



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

RAUL FAVARO NASCIMENTO

ESTUDO DO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO DE PROTEÍNA ISOLADA DE
ERVILHA EM LEITO FLUIDIZADO PULSADO

CAMPINAS-SP

2017

RAUL FAVARO NASCIMENTO

**ESTUDO DO PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO DE PROTEÍNA ISOLADA DE
ERVILHA EM LEITO FLUIDIZADO PULSADO**

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

Orientador: Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO RAUL FAVARO NASCIMENTO E ORIENTADA PELO PROF. DR. OSVALDIR PEREIRA TARANTO.

CAMPINAS-SP

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

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

N17e Nascimento, Raul Favaro, 1988-
Estudo do processo de aglomeração de proteína isolada de ervilha em leito fluidizado pulsado / Raul Favaro Nascimento. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Osvaldir Pereira Taranto.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Aglomeração. 2. Leito fluidizado pulsado. 3. Alimentos - Proteínas. 4. Ervilha - Análise. I. Taranto, Osvaldir Pereira, 1963-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of agglomeration process of pea protein isolate in a pulsed fluidized bed

Palavras-chave em inglês:

Agglomeration
Pulsed fluidized bed
Food - Proteins
Pea - Review

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Osvaldir Pereira Taranto [Orientador]
Louise Emy Kurozawa
Guilherme José de Castilho

Data de defesa: 26-07-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado apresentada em 26 de julho de 2017 à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto (Orientador)

Profa. Dra. Louise Emy Kurozawa

Prof. Dr. Guilherme José de Castilho

A Ata de Defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no processo de vida acadêmica do aluno.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Regina e Aroaldo, por entenderem e suportarem a distância, pela luta e determinação na minha formação e do meu irmão, por confiarem nas minhas escolhas.

Agradeço ao meu irmão, Alex, por ser minha inspiração. À minha cunhada, Laura Cristina, pelo incentivo nos momentos de desânimo.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto, pela iniciativa deste trabalho, por aceitar me orientar e por todo o apoio na trajetória do Mestrado.

Agradeço aos membros da minha banca, Prof^ª. Dr^ª. Louise Emy Kurozawa e Prof. Dr. Guilherme José de Castilho, por aceitarem avaliar este trabalho e por contribuírem com minha formação.

Agradeço aos professores Ana Beatriz Neves Brito e Leonardo da Silva Arrieche, por terem sido essenciais para meu ingresso no Mestrado.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos, Sidi, Karine, Mariana Ávila, Adriano, Thayná, Mariana, Harrson e, principal e especialmente, Kaciane e Juliana, pelos ensinamentos diários, por toda a ajuda, por terem sido fundamentais no meu crescimento nos últimos dois anos.

Agradeço aos amigos, Brenda, Petrus, Felipe, Fernanda, Renan, Evellynn e André; Bruna, Silvia, Stella e Junia; Alessandra, Deni, Jordão e Will; Leticia e Sara; Isadora e todos aqueles que fizeram parte da minha vida nesse período em Campinas. O fardo foi mais leve com vocês.

E, finalmente, agradeço a Deus, por ter sido a fonte inesgotável da minha fé; por me fazer acreditar nos meus sonhos e não fraquejar.

Obrigado.

RESUMO

O processo de aglomeração em leito fluidizado consiste basicamente na atomização de um líquido ligante sobre o leito fluidizado de partículas. É um processo utilizado para aumentar o tamanho de partículas finas, melhorando as propriedades físicas, como instantaneização e fluidez. A proteína isolada de ervilha é caracterizada por ser um pó com propriedades coesivas, que apresenta formação de canais durante a fluidização, sendo necessário o uso de força extra da pulsação de ar para quebra desses canais. Desta forma, o objetivo deste projeto foi aglomerar a proteína isolada de ervilha em leito fluidizado pulsado, usando água e solução de goma arábica 15% (m/m) como líquidos ligantes. Dois planejamentos fatoriais completos 2^2 foram usados para estudar os efeitos da temperatura do ar de fluidização (65-85 °C) e a vazão do ligante (2,4-3,8 mL min⁻¹) no rendimento do processo, no conteúdo de umidade e no diâmetro médio das partículas. Observou-se que maiores rendimentos foram obtidos quando se usou maiores vazão de ligante, tanto para a água quanto para a solução de goma arábica; e, em menores temperaturas o rendimento foi favorecido para o processo em que a água foi o ligante. Já quando se analisou a umidade, altas temperaturas e baixas vazões favoreceram um produto com baixo conteúdo de umidade. O aumento do diâmetro médio das partículas foi favorecido por baixas temperatura e vazão de ligante, tanto para a aglomeração usando água, quanto para solução de goma arábica. Em ambos os casos, usando água ou solução de goma arábica, a aglomeração causou melhoras nas propriedades de instantaneização e fluidez, sendo estas superiores às apresentadas pela proteína isolada de ervilha comercial. Quanto à morfologia, os aglomerados mantiveram a mesma forma da matéria-prima, exceto pelo fator circularidade, que diminuiu em função do aumento do diâmetro médio.

Palavras-chave: aglomeração; leito fluidizado pulsado; proteína isolada de ervilha.

ABSTRACT

The fluidized bed agglomeration process basically consists of the atomization of a binder liquid on the fluidized bed of particles. It is a process used to increase the size of thin particles, improving physical properties, such as wettability and flowability. The pea protein isolate is characterized by being a powder with cohesive properties, presenting channeling formation during its fluidization, so the extra air-pulsating force is needed to break such channels. Thus, the objective of this project was to agglomerate the pea protein isolate in pulsed fluidized bed using water and a 15% (w/w) gum arabic solution as binding liquids. Two complete 2² factorial designs were used to study the effects of fluidization air temperature (65-85 °C) and binder flow (2.4-3.8 mL min⁻¹) on the process yield, on the moisture content and on the mean particle size. It was observed that higher yields were obtained when higher binder flow rates were used for both water and gum arabic solution; and, at lower temperatures, the yield was favored for the process in which the water was the binder. When the moisture content was analyzed, high temperatures and low flow rates favored a product with a low moisture content. The increase in the mean particle size was favored by low temperature and binder flow, both for agglomeration using water and for gum arabic solution. In both cases, using water or gum arabic solution, there were improvements in the properties of wettability and flowability, which are higher than those presented by the commercial pea protein isolate. As for the morphology, the agglomerates maintained the same form of the raw material, except for the circularity factor, which decreased as a function of the increase of the mean diameter.

Keywords: agglomeration; pulsed fluidized bed; pea protein isolate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) vagens e (b) sementes de ervilha (FAO, 2013).	23
Figura 2: Regimes de contato sólido-fluido (adaptado de KUNII, LEVENSPIEL, 1991).	28
Figura 3: Curva fluidodinâmica: queda de pressão no leito em função da velocidade superficial do ar (KUNII, LEVENSPIEL, 1991).	31
Figura 4: Estimativa da velocidade mínima de fluidização pela redução da velocidade superficial do gás (KUNII, LEVENSPIEL, 1991).	32
Figura 5: Classificação de partícula para fluidização com ar (GELDART, 1986).	34
Figura 6: Esquema do processo de aglomeração (IVESON et al., 2001).	37
Figura 7: (a) Representação do instantaneizador; (b) Esquema do funcionamento do instantaneizador (adaptado de DACANAL, 2005).	45
Figura 8: Esquema de um viscosímetro de tubo capilar (adaptado de MASSARANI, 1981).	48
Figura 9: (a) Sistema experimental do leito fluidizado pulsado (adaptado de ANDREOLA et al., 2016); (b) Disco rotativo.	50
Figura 10: Etapas dos ensaios de aglomeração.	51
Figura 11: Curva da distribuição de tamanho de partícula e curva cumulativa de tamanho de partícula para a proteína de ervilha.....	55
Figura 12: Classificação de Geldart para a proteína isolada de ervilha.	56
Figura 13: Curva fluidodinâmica para determinação da velocidade mínima de fluidização da proteína isolada de ervilha.	56
Figura 14: Curvas de calibração do analisador de umidade por infravermelho para a proteína isolada de ervilha.	58
Figura 15: Gráfico de Pareto para o rendimento do processo de aglomeração da proteína isolada de ervilha usando água como líquido ligante.	64
Figura 16: Gráfico de Pareto para o rendimento do processo de aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante.....	65
Figura 17: Gráfico de Pareto para o conteúdo de umidade do processo de aglomeração da proteína isolada de ervilha usando água como líquido ligante.	66
Figura 18: Gráfico de Pareto para o conteúdo de umidade do processo de aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante.	67
Figura 19: Gráfico de Pareto para o diâmetro médio das partículas para o processo de aglomeração da proteína isolada de ervilha usando água como líquido ligante.....	68

Figura 20: Gráfico de Pareto para o diâmetro médio das partículas para o processo de aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante.	69
Figura 21: Superfícies de resposta para o rendimento do processo, conteúdo de umidade e diâmetro médio de partícula, usando água ((a), (c) e (e)) e solução de goma arábica 15% (m/m) ((b), (d) e (f)).	73
Figura 22: Ensaio de tempo de instantaneização para a proteína de ervilha.	76
Figura 23: Ensaios (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e repetições (e) 1, (f) 2 e (g) 3 do ponto central de tempo de instantaneização para a proteína isolada de ervilha aglomerada com água, nos tempos de 0, 3, 10 e 60 segundos.	77
Figura 24: Ensaios (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e repetições (e) 1, (f) 2 e (g) 3 do ponto central de tempo de instantaneização para a proteína isolada de ervilha aglomerada com solução de goma arábica 15% (m/m), nos tempos de 0, 3, 10 e 60 segundos.	78
Figura 25: Gráfico da circularidade em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com água.	82
Figura 26: Gráfico da circularidade em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com solução de goma arábica 15% (m/m).	83
Figura 27: Gráfico do arredondamento em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com água.	84
Figura 28: Gráfico do arredondamento em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com solução de goma arábica 15% (m/m).	84
Figura 29: Gráfico do alongamento em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com água.	85
Figura 30: Gráfico do alongamento em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com solução de goma arábica 15% (m/m).	86
Figura 31: Gráfico da compacidade em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com água.	87
Figura 32: Gráfico da compacidade em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com solução de goma arábica 15% (m/m).	87
Figura 33: Gráfico comparativo do conteúdo de umidade da matéria-prima (coluna preta) e dos ensaios de aglomeração com água (colunas brancas) e solução de goma arábica 15% (m/m) (colunas cinzas).	89
Figura 34: Gráfico comparativo da distribuição de tamanho da matéria-prima e dos ensaios de aglomeração com água e com solução de goma arábica 15% (m/m).	90

Figura 35: Comparação entre amostras da (a) matéria-prima, (b) produto aglomerado com água e (c) produto aglomerado com solução de goma arábica 15% (m/m).	91
Figura 36: Gráfico comparativo do Índice de Carr da matéria-prima (coluna preta) e dos ensaios de aglomeração com água (colunas brancas) e solução de goma arábica 15% (m/m) (colunas cinzas).	92
Figura 37: Gráfico comparativo do Índice de Hausner da matéria-prima (coluna preta) e dos ensaios de aglomeração com água (colunas brancas) e solução de goma arábica 15% (m/m) (colunas cinzas).	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nutrientes específicos presentes na ervilha.....	24
Tabela 2: Valores das constantes reportadas na literatura.....	34
Tabela 3: Relação entre o índice de Carr e o nível de fluidez (TURCHIULI et al., 2005).....	46
Tabela 4: Relação entre o índice de Hausner e o nível de fluidez (TURCHIULI et al., 2005).	46
Tabela 5: Propriedades físicas para a solução de goma arábica 15% (m/m).....	54
Tabela 6: Condições operacionais analisadas nos ensaios preliminares.	59
Tabela 7: Variáveis fixadas utilizadas no processo de aglomeração da proteína isolada de ervilha.	60
Tabela 8: Variáveis independentes e respectivos intervalos de estudo.	61
Tabela 9: Planejamento experimental completo 2^2 com 3 pontos centrais.	61
Tabela 10: Condições de processo utilizadas nos ensaios do planejamento experimental e respostas obtidas em cada ensaio usando água como líquido ligante.....	62
Tabela 11: Condições de processo utilizadas nos ensaios do planejamento experimental e respostas obtidas em cada ensaio usando solução de goma arábica como líquido ligante.....	62
Tabela 12: Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando água como ligante, utilizando erro puro para o rendimento do processo.	64
Tabela 13: Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como ligante, utilizando erro puro para o rendimento do processo.	65
Tabela 14: Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando água como ligante, utilizando erro puro para o conteúdo de umidade.	66
Tabela 15: Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como ligante, utilizando erro puro para o conteúdo de umidade.	67
Tabela 16: Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando água como ligante, utilizando erro puro para o diâmetro médio.	68

Tabela 17: Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como ligante, utilizando erro puro para o diâmetro médio.	69
Tabela 18: Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante, tendo rendimento do processo como resposta.	70
Tabela 19: Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando água como líquido ligante, tendo conteúdo de umidade como resposta.	70
Tabela 20: Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante, tendo conteúdo de umidade como resposta.	71
Tabela 21: Valores de F de Fisher para regressão, resíduos, falta de ajuste e erro puro, e modelos para os casos em que os efeitos foram significativos a 90% de confiança.	71
Tabela 22: Estimativa de fluidez para a proteína isolada de ervilha.	80
Tabela 23: Estimativa de fluidez para a proteína isolada de ervilha usando água como líquido ligante.	80
Tabela 24: Nível de fluidez para a proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
FBRM	<i>Focused Beam Reflectance Measurements</i>
IAL	Instituto Adolfo Lutz
LPTF	Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
NIR	<i>Near Infrared</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras latinas

A	Área	[L ²]
A_p	Área superficial da partícula	[L ²]
Ar	Número de Arquimedes	[-]
b_i	Coefficiente do modelo para a variável i	[-]
C	Circularidade	[-]
D	Diâmetro do tubo capilar	[L]
D_{10}	Diâmetro da partícula no qual 10% do material possui diâmetro inferior	[L]
D_{50}	Diâmetro da partícula no qual 50% do material possui diâmetro inferior	[L]
D_{90}	Diâmetro da partícula no qual 90% do material possui diâmetro inferior	[L]
d_p	Diâmetro da partícula	[L]
d_{pm}	Diâmetro médio de partículas	[L]
DPM	Variável resposta diâmetro médio de partícula	[-]
E	Alongamento	[-]
F	F de Fisher	[-]
$F_{faj,ep}$	F de Fisher considerando os graus de liberdade da falta de ajuste e do erro puro	[-]
F_{max}	Diâmetro de Ferret máximo	[L]
F_{min}	Diâmetro de Ferret mínimo	[L]
$F_{R,r}$	F de Fisher considerando os graus de liberdade da regressão e dos resíduos	[-]
Δg	Variação de peso	[M]
g	Aceleração da gravidade	[LT ⁻²]
H_{at}	Altura do bico atomizador	[M]
HR	Índice de Hausner	[-]
I_{Carr}	Índice de Carr	[-]
K'	Constante reológica do fluido	[ML ⁻¹]
L_c	Comprimento do tubo capilar	[L]
L_{mf}	Altura do leito na mínima fluidização	[L]

m_e	Massa de material elutriado	[M]
m_f	Massa final dos ensaios	[M]
m_i	Massa inicial de produto adicionado ao leito	[M]
m_{inc}	Massa de perdas por incrustação	[M]
m_t	Massa de formação de torrões	[M]
n'	Constante reológica do fluido	[-]
O	Compacidade	[-]
P	Perímetro	[L]
ΔP	Queda de pressão no leito	[ML ⁻¹ T ⁻²]
ΔP_c	Queda de pressão no tubo capilar	[ML ⁻¹ T ⁻²]
P_{at}	Pressão de atomização	[ML ⁻¹ T ⁻²]
Q_{lig}	Vazão de ligante	[M ³ T ⁻¹]
QLG	Efeito principal da vazão de ligante	[-]
R	Arredondamento	[-]
Re_{mf}	Número de Reynolds na mínima fluidização	[-]
Δt	Varição de tempo	[T]
T_{ar}	Temperatura de ar de fluidização	[θ]
TAR	Efeito principal da temperatura	[-]
u_0	Velocidade superficial do fluido	[LT ⁻¹]
UMD	Variável resposta conteúdo de umidade	[-]
u_{mf}	Velocidade de mínima fluidização	[LT ⁻¹]
v	Velocidade	[LT ⁻¹]
v_{ar}	Velocidade do ar de fluidização	[LT ⁻¹]
W	Força peso	[MLT ⁻²]
X_f	Teor de umidade final	[-]
X_i	Variável do processo independente	[-]
Y	Resposta estimada	[-]
YLD	Variável resposta rendimento	[-]

Letras gregas

ε_{mf}	Porosidade do leito na mínima fluidização	[-]
η	Rendimento	[-]
μ	Viscosidade do gás	[ML ⁻¹ T ⁻¹]
ρ	Massa específica do gás	[ML ⁻³]
ρ_b	Massa específica do leito de partículas	[ML ⁻³]
ρ_s	Massa específica das partículas sólidas	[ML ⁻³]
ρ_t	Massa específica do leito compactado	[ML ⁻³]
ϕ_s	Esfericidade da partícula	[-]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO GERAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 ERVILHA E PROTEÍNAS DA ERVILHA	23
3.2 AGENTES LIGANTES.....	25
3.3 FLUIDIZAÇÃO DE PARTÍCULAS.....	26
3.4 PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO.....	36
3.4.1 Aglomeração em leito fluidizado	39
3.4.2 Monitoramento do processo de aglomeração.....	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1 MATERIAIS.....	44
4.2 MÉTODOS	44
4.2.1 Caracterização da matéria-prima.....	44
4.2.1.1 Densidade absoluta	44
4.2.1.2 Tempo de instantaneização.....	44
4.2.1.3 Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partícula	45
4.2.1.4 Fluidez	45
4.2.1.5 Umidade.....	47
4.2.1.6 Morfologia	47
4.2.2 Caracterização do líquido ligante.....	48
4.2.2.1 Densidade aparente.....	48
4.2.2.2 Reologia.....	48
4.2.2.3 Tensão superficial.....	49
4.2.3 Sistema operacional e seu funcionamento	49

4.2.4 Ensaio fluidodinâmicos preliminares	52
4.2.5 Aglomeração da proteína isolada de ervilha em leite fluidizado pulsado.....	53
4.2.6 Caracterização do produto aglomerado.....	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS LIGANTES.....	54
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	54
5.2.1 Densidade absoluta.....	54
5.2.2 Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas	54
5.3.2 Classificação de Geldart e u_{mf}	55
5.3 AGLOMERAÇÃO DA PROTEÍNA ISOLADA DE ERVILHA	58
5.3.1 Umidade	58
5.3.2 Variáveis do processo.....	59
5.3.3 Planejamento estatístico experimental	61
5.3.4 Influência das variáveis de processo	63
5.3.4.1 Rendimento.....	63
5.3.4.2 Conteúdo de umidade	65
5.3.4.3 Diâmetro médio das partículas	67
5.3.4.4 Análise de variância, modelos e superfícies de resposta	69
5.4 TEMPO DE INSTANTANEIZAÇÃO	75
5.5 FLUIDEZ.....	79
5.6 MORFOLOGIA	81
5.6.1 Circularidade	82
5.6.2 Arredondamento.....	83
5.6.3 Alongamento	85
5.6.4 Compacidade.....	86
5.7 COMPARAÇÃO ENTRE A AGLOMERAÇÃO COM ÁGUA E COM SOLUÇÃO DE GOMA ARÁBICA 15% (m/m).....	88

6 CONCLUSÕES.....	94
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	96
REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

O uso de proteínas vegetais na formulação de novos produtos ou na complementação de alimentos convencionais tem sido o objetivo de várias pesquisas recentes que avaliam o potencial físico-químico e funcional destas proteínas. Devido a suprimentos inadequados e à escassez de proteínas alimentares, tem havido uma busca constante de leguminosas não convencionais como novas fontes de proteína para uso tanto em ingredientes alimentares funcionais quanto em suplementos nutricionais (CHAVAN *et al.*, 2001).

Culturas altamente proteicas bem estabelecidas, como a soja, são processadas em farinhas, proteínas concentradas e proteínas isoladas, utilizadas principalmente na panificação, produtos derivados de carne e bebidas. Entretanto, o aumento do interesse por proteínas vegetais para produção de alimentos levou à avaliação da viabilidade do uso da ervilha como uma cultura altamente proteica. Como já ocorre com a soja, devido a sua vasta aplicabilidade, a proteína de ervilha pode ter seu campo de utilização ampliado, visto que seu conteúdo proteico, funcionalidade, propriedades nutricionais e sabor podem ser modificados por métodos de processamento (SUMNER *et al.*, 1981; CHAVAN *et al.*, 2001).

A soja é a cultura proteica vegetal mais importante da atualidade, pois é uma alternativa viável para a nutrição humana. É uma excelente fonte de proteína, vitaminas lipossolúveis, minerais, antioxidantes e ácidos graxos. Seus benefícios para a saúde humana são inúmeros, indo desde a diminuição do progresso de doenças crônicas, passando pela diminuição do colesterol, até a manutenção das funções hepáticas (KWON *et al.*, 2000). Entretanto, existem também alguns malefícios associados ao seu consumo, como, por exemplo, bloqueio de absorção de minerais; favorecimento de inflamações; aumento da atividade do estrogênio natural do corpo humano, que pode acarretar em disfunções em homens (HWANG *et al.*, 2011); propensão a desenvolvimento de câncer de mama (ALLRED *et al.*, 2001); dentre outros. Desta forma, a busca por proteínas vegetais alternativas é importante pelo fato de ampliar o mercado consumidor deste tipo de alimento, bem como da possível promoção da associação destas novas alternativas com aditivos naturais que proporcionem melhores propriedades nutricionais.

De posse disso, a ervilha vem se tornando um objeto de estudo para sua utilização em alimentos instantâneos em substituição à soja. A ervilha é uma leguminosa rica em proteína bruta e em aminoácidos essenciais como lisina e triptofano, além de fibras, isoflavonoides, fósforo, cálcio, vitaminas A, B1, B2, C, ferro e potássio, o que torna seu uso

importante quando inserida na dieta humana (SALATA *et al.*, 2011). Além disso, possui baixo índice glicêmico; alta taxa de antioxidantes e substâncias anti-inflamatórias, que previnem doenças cardíacas; fitonutrientes que protegem contra o câncer; além de substâncias que previnem o Alzheimer e o diabetes do tipo 2 (MURAKAMI *et al.*, 2001; XU *et al.*, 2007).

Apesar disso, quando na forma de pó, sua solubilidade é baixa, restringindo seu uso em alimentos. As técnicas de aglomeração, por sua vez, podem melhorar as propriedades físico-químicas, como solubilidade, fluidez, instantaneização, retenção de água, fazendo com que esta proteína possa ser aplicada industrialmente em novas formulações ou como complemento ou substituto de preparações já existentes (BOYE *et al.*, 2010; CAMPOS, 2014).

Existe atualmente uma demanda por produtos com boas características nutricionais, tecnológicas e sensoriais, e, durante muito tempo, a indústria utilizou a soja como matéria-prima de produtos proteicos. Mais recentemente, outras fontes vegetais de proteínas vêm sendo estudadas, como por exemplo, o arroz e a ervilha, principalmente pelo fato de que não é necessário o uso de aditivos para evitar que as características dos isolados proteicos sejam modificadas. Durante a obtenção de isolados proteicos, o processamento pode levar à desnaturação das proteínas, que afeta as propriedades funcionais como solubilidade, absorção de água e viscosidade. Desta maneira, os isolados proteicos têm sua aplicação em formulações alimentícias líquidas e em pó prejudicada, já que solubilidade e dispersibilidade podem ser alteradas (COLUNGNATI, 2003).

Dentre os métodos que proporcionam melhorias nas propriedades físico-químicas de pós, destaca-se a aglomeração. É um processo bastante utilizado nas indústrias de alimentos e farmacêutica nas mais diversas matérias-primas e produtos intermediários ou finais do processamento, quando estes estão na forma de pó (BERNARDES, 2006; AVILÉS-AVILÉS *et al.*, 2015).

Na indústria de alimentos, o processo de aglomeração, que consiste na transformação de partículas finas em agregados de partículas, é utilizado na produção de alimentos instantâneos, que possuem capacidade de se reconstituir rapidamente quando misturados com água ou leite. O aumento do tamanho das partículas proporciona melhores características de fluidez e aparência, e também facilita as condições de transporte e armazenamento (IVESON *et al.*, 2001; KNIGHT, 2001).

