codificadas e reais e as respostas do planejamento experimental: Rendimento do processo (Yld), Umidade do produto (Mst), Diâmetro médio de partícula ( $dp_m$ ) e Teor de antocianinas totais (AT).

**Tabela 5-16** Matriz do planejamento experimental com variáveis codificadas, reais e rendimento do processo, umidade em base seca, umidade, diâmetro médio de partícula e teor de antocianinas em base seca

<i>Ensaios</i>	<i>T<sub>f</sub></i> (°C)	<i>Q<sub>lig</sub></i> (mL/min)	<i>Yld</i> (%)	<i>Mst</i> (% b.s.)	<i>dp<sub>m</sub></i> (µm)	<i>AT</i> (mg/100g)
CH	-	-	-	7,45	96,96	-
1	80 (1)	1,6 (1)	76,2	7,17	172,03	32,67
2	80 (1)	0,8 (-1)	74,6	5,27	291,23	33,04
3	70 (0)	1,2 (0)	78,0	7,71	218,46	34,91
4	70 (0)	1,2 (0)	79,3	7,47	251,64	33,55
5	70 (0)	1,2 (0)	80,0	8,17	233,14	33,66
6	60 (-1)	1,6 (1)	67,9	7,50	230,62	37,39
7	60 (-1)	0,8 (-1)	77,8	8,24	266,64	37,31
CH Agl. Comercial <sup>1</sup>	-	-	-	8,15	198,20	-

<sup>1</sup>Colágeno Aglomerado Comercial da marca GELITA.

Na Tabela 5-16 observa-se que os rendimentos de processo foram acima de 67,9%. Levando em consideração o alto custo do produto, a perda na maioria dos ensaios, na faixa das variáveis operacionais utilizadas, não foi muito grande. De forma geral, os valores de umidade mostraram-se menores quando a temperatura do ar de fluidização é maior. Quanto ao diâmetro médio da partícula, os maiores valores foram obtidos utilizando menores vazões de ligante diferente do que foi observado na aglomeração do CH utilizando água como ligante. Houve defluidização parcial utilizando maior vazão de ligante, diminuindo as colisões entre as partículas e o tamanho do diâmetro médio.

Tal qual o planejamento experimental da aglomeração de CH utilizando água como ligante, foi construído um modelo de primeira ordem (Equação 5-1):

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 \quad \text{Equação 5-1}$$

A análise dos efeitos principais e de interação das variáveis foi realizada utilizando erro puro e o *software* Statistica (Statsoft, v. 7.0).

### 5.5.1 Análise do Rendimento de processo

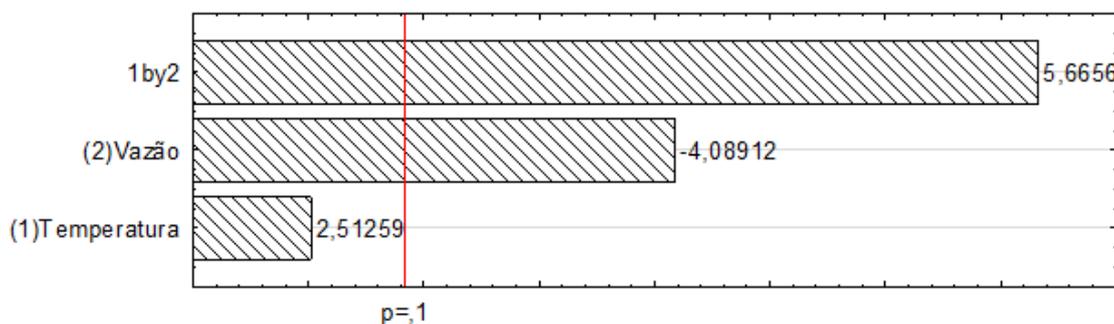
A Tabela 5-17 apresenta os efeitos principais e interações da análise estatística do rendimento do processo. A Figura 5-21 mostra o gráfico de Pareto com os efeitos padronizados e a linha vertical vermelha indica a magnitude que o efeito deve ter para ser considerado significativo considerando 90% de confiança.

**Tabela 5-17** Análise dos efeitos principais e de interação no planejamento experimental da aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante para o Rendimento do Processo

	Efeito	Desvio Padrão	Intervalo de Confiança - 90%	Intervalo de Confiança + 90%	Coefficiente
<b>Média</b>	76,2571	0,3836	75,1371	77,3772	76,2571
<b>(1) X<sub>1</sub></b>	2,5500	1,0149	-0,4135	5,5135	1,2750
<b>(2) X<sub>2</sub></b>	-4,1500	1,0149	-7,1135	-1,1865	-2,0750
<b>1*2</b>	5,7500	1,0149	2,7865	8,7135	2,8750

Variáveis codificadas X<sub>1</sub> = temperatura do ar e X<sub>2</sub> = vazão de ligante

**Figura 5-21** Gráfico de Pareto para Rendimento do Processo de Aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante

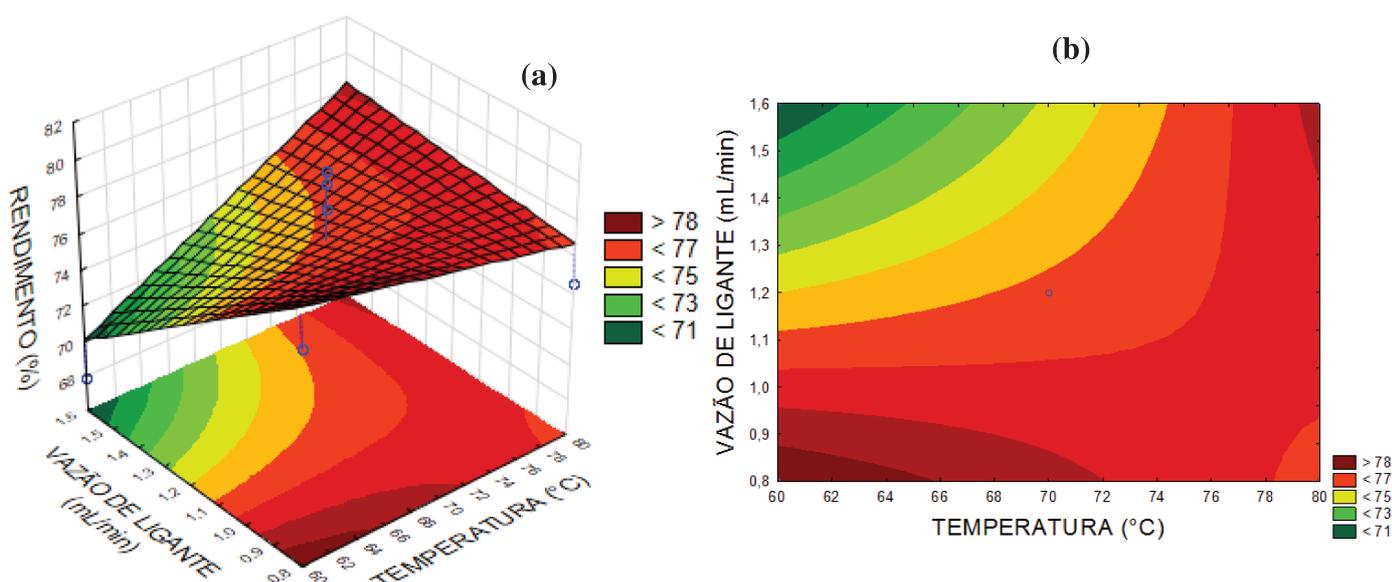


Analisando a Figura 5-21 e Tabela 5-17 nota-se que o efeito principal de temperatura do ar de fluidização não se mostrou estatisticamente significativo a 90% de confiança e, por isso, foi eliminada do modelo. Pode-se perceber ainda que o efeito principal vazão de ligante é negativo, enquanto o efeito da interação entre a vazão de ligante e a temperatura do ar de fluidização (1by2) é positivo.

Analisando a Figura 5-22, observa-se que para temperaturas e vazões de ligante baixas (60°C e 0,8 mL/min), obtém-se um melhor rendimento do processo (acima de

78%). Há uma grande faixa na qual o rendimento obtido pode ser superior a 75%: para vazões de ligante abaixo de 1,1 mL/min e qualquer temperatura do ar; para vazões de ligante acima de 1,1 mL/min e temperaturas do ar acima de 70°C. Temperaturas muito elevadas podem causar a secagem das gotículas de forma rápida, impedindo seu crescimento e facilitando a elutriação. No entanto, com o aumento da vazão de ligante a temperaturas elevadas, foi possível obter rendimentos de processo superiores a 75%.

**Figura 5-22** Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para Rendimento do Processo de aglomeração de CH com polpa de amora



Para determinar se o modelo é estatisticamente significativo foi realizada uma análise da variância (ANOVA) como mostra a Tabela 5-18.

De acordo com a Tabela 5-18, vemos que o valor do teste F calculado para verificar a regressão e a falta de ajuste indicam que o modelo linear não pode ser considerado significativo, nem preditivo. Foi então realizado um teste de curvatura, o qual foi significativo, mostrando que o modelo não é de primeira ordem, o que também pode ser percebido pela Superfície de resposta (Figura 5-22).

**Tabela 5-18** Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental da aglomeração de CH com polpa de amora, tendo o Rendimento do Processo como resposta

Fonte de Variação	Somas Quadráticas	Graus de Liberdade	Médias Quadráticas
Regressão (R)	50,28	2,00	25,14
Resíduo (r)	50,99	4,00	12,75
Falta de Ajuste (faj)	48,93	2,00	24,47
Erro Puro (ep)	2,06	2,00	1,03
Total (T)	101,28	6,00	
$F_{R,r}^1$	0,50	$F_{faj,ep}^2$	23,75
$F(2,4)^3$	1,97	$F(2,2)^3$	9,00
$F_{R,r}/F_{tab}$	0,46	$F_{fajc}/F_{tab}$	2,64

% de variação explicada 49,65%

% máxima de variação explicável: 97,97%

1: Teste F calculado para verificar a significância estatística da regressão

2: Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

3: Valores tabelados obtidos através da função INVF do Microsoft Excel a 90% de confiança.

### 5.5.2 Análise do Diâmetro Médio de Partícula

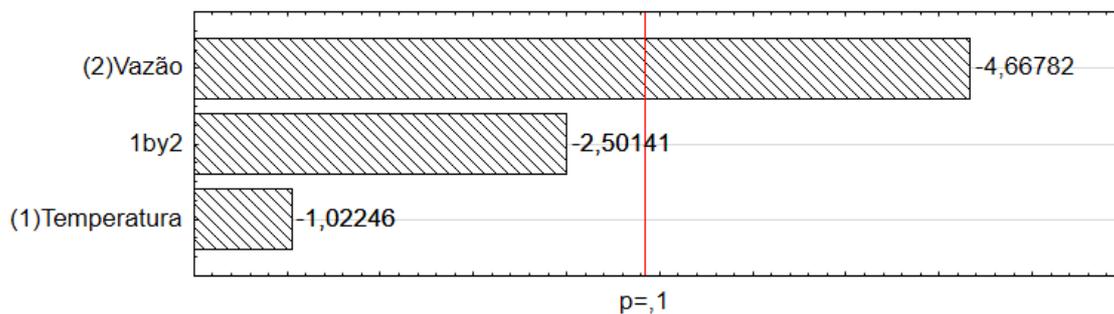
A análise dos efeitos principais e das interações no Diâmetro médio das partículas pode ser vista na Tabela 5-19. A Figura 5-23 mostra o gráfico de Pareto considerando 90% de confiança.

**Tabela 5-19** Análise dos efeitos principais e de interação no planejamento experimental da aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante para o Diâmetro Médio

	Efeito	Desvio Padrão	Intervalo de Confiança - 95%	Intervalo de Confiança + 95%	Coefficiente
<b>Média</b>	237,6800	6,28427	219,330	256,0300	237,6800
<b>(1) X<sub>1</sub></b>	-17,0000	16,62661	-65,549	31,5495	-8,5000
<b>(2) X<sub>2</sub></b>	-77,6100	16,62661	-126,159	-29,0605	-38,8050
<b>1*2</b>	-41,5900	16,62661	-90,139	6,9595	-20,7950

Variáveis codificadas X<sub>1</sub> = temperatura do ar e X<sub>2</sub> = vazão de ligante

**Figura 5-23** Gráfico de Pareto para Diâmetro Médio de partícula da Aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante



A Tabela 5-19 mostra que apenas o efeito vazão de ligante é significativo. A interação entre as variáveis independentes e a temperatura do ar de fluidização não foram estatisticamente significativas e, por isso, foram eliminadas do modelo. Além disso, o efeito da vazão de ligante é negativa, ou seja, quanto menor o seu valor, maior o diâmetro médio de partícula.

Por meio do cálculo dos coeficientes de regressão obteve-se a Equação 5-5, que representa o modelo para Diâmetro médio de partícula do CH aglomerado.

$$Y (\%) = 237,68 - 38,81X_2$$

Equação 5-5

Em que Y é o diâmetro médio dos aglomerados ( $\mu\text{m}$ ) e  $X_2$  é a variável codificada de vazão de ligante.