Apesar de ser uma importante aplicação industrial, a aglomeração em leite fluidizado é um processo de complexo controle, pois envolve umidificação, secagem e mistura simultaneamente, ou seja, as condições operacionais devem estar muito bem delimitadas para que não ocorra líquido em excesso ou mal distribuído, ou crescimento exagerado das partículas (BISWAL, 2011; AVILÉS-AVILÉS *et al.*, 2015).

O processo de aglomeração produz grânulos de estrutura porosa que absorvem líquidos mais rapidamente, se dissolvem ou se dispersam de forma instantânea, o que poderia favorecer as propriedades de hidratação das proteínas, uma vez que a aglomeração provoca uma redução significativa na quantidade de partículas finas. O maior problema em produtos em pó compostos de partículas finas é o fato de que há a formação de uma camada hidrofóbica que impede a penetração da água. Nos grânulos, de modo oposto, o ar que está preso nos poros favorece a penetração da água por capilaridade até o seu interior (MAUREL, 1994; COLUNGNATI, 2003).

A falta de informações relacionadas à utilização da proteína de ervilha em preparações alimentícias, principalmente como potencial substituto da proteína de soja, evidencia a necessidade do desenvolvimento de pesquisas relacionadas à determinação das condições necessárias para a aglomeração da proteína isolada de ervilha que proporcionem melhorias nas propriedades físico-químicas e nutricionais.

Baseado no exposto, esta dissertação visa contribuir com a pesquisa para a produção de produtos proteicos instantâneos funcionais, ampliando a aplicabilidade da proteína isolada de ervilha em alimentos, por meio da sua aglomeração. Deste modo, esta dissertação é um estudo com contribuição relevante para a sociedade.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste projeto de pesquisa é estudar o processo de aglomeração da proteína isolada de ervilha em pó em leito fluidizado pulsado utilizando água e solução de goma arábica como líquidos ligantes, a fim de desenvolver um produto proteico instantâneo, bem como avaliar a qualidade do produto final por meio de caracterização físico-química.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os seguintes objetivos específicos foram atingidos:

- determinação, por meio de testes preliminares, das condições operacionais para a aglomeração da proteína isolada de ervilha em leito fluidizado pulsado;
- caracterização da matéria-prima, definindo as propriedades de instantaneização, diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas, densidade absoluta, fluidez, umidade e morfologia;
- caracterização da solução ligante quanto à densidade aparente, reologia e tensão superficial;
- estudo do processo de aglomeração, por meio de planejamento estatístico experimental, a fim de identificar os parâmetros operacionais que exercem influência sobre o rendimento do processo, teor de umidade final e diâmetro médio das partículas;
- caracterização do produto aglomerado pela determinação do tempo de instantaneização, diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas, fluidez, umidade e morfologia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ERVILHA E PROTEÍNAS DA ERVILHA

A ervilha (*Pisum sativum*) é uma leguminosa pertencente à família *Fabaceae* (Figura 1), assim como o feijão e a soja. Sua produção originou-se no Oriente Médio, sendo também cultivada na Europa e em parte da Ásia. No Brasil, adaptou-se à região sul e, posteriormente, às condições do cerrado, principalmente, nos estados de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul e em algumas áreas de Goiás e Minas Gerais (SALATA *et al.*, 2011; FAO, 2013).

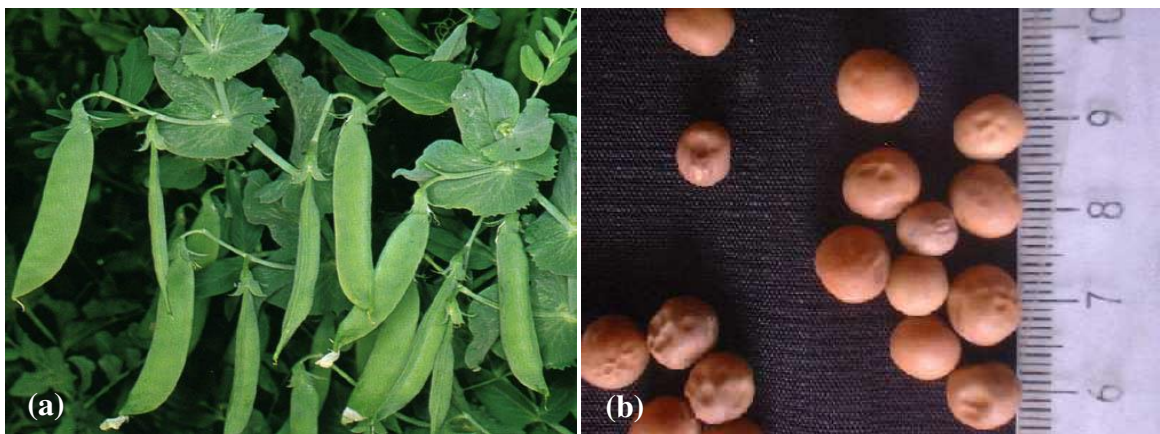


Figura 1: (a) vagens e (b) sementes de ervilha (FAO, 2013).

Mundialmente, a ervilha possui uma área cultivada de cerca de 6,4 milhões de hectares, valor que se mantém relativamente constante durante mais de uma década; atingindo uma produção de pouco menos de 10 milhões de toneladas em 2012, sendo Europa, Ásia e América os principais produtores (FAO, 2013; CAMPOS, 2014).

Assim como as outras leguminosas, a ervilha apresenta alto teor de proteína bruta, variando, em média, de 26 a 33% nas variedades de sementes enrugadas e de 23 a 31% nas variedades de sementes lisas. Por sua vez, a proteína da ervilha é rica em aminoácidos essenciais como lisina e triptofano, o que torna seu uso interessante nas alimentações animal e humana, já que os cereais mais comumente usados como alimentos são deficientes nesses aminoácidos. Além disso, há nas sementes uma alta concentração de fibras, isoflavonoides – conhecido por seu potencial anticancerígeno –, fósforo, cálcio, vitaminas A, B1, B2, C, ferro e potássio (SALATA *et al.*, 2011; CAMPOS, 2014).

A ervilha e suas proteínas são isentas de glúten e lactose, o que as torna um produto alimentício hipoalergênico e aumenta seu campo de consumo, visto que pode ser ingerida por alérgicos às proteínas do leite, soja ou glúten, intolerantes à lactose, vegetarianos e veganos. Essas propriedades tornam esta proteína apropriada para formulações infantis, bem como pode incrementar dietas restritivas, além de serem fonte extra de aminoácidos essenciais (SUMNER *et al.*, 1981; SALATA *et al.*, 2011; CAMPOS, 2014). A Tabela 1 mostra a quantidade de nutrientes específicos presentes na ervilha.

Tabela 1: Nutrientes específicos presentes na ervilha.

Aminoácido	Fração	Aminoácido	Fração
Alanina	4,3	Lisina*	7,4
Arginina	8,5	Metionina*	1,1
Ácido aspártico	11,8	Fenilalanina*	5,5
Cisteína	1,0	Prolina	4,4
Ácido glutâmico	16,9	Serina	5,2
Glicina	4,1	Treonina*	3,7
Histidina*	2,5	Triptofano*	1,0
Isoleucina*	4,9	Tirosina	3,9
Leucina*	8,5	Valina*	5,3

* aminoácidos essenciais. Fonte: Laudo técnico CA Gramkow Comércio Exterior Ltda.

Entretanto, as proteínas de ervilha geralmente possuem baixa solubilidade que restringe seu uso. Boye *et al.* (2010) avaliaram técnicas de isolamento de proteínas vegetais, incluindo a de ervilha, visando melhorar as propriedades funcionais que são importantes no processamento de alimentos, como solubilidade, retenção de água e capacidade de ligação à gordura; já que estas propriedades são importantes e influenciam a textura e características organolépticas de produtos alimentícios. A partir disso, constataram que concentrados de proteínas vegetais têm potencial aplicação em processos industriais, devido às suas características nutricionais e propriedades físico-químicas, sendo uma importante fonte de proteínas para a alimentação humana.

3.2 AGENTES LIGANTES

Um ligante é um material que tem como função melhorar ou favorecer a adesão de partículas individuais durante o processo de aglomeração, fazendo com que ocorra o aumento do tamanho da partícula. Os ligantes usados na aglomeração podem ser substâncias inorgânicas (água, sais, cal e outros); ou orgânicas (caseínas, alginatos, compostos de celulose, gelatina, gomas naturais, maltose, amido, polpas vegetais, ceras, dentre outros) (KADAM, 1991; PIETSCH, 2002).

A aglomeração das partículas é fundamentada na atomização de um líquido numa determinada pressão sobre o leito; a escolha do tipo de solução ligante depende da natureza do material que está sendo aglomerado, ou seja, se este é hidrofóbico ou hidrofílico em relação à solução. Além disso, a viscosidade e a tensão superficial do ligante sobre o produto aglomerado são de extrema importância para o controle dos mecanismos de aglomeração, já que o aumento da viscosidade do ligante eleva as forças viscosas entre as partículas, diminuindo a taxa de consolidação (IVESON *et al.*, 2001; MENDEZ, 2013).

O grau de dispersão do ligante indica a qualidade da mistura entre o pó e o líquido ligante, e isso também interfere no mecanismo de aglomeração. Boas dispersões interferem uniformemente na umidificação e controle da nucleação, ou seja, se as partículas contêm a mesma quantidade de ligante, suas propriedades físicas devem ser as mesmas e o produto aglomerado teria uma distribuição de tamanhos mais homogênea. Caso contrário, alguns núcleos estarão mais saturados do que outros e seus crescimentos serão preferenciais (IVESON *et al.*, 2001).

Existem três meios de misturar a solução ligante ao leito: derramamento, *spray* e derretimento. O modo como a solução entra em contato com o leito afeta a nucleação inicial e, conseqüentemente, o comportamento de crescimento dos grânulos. Quando o ligante é adicionado por derramamento, há a formação de áreas com maior teor de umidade do que outras; estas áreas serão privilegiadas no comportamento de crescimento dos grânulos. Da mesma forma, quando o ligante é adicionado por derretimento, há um aumento da nucleação inicial e também do crescimento, mas somente em pontos específicos (IVESON *et al.*, 2001).

Um controle muito apurado da atomização leva a uma distribuição de tamanho de partícula mais uniforme. Na atomização, um dos fatores mais importantes é o ângulo de contato do sistema sólido-líquido, pois este afeta as características do produto granulado. Com ângulos de contato menores, o aumento do tamanho médio das partículas e a capacidade de

instantaneização do pó são melhores. O ângulo de contato diz respeito ao caráter hidrofóbico ou hidrofílico do pó em relação ao ligante, e então, da capacidade de formação de pontes líquidas entre as partículas sólidas (IVESON *et al.*, 2001; FORNY *et al.*, 2011).

Diversos estudos utilizaram os mais variados ligantes no processo de aglomeração, dependendo principalmente das propriedades físico-químicas da matéria-prima e da sua interação com a solução ligante. Por exemplo, Pont *et al.* (2001), para a aglomeração de areia e esferas de vidro, utilizaram carboximetil celulose como agente ligante; já Rajniak *et al.* (2007) utilizou hidroxipropil celulose como ligante na aglomeração de monohidrogenofosfato de cálcio; Dacanal (2009) aglomerou polpa de acerola em pó usando água; e Mendez (2013) usou alginato de sódio num processo com farinha de banana verde.

Dentre os ligantes utilizados na indústria de alimentos, a goma arábica é um dos que apresenta melhores propriedades físico-químicas para ser utilizado como tal. Suas suspensões apresentam baixa viscosidade em concentrações de até pelo menos 40% em massa, além disso, é solúvel em água e possui superfície ativa capaz de estabilizar emulsões de água e óleo; isso porque sua estrutura química é formada de polissacarídeos e glicoproteínas altamente ramificadas e com baixo peso molecular. Em alimentos, sua concentração não excede 2% em massa (WHISTLER, 1993; HIRATA, 2015).

Ademais, sua relativa solubilidade em água e o menor aumento na viscosidade de soluções quando comparada a outras gomas não-hidrolisadas faz com que seja fácil incorporá-la em produtos alimentícios sem que suas características originais sejam alteradas (WHISTLER, 1993).

3.3 FLUIDIZAÇÃO DE PARTÍCULAS

O termo fluidização é usado para descrever a condição em que partículas estão totalmente suspensas e seu comportamento se assemelha a um fluido denso. Quando um líquido ou gás passa a uma velocidade muito baixa por um leito de partículas sólidas, as partículas não se movem; aumentando-se a velocidade, a diferença de pressão no leito aumenta, mas as partículas ainda não se movem e a altura do leito permanece a mesma do início. Em uma certa velocidade, a diferença de pressão contrabalança a força de gravidade das partículas ou o peso do leito, e qualquer outro aumento de velocidade causa a

movimentação das partículas. No início, o leito está levemente expandido, porém as partículas ainda mantêm contato umas com as outras; com o aumento contínuo da velocidade, as partículas se separam o suficiente para moverem-se no leito. Uma vez que o leito está fluidizado, a diferença de pressão permanece constante e a altura do leito vai aumentando de acordo com o aumento da velocidade (McCABE *et al.*, 1993).

Elevadas taxas de transferência de calor e de massa são características de leitos fluidizados gás-sólido, provenientes da considerável mistura provocada no material sólido pelas bolhas do gás. Estas características são responsáveis pelo uso de leitos fluidizados em secagem, resfriamento, granulação e outras operações (KUNII, LEVENSPIEL, 1991; SMITH, 2007).

Além de fenômenos de transporte de calor e massa, ocorre também mistura dos componentes líquidos ou das partículas sólidas, sendo esta uma das mais comuns operações em indústrias de alimentos. A mistura implica na distribuição aleatória de dois ou mais componentes, com o objetivo de promover o contato íntimo entre eles, seja para que ocorra uma reação química, ou para que proporcione uma nova propriedade da mistura que não estava presente nos componentes separados. Desta forma, mecanismos de mistura e transferência de calor e massa estão ligados principalmente a características dos componentes e variáveis do processo, como velocidade superficial do ar de fluidização. A variação da velocidade superficial do gás ou do líquido, que promove o movimento das partículas sólidas, faz com que haja diferentes regimes de contato, conforme ilustrado na Figura 2 (KUNII, LEVENSPIEL, 1991; SMITH, 2007).

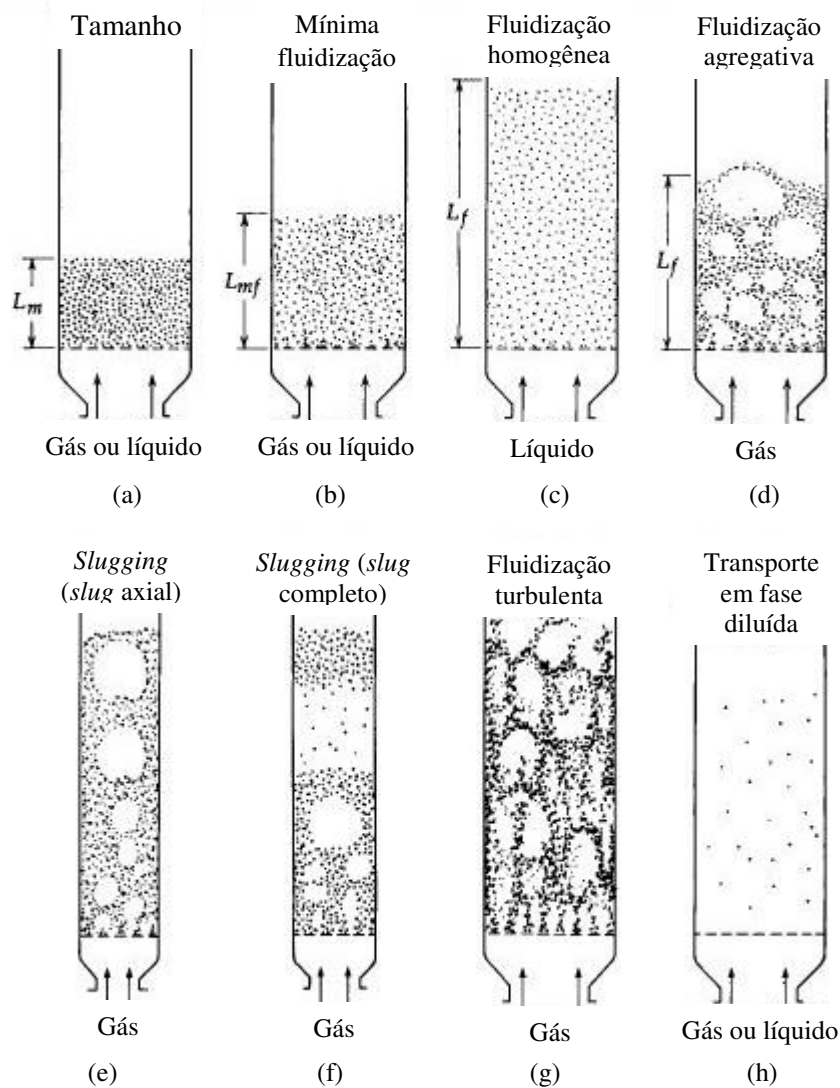


Figura 2: Regimes de contato sólido-fluido (adaptado de KUNII, LEVENSPIEL, 1991).

O regime do tipo leito fixo, mostrado na Figura 2 (a), é observado quando um fluido escoar com velocidade muito baixa através de um leito de partículas, passando pelos espaços vazios entre as partículas, de modo que estas não se movimentem, ou seja, o leito se mantém fixo. Com o aumento da velocidade do fluido, as partículas se afastam e se movem em regiões restritas, caracterizando o leito expandido (KUNII, LEVENSPIEL, 1991; SMITH, 2007).

Com velocidade ainda maior, a força de arraste supera a força gravitacional e as partículas são suspensas pelo escoamento ascendente de fluido, o leito é considerado como fluidizado incipiente ou como leito na mínima fluidização (Figura 2 (b)). Neste ponto, a força de fricção entre as partículas e o fluido é contrabalaneada pela força peso do leito; a componente vertical da força de compressão entre partículas adjacentes desaparece e a queda

de pressão através de qualquer seção do leito é aproximadamente igual ao peso das partículas nessa seção (KUNII, LEVENSPIEL, 1991; SMITH, 2007).

Em sistemas sólido-líquido, um aumento da velocidade do fluido acima da mínima fluidização geralmente tem como resultado uma expansão suave e progressiva do leito. O leito continua se expandindo e as partículas se separam umas das outras uniformemente, não sendo observados grandes espaços vazios preenchidos por líquido. Um leito como este é considerado como um leito fluidizado homogêneo (Figura 2 (c)). Em sistemas gás-sólido, tais leitos podem ser observados somente sob condições específicas de partículas leves fluidizadas a altas pressões com gases densos (KUNII, LEVENSPIEL, 1991; SMITH, 2007).

De modo diferente, em sistemas sólido-gás, o excesso de fluido, além daquele requerido para a fluidização, pode passar pelo leito na forma de bolhas, devido à alta instabilidade. Em altas velocidades, a agitação das partículas passa a ser mais violenta e seu movimento, mais vigoroso. O fluido passa pelo leito por canais e, como já dito, por bolhas, que crescem à medida que sobem, estourando ao chegarem na superfície. Este tipo de fluidização é chamada de agregativa e está representada pela Figura 2 (d). Neste caso o leito não expande muito mais do que quando comparado à mínima fluidização e, em alguns poucos casos, sistemas sólido-líquido tem este comportamento (KUNII, LEVENSPIEL, 1991; SMITH, 2007).

Um estado de fluidização do tipo *slugging* é dependente do aumento da velocidade do gás e da geometria da coluna. Este estado de fluidização ocorre em sistemas gás-sólido, uma vez que as bolhas de gás coalescem e crescem à medida que sobem. Num leito suficientemente profundo e de diâmetro pequeno, as bolhas podem crescer até que atinjam o tamanho da seção transversal do leito. No caso de partículas finas, estas fluem para baixo pela parede em torno das bolhas de gás, fenômeno chamado de *slug* axial e mostrado na Figura 2 (e). Já no caso de partículas grosseiras, a parte do leito acima da bolha é empurrada para cima, num movimento pistonado. As partículas caem para o *slug* de baixo e, conforme estes vão subindo, as porções de sólidos desaparecem. Outros *slugs* são formados e o movimento se repete de forma oscilatória e instável. Este fenômeno é chamado de *slug* completo e está representado na Figura 2 (f) (KUNII, LEVENSPIEL, 1991).

Ao se atingir velocidade do gás superior à velocidade crítica da partícula, o leito é classificado como fluidizado turbulento, conforme mostrado na Figura 2 (g). Esse tipo de

fluidização é caracterizada pelo desaparecimento da superfície superior do leito, o arraste de partículas se torna significativo e, em vez de bolhas, observa-se um movimento turbulento dos sólidos e espaços preenchidos de gás com diversos tamanhos e formas. E, finalmente, na Figura 2 (h), em velocidades suficientemente altas, as partículas são sopradas e arrastadas para fora do leito, caracterizando o transporte pneumático ou leito fluidizado em fase diluída (KUNII, LEVENSPIEL, 1991).

Conforme já explicitado, considera-se que a fluidização se inicia na velocidade do gás em que a força gravitacional dos sólidos exercida sobre o leito de partículas é igual à força de arraste que o gás ascendente exerce, ou seja, existe um equilíbrio de forças governado por parâmetros físicos (KUNII, LEVENSPIEL, 1991). Com base nesse balanço, é obtida a Equação 1, que representa a queda de pressão no leito.

$$\frac{\Delta P}{L_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_s - \rho)g \quad (1)$$

Em que ΔP é a queda de pressão no leito; L_{mf} , a altura do leito na mínima fluidização; ε_{mf} , a porosidade do leito na mínima fluidização; ρ_s , a massa específica das partículas sólidas; ρ , a massa específica do gás e g , a aceleração da gravidade.

A Figura 3 mostra uma curva fluidodinâmica típica, que representa a evolução da queda de pressão em função da velocidade superficial do gás. Segundo Kunii e Levenspiel (1991), por meio da análise desta curva é possível obter uma aproximação sobre a qualidade da fluidização e entender, de certa maneira, o comportamento das partículas e do processo, especialmente quando não se é possível realizar observações visuais.

Com o aumento da velocidade do gás, a queda de pressão também aumenta no leito fixo, chegando a um patamar linear à medida que o leito se torna fluidizado. Idealmente, a queda de pressão se mantém constante enquanto o peso do leito de partículas é suportado pelo fluido. Contudo, uma evidente histerese é observada com velocidade decrescente, uma vez que os espaços vazios permanecem nos valores de mínima fluidização enquanto que, com velocidade crescente de gás, ocorre uma vibração considerável das partículas, fazendo com que a queda de pressão seja ligeiramente maior. Na prática, haverá uma queda de pressão máxima através da qual a curva passa. Além disso, à proporção que a velocidade é reduzida, a transição entre as curvas de leito fluidizado e fixo acontece de forma gradual (SMITH, 2007).

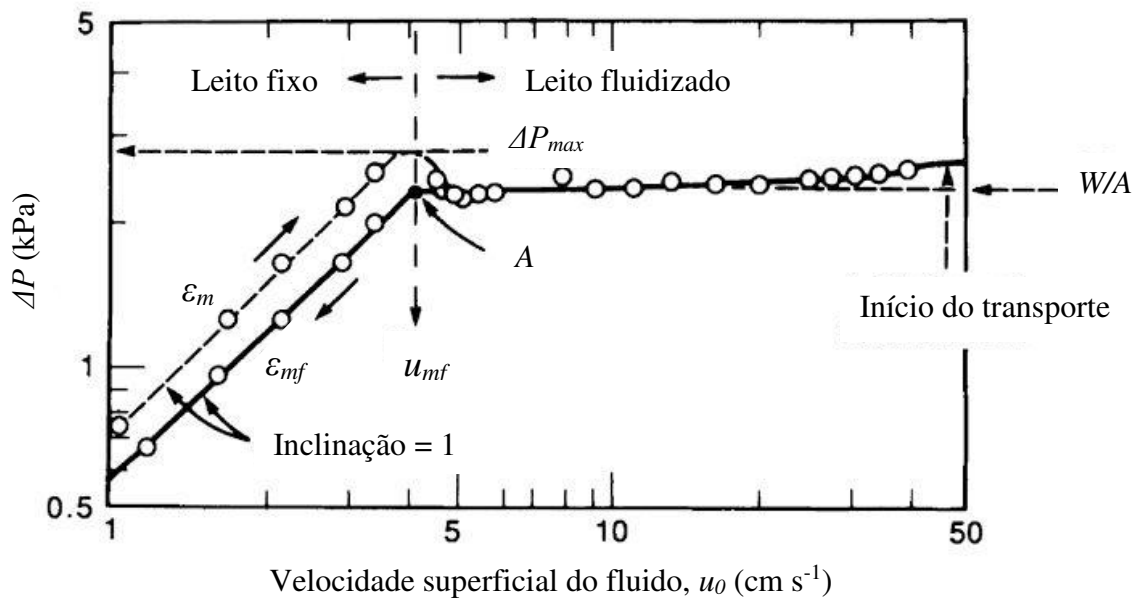


Figura 3: Curva fluidodinâmica: queda de pressão no leito em função da velocidade superficial do ar (KUNII, LEVENSPIEL, 1991).

Na Figura 3, a parte do gráfico onde a queda de pressão aumenta linearmente com a velocidade superficial do ar corresponde ao regime de leito fixo; onde a queda de pressão permanece constante com o aumento da velocidade corresponde à fluidização bem estabelecida; neste caso apresentado, o início do transporte em fase diluída se dá aproximadamente no ponto em que a velocidade superficial do fluido é de 50 cm s^{-1} , depois deste ponto, a queda de pressão cai drasticamente (KUNII, LEVENSPIEL, 1991).

A velocidade mínima de fluidização é a velocidade percebida quando ocorre o equilíbrio de forças no leito, ou seja, quando a força peso do leito de partículas se iguala à força de arraste do gás. Graficamente essa velocidade pode ser determinada, à grosso modo, pela extrapolação das linhas de queda de pressão no leito fixo e da máxima queda de pressão teórica em regime de leito fluidizado pela redução da velocidade superficial do ar, como apresentado na Figura 4.

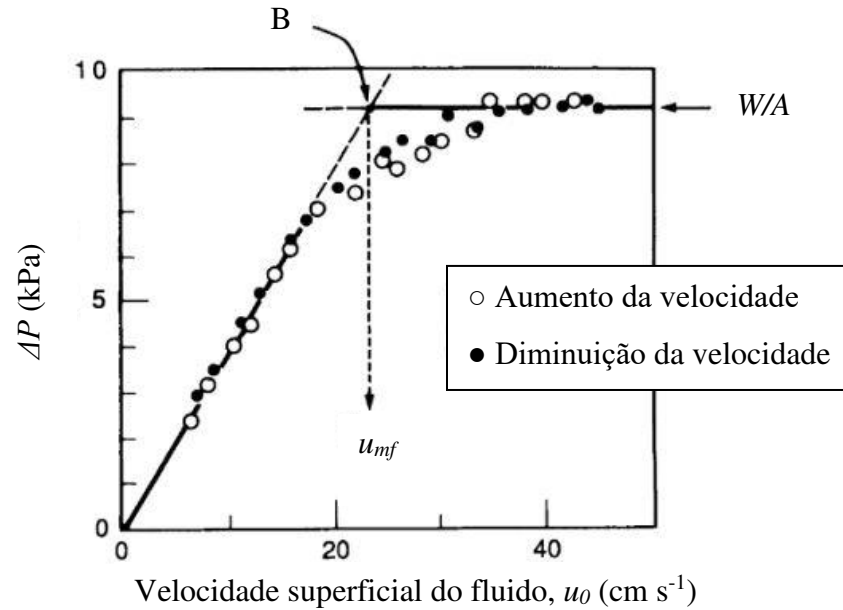


Figura 4: Estimativa da velocidade mínima de fluidização pela redução da velocidade superficial do gás (KUNII, LEVENSPIEL, 1991).

Quando a velocidade do gás, u_0 , é aumentada no leito de partículas sólidas, as partículas menores ficam aptas a se moverem nos espaços vazios entre as partículas maiores, estas permanecem em regime estacionário, enquanto aquelas fluidizam. Com o aumento da velocidade do gás, ΔP se aproxima numericamente do valor da pressão exercida pelo peso do leito, W/A , mostrando que eventualmente todos os sólidos fluidizam. Em sistemas de fluidização, u_{mf} é definida por convenção como a intersecção da linha de queda de pressão em leito fixo com a linha W/A (ponto B na Figura 4) (KUNII, LEVENSPIEL, 1991).

A velocidade mínima de fluidização também pode ser obtida por meio de correlações reportadas pela literatura. Dentre as mais conhecidas e utilizadas está a equação de Ergun (Equação 2) (KUNII, LEVENSPIEL, 1991).

$$\frac{\Delta P}{L_{mf}} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu u_{mf}}{(\phi_s d_p)^2} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon_{mf}) \rho u_{mf}^2}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s d_p} \quad (2)$$

Em que, μ é a viscosidade do gás; u_{mf} , a velocidade de mínima fluidização; ϕ_s , esfericidade da partícula e, d_p , o diâmetro da partícula.

Ou por meio da forma compactada, inserindo a Equação 1 na Equação 2.

$$Ar = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} Re_{mf} + 1,75 \frac{1}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3} Re_{mf}^2 \quad (3)$$

Em que, Ar é o número de Arquimedes e, Re_{mf} , o número de Reynolds na mínima fluidização.

Os dois grupos adimensionais, número de Arquimedes e número de Reynolds, são dados pelas Equações 4 e 5, respectivamente.

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho (\rho_s - \rho) g}{\mu^2} \quad (4)$$

$$Re_{mf} = \frac{\rho d_p u_{mf}}{\mu} \quad (5)$$

A Equação 3 pode ser reescrita na forma apresentada na Equação 6.

$$Ar = K_2 Re_{mf} + K_1 Re_{mf}^2 \quad (6)$$

Em que,

$$K_1 = \frac{1,75}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3} \quad (7)$$

$$K_2 = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} \quad (8)$$

Isolando-se o termo Re_{mf} , a Equação 6 pode ser reescrita na forma da Equação 9.

$$Re_{mf} = \left(\left(\frac{K_2}{2K_1} \right)^2 + \frac{1}{K_1} Ar \right)^{0,5} - \frac{K_2}{2K_1} \quad (9)$$

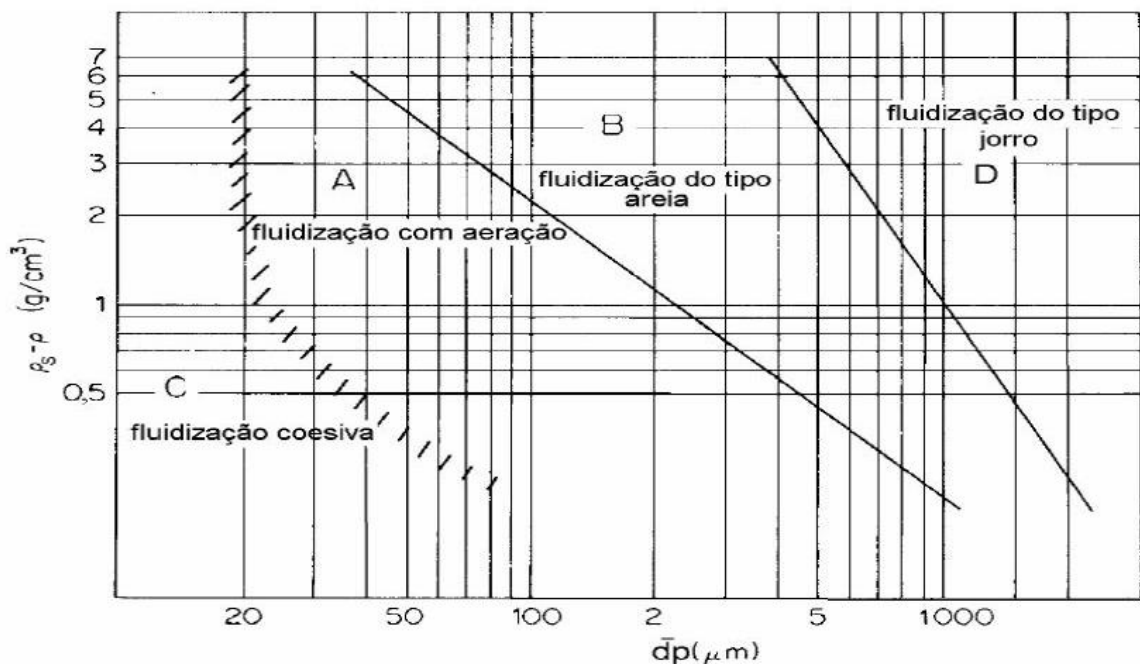
Wen e Yu (1966) foram os primeiros pesquisadores a perceber que os termos K_1 e K_2 são praticamente constantes para diferentes tipos de partículas e em uma ampla faixa de condições ($0,001 < Re < 4000$). Como u_{mf} é um dos mais importantes parâmetros necessários para o projeto de leitos fluidizados, sua determinação foi foco de vários experimentos sob uma ampla variedade de condições. Algumas das correlações propostas estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2: Valores das constantes reportadas na literatura.

Autores	$K_2/2K_1$	$1/K_1$
Wen e Yu (1966)	33,7	0,0408
Richardson (1971)	25,7	0,0365
Saxena e Vogel (1977)	25,3	0,0571
Babu <i>et al.</i> (1978)	25,3	0,0651
Grace (1982)	27,2	0,0408
Chitester e Kornosky (1984)	28,7	0,0494
Thonglimp <i>et al.</i> (1984)	31,6	0,0425

O estudo da matéria-prima e da sua fluidodinâmica é fundamental para o entendimento dos fenômenos de transferência de calor e de massa, do comportamento das partículas no interior do leito e do controle apropriado do processo de fluidização, bem como da escolha dos parâmetros operacionais (BENELLI, OLIVEIRA, 2015).

Deste modo, dois dos mais importantes parâmetros a serem considerados são tamanho e densidade da partícula, pois estes regulam o regime de fluidização. Geldart (1986) classificou as partículas em quatro grupos de acordo com as propriedades de fluidização, conforme apresentado na Figura 5.

**Figura 5:** Classificação de partícula para fluidização com ar (GELDART, 1986).

Materiais do Grupo A são aqueles que, quando em leito, expandem-se fácil e homoganeamente com baixa velocidade de gás, apresentando fluidização borbulhante; além disso, possuem diâmetro médio pequeno (entre 50 e 200 μm) e baixa densidade de partícula (menor do que $1,4 \text{ g cm}^{-3}$). Leitões com pós deste grupo expandem consideravelmente antes de haver borbulhamento, sendo que a circulação do pó ocorre mesmo quando há poucas bolhas, produzindo uma mistura rápida. Quando a velocidade superficial do gás é suficientemente alta, o leito passa para fluidização agregativa, dado que as bolhas sobem mais rapidamente do que o resto do gás, chegando ao ponto em que as bolhas crescem tanto que formam *slugs* axiais (GELDART, 1973; KUNII, LEVENSPIEL, 1991).

O Grupo B representa as partículas com tamanho entre 40 e 500 μm e densidade entre $1,4$ e $4,0 \text{ g cm}^{-3}$, sendo a areia o particulado mais característico desse grupo. Diferentemente do Grupo A, na fluidização deste tipo de partículas, as bolhas começam a se formar logo após a velocidade superficial do gás exceder a velocidade de mínima fluidização. A expansão do leito é pequena e o leito colapsa muito rapidamente quando o suprimento de gás é desligado. As bolhas formadas na placa distribuidora são pequenas e crescem linearmente com a velocidade do gás à medida em que sobem pelo leito (GELDART, 1973; KUNII, LEVENSPIEL, 1991).

As partículas do Grupo C são as coesivas, são muito finas, menores do que 50 μm , e pouco densas. São de difícil fluidização, visto que o pó é arrastado como um pistão pelo gás quando num tubo de diâmetro pequeno, ou então, com a formação de canais preferenciais de escoamento do gás. Isso acontece porque a força entre as partículas é maior do que a força que o fluido pode exercer sobre elas. Tais forças são resultado da atração eletrostática devido ao tamanho reduzido das partículas ou da presença de umidade no interior do leito. Desta forma, a fluidização é possível de ocorrer somente quando se usa agitadores ou vibradores para quebrar os canais preferenciais feitos pelo ar de fluidização (GELDART, 1973; KUNII, LEVENSPIEL, 1991).

E, por fim, o Grupo D reúne as partículas grandes e densas, classificadas como jorráveis. A velocidade do gás deve ser alta e, mesmo assim, a mistura dos sólidos é relativamente pobre. As bolhas formadas coalescem rapidamente, subindo pelo leito mais lentamente do que o resto do gás, e quando adquirem tamanho próximo ao da coluna, há a formação de *slugs* completos. Se a distribuição do fluido for centralizada, forma-se jorro (GELDART, 1973; KUNII, LEVENSPIEL, 1991).

3.4 PROCESSO DE AGLOMERAÇÃO

A maior parte dos produtos fabricados por indústrias químicas utilizam pós ou partículas como matéria-prima. Por este motivo, a aglomeração encontra aplicação numa série de indústrias, podendo-se citar a de processamento de minerais, produtos agrícolas, detergentes, produtos farmacêuticos, alimentos, dentre outras. Assim sendo, a aglomeração vem sendo alvo de estudos há mais de meio século, principalmente que dizem respeito a produtos farmacêuticos, alimentícios e minerais (IVESON *et al.*, 2001; LITSTER *et al.*, 2001).

A aglomeração consiste na agregação de partículas finas por pontes sólidas para criar estruturas maiores e mais porosas, os grânulos, que são agregados semi-permanentes em que as partículas originais ainda podem ser distinguidas. O processo pode ser classificado em dois tipos: via úmida, quando se utiliza um líquido ligante atomizado sobre as partículas sólidas que estão sobre agitação seja num tambor rotativo, seja num leito fluidizado; e via seca, quando não se utiliza líquido (IVESON *et al.*, 2001; BERNARDES, 2006; AVILÉS-AVILÉS *et al.*, 2015).

A aglomeração via seca ocorre utilizando-se altas pressões, podendo ser realizada por prensagem, quando o material é compactado dentro de um molde, ou por rolos compactadores, quando o pó é comprimido entre dois rolos formando uma lâmina. Nos dois tipos, após a aglomeração, são utilizadas técnicas de desintegração do material compactado para se obter os grânulos (BERNARDES, 2006).

Já a aglomeração via úmida requer o uso de um líquido de fácil volatilização, já que este será removido num processo de secagem. Os líquidos mais comumente usados são água, álcool ou uma combinação destes dois. Pode-se também utilizar aditivos que promovam a adesão entre as partículas quando ocorrer a secagem. O líquido mantém as partículas juntas por meio de uma combinação de forças capilares e viscosas até que sejam formadas ligações mais permanentes. As propriedades do pó e do líquido ligante, bem como os parâmetros do processo são ajustados para que sejam formados grânulos com atributos controlados, como por exemplo, distribuição do tamanho e porosidade (IVESON *et al.*, 2001; LITSTER *et al.*, 2001; BERNARDES, 2006).

Iveson *et al.* (2001) descreveram o processo de aglomeração como uma combinação de três etapas, conforme ilustrado na Figura 6.

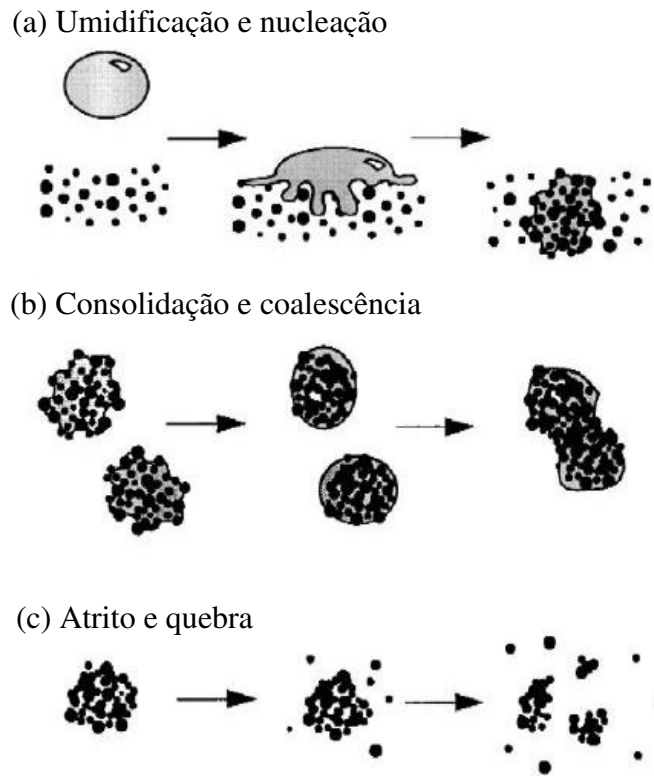


Figura 6: Esquema do processo de aglomeração (IVESON *et al.*, 2001).

A Figura 6 (a) representa a etapa de umidificação e nucleação, quando a solução ligante entra em contato com o pó seco distribuindo-se através deste, dando início à formação dos grânulos. Apesar de ser considerada uma etapa importante nos processos de aglomeração, é dificilmente identificada isoladamente dos outros efeitos como coalescência e atrito. Esta etapa se dá de modo que à proporção que o pó passa pela zona de aspersão do ligante (também chamada de zona de nucleação ou zona de umidificação), as gotículas do líquido penetram por capilaridade no leito, formando núcleos. A nucleação ideal ocorre quando cada gotícula forma um núcleo isolado. Para isso, as gotículas não devem se concentrar na superfície do leito, pois isto causa o aparecimento de torrões; de modo contrário, elas devem penetrar rapidamente o leito antes de coalescerem na superfície do pó. Parâmetros importantes como a distribuição do tamanho destes núcleos iniciais dependem dos processos que ocorrem na zona de nucleação, entretanto, estes parâmetros não são definidos estritamente somente por esta fase da aglomeração, isto é, processos subsequentes podem alterar esta distribuição de tamanho (IVESON *et al.*, 2001; LITSTER, 2003; DACANAL, 2005).

O próximo passo é a consolidação e coalescência (Figura 6 (b)), que é o momento em que o choque entre dois grânulos, ou entre um grânulo e o pó, ou entre o grânulo e as

paredes do equipamento levam à compactação dos grânulos e seu crescimento, quando a etapa de umidificação e nucleação é bem controlada. A consolidação dos grânulos depende da extensão da sua deformação durante o momento das colisões; sendo uma função das propriedades mecânicas das partículas e da energia de colisão. Na coalescência a superfície porosa dos grânulos é saturada com a solução ligante e estes ao colidirem são maleáveis o suficiente para que ocorra deformação e união. A deformação também tem influência no crescimento dos grânulos por coalescência; podendo existir um crescimento por indução, em que os grânulos não se deformam quando colidem com o equipamento e só coalescem se estiverem com a superfície molhada. Ou então, os grânulos se deformam substancialmente durante a colisão e estabelecem uma grande área de contato que conduz a uma coalescência estável, indicando um regime estacionário de crescimento. Para os dois regimes, o conteúdo de líquido no grânulo governa a taxa de crescimento (IVESON *et al.*, 2001; LITSTER, 2003; DACANAL, 2005).

A última etapa é o atrito e quebra (Figura 6 (c)), fase em que ocorre o rompimento dos grânulos devido a dois principais fatores: quebra dos grânulos úmidos no equipamento, e atrito e quebra dos grânulos secos por contato no equipamento, na secagem ou no manuseio posterior. No que diz respeito aos grânulos úmidos, a ruptura é muito mais provável que ocorra em equipamentos que usam misturadores de alta intensidade. Já em relação aos grânulos secos, a quebra é um fator indesejável e deve-se entender os parâmetros que regulam esta etapa do processo, como por exemplo, o grânulo seco deve ser considerado um compósito não uniforme em vez de um aglomerado de partículas menores, desta forma, é mais compreensível que a quebra ocorra devido a falhas na estrutura do compósito, como trincas e rachaduras, uma vez que a tensão de fratura é menor do que a resistência das ligações entre as partículas no grânulo (IVESON *et al.*, 2001; DACANAL, 2005).

De acordo com Iveson *et al.* (2001) e Knight (2001) os aglomerados devem possuir quantidade de partículas finas reduzida, evitando riscos de explosões, inalação e perdas; modificação da forma e da aparência; melhoras na fluidez, dispersão e dissolução; minimização na formação de torrões quando estocados; e capacidade de moldar-se a formas específicas em processamentos posteriores.

Os pós podem ser aglomerados em diversos equipamentos e por técnicas variadas, porém, particularmente, para a aglomeração via úmida utilizam-se leitos fluidizados ou processos de extrusão. Esse tipo de aglomeração pode ser realizado por dois métodos, dinâmico ou estático. O primeiro consiste na união das partículas devido à solidificação das

pontes líquidas, já o segundo, tem base no mesmo princípio, porém como as partículas estão paradas, as pontes sólidas são formadas nos pontos em que uma partícula está em contato com a outra (KNIGHT, 2001; DACANAL, 2005).

3.4.1 Aglomeração em leito fluidizado

A aglomeração em leito fluidizado é um processo complexo, pois depende não somente das características do sólido particulado, mas também dos parâmetros operacionais e das propriedades da solução ligante. Esses fatores influenciam os mecanismos de transferência de calor e massa entre o fluido e as partículas e, conseqüentemente, o êxito das operações envolvidas. Além disso, é necessário verificar os requisitos do sistema e o efeito das condições do processo sobre a saturação dos aglomerados, pois este é um dos principais fatores que determinam o crescimento dos grânulos (LIPSS, SAKR, 1994; DACANAL, 2009).

O processo de aglomeração em leito fluidizado consiste basicamente na atomização de um líquido ligante sobre o leito fluidizado de partículas. Considera-se o processo como sucessivas operações de umidificação e secagem, isto é, num primeiro momento, o líquido é atomizado sobre as partículas fazendo com que sejam formadas pontes líquidas; em seguida, o ar quente remove água das partículas, formando pontes sólidas e, assim, grânulos maiores. O crescimento só ocorre quando há líquido suficiente para estabelecer as pontes ou quando a saturação do líquido é suficiente para aumentar a deformação plástica dos aglomerados (LIPSS, SAKR, 1994; PONT *et al.*, 2001).

Dependendo das propriedades físico-químicas das partículas e das condições de operação, o crescimento dos grânulos é regido pelos mecanismos de recobrimento e de aglomeração. Durante o recobrimento, o líquido ligante é depositado sobre as partículas formando uma camada espessa que modifica suas características de superfície. Já durante a aglomeração, os grânulos são formados a partir da adesão das partículas por meio das pontes líquidas que serão secas posteriormente. Os objetivos nesta etapa são reduzir o risco de explosões, melhorar as propriedades de fluidez, de compressão e de manuseio (PONT *et al.*, 2001).

Para se desenvolver um processo de aglomeração controlável, além de considerar os parâmetros e suas interações, deve-se compreender como os parâmetros influenciam o

processo como um todo. O conteúdo de umidade das partículas sólidas é um dos principais parâmetros a ser controlado, já que está intimamente ligado às operações de umidificação e evaporação, que são, por sua vez, controlados pela vazão de líquido ligante e temperatura do ar de fluidização, respectivamente. De forma geral, considera-se um processo de aglomeração em leito fluidizado controlado quando existe equilíbrio entre umedecimento e secagem das partículas (LIPSS, SAKR, 1994; DACANAL, 2009).

O material sólido a ser processado é o principal limitante da utilização de leitos fluidizados. A fim de tornar possível a operação com materiais de difícil fluidização ou com tendência à formação de canais preferenciais, diferentes modificações podem ser realizadas em leitos fluidizados. Dentre estes encontram-se leitos vibro-fluidizados (MORIS, 2002), leitos fluidizados agitados mecanicamente (ELENKOV, DJURKOV, 1992; AMBROSIO-UGRI, 2003) e leitos fluidizados pulsados e pulsados rotativos.

O leito fluidizado pulsado funciona pelo deslocamento cíclico de uma corrente de gás (KUDRA, MUJUMDAR, 2002). Podendo também ser um leito fluidizado pulsado rotativo, em que a pulsação é proporcionada por um conjunto de distribuição do gás composto uma placa distribuidora perfurada que serve de suporte para o leito de partículas e um disco rotativo plano com uma abertura específica que distribui o gás de maneira cíclica, sob a placa distribuidora (ELENKOV, DJURKOV, 1992; AMBROSIO-UGRI, 2003).