Para determinar se o modelo é estatisticamente significativo foi realizada uma análise da variância (ANOVA) apresentada na Tabela 5-20.

**Tabela 5-20** Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental, tendo o Diâmetro médio dos aglomerados como resposta

	<b>Somas Quadráticas</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Médias Quadráticas</b>
Regressão (R)	6023,31	1,00	6023,31
Resíduo (r)	2627,64	5,00	525,53
Falta de Ajuste (faj)	2074,75	3,00	691,58
Erro Puro (ep)	552,89	2,00	276,44
Total	8650,95	6,00	
$F_{R,r}^1$	11,46	$F_{faj,ep}^2$	2,50
$F(2,4)^3$	4,06	$F(2,2)^3$	9,16
$F_{R,r}/F_{tab}$	2,82	$F_{fajc}/F_{tab}$	0,27

% de variação explicada 69,63%

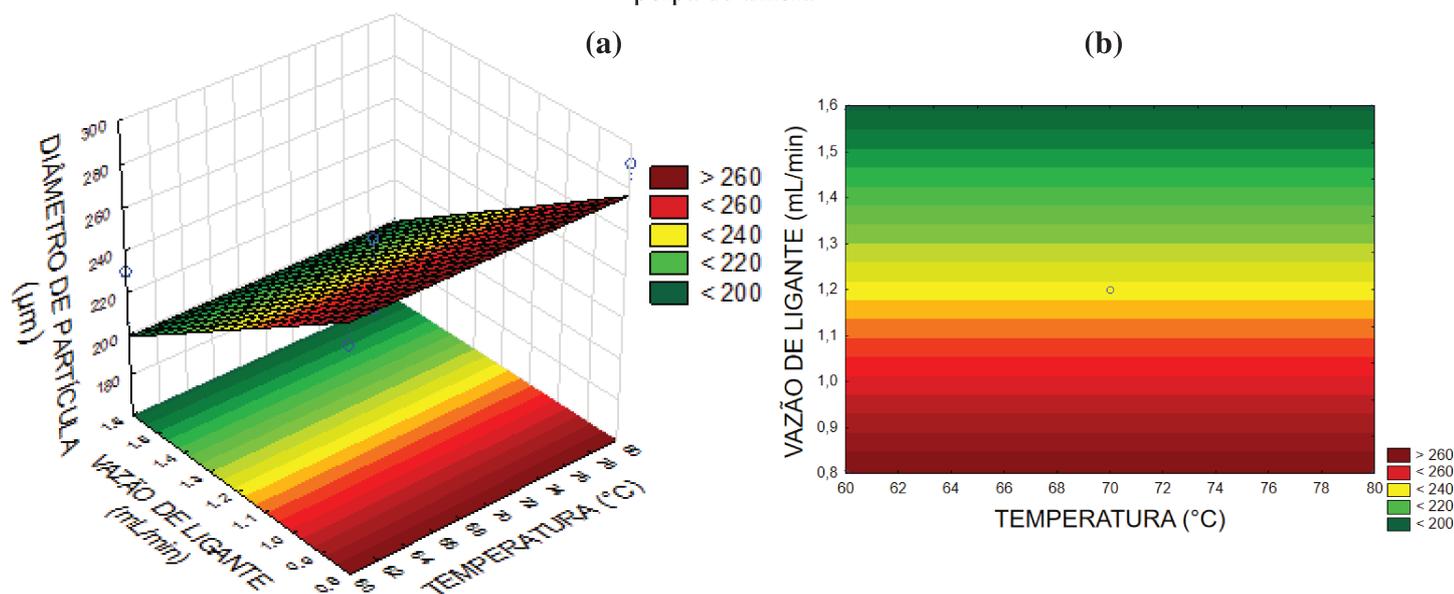
% máxima de variação explicável: 93,61%

- 1: Teste F calculado para verificar a significância estatística da regressão
- 2: Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo
- 3: Valores tabelados obtidos através da função INV F do Microsoft Excel a 90% de confiança.

Na Tabela 5-20, observa-se que o teste F calculado para verificar a regressão foi 2,82 vezes maior do que o valor tabelado. Já o F calculado para verificar a falta de ajuste foi 0,27 vezes menor que o valor tabelado. Portanto, a equação do modelo linear foi considerada significativa a 90% e pode ser usada para fins preditivos.

A Figura 5-24 mostra as superfícies de resposta (a) e curva de nível (b) usando o modelo da Equação 5-5.

**Figura 5-24** Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para Diâmetro médio de partícula de CH com polpa de amora



Analisando as superfícies de resposta para o diâmetro médio de partícula verifica-se que quanto menor a vazão de ligante, maior o diâmetro médio do CH aglomerado, independente da temperatura do ar de fluidização. Uma alta vazão de ligante levou a defluidização parcial do leito (o qual foi corrigido por meio da secagem) e diminuiu a colisão entre as partículas e, conseqüentemente, seu diâmetro médio. Andreola *et al* (2015) no seu trabalho de aglomeração de CH utilizando uma solução de maltodextrina como ligante encontraram um resultado análogo.

### 5.5.3 Análise da Umidade do produto final

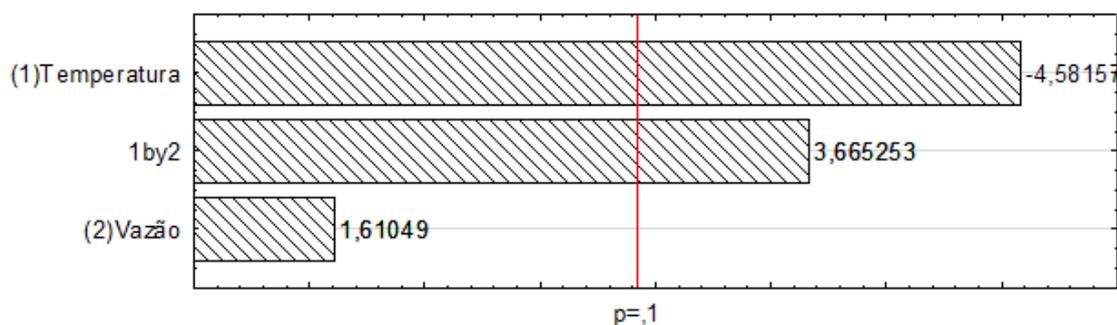
A análise dos efeitos principais e interações no conteúdo de umidade do produto em base seca está apresentada na Tabela 5-21. A Figura 5-25 mostra o gráfico de Pareto com os efeitos padronizados, no qual os efeitos considerados significativos são aqueles que ultrapassam a linha vertical considerando 90% de confiança.

**Tabela 5-21** Análise dos efeitos principais e de interação no planejamento experimental da aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante, utilizando erro puro para a Umidade do produto

	Efeito	Desvio Padrão	Intervalo de Confiança - 95%	Intervalo de Confiança + 95%	Coefficiente
<b>Média</b>	7,3600	0,1361	6,9625	7,7575	7,3600
<b>(1) X<sub>1</sub></b>	-1,6500	0,3601	-2,7016	-0,5984	-0,8250
<b>(2) X<sub>2</sub></b>	0,5800	0,3601	-0,4716	1,6316	0,2900
<b>1*2</b>	1,3200	0,3601	0,2684	2,3716	0,6600

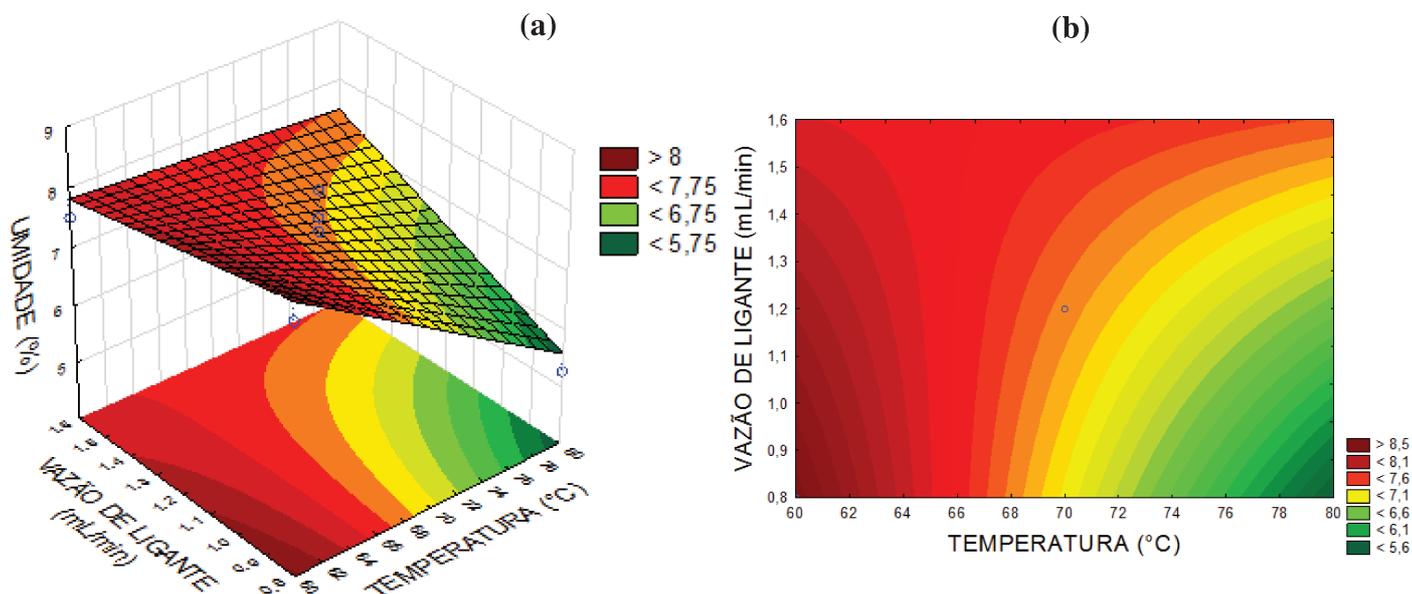
Variáveis codificadas X<sub>1</sub> = temperatura do ar e X<sub>2</sub> = vazão de ligante

**Figura 5-25** Gráfico de Pareto para Umidade do produto de Aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante



O efeito da temperatura do ar de fluidização e da interação entre os dois efeitos principais foram significativos, enquanto a vazão de ligante não se mostrou estatisticamente significativa a 90% de confiança e foi excluída do modelo. O efeito da temperatura do ar de fluidização é negativo, isto é, quanto menor a temperatura, maior será a umidade do produto aglomerado. Já a interação entre os fatores temperatura do ar de fluidização e vazão de ligante é positivo e, portanto, uma alta temperatura do ar de fluidização combinada a uma alta vazão de ligante resulta em um produto mais úmido. Isso pode ser observado na Superfície de resposta (Figura 5-26).

**Figura 5-26** Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para Umidade do Produto da aglomeração de CH com polpa de amora



A umidade do CH antes da aglomeração é de 7,45%. Observa-se que em toda a faixa de temperatura do ar e vazão de ligante estudados nenhuma das condições gerou um aumento superior a 20% na umidade do produto final em relação ao CH original. Um aumento de 20% é o limite para garantir a umidade apropriada para o armazenamento do granulado após o processo, sem a necessidade de uma secagem posterior (HIRATA, 2011). O CH aglomerado nessa pesquisa apresentou umidade inferior à umidade do CH aglomerado comercial (8,15%), com exceção do ensaio 7 (8,24%) e do ensaio 5 (8,17%), que ainda assim se encontram muito próximos do CH aglomerado comercial.

A umidade do produto foi menor quando a vazão de ligante e temperatura do ar de fluidização eram baixas. O mesmo foi encontrado na aglomeração do CH com água, e pelos autores Andreola *et al.* (2015) em seu trabalho da aglomeração de CH com solução de maltodextrina como ligante e Machado, Hirata e Menegalli (2014) em seu estudo da aglomeração da proteína isolada de soja com água como ligante.

Com os valores dos coeficientes de regressão estatisticamente significativos, a Equação 5-6, que representa o modelo linear, pode ser escrita.

$$Y (\%) = 7,36 - 0,83X_1 + 0,66X_1X_2$$

Equação 5-6

Em que  $Y$  é a umidade do produto (% b.s.),  $X_1$  é a variável codificada de Temperatura do ar de fluidização e  $X_2$  é a variável codificada de Vazão do Ligante.

A análise da variância (ANOVA) é apresentada na

Tabela 5-22 com o objetivo de determinar a validade estatística do modelo.