A pulsação melhora o contato gás-sólido, aumentando a qualidade da fluidização, o que possibilita a fluidização de partículas muito finas e coesivas, proporcionando distribuição uniforme dentro do leito, impedimento de formação de canais preferenciais e menor gasto energético quando comparado com o leito fluidizado convencional (KUDRA, MUJUMDAR, 2002; AMBRÓSIO-UGRI, 2003; PRACHAYAWARAKORN *et al.*, 2005; NITZ, 2006; DACANAL, 2009).

De acordo com Nitz (2006) a fluidização pulsada preserva os benefícios da fluidização convencional, tais como a diminuição das resistências externas ao transporte de calor e massa. Além disso, a distribuição alternada da corrente gasosa acarreta em economia significativa de energia, decorrente do fato de ser necessária menor potência nos sistemas de ventilação e aquecimento do gás. Os equipamentos de leito fluidizado pulsado são vantajosos em relação aos leitos vibro-fluidizados, visto que é preferível provocar a agitação do material por meio da pulsação da alimentação do fluxo de ar, ao invés de fazer toda a estrutura pesada

do equipamento vibrar para promover a agitação das partículas, o que provoca maior desgaste do equipamento.

A aglomeração em leito fluidizado pulsado tem sido reportada na literatura com um processo eficiente para melhorar a qualidade de pós alimentícios, proporcionando melhores características de instantaneização e aumento da fluidez (DACANAL, 2010; DACANAL, 2013; MACHADO *et al.*, 2014). No entanto, a escolha de parâmetros operacionais adequados é fundamental para obter a qualidade desejada do produto aglomerado, uma vez que estes influenciam significativamente tanto no processo quanto no produto final. Os fatores mais importantes que devem ser considerados no processo de aglomeração em leito fluidizado são vazão e concentração da solução ligante, pressão de atomização, temperatura e vazão do ar de fluidização e umidade relativa no interior do leito.

Dacanal (2009) que estudou a aglomeração de proteína isolada de soja em leito fluidizado pulsado constatou que o uso de menores pressões de atomização aumentou rendimento do processo, devido aos menores índices de elutriação das partículas. O ponto ótimo de processo foi alcançado em condições de alta concentração de ligante, baixa pressão de atomização e vazão de ligante em níveis intermediários produzindo grânulos grossos com baixa umidade final e rendimento de processo superior a 90%, além de características como porosidade, forma, tempo de instantaneização, fluidez e coesividade melhores significativamente quando comparadas à matéria-prima.

Já Hirata (2011) investigou como temperatura do ar, vazão da solução ligante, velocidade de fluidização e frequência de pulsação do ar influenciavam no rendimento do processo e no tamanho médio das partículas. Constatou-se que o aglomerado se mostrou mais poroso e irregular comparado com a matéria-prima, além de apresentar melhoras na fluidez, instantaneização e dissolução.

De modo geral, a aglomeração proporciona uma significativa mudança nas propriedades físicas da matéria-prima, tornando melhores as propriedades do produto, como fluidez, aparência, tamanho das partículas, porosidade, tempo de instantaneização, conforme relatado por Pont *et al.* (2001) em seu estudo da aglomeração de areia e esferas de vidro utilizando carboximetil celulose como ligante; já Dacanal (2005) averiguou estas propriedades em suco de acerola em pó usando água como ligante; bem como Patel *et al.* (2010) que utilizaram polivinilpirrolidona K-30 como ligante na aglomeração de diclofenaco sódico. Resultados promissores também foram encontrados por Mendez (2013) quando

examinou a aglomeração da farinha de banana verde em solução de alginato de sódio; assim como Machado *et al.* (2014) quando avaliou a proteína isolada de soja utilizando carboximetil celulose como ligante.

3.4.2 Monitoramento do processo de aglomeração

O processo de aglomeração em leito fluidizado é um dos mais comumente utilizados nas indústrias. Para esta operação ser eficiente, é importante que sejam monitorados e controlados o regime de fluidização, a distribuição do tamanho de partículas, a umidade do material, a densidade, bem como, as demais propriedades físico-químicas. Entretanto, tal controle se torna complexo quando se tem em vista que a aglomeração é resultado de fenômenos transientes interconectados, ou seja, umidificação, secagem e mistura ocorrem ao mesmo tempo. Tradicionalmente, o monitoramento é realizado por métodos simples com variáveis facilmente mensuráveis, como temperatura e umidade do ar, temperatura do leito e queda de pressão. Entretanto, esses métodos fornecem pouca visão sobre os fenômenos interconectados, sendo, portanto, ineficazes para um monitoramento em tempo real e bom controle do processo (AGHBASHLO *et al.*, 2014).

O tamanho de partícula é um parâmetro de qualidade crítico na aglomeração. Uma adequada distribuição do tamanho de partículas é essencial para garantir um produto final seguro, eficiente e com qualidade elevada, além de que influencia nas propriedades dos grânulos como densidade e fluidez, que podem causar problemas durante o processamento posterior. Deste modo, monitoramento e controle do processo devem ser, cada vez mais, capazes de prever o comportamento das partículas. Existem alguns métodos *off-line* de monitoramento do tamanho das partículas, como, por exemplo, peneiramento, análise de imagens e difração a laser, que apesar de serem técnicas bem estabelecidas e de servirem de parâmetro de comparação para as técnicas mais atuais, não são capazes de exibir o entendimento da dinâmica do processo, pois podem ser demorados e requererem maiores tempos de preparação das amostras (BURGGRAEVE *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2013; AGHBASHLO *et al.*, 2014).

As técnicas de monitoramento em tempo real podem ser divididas em três categorias: *at-line*, *on-line* e *in-line*. Estas técnicas vêm sendo utilizadas para definir uma

abordagem sistemática de medidas em tempo real a fim de projetar, analisar, dimensionar e controlar processos de fabricação (BURGGRAEVE *et al.*, 2010; AGHBASHLO *et al.*, 2014).

Ferramentas *at-line* medem as propriedades de interesse tomando uma amostra, isolando-a do ambiente de produção e analisando-a próximo ao processo. Os analisadores *on-line* determinam as características do material redirecionando uma amostra do processo para o dispositivo de medição e retornando-a depois ao processo, por meio de um *by-pass*. E os *in-line* são equipamentos ou sondas que detectam os dados sem que seja preciso retirar uma amostra do processo (AGHBASHLO *et al.*, 2014).

Dentre esses métodos, o uso de análise de imagens vem obtendo sucesso no desenvolvimento de sistemas de monitoramento contínuo do crescimento de grânulos em leito fluidizado sob várias condições operacionais (WATANO *et al.*, 1997) e de pós farmacêuticos sujeitos à altas tensões cisalhantes (WATANO *et al.*, 2000), e também como ferramenta confiável para o monitoramento e controle contínuo e direto em processos de granulação (WATANO, 2001). Técnicas de espectroscopia de infravermelho (NIR – *Near Infrared*) também vêm sendo utilizadas para monitoramento do crescimento de partículas em aglomeração, conforme relatado por Findlay *et al.* (2005) e Tok *et al.* (2008). Algumas outras técnicas de análise como as medidas de refletância focada (FBRM – *Focused Beam Reflectance Measurements*) e a espectroscopia de emissão acústica foram descritas com êxito por Whitaker *et al.* (2000) e Tok *et al.* (2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi a proteína isolada de ervilha em pó, adquirida da empresa CA Gramkow Comércio Exterior Ltda., localizada em Joinville-SC e produzida pela empresa Axiom Foods, Inc., localizada em Los Angeles, Califórnia-EUA. A proteína foi concentrada a 80% em *spray-drying*, à base de água e em baixa temperatura, conforme dados apresentados pelo fornecedor.

Os líquidos ligantes foram água destilada e solução de goma arábica, ambas em temperatura ambiente. A goma arábica foi adquirida da empresa Nexira Brasil Comercial Ltda., localizada em São Paulo-SP.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização da matéria-prima

4.2.1.1 Densidade absoluta

A densidade absoluta foi avaliada por picnometria a gás hélio, em picnômetro (AccuPyn 1330, Micromeritics) disponível no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ/UNICAMP).

4.2.1.2 Tempo de instantaneização

O tempo de instantaneização corresponde ao tempo requerido para que todas as partículas do pó sejam submersas após colocadas sobre a superfície de um líquido. A metodologia de determinação foi proposta por Hoge Kamp e Schubert (2003) e adaptada por Dacanal (2005), utilizando o dispositivo ilustrado na Figura 7.

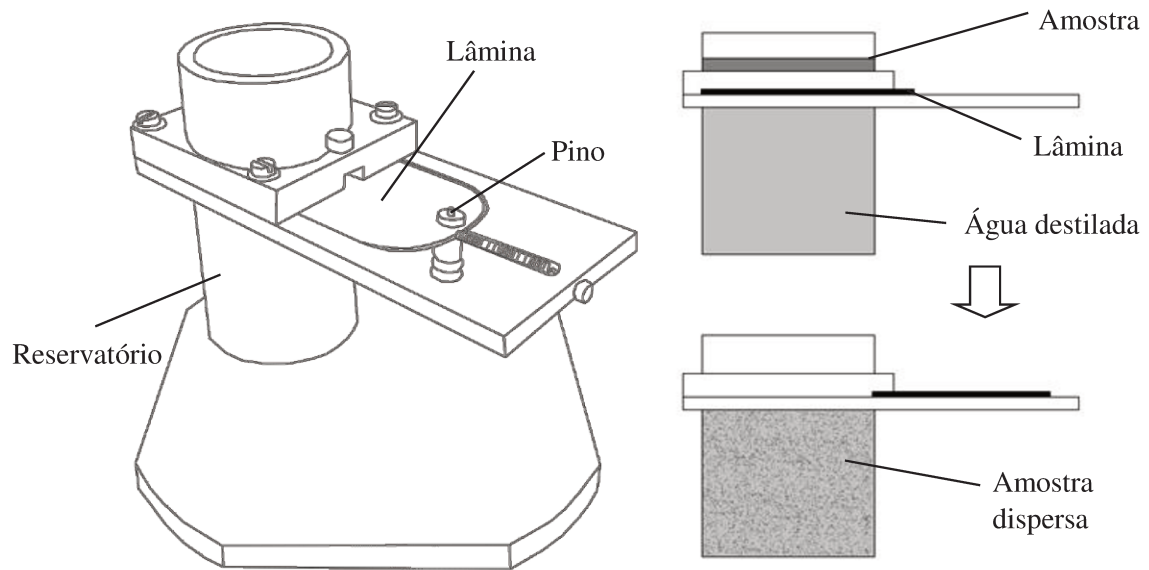


Figura 7: (a) Representação do instantaneizador; (b) Esquema do funcionamento do instantaneizador (adaptado de DACANAL, 2005).

O reservatório foi preenchido com 70 mL de água destilada à temperatura ambiente e tampado por uma lâmina presa por um pino; uma amostra de 3,0 g foi pesada e distribuída sobre a lâmina. O teste se inicia quando o pino é acionado provocando o deslocamento da lâmina e o conseqüente contato do material com a água. O tempo de instantaneização é determinado com o auxílio de um cronômetro ou pela função filmagem de uma câmera digital. O teste está finalizado quando ocorrer a imersão completa da camada de partículas ou quando o sobrenadante formar uma camada estável.

4.2.1.3 Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partícula

O tamanho médio e a distribuição de tamanho foram determinados por difração a laser realizada com o auxílio do equipamento Mastersizer-3000 (MAZ3000, Malvern Instruments), disponível no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ/UNICAMP).

4.2.1.4 Fluidez

A fluidez foi determinada pelos índices de Carr (I_{Carr}) e de Hausner (HR). Para isso, foi preciso obter a densidade do leito de partículas (ρ_b) e a densidade do leito

compactado (ρ_t). A densidade do leito de partículas (ρ_b) é dada pela relação direta entre massa e volume, ou seja, uma amostra foi colocada numa proveta de 25 mL e teve sua massa medida, sendo conhecida a massa da proveta vazia. Para a determinação da densidade do leito compactado (ρ_t), a mesma proveta foi colocada sob agitação num *Autotap Tap Density Analyser* (DAT-4, Quantachrome Instruments) até volume constante, sendo averiguado o volume final.

Os índices de Carr (I_{Carr}) e de Hausner (HR) foram determinados pelas Equações 7 e 8.

$$I_{Carr} = \frac{\rho_t - \rho_b}{\rho_t} \quad (7)$$

$$HR = \frac{\rho_t}{\rho_b} \quad (8)$$

A Tabela 3 apresenta a estimativa de fluidez de pós com base no índice de Carr e a Tabela 4, com base no índice de Hausner.

Tabela 3: Relação entre o índice de Carr e o nível de fluidez (TURCHIULI *et al.*, 2005).

Índice de Carr (%)	Nível de fluidez
< 15	Escoa livremente
15 – 20	Bom escoamento
20 – 35	Moderado
35 – 45	Coesivo
> 45	Muito coesivo

Tabela 4: Relação entre o índice de Hausner e o nível de fluidez (TURCHIULI *et al.*, 2005).

Índice de Hausner	Nível de fluidez
< 1,2	Escoa livremente
1,2 – 1,4	Intermediário
> 1,4	Coesivo

4.2.1.5 Umidade

O teor de umidade foi determinado por metodologia proposta por AOAC (1995), em estufa a 105 °C até peso constante e também em um analisador de umidade por infravermelho (Ohaus Corporation, MB200), que foi calibrado previamente com os resultados obtidos em estufa, para validação dos dados.

A calibração do analisador de umidade por infravermelho foi realizada por meio de critérios de desligamento definidos no equipamento (0,01 g/20 s; 0,01 g/30 s; 0,01 g/40 s; 0,01 g/60 s), que consistem na interrupção da secagem quando a relação entre variação de peso (Δg) por unidade de tempo (Δt) é menor do que a perda de peso fixado ao longo de um determinado período de tempo. Em cada critério de desligamento foram testadas quatro temperaturas (100, 105, 110 e 115 °C), em triplicata.

4.2.1.6 Morfologia

A morfologia das partículas foi determinada por meio de análise de imagens obtidas com o auxílio de microscópio digital (AM4515ZT, DinoLite) e transferidas para o computador pelo *software* Dino Capture 2.0. Estas imagens foram tratadas e analisadas pelo *software* ImageJ 1.50i (*National Institute of Health*, USA), que fornece valores de área projetada (A_p), perímetro (P) e diâmetros de Ferret mínimo (F_{min}) e máximo (F_{max}). Foram determinados circularidade, arredondamento, alongamento e compacidade pelas Equações 9, 10, 11 e 12, respectivamente.

$$C = \frac{4\pi A_p}{P^2} \quad (9)$$

$$R = \frac{4A_p}{\pi F_{max}^2} \quad (10)$$

$$E = \frac{F_{min}}{F_{max}} \quad (11)$$

$$O = \frac{\sqrt{(4/\pi)A_p}}{F_{max}} \quad (12)$$

4.2.2 Caracterização do líquido ligante

Os líquidos ligantes utilizados neste trabalho foram água destilada e solução de goma arábica 15% (m/m), pois, em estudos realizados por Hirata (2015) na aglomeração de pectina usando goma arábica como ligante, esta concentração proporcionou a formação de grânulos maiores e menos úmidos. Estes resultados estão em concordância com Codemo *et al.* (2013), que concluiu que em concentrações maiores de soluções de goma arábica e, em consequentes viscosidades mais elevadas, houve a formação de grânulos maiores, pois houve a produção de pontes sólidas mais estáveis reduzindo a quebra.

4.2.2.1 Densidade aparente

A densidade aparente da solução de goma arábica 15% (m/m) foi determinada por picnometria líquida, utilizando picnômetro de vidro de 25 mL, segundo a norma analítica 011/IV (IAL, 2008).

4.2.2.2 Reologia

O estudo da reologia da solução ligante foi realizado por meio de viscosímetro de tubo capilar, proposto por Massarani (1981), conforme a Figura 8.

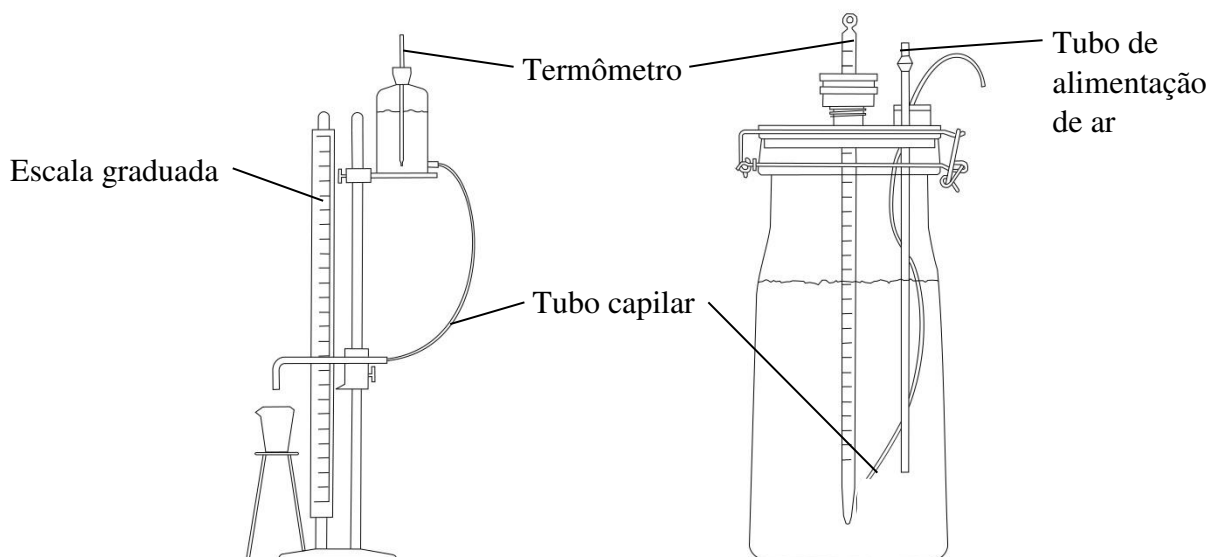


Figura 8: Esquema de um viscosímetro de tubo capilar (adaptado de MASSARANI, 1981).

Metzner e Reed (1955) propuseram a Equação 13 para classificar os fluidos de acordo com sua reologia.

$$\frac{D\Delta P_c}{4L_c} = K' \left(\frac{8v}{D} \right)^{n'} \quad (13)$$

Em que, D é o diâmetro do tubo capilar; ΔP_c , a queda de pressão no tubo capilar; L_c , o comprimento do tubo capilar; v , a velocidade; K' e n' são constantes que dependem das propriedades dos fluidos.

O coeficiente n' diz respeito ao comportamento não-newtoniano do fluido, quando mais seu valor diferir de 1, para mais ou para menos, mais não-newtoniano é o fluido em questão, ou seja, se $n' = 1$, o fluido é newtoniano, se $0 < n' < 1$, pseudoplástico e, se $n' > 1$, dilatante. Por sua vez, K' define a consistência, isto é, grandes valores deste coeficiente referem-se a fluidos mais viscosos (METZNER, REED, 1955).

4.2.2.3 Tensão superficial

A análise de tensão superficial da solução ligante de goma arábica 15% (m/m) foi realizada em tensiômetro automático Sigma 701 (KSB Instruments), empregando-se o método de placa de Wilhelmy. A tensão superficial foi determinada por meio de medidas consecutivas da força requerida para romper um filme líquido da solução que está sob a placa.

4.2.3 Sistema operacional e seu funcionamento

A Figura 9 (a) apresenta o esquema experimental do leito fluidizado localizado no Laboratório de Processos Termofluidodinâmicos (LPTF/FEQ/UNICAMP).

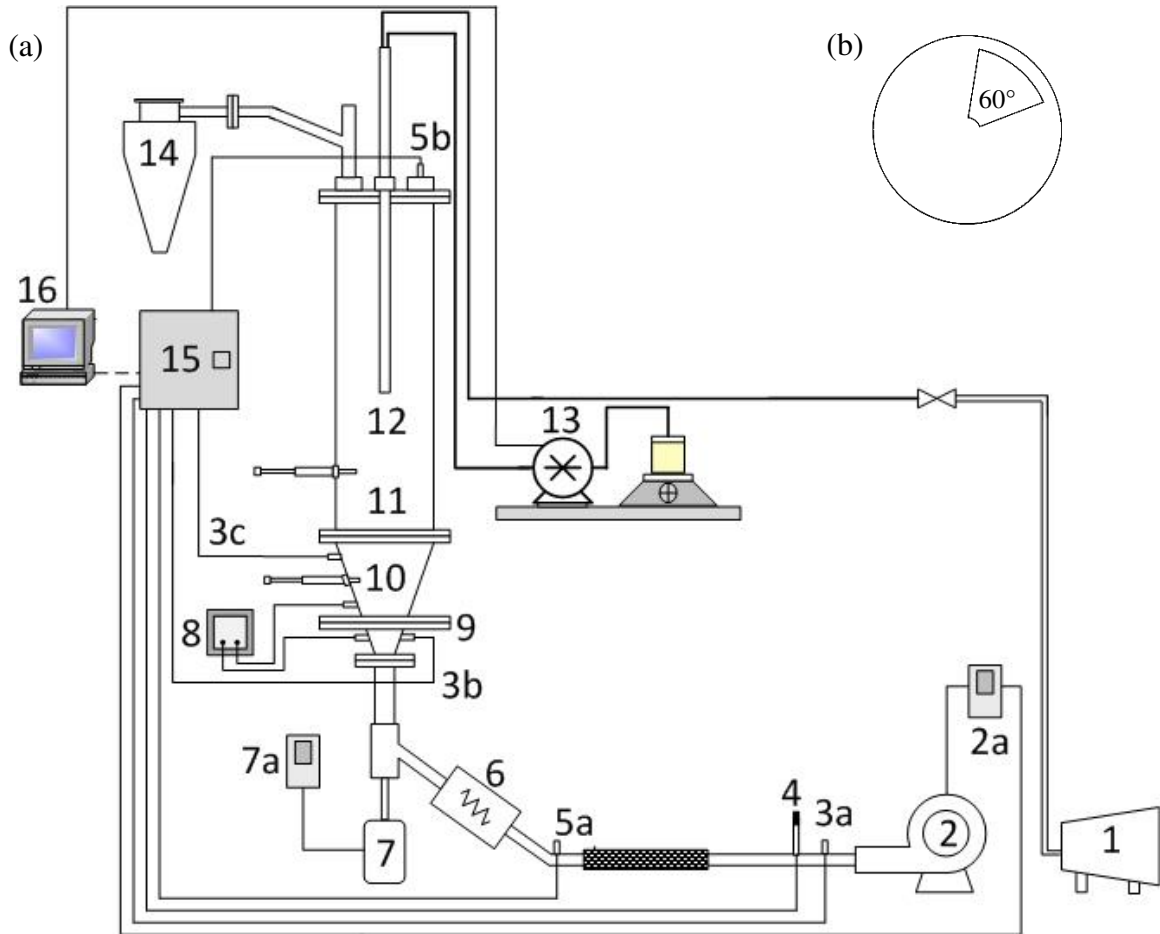


Figura 9: (a) Sistema experimental do leito fluidizado pulsado (adaptado de ANDREOLA *et al.*, 2016); (b) Disco rotativo.

A estrutura principal do leito fluidizado é formada por uma base cônica (10), com dimensões de 0,15 m de altura, 0,075 m de diâmetro interno inferior e 0,15 m de diâmetro interno superior, unida a uma coluna cilíndrica (11), com dimensões de 0,15 m de diâmetro interno e 0,60 m de altura, ambas construídas em acrílico. Na parte superior do leito está um ciclone (14) para retenção dos finos elutriados. Na parte inferior do leito encontra-se o conjunto de distribuição de ar (9), constituído por uma placa distribuidora de aço inox com 1,62 mm de espessura, possuindo orifícios de 1 mm de diâmetro, distribuídos num arranjo triangular. Logo abaixo, localiza-se um disco rotativo com 0,075 m de diâmetro e abertura de 60° (Figura 9 (b)) acionado por um motor (7) (WEG, 0,5 cv, trifásico), que distribui o ar de maneira cíclica, e uma resistência (6) para aquecimento do ar de fluidização, que é fornecido por um soprador (2) (WEG, 7,5 hp). A umidade do ar, na entrada e na saída do leito, é medida por termo-higrômetros (5) (Novus, RHT-XS) e a velocidade do ar após o soprador é medida por anemômetro de fio quente (4) (Delta OHM, HD2903TC2.2).

O transporte da solução ligante até o bico atomizador (12) (Spraying Systems, SU12A) foi feito por uma bomba peristáltica (13) (Cole Parmer, 7780-60, Masterflex L/S). O líquido ligante foi atomizado sobre o leito de partículas e a pressão de atomização foi fornecida por um compressor (1) (Schulz, CSA 7.8/25). Termorresistências Pt100 (3) (Novus, 3,0 x 100 mm) medem a temperatura em pontos específicos do leito e da linha de ar. Uma placa de aquisição de dados (15) (National Instruments, NIcDAQ-9172) transfere os sinais para um computador (16).

O procedimento padrão para operação do equipamento segue os passos descritos na Figura 10.

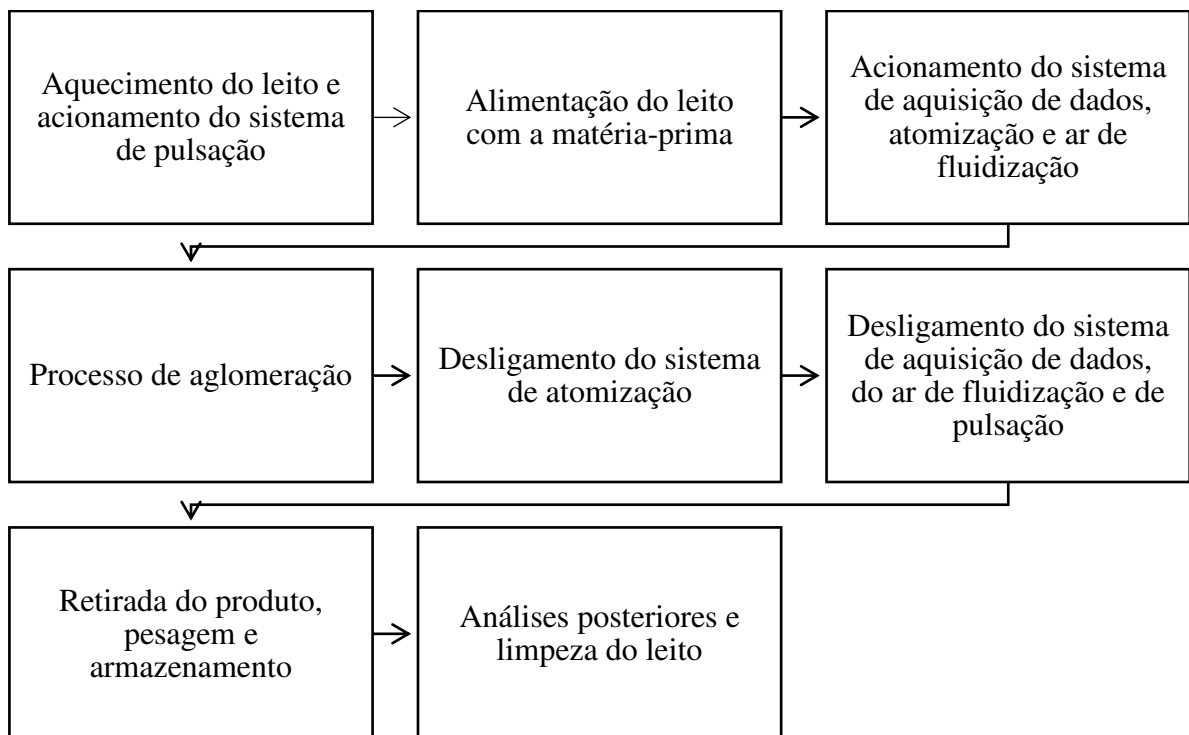


Figura 10: Etapas dos ensaios de aglomeração.

Antes de se iniciar os experimentos, o soprador, a resistência e o sistema de pulsação de ar foram ligados para aquecimento e estabilização do leito. A temperatura foi mantida no valor estabelecido no planejamento experimental e a velocidade do ar de fluidização num valor superior ao determinado no planejamento. O compressor também foi ligado e a pressão do ar de atomização ajustada para o valor de operação.

Após, a velocidade do ar de fluidização foi diminuída para que o leito fosse alimentado pelo topo e assim, evitasse a elutriação das partículas. O soprador foi ajustado

para o valor de velocidade de ar de operação, acima da velocidade mínima. A bomba peristáltica também teve a vazão ajustada para o valor correspondente ao ensaio do planejamento que estava sendo realizado. O processo de aglomeração seguiu-se por tempos determinados em cada ensaio, considerando-se que foi inserido o mesmo volume de líquido ligante em todos os ensaios.

Logo depois, o sistema de atomização foi desligado e procedeu-se com a secagem do produto aglomerado, mantendo-se a temperatura do ensaio em que o planejamento foi executado. Ao término do processo de secagem, a resistência e o soprador foram desligados para que cessasse o ar de fluidização, bem como a aquisição de dados e o sistema de pulsação.

Por fim, o produto foi retirado do leito, teve sua massa medida e foi armazenado em sacos plásticos para as análises posteriores. Procedeu-se, então, com a limpeza do leito.

4.2.4 Ensaio fluidodinâmicos preliminares

Os ensaios iniciais que foram realizados no leito são ensaios fluidodinâmicos a seco, ou seja, sem a aspersão de ligantes, para que seja determinada a velocidade mínima de fluidização. Objetivando condições estáveis de fluidização, os ensaios fluidodinâmicos foram realizados com diferentes cargas de material. Após o carregamento do material no leito, a velocidade do ar foi aumentada gradativamente até uma condição fluidodinâmica limite, depois, a velocidade de ar foi diminuída. Em ambos os casos, registrou-se a queda de pressão no leito. Por meio das curvas de queda de pressão em função da velocidade de ar e análise visual do comportamento do leito, determinou-se a velocidade mínima de fluidização.

Além disso, nos ensaios preliminares foram determinadas quais as variáveis deveriam ficar fixas durante o processo de aglomeração, para isso, foram avaliados velocidade do ar de fluidização, vazão de líquido ligante, rotação da placa distribuidora de ar, pressão de atomização do líquido ligante e altura do bico atomizador, considerando as respostas rendimento, umidade do produto aglomerado e análise visual da fluidização da proteína.

4.2.5 Aglomeração da proteína isolada de ervilha em leite fluidizado pulsado

Para o estudo do processo de aglomeração da proteína de ervilha em pó em leite fluidizado foi proposto planejamento estatístico experimental completo 2^2 com 3 pontos centrais, para verificar a influência das variáveis independentes vazão de ligante (Q_{lig} , $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) e temperatura do ar de atomização (T_{ar} , °C) sobre as respostas rendimento do processo (η , %), diâmetro médio de partículas (d_{pm} , μm) e teor de umidade final (X_f , %), utilizando o *software* Statistica v. 7.0 (StatSoft, Inc.). Para cada variável resposta foi construído um modelo de primeira ordem, conforme a Equação 14.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_{12} \quad (14)$$

Em que, Y é a resposta estimada, X_i é a variável de processo independente e b_i representa o coeficiente do modelo para a variável i .

O rendimento do processo foi obtido pela Equação 15.

$$\eta = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 = \frac{m_i - (m_e + m_{inc} + m_t)}{m_i} \cdot 100 \quad (15)$$

Em que m_f é a massa final dos ensaios; m_i , a massa inicial adicionada ao leite; m_e , a massa de material elutriado; m_{inc} , a massa de perdas decorrentes da incrustação na parede do leite e, m_t , a massa da formação de torrões.

O diâmetro médio de partículas foi determinado conforme a metodologia proposta no item 4.2.1.3; já o teor de umidade, conforme o proposto no item 4.2.1.5.

4.2.6 Caracterização do produto aglomerado

A caracterização do produto aglomerado foi feita pela determinação do tempo de instantaneização, diâmetro médio e distribuição de tamanho de partícula, fluidez, umidade e morfologia, seguindo os mesmos procedimentos apresentados nos itens 4.2.1.2, 4.2.1.3, 4.2.1.4, 4.2.1.5 e 4.2.1.6. A avaliação do aglomerado foi realizada para todas as amostras resultantes dos planejamentos estatísticos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS LIGANTES

A densidade aparente, a reologia e a tensão superficial da solução de goma arábica 15% (m/m) foram determinadas conforme metodologias propostas nos itens 4.2.2.1, 4.2.2.2 e 4.2.2.3. Os dados estão resumidos na Tabela 5. Para a determinação da tensão superficial, a temperatura média foi de 19,2 °C.

Tabela 5: Propriedades físicas para a solução de goma arábica 15% (m/m).

Propriedade	Água	Solução de goma arábica 15% (m/m)
Densidade aparente (g cm ⁻³)	1,00	1,0563 ± 0,0002
Reologia	$n' = 1,00$	$n' = 0,95$
	Newtoniano	Pseudoplástico
Tensão superficial (mN m ⁻¹)	7,2 x 10 ⁶	47,35 ± 0,69

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

5.2.1 Densidade absoluta

A densidade absoluta foi determinada conforme a metodologia apresentada no item 4.2.1. O método da picnometria a gás hélio consiste na determinação do volume de uma massa conhecida de amostra através da variação de pressão do gás em um volume calibrado. Para isso, foi utilizada uma amostra de 3,0567 g, obtendo-se a densidade de 1,2659 ± 0,0035 g cm⁻³, que representa a média de dez testes.

5.2.2 Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas

O diâmetro médio da proteína concentrada de ervilha foi determinado por difração a laser no equipamento Mastersizer-3000 (MAZ3000, Malvern Instruments). Foram obtidos os valores dos percentis D₁₀, D₅₀ e D₉₀, sendo, respectivamente, 33,30 ± 0,17; 81,00 ± 0,61 e 181,92 ± 1,93 μm. Estes valores representam a média de dez repetições.

A Figura 11 apresenta a distribuição do tamanho de partícula e a distribuição cumulativa de tamanho de partícula para a proteína de ervilha obtida do fornecedor.

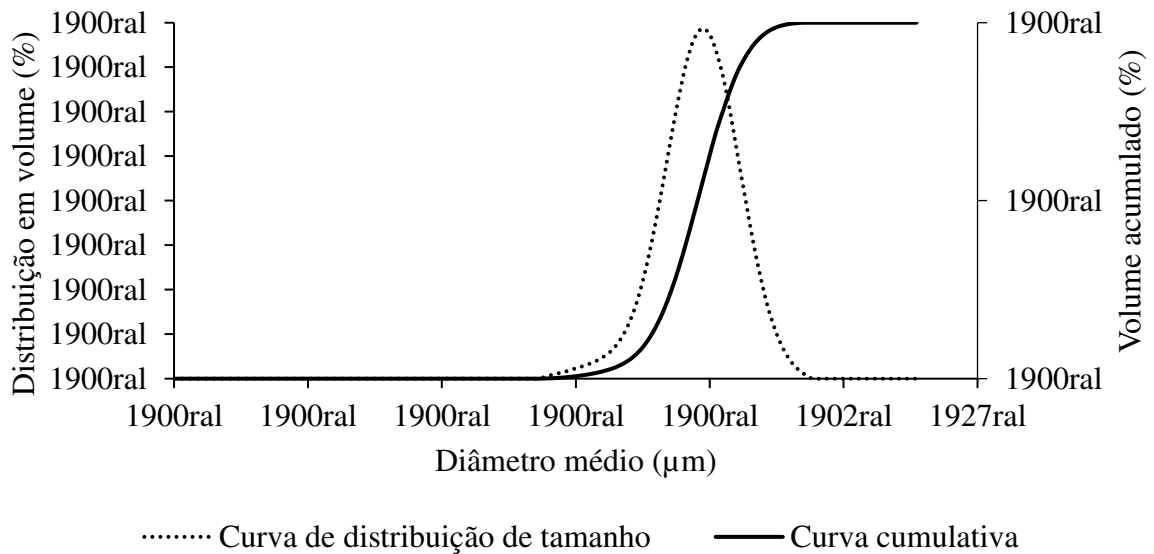


Figura 11: Curva da distribuição de tamanho de partícula e curva cumulativa de tamanho de partícula para a proteína de ervilha.

A partir da Figura 11, percebe-se que as menores partículas têm por volta de $7 \mu\text{m}$ e, as maiores, um pouco mais de $450 \mu\text{m}$, evidenciando uma distribuição ampla e com possibilidade de que a aglomeração em leito fluidizado produza aglomerados maiores, diminuindo, principalmente a presença de finos.

5.2.3 Classificação de Geldart e u_{mf}

A classificação de Geldart diz respeito ao comportamento fluidodinâmico das partículas. A proteína isolada de ervilha foi caracterizada como sendo um pó fino com densidade absoluta e diâmetro médio de partículas de, respectivamente, $1,2659 \pm 0,0035 \text{ g cm}^{-3}$ e $81,00 \pm 0,61 \mu\text{m}$. Desta forma, o comportamento fluidodinâmico da proteína isolada de ervilha pode ser teoricamente classificado como pertencente ao Grupo A de Geldart, isto é, durante a fluidização, o leito particulado deve se expandir consideravelmente e apresentar intensa agitação (Figura 12).

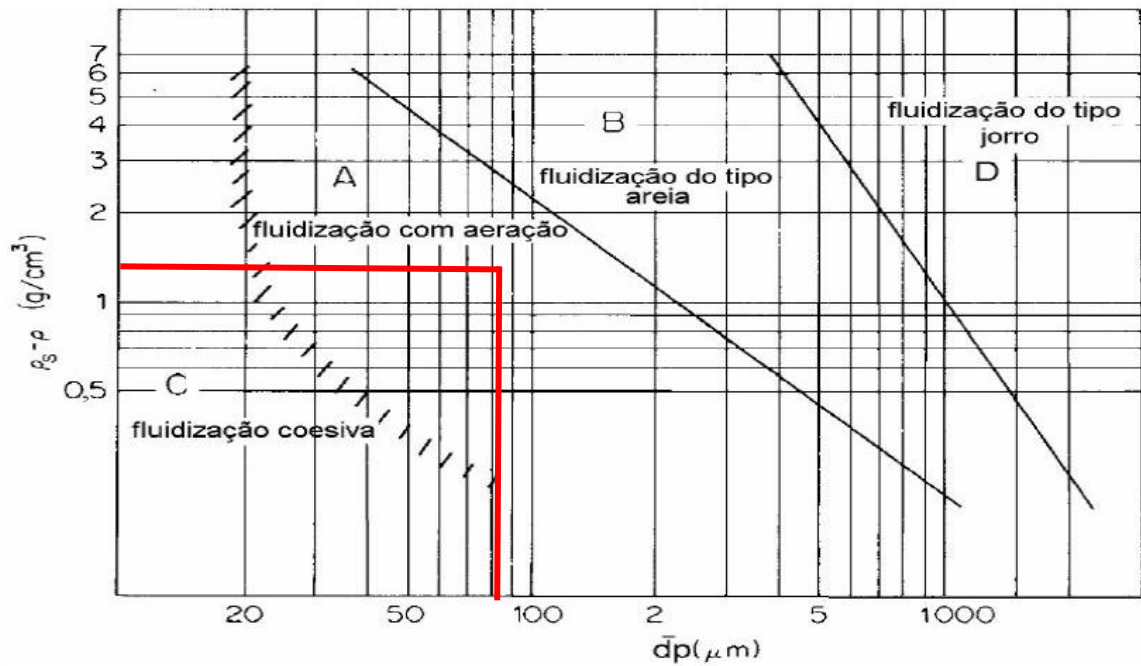


Figura 12: Classificação de Geldart para a proteína isolada de ervilha.

A velocidade mínima de fluidização das partículas foi determinada por análise visual da expansão do leito. Experimentalmente, foi estipulada a curva fluidodinâmica da Figura 13, que representa a evolução da queda de pressão em função da velocidade superficial de ar. Comparando a análise visual e os dados da curva, determinou-se a velocidade mínima de fluidização em leito pulsado como sendo $0,31 \text{ m s}^{-1}$.

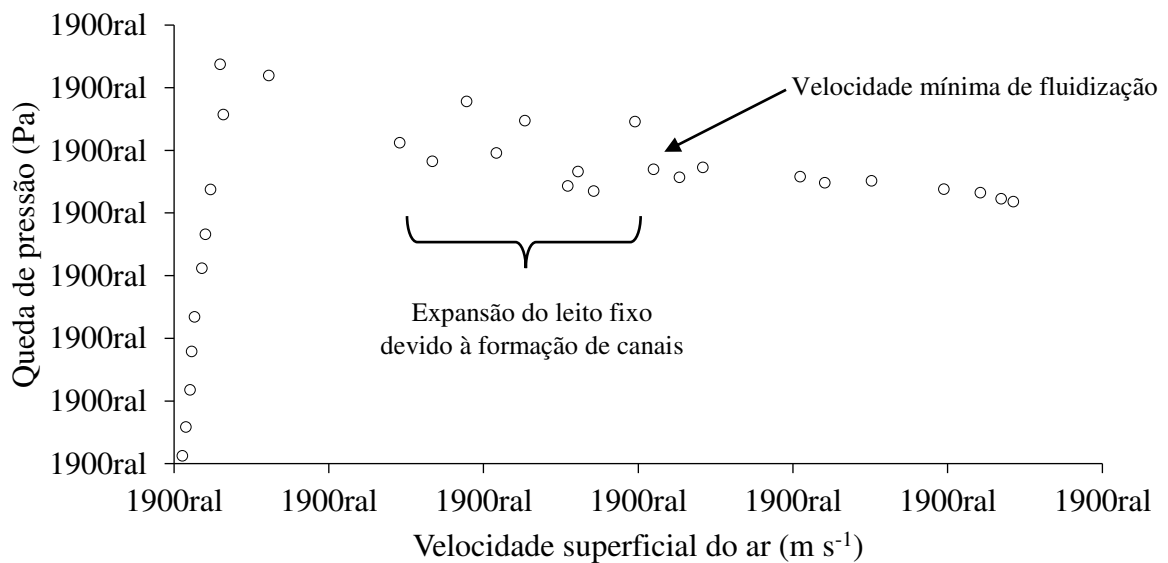


Figura 13: Curva fluidodinâmica para determinação da velocidade mínima de fluidização da proteína isolada de ervilha.

Quando o sistema foi operado em velocidades próximas à mínima fluidização, entre 0,15 e 0,31 m s⁻¹, houve a formação de canais preferenciais que dificultou a movimentação das partículas no leito. Comportamento semelhante foi relatado por Dacanal (2009) ao estudar a fluidodinâmica da polpa de acerola em pó, que apresentava densidade de 1,127 g cm⁻³ e diâmetro médio de 73,2 µm, valores muito próximos aos determinados para a proteína isolada de ervilha.

A Figura 13 mostra a mudança do perfil de queda de pressão com o aumento da velocidade superficial de ar. Embora na teoria, a velocidade mínima de fluidização seja determinada pela redução da velocidade superficial do ar, neste caso, sua determinação foi realizada por comparação entre o que foi observado visualmente e os dados da curva fluidodinâmica pelo aumento da velocidade do ar de fluidização, uma vez que não houve coincidência entre as retas de acréscimo e decréscimo de velocidade superficial. Comportamento semelhante foi observado por Noda *et al.* (1986), que em seus experimentos também observaram tal discrepância, associando tal fato a grande faixa de distribuição granulométrica do material.

Segundo Dacanal *et al.* (2013), o comportamento fluidodinâmico pode ser afetado por forças de adesão, que variam com a distribuição de tamanho, morfologia e propriedades físicas, como densidade, área superficial e porosidade. Além disso, há a dissipação de energia cinética quando as partículas se chocam entre si ou quando se chocam com as paredes do leito; essa dissipação promove um aumento da coesão do leito, que é dependente da taxa de deformação, temperatura, teor de umidade e composição química das partículas.

O pico de queda de pressão (318,71 Pa) ocorreu numa velocidade de 0,03 m s⁻¹. Na faixa de velocidades de 0,03 a 0,31 m s⁻¹, ocorreu uma pequena expansão do leito e formação de canais preferenciais, fato observado pela oscilação dos valores de queda de pressão nesta faixa. Após 0,31 m s⁻¹ iniciou-se a fluidização efetiva do leito, portanto, esta foi considerada a velocidade mínima de fluidização. Para os testes de aglomeração, utilizou-se velocidades superficiais de ar 10% superior à mínima fluidização, ou seja, 0,34 m s⁻¹.

5.3 AGLOMERAÇÃO DA PROTEÍNA ISOLADA DE ERVILHA

5.3.1 Umidade

A umidade, as condições de critério de desligamento e temperatura que foram utilizados no analisador de umidade por infravermelho foram determinados conforme o item 4.2.1.5, para a proteína isolada de ervilha. A umidade determinada em estufa foi de $6,4 \pm 0,2$ % (b.u.). Os dados obtidos durante a calibração do analisador de umidade por infravermelho são mostrados na Figura 14. Para efeito de comparação os valores referentes à determinação em estufa a 105 °C por 24 h foram adicionados ao gráfico.

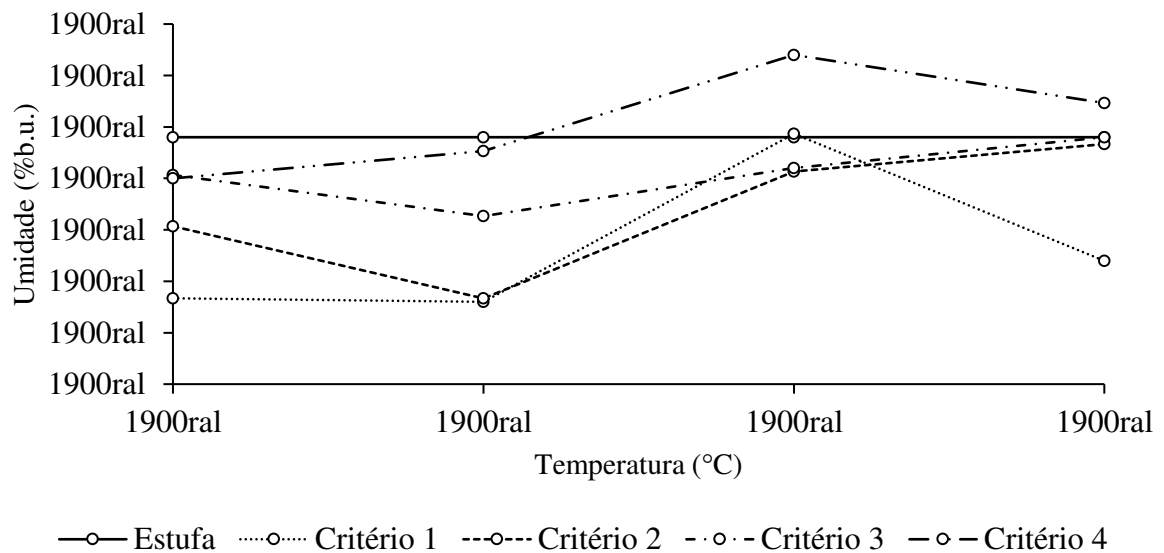


Figura 14: Curvas de calibração do analisador de umidade por infravermelho para a proteína isolada de ervilha.

Pode ser observado que o critério de desligamento 1, diminuição de peso (Δg) por unidade de tempo (Δt) menor que 0,01 g/20s, associado a temperatura de 110 °C, apresentou valor mais próximo daquele determinado por meio do método de referência. Esta condição foi utilizada para a análise do conteúdo de umidade nos ensaios de aglomeração da proteína isolada de ervilha em leite fluidizado.

5.3.2 Variáveis do processo

A aglomeração da proteína isolada de ervilha em leito fluidizado pulsado foi realizada por meio da atomização de água e solução de goma arábica, ambas em temperatura ambiente, utilizadas como ligantes. As variáveis independentes foram temperatura do ar de fluidização e vazão de ligante. As variáveis resposta foram rendimento, conteúdo de umidade e diâmetro médio.

As condições massa de amostra e frequência de rotação da placa distribuidora foram avaliadas em ensaios de fluidização anteriores, verificando-se que os valores mais adequados foram 0,20 kg e 4,0 Hz, respectivamente. A análise destas condições foi realizada com base em observações visuais. A massa de amostra fixada se mostrou mais adequada, porque com massas menores, as partículas eram elutriadas com velocidades de ar muito baixas e, com massas maiores, a velocidade de ar suportada pelo equipamento não era suficiente para que ocorresse a fluidização. No que diz respeito à rotação, este valor foi fixado, pois em rotações superiores, o comportamento do leito se assemelhava à fluidização convencional, porém com considerável carreamento das partículas, e, em rotações mais baixas, houve dificuldade de fluidização.