**Tabela 5-22** Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental, tendo Umidade do produto como resposta

Fonte de Variação	Somas Quadráticas	Graus de Liberdade	Médias Quadráticas
Regressão (R)	4,46	2,00	2,23
Resíduo (r)	1,52	4,00	0,38
Falta de Ajuste (faj)	1,26	2,00	0,63
Erro Puro (ep)	0,26	2,00	0,13
Total (T)	5,99	6,00	
$F_{R,r}^1$	5,87	$F_{faj,ep}$	4,87
$F(2,4)^3$	4,32	$F(2,2)$	9,00
$F_{R,r}/F_{tab}$	1,36	$F_{faj}/F_{tab}$	0,54
% de variação explicada		74,58%	
% máxima de variação explicável:		15,67%	

- 1: Teste F calculado para verificar a significância estatística da regressão
- 2: Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo
- 3: Valores tabelados obtidos através da função INVF do Microsoft Excel a 90% de confiança.

Observando a

Tabela 5-22, percebe-se que o teste F calculado é 1,36 vezes maior que o F tabelado, concluindo assim que a equação do modelo linear é significativa a 90% por apresentar uma boa regressão. O modelo estudado não apresenta evidências de falta de ajuste, uma vez que o teste F calculado para tal fim, tem um valor de 4,87 que é menor que o valor tabelado, de 9,00. Como ambos os testes F foram satisfeitos, o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo a 90% de confiança.

#### 5.5.4 Teor de Antocianinas

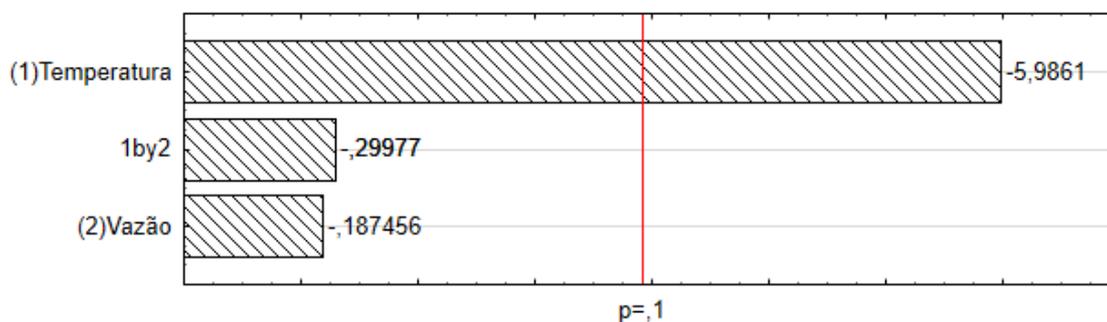
A análise dos efeitos principais e suas interações no Teor de antocianinas do produto final em base seca é apresentada na Tabela 5-23. O gráfico de Pareto com os efeitos padronizados é apresentado na Figura 5-27, sendo os efeitos considerados significativos aqueles à direita da linha vertical, considerando 90% de confiança.

**Tabela 5-23** Análise dos efeitos principais e de interação no planejamento experimental da aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante, utilizando erro puro para o Teor de Antocianinas

	Efeito	Desvio Padrão	Intervalo de Confiança - 95%	Intervalo de Confiança + 95%	Coefficiente
<b>Média</b>	34,64837	0,283611	33,82023	35,47651	34,64837
<b>(1) X<sub>1</sub></b>	-4,49176	0,750365	-6,68281	-2,30070	-2,24588
<b>(2) X<sub>2</sub></b>	-0,14066	0,750365	-2,33171	2,05039	-0,07033
<b>1*2</b>	-0,22494	0,750365	-2,41599	1,96612	-0,11247

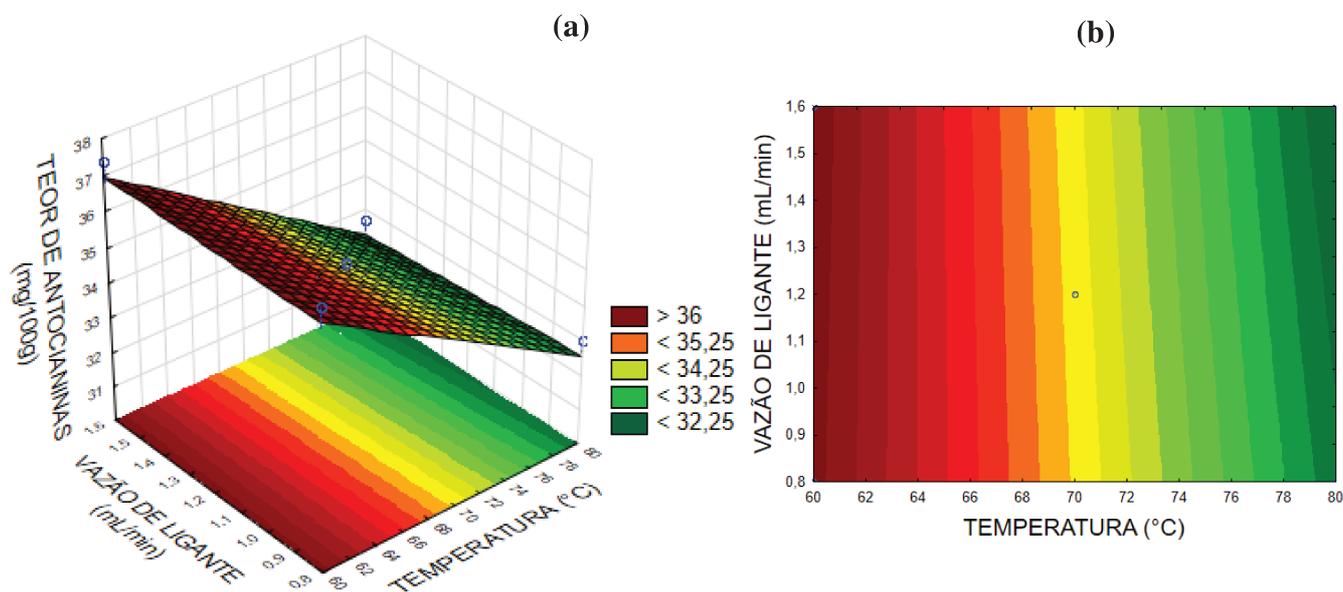
Variáveis codificadas X<sub>1</sub> = temperatura do ar e X<sub>2</sub> = vazão de ligante

**Figura 5-27** Gráfico de Pareto para Teor de Antocianinas da Aglomeração de CH usando polpa de amora como ligante



O efeito da temperatura do ar de fluidização foi o único efeito significativo e os demais foram excluídos do modelo. O efeito da temperatura do ar de fluidização é negativo, isto é, quanto menor a temperatura, maior o teor de antocianinas do produto aglomerado. A Superfície de resposta (Figura 5-28) apresenta uma análise semelhante.

**Figura 5-28** Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para Teor de Antocianinas dos aglomerados de CH com polpa de amora



O maior teor de antocianinas é observado a 60°C, em qualquer faixa de vazão de ligante. Processos nos quais envolvem antocianinas, devem ter a temperatura cuidadosamente controlada, pois se sabe que elas são termicamente estáveis até 60°C. (TERCI, 2004; ALASALVAR, 2005), ocorrendo a aceleração da degradação com o aumento da temperatura (BUCKOW et al., 2010). As perdas no teor de antocianinas em relação à polpa de fruta foram de no máximo 45,4% e, no mínimo, 37,5%.

Portanto, ainda é necessário melhorar e testar condições de processo mais adequadas para que o teor de antocianinas seja superior. Para isso, é necessário trabalhar com uma faixa de temperaturas ainda menor, uma vez que a degradação das antocianinas aumenta consideravelmente a partir de 60°C (WANG; XU, 2007; ZHANG *et al.*, 2012). Ainda é necessário levar em consideração que a degradação pode ocorrer devido a outros fatores, tais como agitação dentro do leito, presença de oxigênio e luz. Por isso, condições em que a velocidade do ar de fluidização seja inferior e o leito seja protegido da luz podem influenciar na degradação e aumentar o teor antocianinas do produto final.

Com os valores do coeficiente de regressão da temperatura do ar de fluidização (Tabela 5-23) obtêm-se a Equação 5-7 que representa um modelo linear.

$$Y (\%) = 14,64 - 0,96X_1$$

Equação 5-7

Em que Y é a Teor de antocianinas do produto (% b.s.),  $X_1$  é a variável codificada de temperatura do ar de fluidização e  $X_2$  é a variável codificada de vazão de ligante.

A análise da variância (ANOVA) é apresentada na Tabela 5-24 com o objetivo de determinar a validade estatística do modelo.

**Tabela 5-24** Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental, tendo Teor de Antocianinas como resposta

Fonte de Variação	Somas Quadráticas	Graus de Liberdade	Médias Quadráticas
Regressão (R)	20,18	1,00	20,18
Resíduo (r)	3,13	5,00	0,63
Falta de Ajuste (faj)	2,00	3,00	0,67
Erro Puro (ep)	1,13	2,00	0,56
Total (T)	23,31	6,00	
$F_{R,r}^1$	0,87	$F_{faj,ep}$	1,19
$F(2,4)^3$	32,22	$F(2,2)$	9,16
$F_{R,r}/F_{tab}$	4,06	$F_{faj}/F_{tab}$	0,13
% de variação explicada		86,57%	
% máxima de variação explicável:		95,17%	

1: Teste F calculado para verificar a significância estatística da regressão

2: Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

3: Valores tabelados obtidos através da função INVF do Microsoft Excel a 90% de confiança.

Observando a Tabela 5-10, percebe-se que o teste F calculado é 4,06 vezes maior que o F tabelado, concluindo assim que a equação do modelo linear é significativa a 90% por apresentar uma boa regressão. O modelo estudado não apresenta evidências de falta de ajuste, uma vez que teste F calculado é 0,13 vezes menor que o valor tabelado. Como ambos os testes F foram satisfeitos, o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo a 90% de confiança.

## 5.6 Caracterização do CH aglomerado com polpa de amora como ligante

### 5.6.1 Fluidiez

A Tabela 5-25 e Tabela 5-26 mostram, respectivamente, os valores médios do índice de Hausner e do índice de Carr para o CH (matéria-prima), CH aglomerado utilizando polpa de amora como ligante e o CH aglomerado comercial.

O nível de fluidez de Hausner para o CH (matéria-prima) foi de Intermediário, enquanto para o CH aglomerado foi de Escoamento Livre e Intermediário (apenas para o Ensaio 1, o qual apresentou menor diâmetro médio de partícula). Já o nível de fluidez segundo o índice de Carr para o CH (matéria-prima) foi de Moderado, enquanto para o CH aglomerado foi de Escoamento livre ou de Bom Escoamento. Portanto, para ambos os índices, o CH aglomerado demonstrou uma melhora no nível de fluidez em relação ao CH (matéria-prima). O CH aglomerado produzido na maioria dos ensaios desse estudo (Ensaio 2, 3, 4, 6 e 7) demonstrou níveis de Carr de Escoamento Livre, enquanto o CH Comercial foi de Bom escoamento.

**Tabela 5-25** Nível de Fluidez a partir do índice Hausner do CH e CH aglomerado

<i>Ensaio</i>	<i>T<sub>f</sub></i> (°C)	<i>Q<sub>lig</sub></i> (mL/min)	<i>HR médio</i> (%)	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Nível de Fluidez HR</i>
CH	-	-	1,28	0,076	Intermediário
1	80 (1)	1,6 (1)	1,21	0,004	Intermediário
2	80 (1)	0,8 (-1)	1,18	0,029	Escoa Livrementemente
3	70 (0)	1,2 (0)	1,16	0,015	Escoa Livrementemente
4	70 (0)	1,2 (0)	1,19	0,020	Escoa Livrementemente
5	70 (0)	1,2 (0)	1,19	0,019	Escoa Livrementemente
6	60 (-1)	1,6 (1)	1,15	0,017	Escoa Livrementemente
7	60 (-1)	0,8 (-1)	1,16	0,008	Escoa Livrementemente
CH Agl. Comercial	-	-	1,20	0,001	Escoa Livrementemente

**Tabela 5-26** Nível de Fluidez a partir do índice Hausner do CH e CH aglomerado

<i>Ensaio</i>	$T_f(^{\circ}C)$	$Q_{lig}$ (mL/min)	<i>Icarr</i> médio (%)	<i>Desvio</i> <i>Padrão</i>	<i>Nível de Fluidez</i> <i>Carr</i>
CH	-	-	22,18	0,045	Moderado
1	80 (1)	1,6 (1)	17,39	0,003	Bom escoamento
2	80 (1)	0,8 (-1)	14,29	0,021	Escoa Livremente
3	70 (0)	1,2 (0)	13,91	0,011	Escoa Livremente
4	70 (0)	1,2 (0)	16,67	0,014	Escoa Livremente
5	70 (0)	1,2 (0)	16,95	0,014	Bom escoamento
6	60 (-1)	1,6 (1)	12,39	0,013	Escoa Livremente
7	60 (-1)	0,8 (-1)	13,51	0,006	Escoa Livremente
CH Agl. Comercial	-	-	16,52	0,001	Bom escoamento

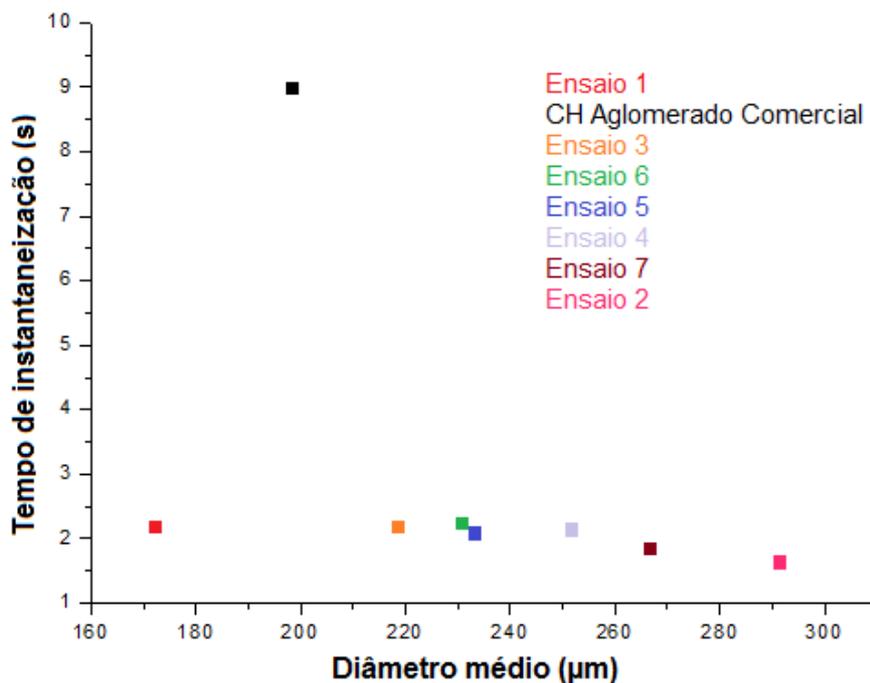
### 5.6.2 Tempo de Instantaneização

Nos ensaios de tempo de instantaneização, o CH aglomerado utilizando polpa de amora como ligante formou uma camada fina na superfície do líquido, a qual afundou e dispersou devido ao aumento do tamanho das partículas. O CH aglomerado apresentou tempo de instantaneização menor do que o CH (matéria-prima), necessitando de menos de 3 segundos para a submersão do pó e mostrando boa capacidade de absorver umidade, como pode ser observado na Tabela 5-27. Além disso, o CH aglomerado produzido nesse estudo também apresentou tempo de instantaneização inferior ao do CH aglomerado comercial e o CH aglomerado utilizando água como ligante.

**Tabela 5-27** Tempo de Instantaneização para o CH, CH aglomerado e CH aglomerado comercial

<i>Ensaio</i>	$T_f(^{\circ}C)$	$Q_{lig}$ (mL/min)	<i>Tempo de</i> <i>Instantaneização</i> (s)	<i>Desvio Padrão</i>
CH	-	-	170	0,71
1	80 (1)	1,6 (1)	2,20	0,14
2	80 (1)	0,8 (-1)	1,65	0,07
3	70 (0)	1,2 (0)	2,20	0,001
4	70 (0)	1,2 (0)	2,15	0,21
5	70 (0)	1,2 (0)	2,10	0,14
6	60 (-1)	1,6 (1)	2,25	0,07
7	60 (-1)	0,8 (-1)	1,85	0,07
CH Agl. Comercial	-	-	9,00	0,28

**Figura 5-29** Relação entre o diâmetro médio de partícula e o tempo de instantaneização para os aglomerados de CH com polpa de amora



Como o método é qualitativo, não foi construído um modelo; entretanto, pode-se observar, de forma geral, que os ensaios que produziram CH aglomerado com maior diâmetro médio foram aqueles que obtiveram menor tempo de instantaneização. A Figura 5-29 mostra essa relação entre o diâmetro médio de partícula e o tempo de instantaneização. A única exceção foi o CH aglomerado comercial, que apesar de seu tamanho médio apresentou tempo de instantaneização mais alto do que o CH aglomerado com polpa de amora. Andreola *et al* (2015), Andreola, Silva e Taranto (2016), Dacanal (2003) e Machado, Hirata e Menegalli (2014) também observaram melhorias no tempo de instantaneização dos produtos aglomerados em relação a suas matérias-primas.

### 5.6.3 Diâmetro médio e Distribuição de tamanhos

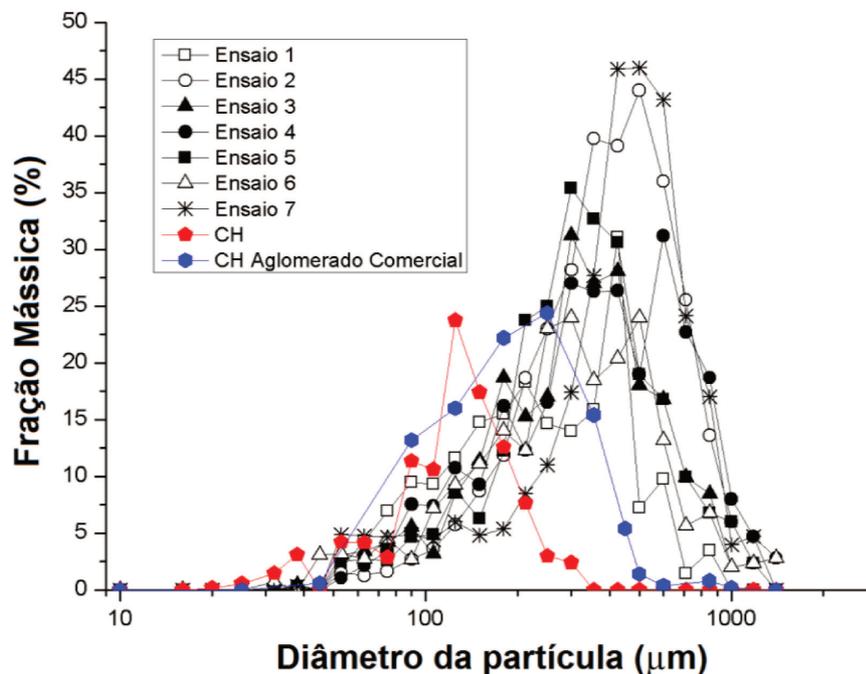
Houve um aumento de 177% a 300% no diâmetro médio da partícula do CH após a aglomeração com polpa de amora. As distribuições do tamanho de partícula dos ensaios (CH aglomerado), do CH (matéria-prima) e do CH aglomerado comercial podem ser observadas na Figura 5-30, enquanto a Figura 5-31 apresenta apenas os ensaios 3, 4 e 5

(pontos centrais) e a Figura 5-32 mostra os demais ensaios (1, 2, 6 e 7) para facilitar a visualização. Os dados de distribuição estatística de tamanho são apresentados na Tabela 5-14.

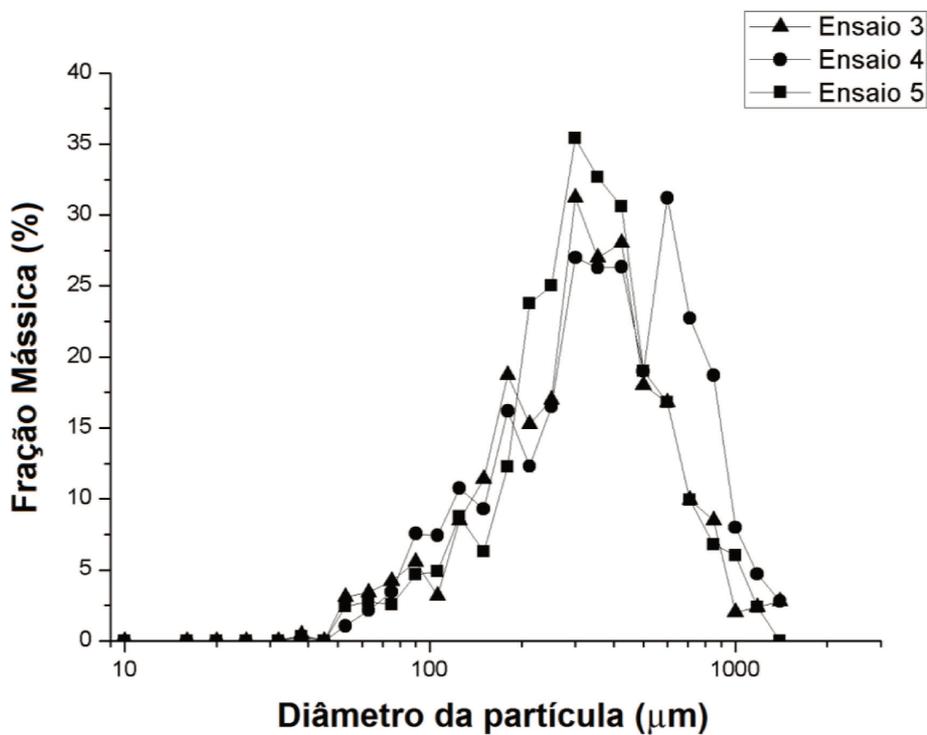
**Tabela 5-28** Diâmetro médio das partículas e distribuição estatística de tamanhos dos ensaios experimentais e CH aglomerado comercial

<i>Ensaio</i>	$dp_m$	$D_{10}$	$D_{50}$	$D_{90}$	$D_{90}/D_{10}$
1	172,03	60,77	190,49	350,71	5,77
2	291,23	87,40	254,82	543,50	6,22
3	218,46	61,80	171,13	413,05	6,68
4	251,64	71,36	181,95	538,79	7,55
5	233,14	61,80	195,44	384,31	6,21
6	230,62	61,80	178,41	486,64	7,87
7	266,64	50,46	185,41	454,16	9,00
CH Agl. Comercial	198,20	79,79	174,81	334,73	4,20

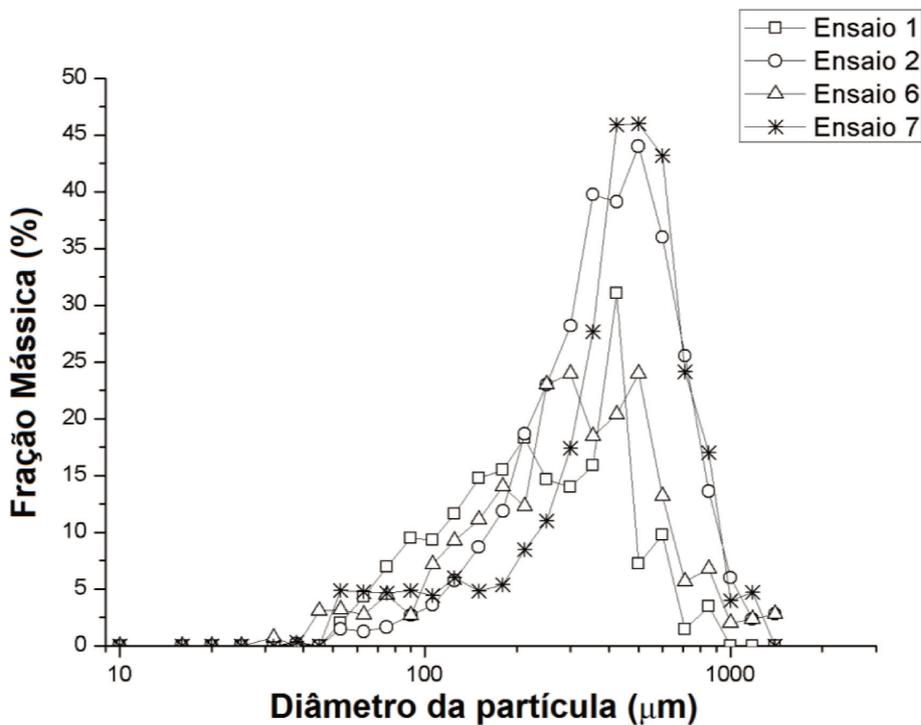
**Figura 5-30** Distribuição de tamanho de partículas para a matéria-prima e produto aglomerado comercial e em todas as condições estudadas tendo polpa de amora como ligante



**Figura 5-31** Distribuição de tamanho de partículas para ensaios 3, 4 e 5 (pontos centrais) do planejamento experimental utilizando polpa de amora como ligante



**Figura 5-32** Distribuição de tamanho de partículas para ensaios 1, 2, 6 e 7 do planejamento experimental utilizando polpa de amora como ligante