Algumas condições (velocidade do ar de fluidização, v_{ar} ; vazão de ligante, Q_{lig} ; pressão de atomização, P_{at} ; altura do bico atomizador, H_{at}) foram analisadas conforme observações realizadas nos ensaios preliminares, considerando rendimento (η) e umidade das amostras (X_f) ao fim do processo de aglomeração. As condições usadas nos testes preliminares estão dispostas na Tabela 6.

Tabela 6: Condições operacionais analisadas nos ensaios preliminares.

Condição operacional	Ensaio								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
v_{ar} (m s ⁻¹)	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,34	0,39	0,34	0,34
Q_{lig} (cm ³ min ⁻¹)	2,2	2,4	2,6	2,4	2,4	2,4	2,4	3,4	3,8
P_{at} (psi)	10,0	10,0	10,0	7,0	7,0	7,0	5,0	7,0	7,0
H_{at} (mm)	300	300	300	300	400	300	300	300	300
η (%)	46,88	62,92	56,87	63,33	44,04	66,41	54,09	64,88	68,75
X_f (%)	3,7	4,0	4,3	4,7	4,2	4,6	4,4	5,3	6,3

Verifica-se que com o aumento da vazão de água (ensaios 1, 2 e 3), houve um aumento considerável do rendimento (do ensaio 1 para o 2) e um pequeno aumento da umidade, porém ainda mantida num valor baixo. Quanto a variação da pressão de atomização, a mudança de 10,0 para 7,0 psi (ensaios 2 e 4) fez com que o rendimento se mantivesse praticamente constante, entretanto, quando a mudança foi feita de 7,0 para 5,0 psi (ensaios 4 e 7) o rendimento caiu por volta de 15%. No ensaio 6 foi realizada a diminuição da velocidade do ar de fluidização, acarretando num rendimento alto e numa umidade menor em comparação ao ensaio 2. No que diz respeito à altura do atomizador, quando variado de 300 para 400 mm (ensaios 4 e 5) o rendimento foi diminuído em aproximadamente 30%. Os ensaios 8 e 9 correspondem ao aumento considerável da vazão de ligante, para determinar um ponto em que a umidade do material aglomerado atingisse a mesma umidade da matéria-prima. Nas condições do ensaio 9, a máxima vazão conseguida foi de $3,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, e umidade de 6,3%.

Todos os ensaios foram realizados por 20 min na fase de atomização e 10 min na fase de secagem. Tempos de atomização superiores podem acarretar em mudanças no regime de fluidização, chegando a uma possível defluidização do leito. Longos tempos de secagem favorecem o atrito e a quebra das partículas no interior do leito. Uma vazão de $3,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ durante 20 min de operação faz com que seja atomizado um volume de 76 mL de líquido ligante. Este volume de líquido ligante foi usado em todos os ensaios de aglomeração.

As condições operacionais que foram fixadas e os níveis em que foram fixadas estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Variáveis fixadas utilizadas no processo de aglomeração da proteína isolada de ervilha.

Condição operacional	Nível
Velocidade de fluidização (m s^{-1})	0,34
Pressão de atomização (psi)	7,0
Altura do bico aspersor (mm)	300
Massa de amostra (kg)	0,20
Frequência de pulsação (Hz)	4,0
Volume de líquido (mL)	76,0

5.3.3 Planejamento estatístico experimental

As faixas de operação e os níveis utilizados nos planejamentos estatísticos experimentais completos do processo de aglomeração foram determinados segundo observações em experimentos preliminares. Os fatores temperatura do ar de fluidização e vazão de solução ligante foram variados em dois níveis, 65 e 85 °C e 2,4 e 3,8 cm³ min⁻¹.

Objetivando analisar as variáveis do processo de aglomeração em leito fluidizado, realizou-se dois planejamentos completos 2² com 3 pontos centrais, totalizando 7 experimentos em cada, sendo o primeiro utilizando água como líquido ligante e o segundo, solução de goma arábica 15% (m/m). Os níveis em que as variáveis independentes foram estudadas foram -1, 0 e +1, como mostrado na Tabela 8.

Tabela 8: Variáveis independentes e respectivos intervalos de estudo.

Variável	Nomenclatura	-1	0	+1	Unidade
Temperatura do ar	TAR	65	75	85	°C
Vazão de ligante	QLG	2,4	3,1	3,8	cm ³ min ⁻¹

As variáveis de resposta do planejamento foram obtidas a partir dos resultados médios das análises de rendimento (YLD), umidade (UMD) e diâmetro médio (DPM), utilizando 90% de confiança.

A Tabela 9 mostra a matriz do planejamento 2² com 3 pontos centrais. Com o auxílio do *software* Statistica v. 7.0, foram realizados os cálculos estatísticos para verificação dos efeitos das variáveis independentes nas respostas.

Tabela 9: Planejamento experimental completo 2² com 3 pontos centrais.

Ensaio	TAR	QLG
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

A Tabela 10 mostra a matriz do planejamento experimental completo 2^2 com 3 pontos centrais juntamente com os resultados obtidos em cada ensaio quando usou-se água como líquido ligante. A seleção dos parâmetros de processo que possuem efeitos significativos foi feita a partir da influência que as variáveis independentes têm sobre as variáveis resposta.

Tabela 10: Condições de processo utilizadas nos ensaios do planejamento experimental e respostas obtidas em cada ensaio usando água como líquido ligante.

Ensaio	TAR (°C)	QLG (cm ³ min ⁻¹)	YLD (%)	UMD (%)	DPM (µm)
1	65	2,4	61,72	5,9	358,6
2	65	3,8	69,01	6,5	305,2
3	85	2,4	52,07	2,1	322,5
4	85	3,8	64,10	3,2	304,1
5	75	3,1	61,33	3,9	311,8
6	75	3,1	63,21	3,7	334,6
7	75	3,1	64,03	4,4	302,0

Na Tabela 11 estão a matriz do planejamento experimental e os resultados obtidos em cada ensaio quando usou-se a solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante. Da mesma forma como para o caso da água, a seleção dos parâmetros com efeitos significativos foi feita observando a influência das variáveis independentes nas respostas.

Tabela 11: Condições de processo utilizadas nos ensaios do planejamento experimental e respostas obtidas em cada ensaio usando solução de goma arábica como líquido ligante.

Ensaio	TAR (°C)	QLG (cm ³ min ⁻¹)	YLD (%)	UMD (%)	DPM (µm)
1	65	2,4	68,26	5,0	515,7
2	65	3,8	73,03	4,9	408,8
3	85	2,4	60,73	2,0	411,8
4	85	3,8	74,33	2,8	419,7
5	75	3,1	68,26	3,2	493,4
6	75	3,1	65,70	3,2	403,5
7	75	3,1	63,97	2,4	491,1

De modo geral, é interessante observar que os resultados tanto para a aglomeração da proteína isolada de ervilha com água, quanto com solução de goma arábica 15% (m/m) podem ser considerados satisfatórios, tendo em vista que foram obtidos rendimentos superiores a 52%, atingindo rendimento máximo de aproximadamente 74% no ensaio 4 para aglomeração com goma arábica. Além disso, o conteúdo de umidade foi abaixo de 6,4%, que é o conteúdo de umidade da matéria-prima, exceto para o ensaio 2 na aglomeração com água, indicando que o produto aglomerado pode ter maior tempo de armazenamento, já que uma menor quantidade de água livre não favorece a deterioração do produto. Também, em todos os casos, o diâmetro médio das partículas apresentou aumento considerável, sendo superiores a 302 μm para aglomeração com água e a 403 μm para aglomeração com solução de goma arábica.

Ao se comparar as aglomerações com os dois ligantes entre si, em geral, nota-se que ao usar solução de goma arábica as respostas obtidas foram melhores do que as obtidas com aglomeração com água, ou seja, rendimentos e diâmetros médios foram superiores e conteúdos de umidade foram inferiores.

5.3.4 Influência das variáveis de processo

Os tópicos a seguir reúnem a análise dos efeitos principais e das interações sobre as respostas rendimento, conteúdo de umidade e diâmetro médio das partículas. As análises foram realizadas considerando-se nível de confiança de 90%. Além disso, também são apresentados os gráficos de Pareto com os efeitos padronizados, bem como os modelos, a ANOVA e as superfícies de resposta, considerando a aglomeração da proteína isolada de ervilha com água e com solução de goma arábica 15% (m/m) como líquidos ligantes.

5.3.4.1 Rendimento

A análise dos efeitos principais e interações estão representados na Tabela 12, em que o rendimento é a variável resposta, quando utilizou-se água como líquido ligante. Os efeitos padronizados estão ilustrados no gráfico de Pareto por meio da Figura 15. Considerou-se 90% de confiança para que os efeitos fossem significativos.

Tabela 12: Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando água como ligante, utilizando erro puro para o rendimento do processo.

	Efeito	Desvio padrão	Intervalo de confiança -90%	Intervalo de confiança +90%	Coefficiente
Média	62,7671	1,28520	59,0144	66,5199	62,7671
(1)TAR	-7,2800	3,4003	-17,2089	2,6489	-3,6400
(2)QLG	9,6600	3,4003	-0,2689	19,5889	4,8300
(1)by(2)	2,3700	3,4003	-7,5589	12,2989	1,1850

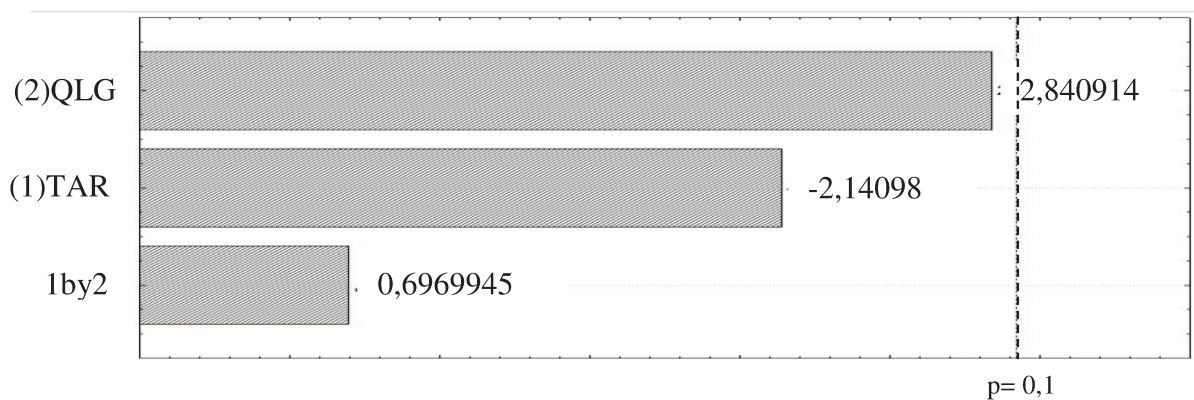


Figura 15: Gráfico de Pareto para o rendimento do processo de aglomeração da proteína isolada de ervilha usando água como líquido ligante.

Analisando-se a Tabela 12 e a Figura 15, percebe-se que, nem os efeitos principais, nem o efeito da interação foram significativos a 90% de confiança. Desta maneira, não é possível que seja gerado um modelo que represente a resposta analisada. Entretanto, os resultados da análise estatística, na forma que estão, podem ser usados para indicar um comportamento da variável resposta perante as variáveis dependentes. Pelo gráfico de Pareto da Figura 15, a vazão de ligante exerce um efeito positivo na resposta, ou seja, a variação de um nível menor para um nível maior faz com que o rendimento aumente. De modo contrário, a temperatura tem efeito negativo, ou seja, a variação de um nível menor para um maior proporciona diminuição do rendimento.

A análise dos efeitos principais e interações quando se usou solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante estão representados na Tabela 13, em que o rendimento é a variável resposta. Os efeitos padronizados estão ilustrados no gráfico de Pareto por meio da Figura 16. Considerou-se 90% de confiança para que os efeitos fossem significativos.

Tabela 13: Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como ligante, utilizando erro puro para o rendimento do processo.

	Efeito	Desvio padrão	Intervalo de confiança -90%	Intervalo de confiança +90%	Coefficiente
Média	67,7543	0,8158	65,3722	70,1363	67,7543
(1)	-3,1150	2,1583	-9,4173	3,1873	-1,5575
(2)	9,1850	2,1583	2,8827	15,4873	4,5925
(1)by(2)	4,4150	2,1583	-1,8873	10,7173	2,2075

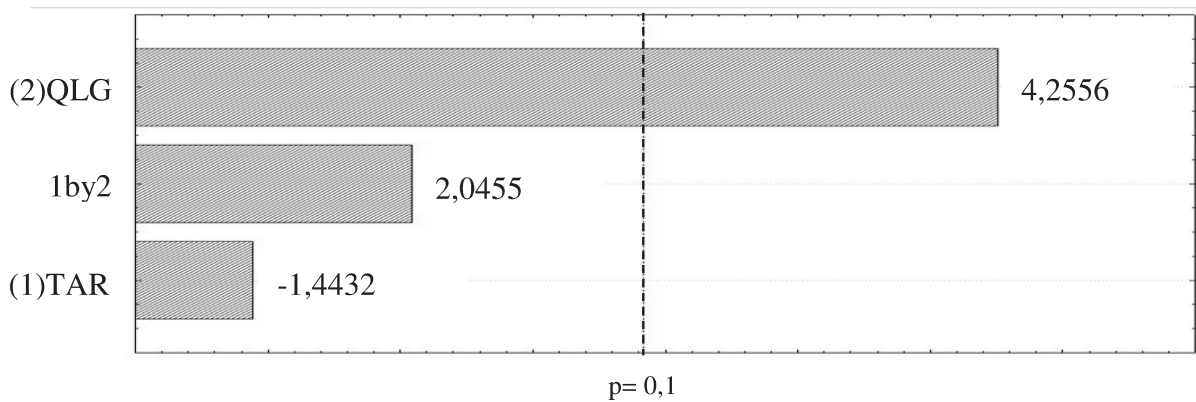


Figura 16: Gráfico de Pareto para o rendimento do processo de aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante.

Analisando-se a Tabela 13 e a Figura 16, percebe-se que o efeito principal TAR e o efeito da interação não foram significativos a 90% de confiança. O efeito exercido pela variável QLG é positivo, indicando que um aumento do rendimento é observado quando se muda a variável vazão de ligante de um nível inferior para um superior.

5.3.4.2 Conteúdo de umidade

A análise dos efeitos principais e das suas interações, considerando nível de confiança de 90%, sobre a resposta conteúdo de umidade, quando utilizou-se água, está representada na Tabela 14. A Figura 27 representa o gráfico de Pareto, com os efeitos padronizados.

Tabela 14: Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando água como ligante, utilizando erro puro para o conteúdo de umidade.

	Efeito	Desvio padrão	Intervalo de confiança -90%	Intervalo de confiança +90%	Coefficiente
Média	4,5143	0,2646	3,7317	5,2868	4,5143
(1)	-4,2000	0,7000	-6,2440	-2,1560	-2,1000
(2)	0,2000	0,7000	-1,8440	2,2440	0,1000
(1)by(2)	0,9000	0,7000	-1,1440	2,9440	0,45000

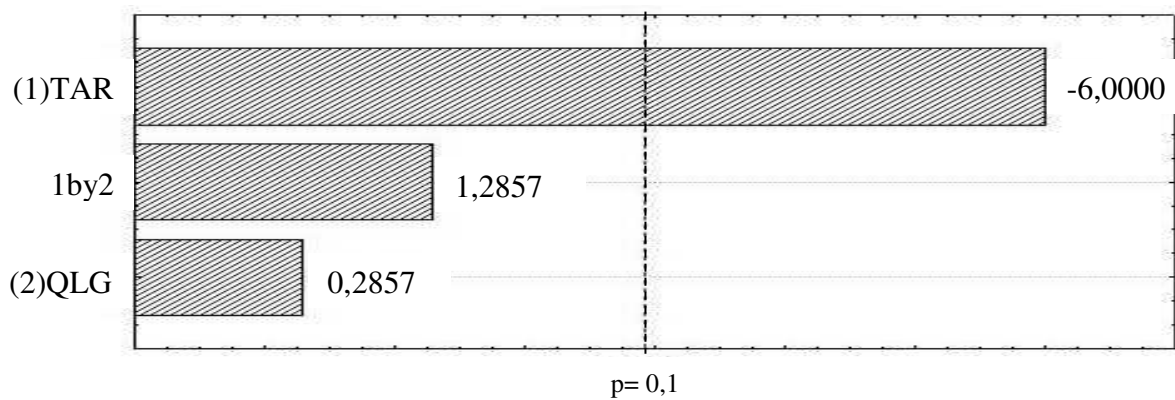


Figura 17: Gráfico de Pareto para o conteúdo de umidade do processo de aglomeração da proteína isolada de ervilha usando água como líquido ligante.

Analisando-se a Tabela 14 e a Figura 17, percebe-se que o efeito principal QLG e o efeito da interação não foram significativos a 90% de confiança. O efeito exercido sobre a resposta pela variável TAR é negativo, ou seja, quando a temperatura do ar de fluidização passa de um nível inferior para um nível superior, o conteúdo de umidade diminui.

A análise dos efeitos principais e interações quando se usou solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante estão representados na Tabela 15, em que o conteúdo de umidade é a variável resposta. Os efeitos padronizados estão ilustrados no gráfico de Pareto por meio da Figura 18. Considerou-se 90% de confiança para que os efeitos fossem significativos.

Tabela 15: Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como ligante, utilizando erro puro para o conteúdo de umidade.

	Efeito	Desvio padrão	Intervalo de confiança -90%	Intervalo de confiança +90%	Coefficiente
Média	3,3571	0,1746	2,8474	3,8669	3,3571
(1)	-2,5500	0,4619	-3,8987	-1,2013	-1,2750
(2)	0,3500	0,4619	-0,9987	1,6987	0,1750
(1)by(2)	0,4500	0,4619	-0,8987	1,7987	0,2250

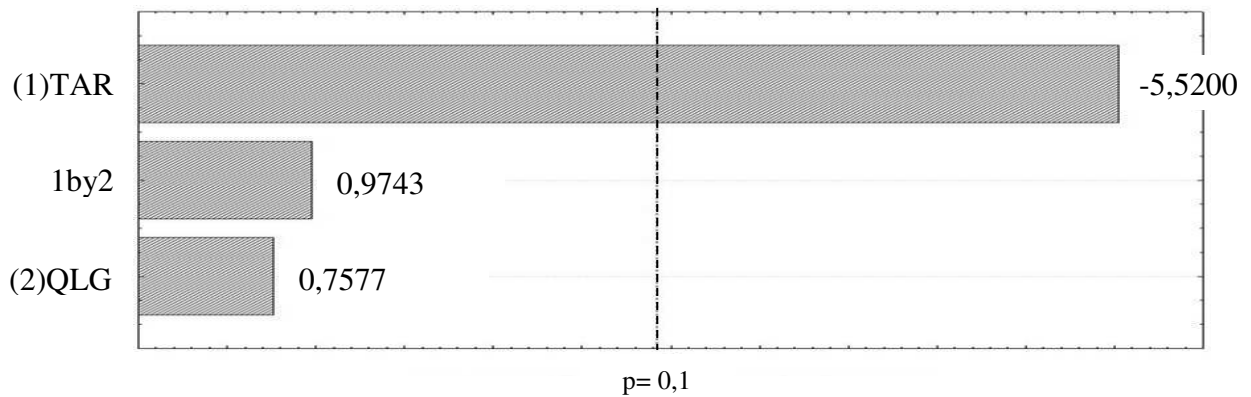


Figura 18: Gráfico de Pareto para o conteúdo de umidade do processo de aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante.

Analisando-se a Tabela 15 e a Figura 18, percebe-se que o efeito principal QLG e o efeito da interação não foram significativos a 90% de confiança. Da mesma forma que para o caso anterior, a variação da temperatura do ar de fluidização de um nível inferior para um nível superior faz o conteúdo de umidade diminuir, indicando que o efeito é negativo.

5.3.4.3 Diâmetro médio das partículas

A análise dos efeitos principais e interações quando se usou água como líquido ligante está representada na Tabela 16, em que o diâmetro médio das partículas é a variável resposta. Os efeitos padronizados estão ilustrados no gráfico de Pareto por meio da Figura 19. Considerou-se 90% de confiança para que os efeitos fossem significativos.

Tabela 16: Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando água como ligante, utilizando erro puro para o diâmetro médio.

	Efeito	Desvio padrão	Intervalo de confiança -90%	Intervalo de confiança +90%	Coefficiente
Média	319,8286	6,3220	301,3684	338,2887	319,8286
(1)	-35,9000	16,7264	-84,7409	12,9409	12,9409
(2)	-18,6000	16,7264	-67,4409	30,2409	30,2409
(1)by(2)	17,5000	16,7264	-31,3409	66,3409	66,3409

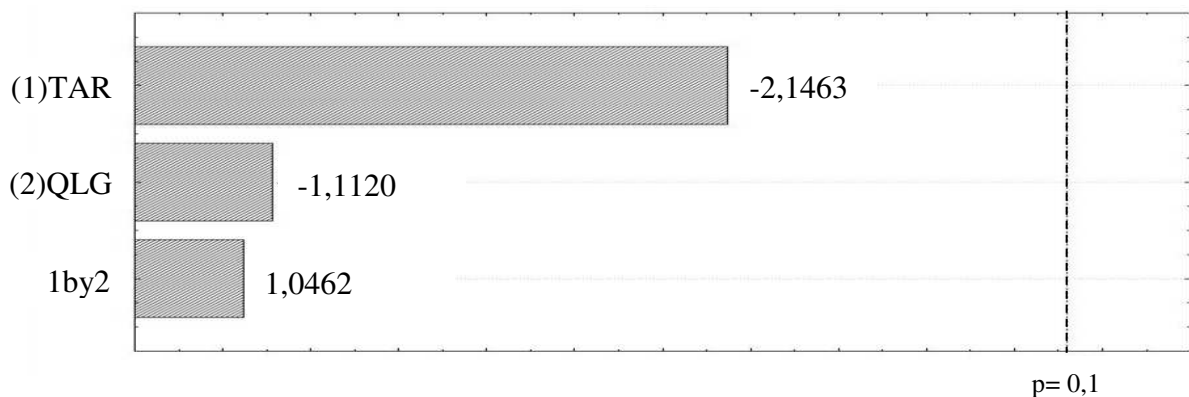


Figura 19: Gráfico de Pareto para o diâmetro médio das partículas para o processo de aglomeração da proteína isolada de ervilha usando água como líquido ligante.

Analisando-se a Tabela 16 e a Figura 19, percebe-se que nem os efeitos principais, nem o efeito da interação destes foram significativos a 90% de confiança. Desta maneira, não é possível que seja gerado um modelo que represente a resposta analisada. Entretanto, os resultados da análise estatística podem ser usados para supor um comportamento da variável resposta perante as variáveis dependentes. Pelo gráfico de Pareto da Figura 19, tanto a temperatura do ar de fluidização quanto a vazão de ligante exercem um efeito negativo na resposta, ou seja, a variação de um nível menor para um nível maior faz com que o diâmetro médio das partículas diminua.

A análise dos efeitos principais e interações quando se usou solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante estão representados na Tabela 17, em que o diâmetro médio das partículas é a variável resposta. Os efeitos padronizados estão ilustrados no gráfico de Pareto por meio da Figura 20. Considerou-se 90% de confiança para que os efeitos fossem significativos.

Tabela 17: Análise dos efeitos principais e de interação do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como ligante, utilizando erro puro para o diâmetro médio.