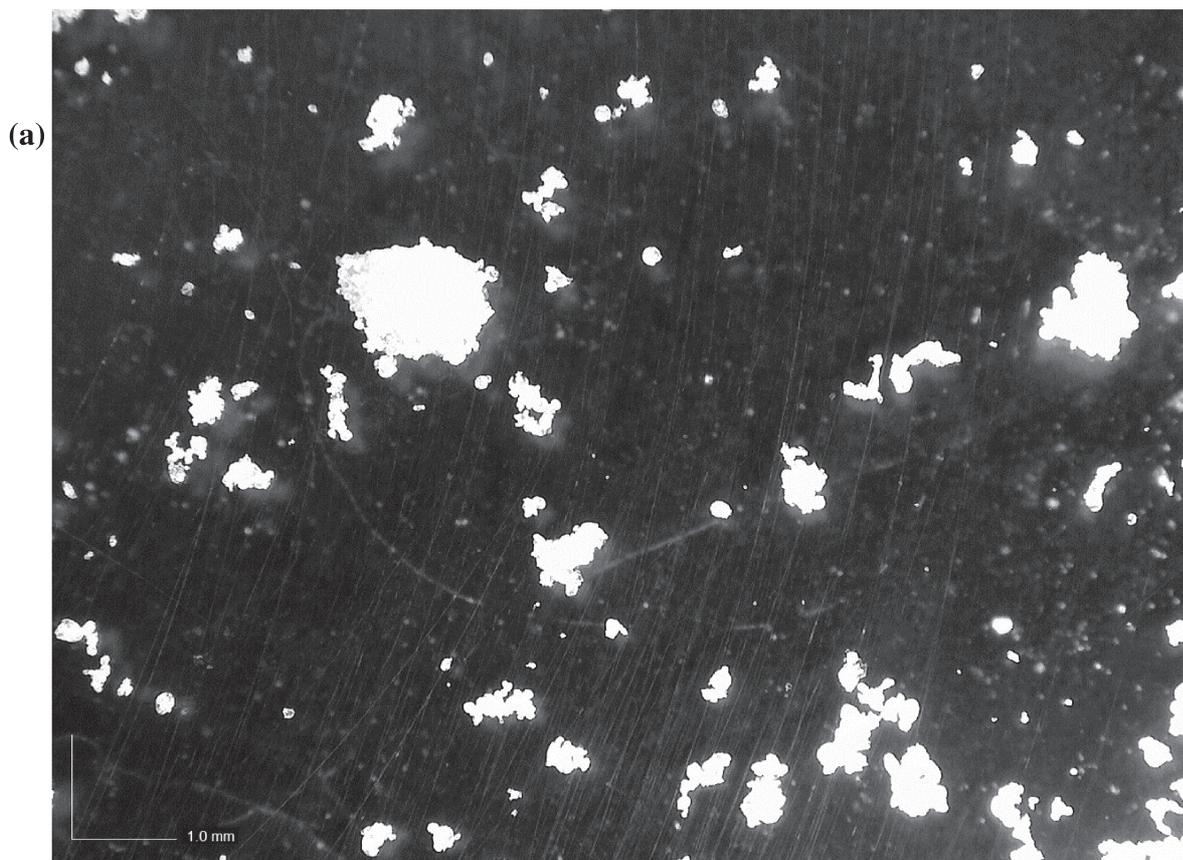
Comparado com a matéria-prima, o pico da distribuição de tamanhos foi alterado de 125  $\mu\text{m}$  para 500  $\mu\text{m}$  (ensaio 2 e 7). Os picos mais altos e estreitos,  $x_i = 44$  e 46, correspondem aos ensaios 2 ( $Q_{\text{lig}} = 0,8 \text{ mL/min}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ ) e 7 ( $Q_{\text{lig}} = 0,8 \text{ mL/min}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ), com um  $D_{90}/D_{10}$  de 6,22 e 9,00, respectivamente. Nessas condições, uma vazão de ligante menor estava sendo utilizada, resultando nos aglomerados com maiores diâmetros médios. É possível perceber que os ensaios que obtiveram partículas com maior diâmetro médio, apresentaram uma distribuição de tamanhos larga, isto é, maior de  $D_{90}/D_{10}$ . Comparando os ensaios 1 ( $Q_{\text{lig}} = 1,6 \text{ mL/min}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ ) e 2 ( $Q_{\text{lig}} = 0,8 \text{ mL/min}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ ), conforme já discutido a menor vazão de ligante resultou em um maior crescimento das partículas (ensaio 2), a qual teve a distribuição de tamanhos mais larga. A mesma comparação pode ser realizada entre os ensaios 6 e 7. Esse comportamento se deve ao rápido crescimento das partículas, evitando a elutriação. Dessa forma, permanecem no leito ao fim do processo as partículas finas e as aglomeradas.

Os ensaios com uma distribuição de tamanho estreita (menor  $D_{90}/D_{10}$ ) apresentaram menor tamanho médio do que aqueles com maior  $D_{90}/D_{10}$  (maior distribuição de tamanho). Nesses casos, como o crescimento dos aglomerados é menos expressivo, a distribuição de tamanhos de partículas é mais estreita. A distribuição de tamanhos do CH aglomerado comercial foi mais estreita comparando-se aos ensaios usando polpa de amora como ligante e apresentou diâmetro médio menor do que todos os ensaios, exceto o ensaio 1.

#### 5.6.4 Morfologia

A Figura 5-3 e a Figura 5-33 apresentam fotografias obtidas pelo microscópio e suas áreas de projeção em modo binário em duas dimensões da matéria-prima e do ensaio do CH aglomerado com polpa de amora que obteve maior diâmetro médio de partícula (ensaio 2). É possível observar que a matéria-prima possui maior circularidade e compacidade. As partículas aglomeradas são alongadas e irregulares, assim como observaram Jinapong (2008) e Dacanal (2005). Além disso, é possível visualizar pontes sólidas formadas entre partículas de um aglomerado. Mesmo com o crescimento das partículas, ainda restam algumas partículas finas junto às aglomeradas.

**Figura 5-33** Partículas de CH aglomerado (ensaio 2), obtidas pelo microscópio (a) e em modo binário (b)



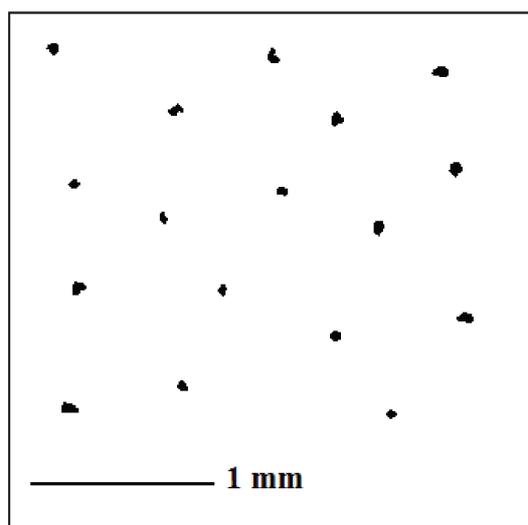
As partículas de CH aglomeradas do ensaio 11 foram divididas em intervalos de tamanho dos seus diâmetros médios utilizando o *software* ImageJ como pode ser observado na Figura 5-34. Conforme os intervalos de diâmetros médios vão aumentando é possível observar a diferença na forma das partículas. Por meio da aglomeração, as partículas aumentam seu tamanho através da coalescência de partículas mais finas ou outros aglomerados entre si, formando pontes sólidas e modificam sua estrutura morfológica.

As figuras 5-36 a 5-39 mostram os fatores de forma Circularidade, Arredondamento, Elongação e Compacidade pelo intervalo de tamanhos de diâmetro médio partícula de CH em cada ensaio e CH aglomerado comercial. As menores partículas, entre 45  $\mu\text{m}$  e 150  $\mu\text{m}$  são circulares, regulares, pouco alongadas e arredondadas. Já partículas entre 150  $\mu\text{m}$  e 500  $\mu\text{m}$  são irregulares, mais alongadas, menos arredondadas e compactas, com geometria mais complexas. A superfície irregular é causada geralmente pela presença de pontes sólidas.

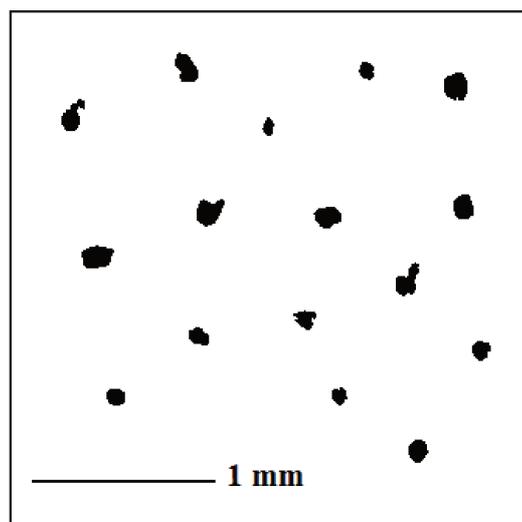
As partículas maiores de 850  $\mu\text{m}$  não são circulares e não possuem contorno regular, porém são mais arredondadas e compactas, menos alongadas comparadas as de tamanho médio, o que também foi observado por Dacanal (2005). Turchiuli et al. (2005) observaram que aglomerados mais grossos ( $d_{pm} > 1000 \mu\text{m}$ ) possuem formas mais regulares do que aqueles de tamanho médio ( $d_{pm} = 400-750 \mu\text{m}$ ).

O estudo da morfologia ajuda a compreender a mudança na forma dos aglomerados após seu crescimento. De forma geral, os aglomerados obtidos durante a aglomeração de CH em leito fluidizado são morfológicamente caracterizados por apresentarem superfície irregular. Dessa forma, os grânulos possuem a propriedade de penetrar rapidamente na superfície da água, devido à ação de forças capilares da interação sólido-líquido. Deste modo, o produto aglomerado apresentou melhores propriedades de instantaneização comparado com a matéria-prima.

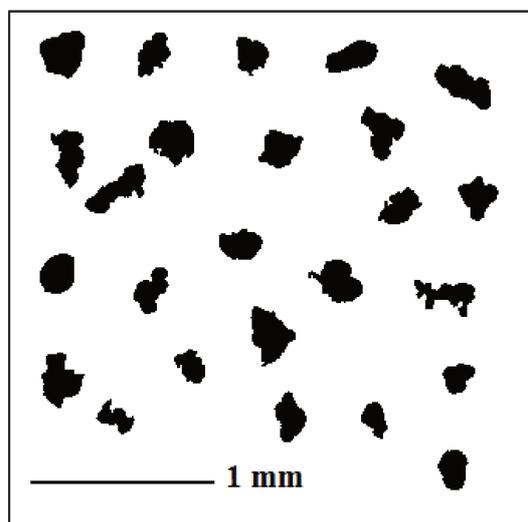
**Figura 5-34** Imagens obtidas pelo microscópio, em modo binário, do CH aglomerado com polpa de amora em vários intervalos de diâmetro médio



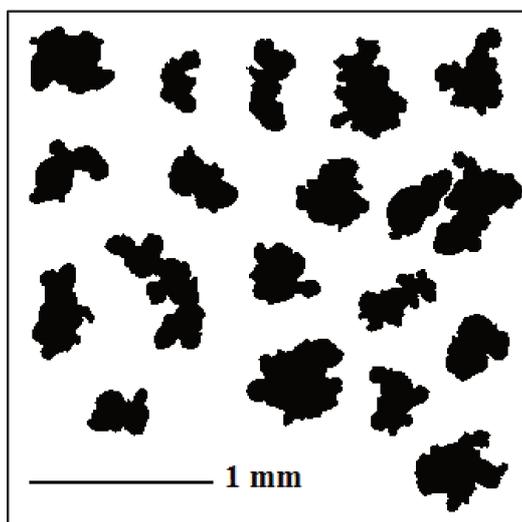
45-75  $\mu\text{m}$



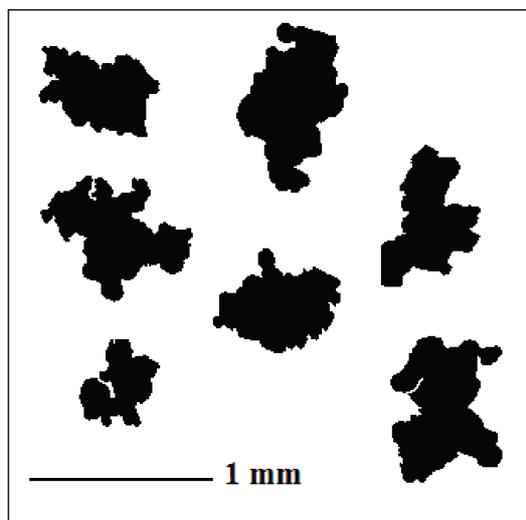
75-150  $\mu\text{m}$



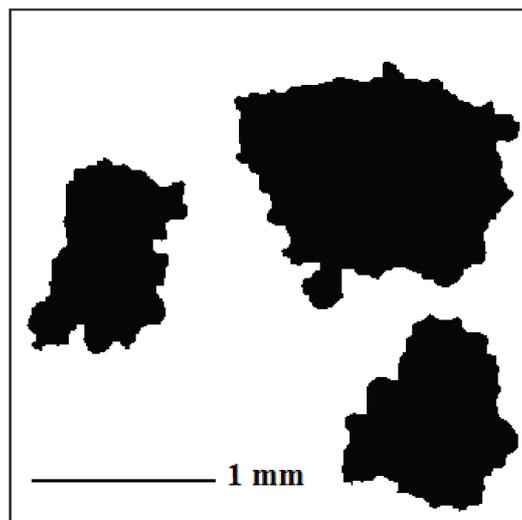
150-250  $\mu\text{m}$



250-500  $\mu\text{m}$



500-850  $\mu\text{m}$



850-1400  $\mu\text{m}$





### 5.6.5 Atividade de água

A Tabela 5-29 apresenta os valores de atividade de água para a matéria-prima, CH, para o CH aglomerado utilizando polpa de amora como ligante e CH aglomerado comercial. Todos os valores de atividade de água foram inferiores a  $a_w < 0,6$ , sendo possível evitar o crescimento microbiano e reações enzimáticas.

Os ensaios que obtiveram os menores valores de atividade de água foram aqueles em que a temperatura era máxima (ensaios 1 e 2), tal como observado com o CH aglomerado utilizando água como ligante. Esses ensaios tiveram atividade de água inclusive inferior àquele encontrado no CH aglomerado comercial. Os demais ensaios mostraram resultados maiores do que ele e do que o CH aglomerado utilizando água como ligante. Houve uma diminuição considerável da atividade de água do produto aglomerado em relação ao CH (matéria-prima).

**Tabela 5-29** Atividade de água para CH, CH aglomerado e CH aglomerado comercial

<i>Ensaio</i>	<i>T<sub>f</sub></i> (°C)	<i>Q<sub>lig</sub></i> (mL/min)	<i>a<sub>w</sub></i>	<i>Desvio Padrão</i>
CH	-	-	0,490	0,009
1	80 (1)	1,6 (1)	0,396	0,001
2	80 (1)	0,8 (-1)	0,386	0,004
3	70 (0)	1,2 (0)	0,425	0,001
4	70 (0)	1,2 (0)	0,420	0,002
5	70 (0)	1,2 (0)	0,423	0,001
6	60 (-1)	1,6 (1)	0,437	0,003
7	60 (-1)	0,8 (-1)	0,430	0,005
CH Agl. Comercial <sup>1</sup>	-	-	0,404	0,008

### 5.7 Comparação entre a Aglomeração utilizando água e polpa de amora

Em relação aos rendimentos obtidos, o melhor rendimento para o ligante água ocorreu na condição de menor temperatura e menor vazão de ligante, uma vez que uma maior temperatura leva à secagem acelerada das gotículas de ligante. Já para o ligante polpa de amora, pode-se observar que a mesma condição deu origem ao melhor rendimento (maiores que 78%). Entretanto, há uma grande faixa na qual o rendimento é superior a 75%: para vazão de ligante inferior a 1,1 mL/min para qualquer temperatura; e para vazão superior a 1,1 mL/min a temperaturas superiores a 70°C. Percebe-se que a vazões baixas (menores que 1,1 mL/min), qualquer temperatura gera um rendimento alto, enquanto que para vazões altas, apenas altas temperaturas dão origem a um maior rendimento, devido a um excesso de umedecimento nessa condição. Como a curvatura da aglomeração de CH com polpa de amora para a resposta Rendimento foi positiva, é necessário realizar mais experimentos para encontrar um ponto de ótimo.

Para a resposta Diâmetro médio de partícula, para o ligante água, uma maior vazão, isto é, maior quantidade de ligante disponível, favoreceu a adesão entre as partículas e seu crescimento. Entretanto, o aumento de vazão de ligante não pode ser indiscriminado, pois pode levar a defluidização do leito. Menores temperaturas favoreceram a formação de pontes líquidas e estrutura morfológica mais estável. Para o ligante polpa de amora, uma situação distinta ocorreu. Enquanto a temperatura não teve nenhuma influência no processo, a menor vazão de ligante levou aos maiores aglomerados, uma vez que maiores vazões levaram à defluidização parcial do leito, diminuindo as colisões entre as partículas e comprometendo o crescimento.

Quanto à umidade do produto final, ambos os ligantes apresentaram menores valores com os fatores vazão de ligante no seu ponto mínimo e temperatura do ar de fluidização no seu ponto máximo, como esperado. No caso do ligante polpa de amora, porém, mesmo a maiores temperaturas, maiores vazões de ligante originaram grânulos mais úmidos.

Em relação à caracterização dos aglomerados obtidos, a fluidez deles tanto para o ligante água quanto para polpa de amora foram comparáveis em ambos os índices de Carr e Hausner, sendo de Bom ou Livre escoamento. Já para o tempo de instantaneização houve uma melhora considerável em relação à matéria-prima, sendo que o tempo de instantaneização para os aglomerados com água foi de menos de 4 segundos e para os aglomerados com polpa de amora foi de menos de 3 segundos. Os valores de atividade

de água dos aglomerados com polpa de amora foram maiores do que aqueles aglomerados com água, mas ambos foram inferiores a 0,6, sendo, portanto, seguro em relação ao crescimento de microrganismos.

Em relação à morfologia dos aglomerados, para o ligante água e polpa de amora, os aglomerados apresentaram morfologia irregular em relação à matéria-prima. Quanto menores os aglomerados (45-150  $\mu\text{m}$ ), a estrutura morfológica era mais circular, os grânulos mais arredondados e compactos e menos alongados. À medida que aumentavam de tamanho, ficavam mais irregulares, alongados, menos arredondados e compactos. Para os aglomerados maiores (> 800  $\mu\text{m}$ ), o ligante polpa de amora se comportou diferente do ligante água. Os aglomerados com água prosseguiram irregulares, menos circulares e arredondados e mais alongados do que os aglomerados de tamanho médio (400-750  $\mu\text{m}$ ). No entanto, para o ligante polpa de amora, os aglomerados, apesar de ainda não apresentarem contorno regular e não serem circulares, eram mais arredondados e menos alongados do que os aglomerados de tamanho médio.

Em relação à reprodutibilidade dos pontos centrais, no processo de aglomeração em leito fluidizado deve-se controlar cuidadosamente todas as variáveis relacionadas à adição do ligante e à secagem deste, e ambos ocorrem simultaneamente. Além disso, algumas variáveis tais como umidade do ar de fluidização e propriedades relacionadas ao ligante é de difícil controle e dependem das condições meteorológicas e das características de cada fruto. É possível perceber que, apesar da mesma velocidade de fluidização e do mesmo intervalo de adição de ligante e secagem terem sido usado para ambos os ligantes, os pontos centrais da aglomeração do CH com polpa de amora mostraram menor reprodutibilidade. Isso pode ser explicado pela diferença das características das polpas de amora utilizada para cada ensaio e, para o diâmetro médio dos aglomerados, ainda há os desvios relacionados ao próprio método de análise por microscopia a serem considerados.

## 6 CONCLUSÃO

A aglomeração do CH com água permitiu um aumento do diâmetro médio acima de 200% em comparação com a matéria-prima, acima inclusive do CH aglomerado comercial já existente no mercado. A utilização viável da água como ligante é uma ótima alternativa ao uso de outros ligantes, devido ao baixo custo e abundância e por manter as características nutricionais do CH intactas.

Para o rendimento do processo, menores temperaturas e vazões de ligante obtiveram maiores valores. Para a obtenção de maiores diâmetros médios, menores temperaturas e maiores vazões devem ser utilizadas. Para obter menores valores de umidade no produto final, a melhor condição é de maior temperatura e de menor vazão de ligante. O ensaio 7 do planejamento com água como ligante merece destaque por ter apresentado o melhor rendimento (75,9%), diâmetro de partícula (232,36  $\mu\text{m}$ ) superior ao comercial (198,20  $\mu\text{m}$ ), umidade abaixo à da matéria-prima e uma distribuição estreita de tamanho de partículas.

A aglomeração do CH com polpa de amora aumentou o diâmetro médio entre 170% e 300% em comparação com a matéria-prima e acima do CH aglomerado comercial. A polpa de amora adicionou um teor de antocianinas ao produto aglomerado, agregando características nutritivas positivas ao produto final. O melhor rendimento do processo foi obtido à baixa temperatura, com menor vazão de ligante, e à alta temperatura, com qualquer vazão de ligante. O diâmetro médio se mostrou superior com uma menor vazão de ligante, independente da temperatura. Já a umidade do produto é menor quando temperaturas maiores eram utilizadas, enquanto o teor de antocianinas atingiu maiores valores com menores temperaturas. Os ensaios dos pontos centrais (ensaios 4, 5 e 6) são aqueles com maiores rendimentos (78%, 79,3% e 80%) e diâmetros médios maiores do que aqueles do CH aglomerado já existente no mercado (218,46, 251,64 e 233,14  $\mu\text{m}$ ), umidade (7,71, 7,47, 8,17%) semelhante à do CH aglomerado comercial (8,15%) e uma quantidade média de 34,04 mg/100g de antocianinas ao CH aglomerado.

Em relação à morfologia, de forma geral, os aglomerados possuem superfície irregular e são alongados, pouco compactos e arredondados, o que permite a melhora de suas propriedades de instantaneização em comparação com a matéria-prima. No caso da aglomeração com polpa de amora, foram obtidas partículas de maior tamanho (diâmetro

médio maior que 850  $\mu\text{m}$ ), não regulares nem circulares, mas com menor alongação e maior arredondamento e compacidade.

O tempo de instantaneização do CH aglomerado em relação à matéria-prima foi menor em todos os ensaios realizados nesse estudo. Os ensaios de fluidez, por meio dos índices de Hausner e Carr, também demonstraram melhora nessa propriedade para o CH aglomerado em todos os ensaios. A atividade de água do CH aglomerado foi inferior àquele da matéria-prima, o que garante uma maior estabilidade do produto, evitando crescimento microbiológico e reações enzimáticas no pó aglomerado.

Dessa forma, o leito fluidizado se mostrou um equipamento viável para aglomeração do colágeno hidrolisado, uma vez que houve crescimento das partículas e melhora em suas propriedades físico-químicas com resultados melhores ou comparáveis ao CH aglomerado comercial.

### **6.1 Sugestões para trabalhos futuros**

Em trabalhos futuros, sugere-se o desenvolvimento e aprofundamento do aprendizado desenvolvido com esta Dissertação de Mestrado, como explicitado a seguir:

- Determinação dos pontos ótimos de processo para a aglomeração de CH com água e polpa de amora, a partir das condições de maior desejabilidade encontradas neste trabalho. Em relação ao Rendimento do processo da aglomeração de CH com polpa de amora, os resultados mostram que o modelo apresenta curvatura significativa. Sendo assim, um ponto ótimo deve ser encontrado realizando os experimentos para os pontos axiais do planejamento.
- Como as antocianinas se degradam com diversos fatores (oxigênio, pH, temperatura, agitação, entre outros), estudar condições em que essa degradação possa ser minimizada no leito fluidizado.
- Avaliar outros atributos do pó de CH aglomerado com diferentes polpas de frutas, tais como ácido ascórbico e cálcio, estudando também o potencial como ligante.
- Construção de um sistema de reciclo de finos durante a granulação em leito fluidizado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. O. A. C. (Association of Official Analytical Chemists). Official methods of analysis of the Association of official analytical chemists: 16 ed. Washington, 1995.

A.O.A.C. (Association of Official Analytical Chemists). . Official methods of analysis of the Association of official analytical chemists. Edited by Sidney Williams. 16 ed. Arlington, 1997. 1141p.

ADEPU, Manogna et al. Quantitative validation and analysis of the regime map approach for the wet granulation of industrially relevant zirconium hydroxide powders. **Powder Technology**, [s.l.], v. 294, p.177-184, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.02.026>.

ALASALVAR, C.; AL-FARSI, M.; SHAHIDI, F.; Compositional characteristics and antioxidant component of cherry Laurel Varieties and Pekmez; **Journal of Food Science**, 2005, 70(1), p. S47.

ANDREOLA, K et al. Effect of operating conditions on the agglomeration and drying of hydrolyzed collagen in a fluidized bed. In: FIRST NORDIC BALTIC DRYING CONFERENCE, 2015, Polônia. Conference Paper. Gdańsk, Polônia: Anais, 2015. p. 1 - 12.

ANDREOLA, K., SILVA, C. A. M da, TARANTO, O. P. Production of Instant Rice Protein by Rotating Pulsed Fluidized Bed Agglomeration using Hydrolyzed collagen solution as Binder. In: THE ITALIAN ASSOCIATION OF CHEMICAL ENGINEERING, 2016, Itália. Conference Paper. Anais, 2016.

ANON (França). Rousselot Healthy Choice. Hydrolyzed Collagen and Skin Health 2009 clinical studies results. 2009. Disponível em: <<http://www.parmentier.de/gelatine/peptan4skin.pdf>>. Acesso em: 10 maio 2016.

ANTUNES, Luís Eduardo Corrêa et al. Produção de amoreira-preta no Brasil. Rev. Bras. Frutic., [s.l.], v. 36, n. 1, p.100-111, mar. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0100-2945-450/13>.

ANTUNES, Luís Eduardo Corrêa. AMORA-PRETA: NOVA OPÇÃO DE CULTIVO NO BRASIL. Cienc. Rural, [s.l.], v. 32, n. 1, p.151-158, fev. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782002000100026>.