	Efeito	Desvio padrão	Intervalo de confiança -90%	Intervalo de confiança +90%	Coefficiente
Média	449,1429	19,3717	392,5780	505,7080	449,1429
(1)	-46,5000	51,2527	-196,1570	103,1573	-23,2500
(2)	-49,5000	51,2527	-199,1570	100,1573	-24,7500
(1)by(2)	57,4000	51,2527	-92,2570	207,0573	28,7000

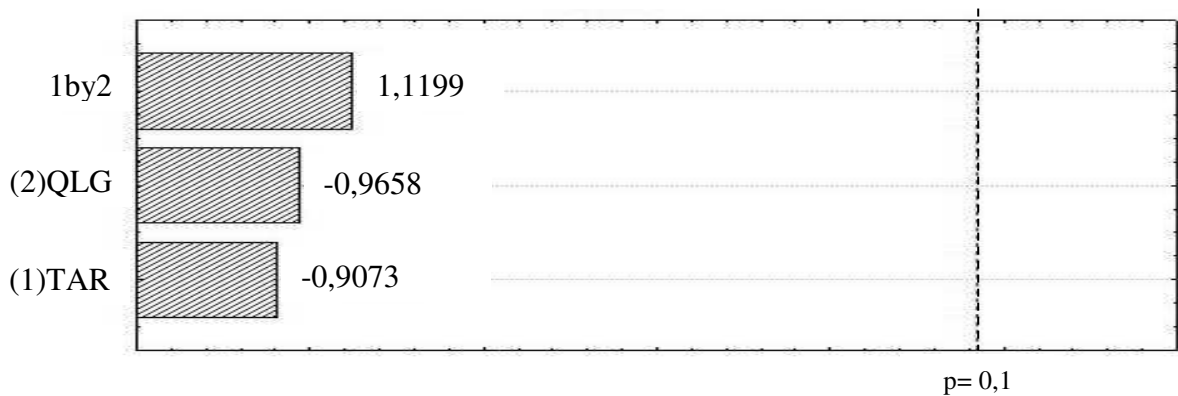


Figura 20: Gráfico de Pareto para o diâmetro médio das partículas para o processo de aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante.

Analisando-se a Tabela 17 e a Figura 20, percebe-se que, como para o caso anterior, nenhum dos efeitos principais, bem como sua interação, foram significativos a 90% de confiança. Isto indica que não é possível propor um modelo que represente a resposta analisada. Entretanto, os resultados da análise estatística podem ser usados para supor um comportamento da variável resposta perante as variáveis dependentes. Pelo gráfico de Pareto da Figura 20, ambas as variáveis dependentes exercem um efeito negativo na resposta, ou seja, a variação de um nível menor para um nível maior faz com que o diâmetro médio das partículas diminua.

5.3.4.4 Análise de variância, modelos e superfícies de resposta

Para a construção do modelo, considerou-se primeiramente todos os fatores, e, eliminando um a um, do menos significativo para o mais, conforme o gráfico de Pareto,

avaliou-se o valor do R^2 ajustado. O modelo é significativo quando o valor do R^2 ajustado atinge seu valor máximo com a eliminação dos fatores não-significativos.

Para um modelo ser considerado estatisticamente significativo, o valor de F calculado para verificar a significância da regressão ($F_{R,r}$) tem que 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. O teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo ($F_{faj,ep}$) deve apresentar um valor muito menor que o valor tabelado.

Para determinar se o modelo é significativo, foi realizada análise de variância (ANOVA) para todas as três respostas, tanto para a aglomeração com água, quanto para a aglomeração com solução de goma arábica 15% (m/m), exceto para as respostas rendimento na aglomeração com água e diâmetro médio das partículas na aglomeração com ambos os ligantes, pois nenhum efeito foi significativo num nível de significância de 90%. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 18, 19 e 20.

Tabela 18: Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante, tendo rendimento do processo como resposta.

Fonte de variação	Somas Quadráticas	Graus de Liberdade	Médias Quadráticas
Regressão (R)	103,8564	2	51,9282
Resíduos (r)	35,6098	4	8,9025
Falta de ajuste (faj)	26,2929	2	13,1465
Erro puro (ep)	9,3169	2	4,6585
Total (T)	139,4662	6	23,2444

$R^2 = 0,7447$; R^2 ajustado = $0,6170$; % máxima de variação explicável = $0,9332$.

Tabela 19: Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando água como líquido ligante, tendo conteúdo de umidade como resposta.

Fonte de variação	Somas Quadráticas	Graus de Liberdade	Médias Quadráticas
Regressão (R)	18,4500	2	9,2250
Resíduos (r)	1,5386	4	0,3846
Falta de ajuste (faj)	0,5586	2	0,2793
Erro puro (ep)	0,9800	2	0,4900
Total (T)	19,9886	6	3,3314

$R^2 = 0,9230$; R^2 ajustado = $0,8845$; % máxima de variação explicável = $0,9510$.

Tabela 20: Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento experimental da aglomeração da proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante, tendo conteúdo de umidade como resposta.

Fonte de variação	Somas Quadráticas	Graus de Liberdade	Médias Quadráticas
Regressão (R)	6,5025	1	6,5025
Resíduos (r)	1,6946	5	0,3389
Falta de ajuste (faj)	1,2680	3	0,4227
Erro puro (ep)	0,4267	2	0,2133
Total (T)	8,1971	6	1,3662

$R^2 = 0,7933$; R^2 ajustado = $0,7519$; % máxima de variação explicável = $0,9480$.

A Tabela 21 apresenta os dados de F de Fisher calculados e tabelados para a regressão e os resíduos, bem como para a falta de ajuste e o erro puro. Além disso, apresenta os modelos para os casos em que os efeitos foram significativos a 90% de confiança

Tabela 21: Valores de F de Fisher para regressão, resíduos, falta de ajuste e erro puro, e modelos para os casos em que os efeitos foram significativos a 90% de confiança.

Ligante	$F_{R,r}$		$F_{aj,ep}$		Modelo
	Calc.	Tab.	Calc.	Tab.	
Variável resposta: Rendimento					
Água	-	-	-	-	-
GA	5,8330	4,3246	2,8221	9,0000	$Y = 67,75 + 4,59X_2 + 2,21X_1X_2$ (16)
Variável resposta: Conteúdo de umidade					
Água	23,9833	4,3246	0,5700	9,0000	$Y = 4,51 - 2,10X_1 + 0,45X_1X_2$ (17)
GA	19,1855	4,0604	1,9812	9,1618	$Y = 3,36 - 1,28X_1$ (18)
Variável resposta: Diâmetro médio					
Água	-	-	-	-	-
GA	-	-	-	-	-

GA: goma arábica.

Analisando a Tabela 21 verifica-se que, em cada caso, os $F_{R,r}$ calculados são maiores do que os $F_{R,r}$ tabelados, indicando que os modelos são significativos. Embora o valor de $F_{R,r}$ calculado para a resposta rendimento na aglomeração com solução de goma arábica não seja muito maior do que o de $F_{R,r}$ tabelado prosseguiu-se com o segundo teste F , para verificar a falta de ajuste. Nos outros casos, os $F_{R,r}$ calculados são cerca de 5 vezes maiores do que os $F_{R,r}$ tabelados. Os modelos não apresentaram indícios de falta de ajuste, já que os $F_{faj,ep}$ calculados são menores do que os $F_{faj,ep}$ tabelados, quando excluiu-se o efeito principal TAR da Equação 16, o efeito principal QLG da Equação 17, e o efeito principal QLG e o efeito da interação da Equação 18. Portanto, as equações dos modelos podem ser consideradas significativas a 90% de confiança e usadas para fins preditivos.

De posse dos modelos significativos e preditivos, é possível determinar as superfícies de resposta para cada caso. Para os casos em que os efeitos não foram significativos a 90% de confiança também foram geradas superfícies de resposta, entretanto estas superfícies não podem ser usadas para fins de predição de resultados, podendo somente ser feita uma análise qualitativa, isto é, somente pode ser apontada uma tendência da variável resposta em função das variáveis dependentes. As superfícies de resposta estão ilustradas na Figura 21.

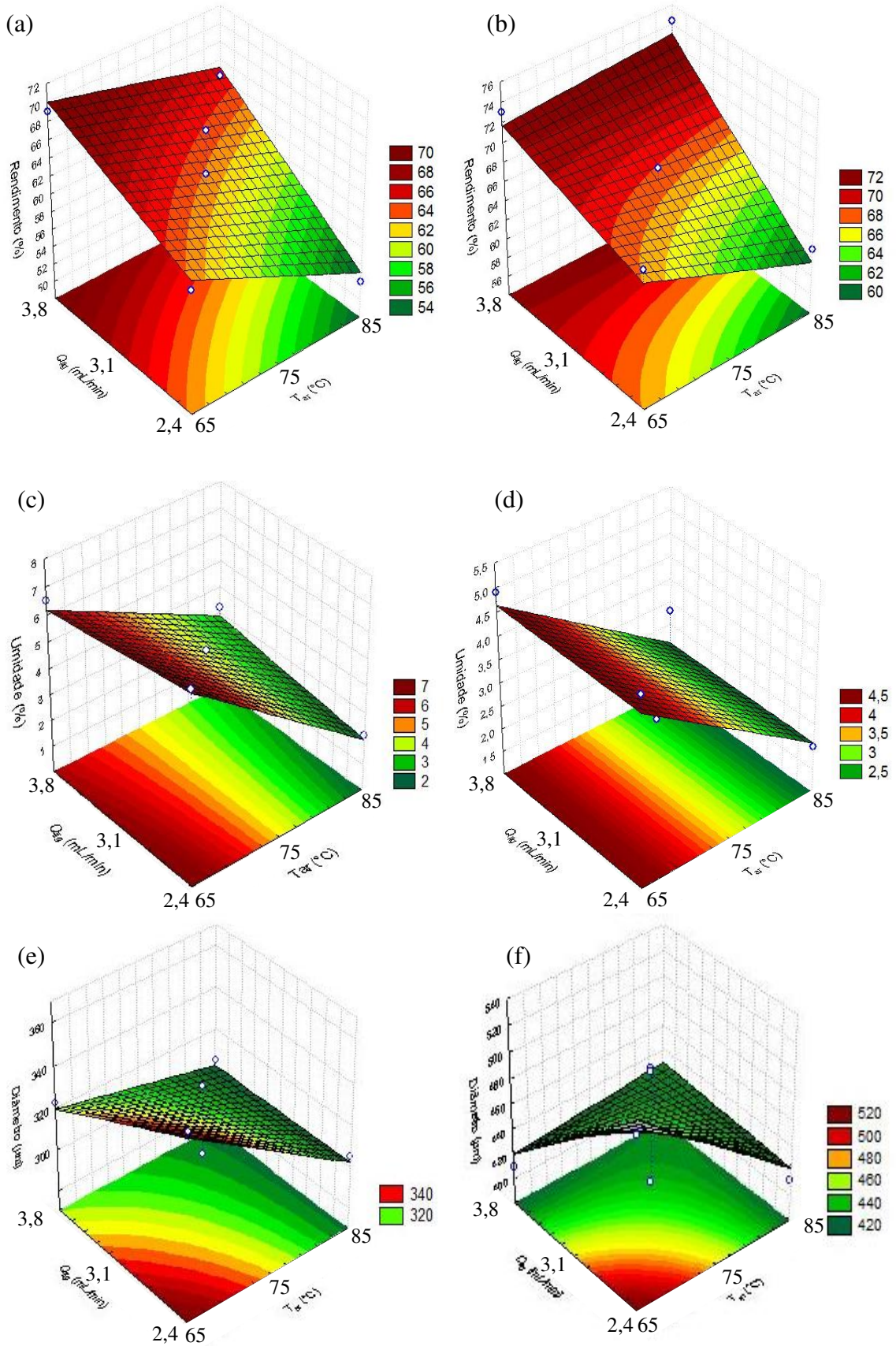


Figura 21: Superfícies de resposta para o rendimento do processo, conteúdo de umidade e diâmetro médio de partícula, usando água ((a), (c) e (e)) e solução de goma arábica 15% (m/m) ((b), (d) e (f)).

A Figura 21 (a) mostra a superfície de resposta obtida a partir dos coeficientes, mesmo que estes não sejam significativos, da resposta rendimento na aglomeração com água. Conforme já explicitado, a superfície gerada não serve para prever quantitativamente as respostas, indicando somente qualitativamente uma tendência de quais devem ser os níveis das variáveis para que o rendimento aumente ou diminua. Percebe-se que menores temperaturas de ar de fluidização e maiores vazões de ligantes proporcionam maior 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, o que deixa a superfície das partículas mais secas (MACHADO *et al.*, 2014); se a secagem ocorre antes do contato efetivo do ligante com o material, as partículas menores são arrastadas para fora do leito. A combinação dos dois fatores nos níveis indicados mostra que uma alta vazão de ligante e uma baixa temperatura do ar de fluidização favoreceram molhamento das partículas no leito e secagem mais lenta, favorecendo o crescimento dos grânulos e menor elutriação.

Pela análise da Figura 21 (b), nota-se que para temperaturas de ar de fluidização mais altas e vazões também no nível mais alto, o rendimento é maior. Isto possivelmente ocorre pelo fato de que o comportamento mais viscoso da solução de goma arábica proporciona formação de pontes sólidas mais estáveis, além de grânulos maiores e mais resistentes, evitando sua quebra (CODEMO *et al.*, 2013; HIRATA, 2015). Com a quebra dificultada, há a formação de poucos finos durante o processo, resultando numa baixa elutriação e conseqüente aumento do rendimento. Além de que a alta temperatura proporciona que a secagem das pontes pela evaporação da parte aquosa da solução seja mais rápida, favorecendo o surgimento dos grânulos mais brevemente no processo.

Analisando-se a Figura 21 (c), percebe-se que maiores temperaturas de ar de fluidização e menores vazões de ligantes proporcionam menor conteúdo de umidade. O aumento da temperatura do ar de fluidização promove a evaporação da água do sistema, deixando o produto mais seco. Do mesmo modo que a diminuição da vazão de ligante faz o conteúdo de umidade diminuir, porque o ligante umedece menos as partículas num mesmo intervalo de tempo e, quando associado a temperaturas mais altas, a evaporação do ligante é mais efetiva. Resultados análogos foram encontrados por Andreola *et al.* (2015) na aglomeração de colágeno hidrolisado usando maltodextrina como ligante e por Machado *et al.* (2014) quando aglomerou proteína isolada de soja usando água como líquido ligante.

Avaliando a Figura 21 (d), percebe-se que quanto maior a temperatura do ar de fluidização, menor é o conteúdo de umidade do produto, independente da vazão de ligante, que não exerceu influência significativa sobre o conteúdo de umidade. Como visto, qualquer combinação dos fatores vazão de ligante e temperatura podem ser usados, já que o conteúdo de umidade em todos eles foi menor do que o conteúdo de umidade da matéria-prima, 6,4%.

As Figuras 21 (e) e (f) evidenciam um comportamento semelhante entre a aglomeração com água e com solução de goma arábica 15% (m/m). Para os dois casos, os maiores diâmetros foram obtidos quando foram utilizados menores valores tanto de temperatura quanto de vazão. No caso da aglomeração com água, obteve-se diâmetros superiores a 300 μm em todos os ensaios e, para a aglomeração com solução de goma arábica, superiores a 400 μm ; indicando um aumento de 3,7 e 5 vezes, respectivamente, quando comparados com a matéria-prima. Segundo Hirata (2015), o comportamento não-newtoniano da solução de goma arábica justifica o maior aumento das partículas, atribuindo esse comportamento à viscosidade da solução, já que isso está ligado à quantidade de sólidos na solução. Além de que, de acordo com An e Lee (2012) existe uma variação no espalhamento de gotas de soluções não-newtonianas ao se chocar com uma superfície sólida. A viscosidade de soluções não-newtonianas varia durante todo o processo de impacto, enquanto que a de soluções newtonianas não varia. Durante o processo de aglomeração, quando as gotas da solução de goma arábica se chocaram com as partículas, devido ao seu comportamento reológico, propriedades viscoelásticas e por ter uma viscosidade maior que a água, as gotas tiveram um tempo de contato maior com o sólido, facilitando a formação de pontes líquidas entre uma partícula e outra, favorecendo assim o seu aumento de tamanho.

5.4 TEMPO DE INSTANTANEIZAÇÃO

O tempo de instantaneização foi obtido conforme descrito no item 4.2.1.2. A Figura 22 apresenta as imagens nos tempos de 0, 1, 10, 60, 180, 300 e 540 segundos de contato entre a amostra e a água. Pela análise visual, percebe-se que somente após 10 segundos a amostra começa a ser umedecida, levando cerca de 60 segundos para que a água atingisse a camada mais externa. Nota-se também que somente próximo a 300 segundos toda

a amostra foi umedecida. O teste foi finalizado aos 10 minutos de contato do material com a água e, mesmo depois deste tempo, não ocorreu sua completa imersão e dispersão.

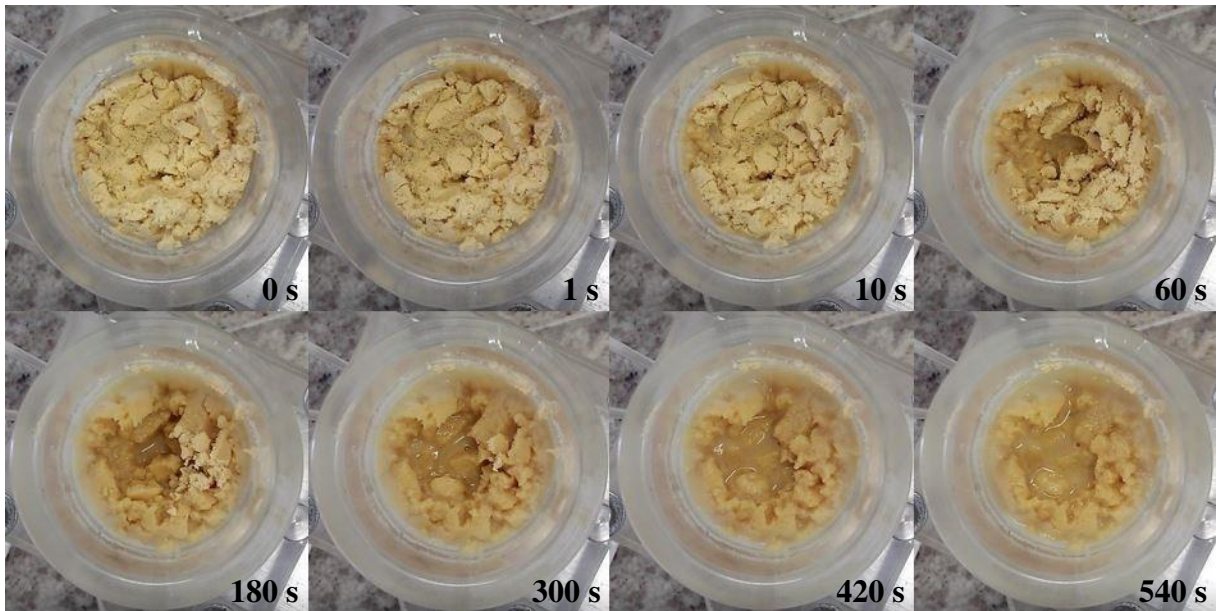


Figura 22: Ensaio de tempo de instantaneização para a proteína de ervilha.

De acordo com Schubert (1987), a instantaneização compreende quatro etapas individuais e sequenciais quando um pó seco é adicionado à superfície de um líquido. São elas: (a) penetração do líquido no sistema poroso por capilaridade; (b) imersão das partículas no líquido; (c) dispersão do pó com pouca agitação; (d) dissolução das partículas no líquido, desde que estas sejam solúveis.

A proteína isolada de ervilha quando colocada em contato com a água satisfaz somente a primeira das quatro condições propostas, levando cerca de 300 segundos somente para o umedecimento. Assim, considerou-se o tempo de instantaneização como o tempo necessário para cumprir esta primeira etapa.

As amostras de proteína aglomerada também passaram pelo teste de instantaneização e as imagens correspondentes aos tempos de 0, 3, 10 e 60 segundos estão dispostas na Figura 23, para a aglomeração usando água como líquido ligante. A Figura 24 corresponde aos testes de tempo de instantaneização dos ensaios do planejamento executado quando se usou solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante.

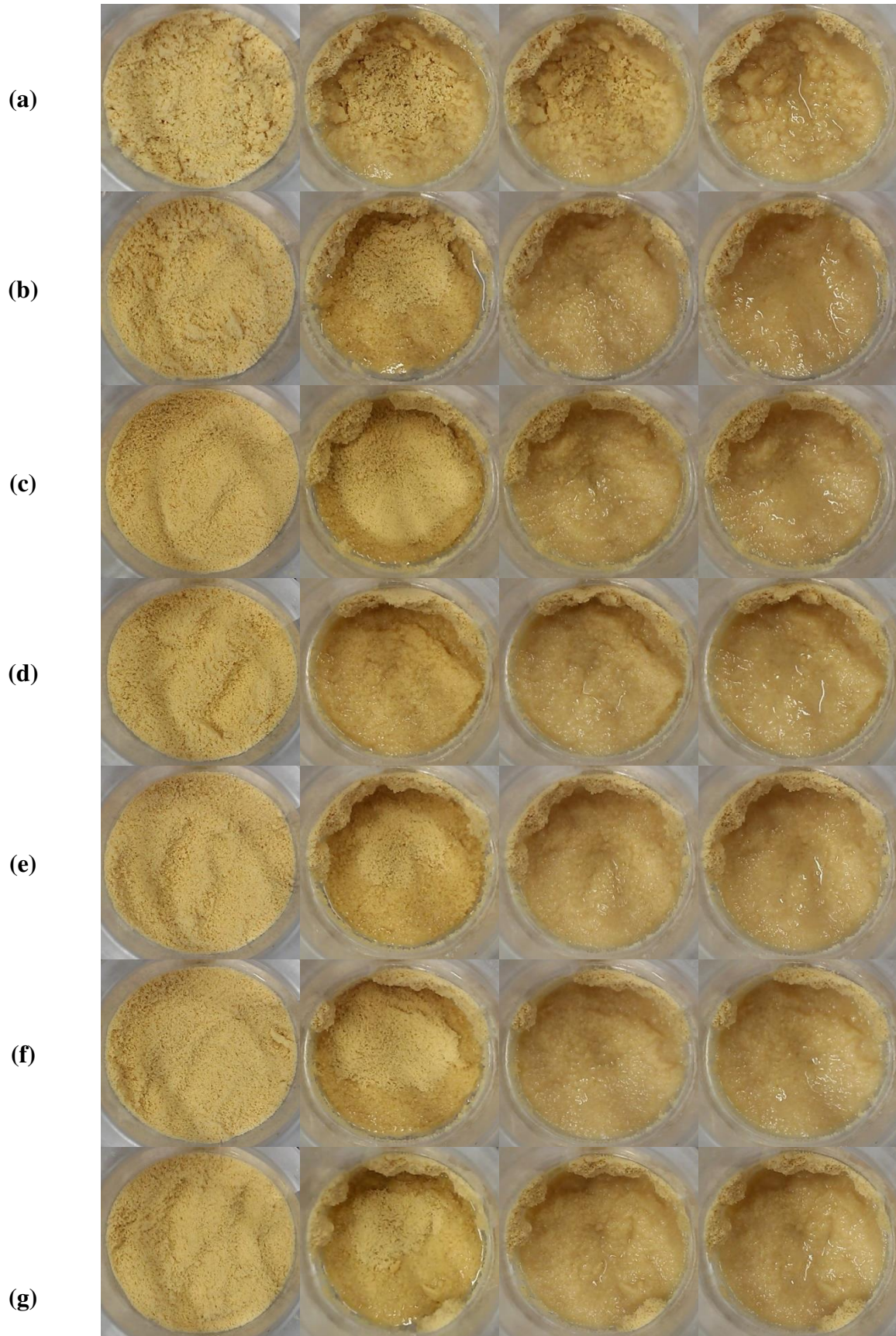


Figura 23: Ensaios (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e repetições (e) 1, (f) 2 e (g) 3 do ponto central de tempo de instantaneização para a proteína isolada de ervilha aglomerada com água, nos tempos de 0, 3, 10 e 60 segundos.