BARBOSA-CÁNOVAS, G V; YAN, H; HARTE, F. Particle Size Distribution in Food Powders. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G.v.. **Food Engineering. Encyclopedia of Life Support Sciences**. Paris: Eolss Publishers/unesco, 2005. p. 119-130.

BENITO-RUIZ, P. et al. A randomized controlled trial on the efficacy and safety of a food ingredient, collagen hydrolysate, for improving joint comfort. **International Journal Of Food Sciences And Nutrition**, [s.l.], v. 60, n. 2, p.99-113, jan. 2009. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/09637480802498820>.

BENVENUTI, S. et al. Polyphenols, Anthocyanins, Ascorbic Acid, and Radical Scavenging Activity of Rubus, Ribes, and Aronia. **Journal Of Food Science**, [s.l.], v. 69, n. 3, p.164-169, 31 maio 2006. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.tb13352.x>.

BILEK, Seda Ersus; BAYRAM, Sibel Kaya. Fruit juice drink production containing hydrolyzed collagen. **Journal Of Functional Foods**, [s.l.], v. 14, p.562-569, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2015.02.024>.

BONATO, José. Em quatro anos, framboesa, amora e mirtilo ocupam área 6 vezes maior em MG. **Uol Economia - Agronegócio**, Ribeirão Preto (SP), dez. 2013. Disponível em: <<http://economia.uol.com.br/agronegocio/noticias/redacao/2013/12/26/frutas-vermelhas.htm>>. Acesso em: 13 maio 2016.

BRAGA, Matheus Boeira. **Obtenção de mistura leite-amora preta em pó por secagem em leito de jorro**. 2014. 187 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000937634&fd=y>>. Acesso em: 13 maio 2016.

BUCKOW, R.; KASTELLA, A.; TEREFE, N. S.; VERSTEEG, C. Pressure and Temperature Effects on Degradation Kinetics and Storage Stability of Total Anthocyanins in Blueberry Juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 58, 1076, 2010.

BUTZGE, J. J. et al. Secagem da mistura colágeno hidrolisado-polpa de uva em leito de jorro: análise da eficiência de obtenção de pó e da incorporação de antocianinas no produto final. **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, [s.l.], v. 1, n. 2, p.6281-6288, fev. 2015. Editora Edgard Blucher, Ltda. <http://dx.doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-1801-17486-147533>.

CABRAL, Renato Alexandre Ferreira et al. Rheological and thermophysical properties of blackberry juice. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s.l.], v. 27, n. 3, p.589-595, set. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0101-20612007000300025>.

CARR Jr, R. L. Evaluating Flow Properties of Solides. **J Chemical Engineering**, v. 72, n.2, 162-168, 1965.

CASSIDY, A. et al. Higher dietary anthocyanin and flavonol intakes are associated with anti-inflammatory effects in a population of US adults. **American Journal Of Clinical Nutrition**, [s.l.], v. 102, n. 1, p.172-181, 27 maio 2015. American Society for Nutrition. <http://dx.doi.org/10.3945/ajcn.115.108555>.

CHO, Mi Jin et al. Flavonoid glycosides and antioxidant capacity of various blackberry, blueberry and red grape genotypes determined by high-performance liquid chromatography/mass spectrometry. **Journal Of The Science Of Food And Agriculture**, [s.l.], v. 84, n. 13, p.1771-1782, 10 set. 2004. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.1885>.

CLARK, Kristine L. et al. 24-Week study on the use of collagen hydrolysate as a dietary supplement in athletes with activity-related joint pain. **Current Medical Research And Opinion**, [s.l.], v. 24, n. 5, p.1485-1496, 15 abr. 2008. Informa Healthcare. <http://dx.doi.org/10.1185/030079908x291967>.

COCCO, Raymond; KARRI, S. B. Reddy; KNOWLTON, Ted. Introduction to Fluidization. CEP, [s.l.], p.21-29, nov. 2014.

CONNOR, Ann Marie et al. Genetic and Environmental Variation in Anthocyanins and their Relationship to Antioxidant Activity in Blackberry and Hybridberry Cultivars. **J. Amer. Soc. Hort. Sc.**, [s.l.], v. 5, n. 130, p.680-687, 2005.

COUTO, A G; González Ortega, G.; PETROVICK, P R. Granulação. Caderno de Farmácia, [s.l.], v. 16, n. 1, p.13-20, 2000.

COZZA, Natascia et al. Evaluation of alternative sources of collagen fractions from *Loligo vulgaris* squid mantle. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 87, p.504-513, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.03.013>.

DACANAL, Gustavo César. Aglomeração de polpa de acerola e proteína isolada de soja em pó em leito fluidizado cônico e pulsado. 2009. 174 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2009.

DACANAL, Gustavo César. Aglomeração de polpa de acerola e proteína isolada de soja em pó em leito fluidizado cônico e pulsado. 2009. 174 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2009.

DACANAL, Gustavo César. Estudo da granulação de suco de acerola desidratado em leito fluidizado. 174 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2005.

DAIRY RESEARCH AND INFORMATION CENTER. Water Activity in Food. 2006. Disponível em: <[http://drinc.ucdavis.edu/dairychem4\\_new.htm](http://drinc.ucdavis.edu/dairychem4_new.htm)>. Acesso em: 13 dez. 2016.

DECAGON DEVICES, InC. AQUALAB - Water Activity Meter: Operator's Manual. 5. ed. Pullman: Decagon Devices, Inc., 2007.

DECHSIRI, Chutima. Particle transport in fluidized beds: experiments and stochastic models. 2004. 177 f. Tese (Doutorado) - Mathematics And Natural Sciences, University Of Groningen, Groningen, 2004.

DUFFY, Kara B. et al. A blueberry-enriched diet provides cellular protection against oxidative stress and reduces a kainate-induced learning impairment in rats. *Neurobiology Of Aging*, [s.l.], v. 29, n. 11, p.1680-1689, nov. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.neurobiolaging.2007.04.002>.

EMBRAPA. **Sistema de Produção da amoreira-preta**: Introdução. 2008. Disponível em: <<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Amora/SistemaProducaoAmoreiraPreta/intro.htm>>. Acesso em: 13 maio 2016.

ERGUN, S. Fluid Flow through Packed Columns. **CEP**, [s.l.], v. 48, p.89-94, 1952.

FAN-CHIANG, Ho-ju; WROLSTAD, Ronald E.. Anthocyanin Pigment Composition of Blackberries. **Journal Of Food Science**, [s.l.], v. 70, n. 3, p.198-202, abr. 2005. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb07125.x>.

FERRARI, Cristhiane Caroline; RIBEIRO, Caio Pereira; AGUIRRE, José Maurício de. Secagem por atomização de polpa de amora-preta usando maltodextrina como agente carreador. **Brazilian Journal Of Food Technology**, [s.l.], v. 15, n. 2, p.157-165, jun. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1981-67232012005000009>.

SMITH, P. G. **Applications of Fluidization to Food Processing**. Oxford: Wiley-blackwell, 2007.

GELDART, D.. Types of gas fluidization. **Powder Technology**, [s.l.], v. 7, n. 5, p.285-292, maio 1973. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-5910\(73\)80037-3](http://dx.doi.org/10.1016/0032-5910(73)80037-3).

GONZÁLEZ, Eva M; ANCOS, Begoña de; CANO, M Pilar. Relation between bioactive compounds and free radical-scavenging capacity in berry fruits during frozen storage. **Journal Of The Science Of Food And Agriculture**, [s.l.], v. 83, n. 7, p.722-726, 15 abr. 2003. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.1359>.

GUILLERMINET, F. et al. Hydrolyzed collagen improves bone status and prevents bone loss in ovariectomized C3H/HeN mice. *Osteoporosis International*, [s.l.], v. 23, n. 7, p.1909-1919, 17 set. 2011. Springer Science + Business Media.

GURGEL, Camilla Emanuelle Mendes Rocha. Secagem da polpa de graviola (*Annona muricata* L.) em camada de espuma - desempenho do processo e características do produto. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

HAN, Bing. Effect of Hydrolyzed Collagen from Tilapia Scale on Bread Quality. *Amr*, [s.l.], v. 183-185, p.500-504, jan. 2011. Trans Tech Publications. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.183-185.500>.

HAPGOOD, Karen P. et al. Chapter 20 Granulation rate processes. **Handbook Of Powder Technology**, [s.l.], p.897-977, 2007. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-3785\(07\)80055-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-3785(07)80055-8).

HAPGOOD, Karen P.; LITSTER, James D.; SMITH, Rachel. Nucleation regime map for liquid bound granules. **Aiche Journal**, [s.l.], v. 49, n. 2, p.350-361, fev. 2003. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690490207>.

HAUSNER, H. H. Friction conditions in a mass of metal powder. *Int. J. Metall.*, v.3, p 7-13, 1967.

HAYS, Nicholas P. et al. Effects of Whey and Fortified Collagen Hydrolysate Protein Supplements on Nitrogen Balance and Body Composition in Older Women. **Journal Of The American Dietetic Association**, [s.l.], v. 109, n. 6, p.1082-1087, jun. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jada.2009.03.003>.

HEMATI, M et al. Fluidized bed coating and granulation: influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics. **Powder Technology**, [s.l.], v. 130, n. 1-3, p.18-34, fev. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-5910\(02\)00221-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-5910(02)00221-8).

HOGKAMP, S.; SCHUBERT, H. Rehydration of food powders. **Food Science and Technology International**, v. 9, n. 3, p. 223-235, 2003.

HU, Jinhua et al. Seasonal variation of acid-soluble collagens extracted from the swim bladders and skins of bighead carp (*Hypophthalmichthys nobilis*) and grass carp (*Ctenopharyngodon idella*). **Food Bioscience**, [s.l.], v. 15, p.27-33, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbio.2016.04.006>.

HUANG, Chun-yung et al. Isolation and characterization of fish scale collagen from tilapia (*Oreochromis* sp.) by a novel extrusion–hydro-extraction process. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 190, p.997-1006, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.06.066>.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4ed. 1a edição digital. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020p.

ISLAM, Md. Shariful et al. Effects of sintering temperature on the compressive mechanical properties of collagen/hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue

- engineering. **Materials Letters**, [s.l.], v. 173, p.231-234, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.028>.
- IVESON, Simon M. et al. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. **Powder Technology**, [s.l.], v. 117, n. 1-2, p.3-39, jun. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-5910\(01\)00313-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-5910(01)00313-8).
- IVESON, Simon M.; LITSTER, J. D.. Growth regime map for liquid-bound granules. **Aiche Journal**, [s.l.], v. 44, n. 7, p.1510-1518, jul. 1998. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690440705>.
- JINAPONG, Nakarin; SUPHANTHARIKA, Manop; JAMNONG, Pimon. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 84, n. 2, p.194-205, jan. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.04.032>.
- JOWITT, R. Heat transfer in some food processing applications of fluidization. **CEP**, [s.l.], p.779-782, nov. 1977.
- KAO, Ming-wei S. et al. Phenolic Content and Antioxidant Capacities of Alabama – Grown Thornless Blackberries. **International Journal Of Fruit Science**, [s.l.], v. 7, n. 4, p.33-46, 29 maio 2008. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15538360802003233>.
- KAUME, Lydia; HOWARD, Luke R.; DEVAREDDY, Latha. The Blackberry Fruit: A Review on Its Composition and Chemistry, Metabolism and Bioavailability, and Health Benefits. *J. Agric. Food Chem.*, [s.l.], v. 60, n. 23, p.5716-5727, 13 jun. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf203318p>
- KHAN, M. Irfan; TARDOS, Gabriel I. Stability of wet agglomerates in granular shear flows. **J. Fluid Mech.**, [s.l.], v. 347, p.347-368, 25 set. 1997a. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1017/s002211209700668x>.
- KHONG, Nicholas M. H. et al. Nutritional composition and total collagen content of three commercially important edible jellyfish. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 196, p.953-960, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.094>.
- KUNNI, Daizo; LEVENSPIEL, Octave. **Fluidization Engineering**. 2. ed. Boston, MA: Butterworth-heinemann, 1991.
- LEE, Jungmin; DURST, Robert W; WROLSTAD, Ronald E. Determination of Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the pH Differential Method: Collaborative Study. **AOAC International**, [s.l.], v. 88, n. 5, p.1269-1278, set. 2005.
- LITSTER, Jim; ENNIS, Bryan. **The Science and Engineering of Granulation Processes**. Dordrecht/boston/london: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- LU, Teng; FINKEL, Toren. Free radicals and senescence. **Experimental Cell Research**, [s.l.], v. 314, n. 9, p.1918-1922, maio 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.yexcr.2008.01.011>.
- MACHADO, V.G.; HIRATA, T.A.M.; MENEGALLI, F.c.. Agglomeration of soy protein isolate in a pulsed fluidized bed: Experimental study and process optimization. **Powder Technology**, [s.l.], v. 254, p.248-255, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.01.040>.

MALTA, Deborah Carvalho; MORAIS NETO, Otaliba Libânio de; SILVA, Jarbas Barbosa da (Org.). Plano de estratégias de Ações Estratégicas para o Enfrentamento das Doenças Crônicas Não Transmissíveis no Brasil 2011-2022. Ministério da Saúde. 2011. Disponível em: <[http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/plano\\_acoes\\_enfrent\\_dcnt\\_2011.pdf](http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/plano_acoes_enfrent_dcnt_2011.pdf)>. Acesso em: 2 jun. 2016.

MATEOS, Raquel; BRAVO, Laura. Chromatographic and electrophoretic methods for the analysis of biomarkers of oxidative damage to macromolecules (DNA, lipids, and proteins). **J. Sep. Sci.**, [s.l.], v. 30, n. 2, p.175-191, fev. 2007. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.200600314>.

MATSUDA, Naoya et al. Effects of Ingestion of Collagen Peptide on Collagen Fibrils and Glycosaminoglycans in the Dermis. **J Nutr Sci Vitaminol**, [s.l.], v. 52, n. 3, p.211-215, 2006. Center for Academic Publications Japan. <http://dx.doi.org/10.3177/jnsv.52.211>.

MAZZA, G.; MINIATI, E.. Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grains. **Food / Nahrung**, [s.l.], v. 38, n. 3, p.343-343, 1994. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/food.19940380317>

MERCATO, Loretta L. del et al. Design and Characterization of Microcapsules-Integrated Collagen Matrixes as Multifunctional Three-Dimensional Scaffolds for Soft Tissue Engineering (In Press). **Journal Of The Mechanical Behavior Of Biomedical Materials**, [s.l.], maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.05.009>.

MINAGUCHI, Jun et al. Effects of Ingestion of Collagen Peptide on Collagen Fibrils and Glycosaminoglycans in Achilles Tendon. *Journal Of Nutritional Science And Vitaminology*, **J Nutr Sci Vitaminol**, [s.l.], v. 51, n. 3, p.169-174, 2005. Center for Academic Publications Japan. <http://dx.doi.org/10.3177/jnsv.51.169>.

MITCHELL, Brian S.. Processing of Materials. In: MITCHELL, Brian S.. **An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. Cap. 7. p. 707-717.

MORIMURA, S et al. Development of an effective process for utilization of collagen from livestock and fish waste. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 37, n. 12, p.1403-1412, jul. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592\(02\)00024-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592(02)00024-9).

MOSKOWITZ, Roland W. Role of collagen hydrolysate in bone and joint disease. *Seminars In Arthritis And Rheumatism*, [s.l.], v. 30, n. 2, p.87-99, out. 2000. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1053/sarh.2000.9622>.

MOYER, Richard A. et al. Anthocyanins, Phenolics, and Antioxidant Capacity in Diverse Small Fruits: Vaccinium, Rubus, and Ribes. **J. Agric. Food Chem.**, [s.l.], v. 50, n. 3, p.519-525, jan. 2002. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf011062r>.

OGAWA, Masahiro et al. Biochemical properties of bone and scale collagens isolated from the subtropical fish black drum (*Pogonia cromis*) and sheepshead seabream (*Archosargus probatocephalus*). **Food Chemistry**, [s.l.], v. 88, n. 4, p.495-501, dez. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.02.006>.

PARVIZI, Javad; KIM, Gregory K. Collagen. **High Yield Orthopaedics**, [s.l.], p.107-109, 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-1-4160-0236-9.00064-x>.

PIETSCH, Wolfgang. Agglomeration in Industry: Occurrence and Applications. Volume 2. Naples: Wiley-VCH, 2005.

PRESCOTT, James K.; BARNUM, Roger A. **On Powder Flowability**. 2000. Disponível em: <<http://www.powderbulk.com/enews/2014/whitepaper/jenike042014.pdf>>. Acesso em: 17 maio 2016.

PROKSCH, E. et al. Oral Supplementation of Specific Collagen Peptides Has Beneficial Effects on Human Skin Physiology: A Double-Blind, Placebo-Controlled Study. **Skin Pharmacol Physiol**, [s.l.], v. 27, n. 1, p.47-55, 2014. S. Karger AG. <http://dx.doi.org/10.1159/000351376>.

Rahman, S. **Food Properties Handbook**. CRC Press, 2008.

RASEIRA, M.C.B. A pesquisa com amora-preta no Brasil. In: SIMPÓSIO NACIONAL DO MORANGO, 2; ENCONTRO DE PEQUENAS FRUTAS E FRUTAS NATIVAS, 1, Pelotas, 2004. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2004. p. 219-223. (Embrapa Clima Temperado. Documentos, 124).

REHN, M. et al. **Interaction of endostatin with integrins implicated in angiogenesis**. Proceedings Of The National Academy Of Sciences, [s.l.], v. 98, n. 3, p.1024-1029, 30 jan. 2001. Proceedings of the National Academy of Sciences. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.98.3.1024>.

REYNOLDS, G.K. et al. Breakage in granulation: A review. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 60, n. 14, p.3969-3992, jul. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2005.02.029>.

SALEH, K; GUIGON, P. Mise en œuvre des poudres: Granulation humide: bases et théorie. Techniques de l'ingénieur. **Techniques de L'ingénieur**, Saint-Denis, p.253.1-253.14, 10 set. 2009a.

SALEH, K; GUIGON, P. Mise en œuvre des poudres: Techniques de granulation: humide et liants. Techniques de l'ingénieur. **Techniques de L'ingénieur**, Saint-Denis, p.253.1-253.14, 10 set. 2009b.

SANCHO, Renata A. Soriano; PASTORE, Glaucia Maria. Evaluation of the effects of anthocyanins in type 2 diabetes. **Food Research International**, [s.l.], v. 46, n. 1, p.378-386, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2011.11.021>.

SANTOS, A.M.; RASEIRA, M.C.B.; MADAIL, J.C.M. Amora-preta. 2. ed. Brasília: Embrapa-SPI; Pelotas: Embrapa-CPACT, 1997. 61 p. (Coleção Plantar, 33).

SCHUBERT, H. Food particle technology: Part I. properties of particles and particulate food systems. **Journal of Food Engineering**, v. 6, p. 1-32, 1987.

SEERAM, Navindra P. Berry Fruits for Cancer Prevention: Current Status and Future Prospects. **J. Agric. Food Chem.**, [s.l.], v. 56, n. 3, p.630-635, fev. 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf072504n>.

SELLAPPAN, Subramani; AKOH, Casimir C.; KREWER, Gerard. Phenolic Compounds and Antioxidant Capacity of Georgia-Grown Blueberries and Blackberries. **J. Agric. Food Chem.**, [s.l.], v. 50, n. 8, p.2432-2438, abr. 2002. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf011097r>.

SHILTON, N. C.; NIRANJAN, K.. Fluidization and Its Applications to Food Processing. **Food Structure**, [s.l.], v. 12, n. 2, p.199-215, 1993.

- SIBILLA, Sara; BORUMAND, Maryam. Daily consumption of the collagen supplement Pure Gold Collagen® reduces visible signs of aging. *Cia*, [s.l.], p.1747-1758, out. 2014. Dove Medical Press Ltd. <http://dx.doi.org/10.2147/cia.s65939>.
- SIBILLA, Sara; BORUMAND, Maryam. Effects of a nutritional supplement containing collagen peptides on skin elasticity, hydration and wrinkles. **J Med Nutr Nutraceut**, [s.l.], v. 4, n. 1, p.47-53, 2015. Medknow.<http://dx.doi.org/10.4103/2278-019x.146161>.
- SILVA, C. A. M. Aplicação de tecnologias analíticas de processo e inteligência artificial para monitoramento e controle de processo de recobrimento de partículas em leite fluidizado. 2015. 301 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.
- SILVA, Carlos Alexandre M. da et al. Monitoring and control of coating and granulation processes in fluidized beds – A review. **Advanced Powder Technology**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.195-210, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2013.04.008>.
- SIRIWOHARN, T.; WROLSTAD, R.e.. Polyphenolic Composition of Marion and Evergreen Blackberries. **Food Chemistry And Toxicology**, [s.l.], v. 69, n. 4, p.233-240, abr. 2004.
- SIRIWOHARN, Thanyaporn et al. Influence of Cultivar, Maturity, and Sampling on Blackberry (Rubus L. Hybrids) Anthocyanins, Polyphenolics, and Antioxidant Properties. **J. Agric. Food Chem.**, [s.l.], v. 52, n. 26, p.8021-8030, dez. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf048619y>.
- STAJCIC, Sladjana et al. Chemical composition and antioxidant activity of berry fruits. **Acta Period Techn**, [s.l.], n. 43, p.93-105, 2012. National Library of Serbia. <http://dx.doi.org/10.2298/apt1243093s>.
- TAKEITI, C.Y.; KIECKBUSCH, T.G.; COLLARES-QUEIROZ, F.P. Optimization of the jet steam instantizing process of commercial maltodextrins powders. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 86, n. 3, p.444-452, jun. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.10.018>.
- TARANTO, Osvaldir Pereira; ROCHA, Sandra Cristina S. (Ed.). Coating and Agglomeration in Fluidized Beds. In: PASSOS, Maria Laura; BARROZO, Marcos Antonio S.; MUJUMDAR, Arun S. **Fluidization Engineering: Practice**. 2. ed. Laval: Tpr Group, 2014. Cap. 3. p. 97-121. Disponível em: <[http://www.arunmujumdar.com/file/Publications/books/Fluidization Engineering - Practice \(Second Expanded Edition\).pdf](http://www.arunmujumdar.com/file/Publications/books/Fluidization%20Engineering%20Practice%20(Second%20Expanded%20Edition).pdf)>. Acesso em: 15 mar. 2016.
- TARDOS, Gabriel I.; KHAN, M. Irfan; MORT, Paul R. Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders. **Powder Technology**, [s.l.], v. 94, n. 3, p.245-258, dez. 1997b. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-5910\(97\)03321-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-5910(97)03321-4).
- TERCI, Daniela Brotto Lopes. Aplicações analíticas e didáticas de antocianinas extraídas de frutas. 2004. 213 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- TURCHIULI C., ELOUALIA Z., MANSOURI N., DUMOULIN E., Fluidised bed agglomeration: Agglomerates shape and end-use properties, **Powder Technology**, v. 157, p. 168-175, 2005.

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

U.S. PHARMACOPEIAL CONVENTION. **616**: Bulk Density and Tapped Density of Powders. Estados Unidos: 2011 The United States Pharmacopeial Convention, 2011.

VENGATESON, U.; MOHAN, Ratan. Experimental and modeling study of fluidized bed granulation: Effect of binder flow rate and fluidizing air velocity. **Resource-efficient Technologies**, [s.l.], v. 2, p.124-135, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.refit.2016.10.003>.

VINNARS E, WILMORE D. Jonathan roads symposium papers. History of parenteral nutrition. **J Parenter Enteral Nutr**. 2003;27:225–231

WADA, Leslie; OU, Boxin. Antioxidant Activity and Phenolic Content of Oregon Caneberries. **J. Agric. Food Chem.**, [s.l.], v. 50, n. 12, p.3495-3500, jun. 2002. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf011405l>.

WANG, Shiow Y.; LIN, Hsin-shan. Antioxidant Activity in Fruits and Leaves of Blackberry, Raspberry, and Strawberry Varies with Cultivar and Developmental Stage. **J. Agric. Food Chem.**, [s.l.], v. 48, n. 2, p.140-146, fev. 2000. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf9908345>.

WANG, Wei-dong; XU, Shi-ying. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 82, n. 3, p.271-275, out. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.01.018>.

WEN, C. Y.; YU, Y. H.. A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. **Aiche Journal**, [s.l.], v. 12, n. 3, p.610-612, maio 1966. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690120343>.

WILLETT, Christopher D. et al. Capillary Bridges between Two Spherical Bodies. **Langmuir**, [s.l.], v. 16, n. 24, p.9396-9405, nov. 2000. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/la000657y>.

WOLF, F.a. de. Chapter V Collagen and gelatin. **Progress In Biotechnology**, [s.l.], p.133-218, 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-0423\(03\)80005-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-0423(03)80005-9).

YANG, Wen-ching. **Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems**. New York: Marcel Dekker Inc., 2005.

YANG, Ya'nan et al. Purification, optimization and physicochemical properties of collagen from soft-shelled turtle calipash. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 89, p.344-352, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.048>.

ZAGUE, Vivian et al. Collagen Hydrolysate Intake Increases Skin Collagen Expression and Suppresses Matrix Metalloproteinase 2 Activity. **Journal Of Medicinal Food**, [s.l.], v. 14, n. 6, p.618-624, jun. 2011. Mary Ann Liebert Inc. <http://dx.doi.org/10.1089/jmf.2010.0085>.

ZHANG, Lixia et al. Compositions of anthocyanins in blackberry juice and their thermal degradation in relation to antioxidant activity. **Eur Food Res Technol**, [s.l.], v. 235, n. 4, p.637-645, 5 ago. 2012. Springer Science + Business Media. <http://dx.doi.org/10.1007/s00217-012-1796-6>.