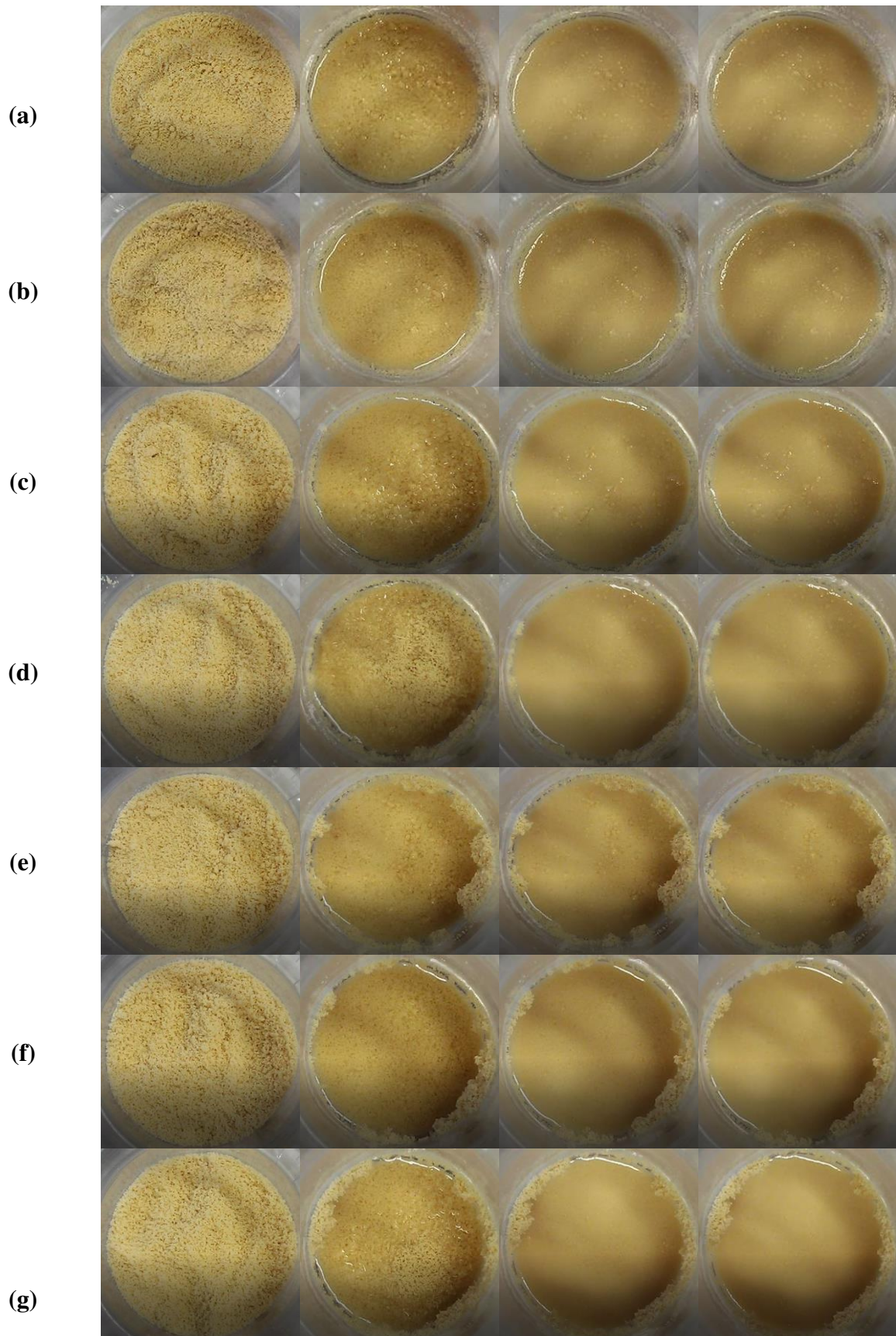


Figura 24: Ensaio (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e repetições (e) 1, (f) 2 e (g) 3 do ponto central de tempo de instantaneização para a proteína isolada de ervilha aglomerada com solução de goma arábica 15% (m/m), nos tempos de 0, 3, 10 e 60 segundos.

Para ambos os casos, considerou-se o tempo de instantaneização como sendo o tempo requerido para que a água umedecesse a camada mais externa de pó, visto que, mesmo aglomerada, a proteína isolada de ervilha não cumpriu os outros três requisitos propostos por Schubert (1987). Assim sendo, para a aglomeração com água, em todos os casos, o tempo de instantaneização foi inferior a 10 segundos. Já para os produtos aglomerados com solução de goma arábica 15% (m/m), o tempo de instantaneização foi por volta de 3 segundos para todos os casos. Estes resultados indicam redução de cerca de 97 e 99% no tempo de instantaneização, respectivamente.

De forma geral, os ensaios que usaram solução de goma arábica produziram aglomerados maiores e proporcionaram menores tempos de instantaneização. Possivelmente, a estrutura porosa dos grânulos é modificada, fazendo com que absorvam líquidos mais rapidamente, se dissolvam ou se dispersem de forma instantânea. Nos grânulos o ar que está preso nos poros favorece a penetração da água por capilaridade até o seu interior (MAUREL, 1994; COLUNGNATI, 2003).

Dacanal (2003), Machado *et al.* (2014) e Andreola *et al.* (2015) também observaram melhorias no tempo de instantaneização dos produtos aglomerados em relação a suas matérias-primas.

5.5 FLUIDEZ

Os índices de Carr e Hausner foram determinados conforme o item 4.2.1.4. De acordo com Hirata (2015), esta propriedade está relacionada com a aplicação do pó e, de certa maneira, com parâmetros do processo, já que um pó com boa fluidez escoar sem que seja preciso adicionar uma força extra para iniciar o movimento por meio de um dispositivo mecânico.

Para a determinação da fluidez, foram determinadas a densidade do leito (ρ_b) e a densidade do leito compactado (ρ_t) para a matéria-prima, obtendo-se, respectivamente, os valores de $0,3342 \pm 0,0109 \text{ g cm}^{-3}$ e $0,4405 \pm 0,0037 \text{ g cm}^{-3}$. A Tabela 22 apresenta os valores dos índices de Carr e Hausner, bem como a classificação do nível de fluidez.

Tabela 22: Estimativa de fluidez para a proteína isolada de ervilha.

	Índice	Nível de fluidez
<i>I_{Carr}</i> (%)	24,13	Moderado
<i>HR</i>	1,32	Intermediário

Os Índices de Carr e Hausner, bem como os níveis de fluidez para cada ensaio dos dois planejamentos, com água e com solução de goma arábica 15% (m/m) como líquidos ligantes, estão apresentados nas Tabelas 23 e 24.

Tabela 23: Estimativa de fluidez para a proteína isolada de ervilha usando água como líquido ligante.

Ensaio		Índice	Nível de fluidez
1	<i>I_{Carr}</i> (%)	14,74	Escoa livremente
	<i>HR</i>	1,17	Escoa livremente
2	<i>I_{Carr}</i> (%)	12,01	Escoa livremente
	<i>HR</i>	1,14	Escoa livremente
3	<i>I_{Carr}</i> (%)	12,45	Escoa livremente
	<i>HR</i>	1,14	Escoa livremente
4	<i>I_{Carr}</i> (%)	13,88	Escoa livremente
	<i>HR</i>	1,16	Escoa livremente
5	<i>I_{Carr}</i> (%)	13,03	Escoa livremente
	<i>HR</i>	1,15	Escoa livremente
6	<i>I_{Carr}</i> (%)	13,11	Escoa livremente
	<i>HR</i>	1,15	Escoa livremente
7	<i>I_{Carr}</i> (%)	13,30	Escoa livremente
	<i>HR</i>	1,15	Escoa livremente

Tabela 24: Nível de fluidez para a proteína isolada de ervilha usando solução de goma arábica 15% (m/m) como líquido ligante.

Ensaio	Índice	Nível de fluidez
1	I_{Carr} (%)	13,75
	HR	1,16
2	I_{Carr} (%)	12,25
	HR	1,14
3	I_{Carr} (%)	13,65
	HR	1,16
4	I_{Carr} (%)	16,30
	HR	1,19
5	I_{Carr} (%)	15,08
	HR	1,18
6	I_{Carr} (%)	15,26
	HR	1,18
7	I_{Carr} (%)	16,03
	HR	1,19

A melhoria nos níveis de fluidez está diretamente relacionada ao aumento do tamanho das partículas (TURCHIULI *et al.*, 2005; TURKI; FATAH, 2008; DACANAL, 2009). Para que um processo industrial de aglomeração seja reproduzível e controlado, é necessário que alguns atributos físicos do produto final sejam estabelecidos, dentre eles, a fluidez (MORT, 2005).

5.6 MORFOLOGIA

A análise morfológica por meio de fatores de forma é importante para inferir sobre a capacidade de instantaneização e também solubilização das partículas. De modo geral, aglomerados com estrutura porosa e irregular são formados por pontes sólidas pequenas que são facilmente desfeitas quando imersas em água. Isso porque, morfológicamente, os grânulos são caracterizados por apresentarem superfície irregular e, por isso, tem a capacidade de

penetrar rapidamente na superfície da água devido à ação de forças capilares da interação sólido-líquido (KNIGHT, 2001; TURCHIULI *et al.*, 2005; DACANAL, 2009).

5.6.1 Circularidade

A circularidade caracteriza o alongamento das partículas. Quanto mais alongadas ou irregulares, menor o seu valor. Partículas são definidas como circulares, quando $0,8 < C < 1,0$; como alongadas, quando $0,5 < C < 0,8$ e, como angulares, quando $C < 0,5$.

As Figuras 25 e 26 representam os gráficos da circularidade em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com água e com solução de goma arábica 15% (m/m), respectivamente.

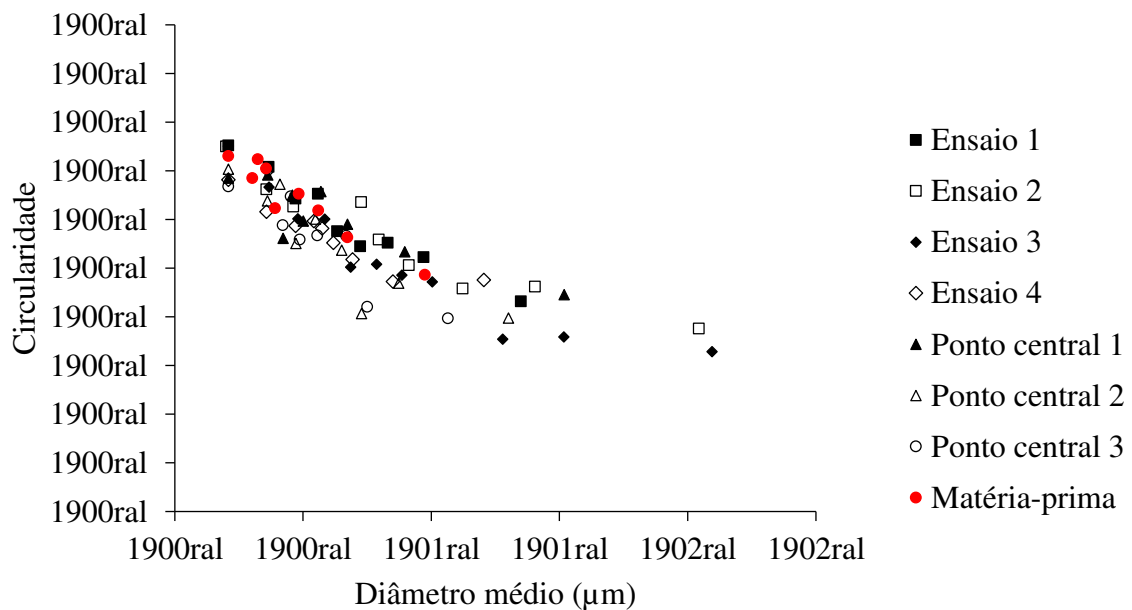


Figura 25: Gráfico da circularidade em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com água.

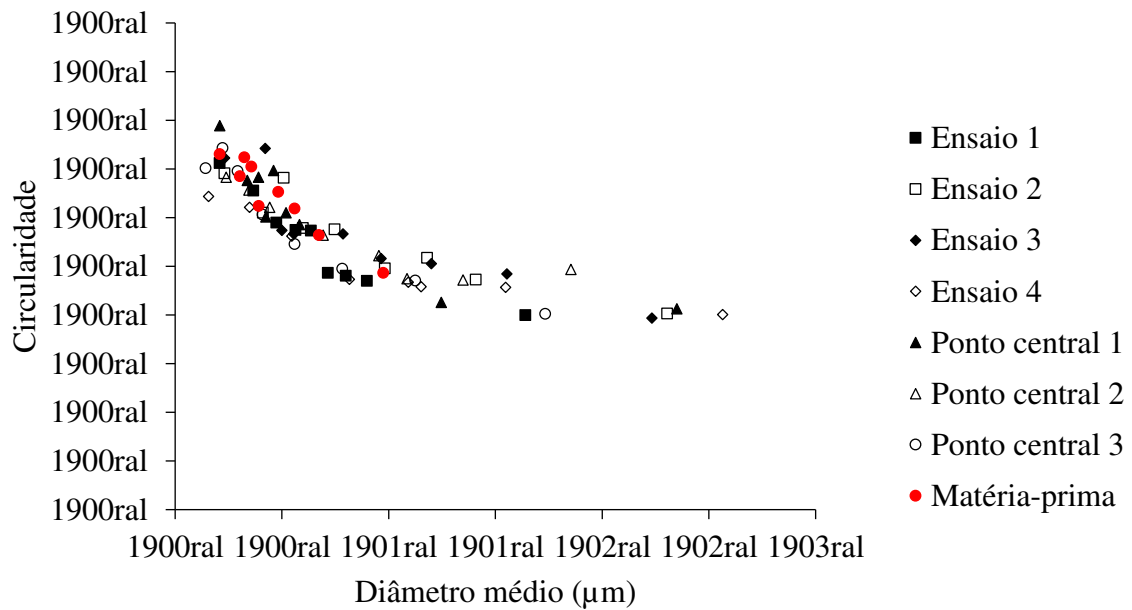


Figura 26: Gráfico da circularidade em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com solução de goma arábica 15% (m/m).

Percebe-se, pela análise destes dois gráficos, que em ambos os casos, com o aumento do diâmetro médio, a circularidade diminui. A matéria-prima tem circularidade superior a 0,5, sendo classificadas como partículas circulares e alongadas. Já as partículas aglomeradas, no caso as maiores do que 300 μm , a circularidade é inferior a 0,5, sendo classificadas como angulares, ou seja, possuem estrutura com pontas e ângulos, uma superfície heterogênea, provavelmente com picos e vales. Resultados semelhantes foram obtidos por Dacanal *et al.* (2013) ao analisarem partículas de proteína isolada de soja em processos de aglomeração com diferentes frequências de rotação. Concluíram que os grânulos aglomerados eram mais irregulares e com superfície enrugada; os maiores grânulos apresentaram menor circularidade, o que significa que um tamanho maior de grânulos faz esse fator diminuir.

5.6.2 Arredondamento

O arredondamento é a relação entre a área superficial da partícula e a máxima distância entre dois pontos na superfície projetada da partícula. As Figuras 27 e 28 representam os gráficos de arredondamento em função do diâmetro médio das partículas de

proteína isolada de ervilha aglomeradas com água e com solução de goma arábica 15% (m/m), respectivamente.

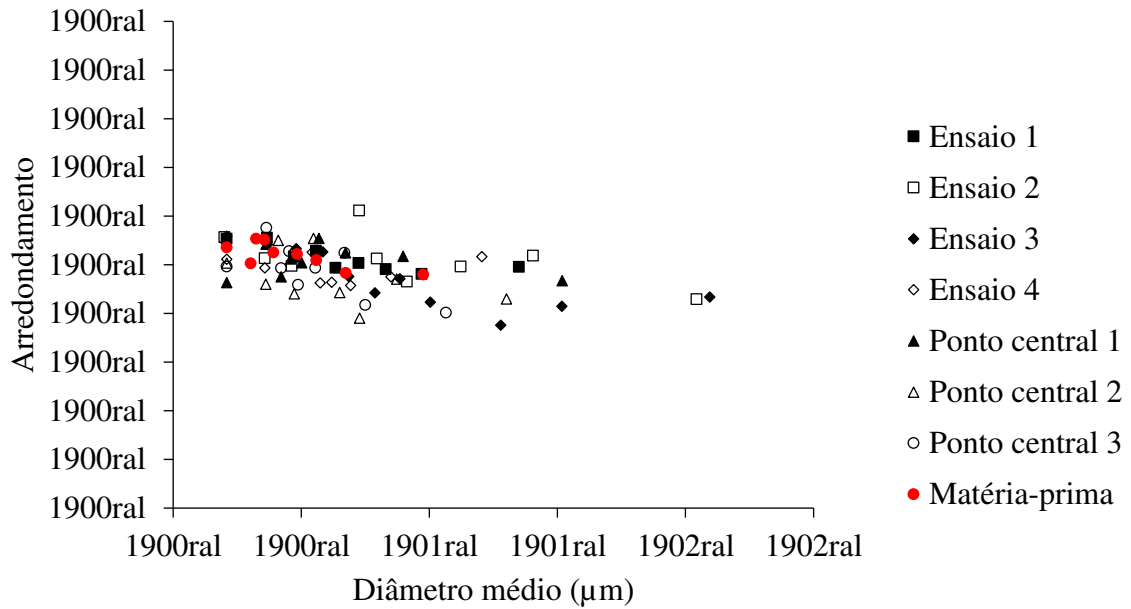


Figura 27: Gráfico do arredondamento em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com água.

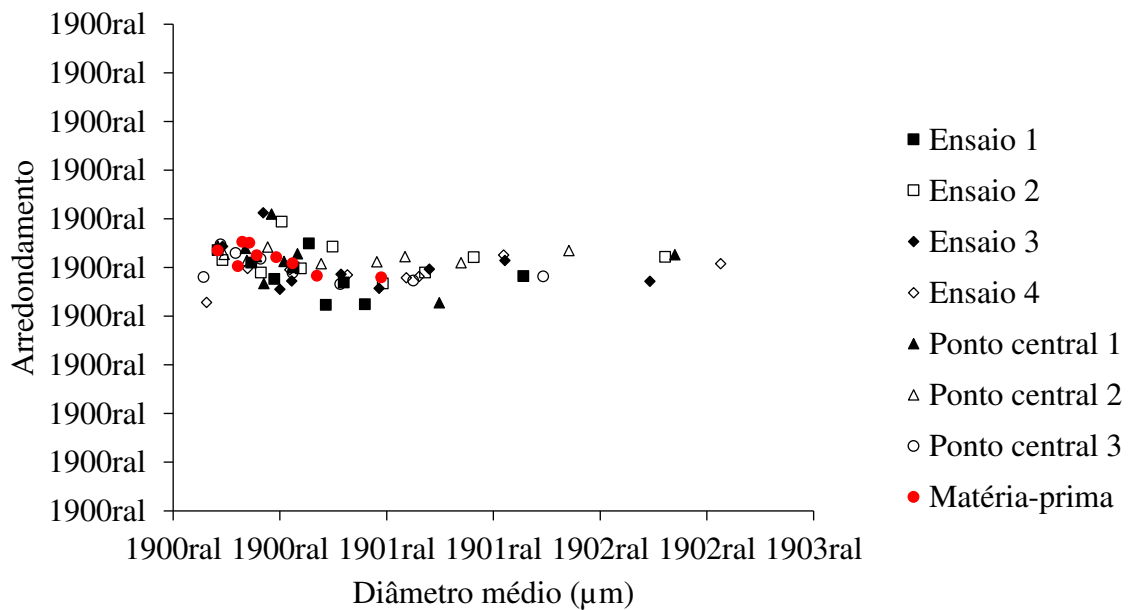


Figura 28: Gráfico do arredondamento em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com solução de goma arábica 15% (m/m).

A interpretação dos gráficos permite dizer que, tanto para a aglomeração com água, quanto para a aglomeração com solução de goma arábica 15% (m/m), as partículas mantiveram os mesmos valores de arredondamento, entre 0,4 e 0,6, quando comparados à matéria-prima, indicando que o processo não exerce influência neste fator de forma.

5.6.3 Alongamento

O alongamento é a relação entre o menor e o maior diâmetro de Ferret. Quanto mais próximo de 1, menor é a diferença entre os diâmetros e menor é o alongamento da partícula. As Figuras 29 e 30 representam os gráficos do alongamento em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com água e com solução de goma arábica 15% (m/m).

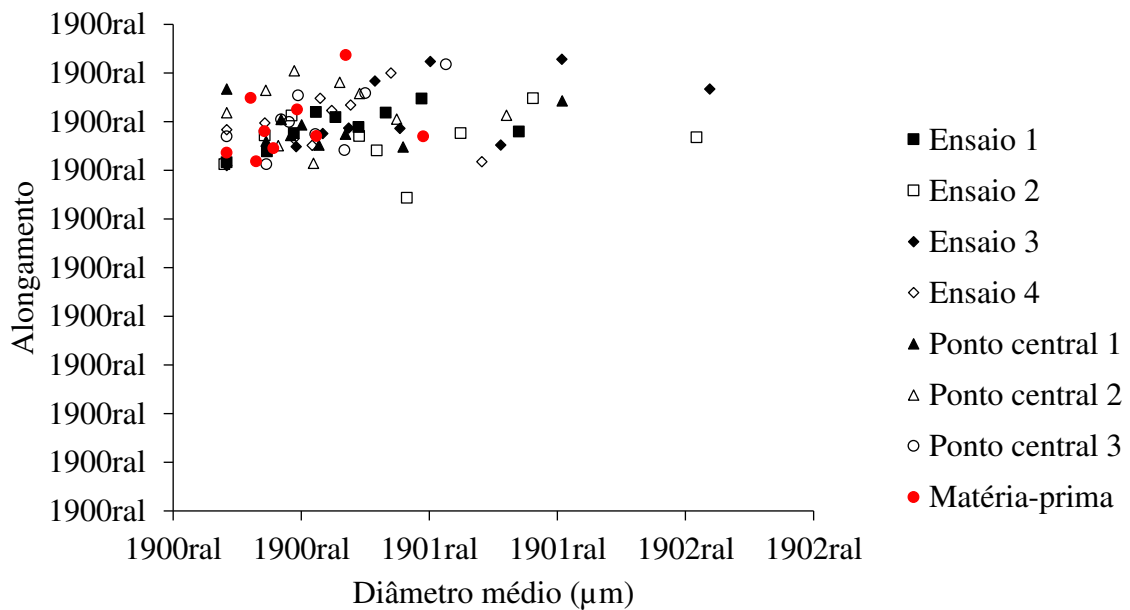


Figura 29: Gráfico do alongamento em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com água.

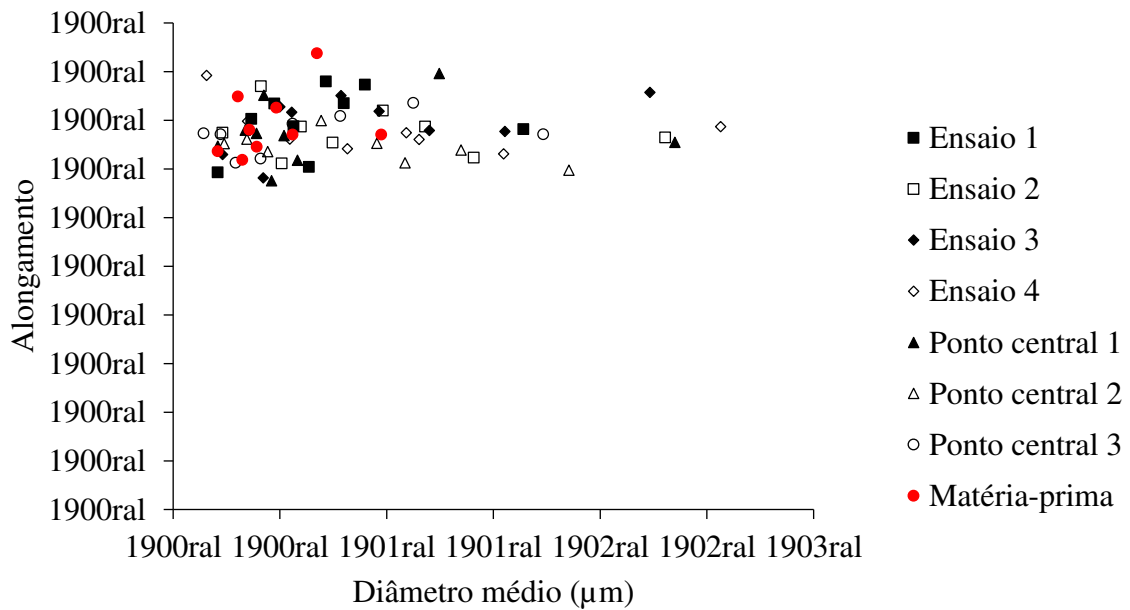


Figura 30: Gráfico do alongamento em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com solução de goma arábica 15% (m/m).

De forma semelhante ao arredondamento, as partículas aglomeradas nos dois casos mantiveram esta característica com valores próximos às partículas da matéria-prima, entre 1,3 e 1,9, indicando que as partículas são alongadas.

5.6.4 Compacidade

As Figuras 31 e 32 representam os gráficos da compacidade em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com água e com solução de goma arábica 15% (m/m).

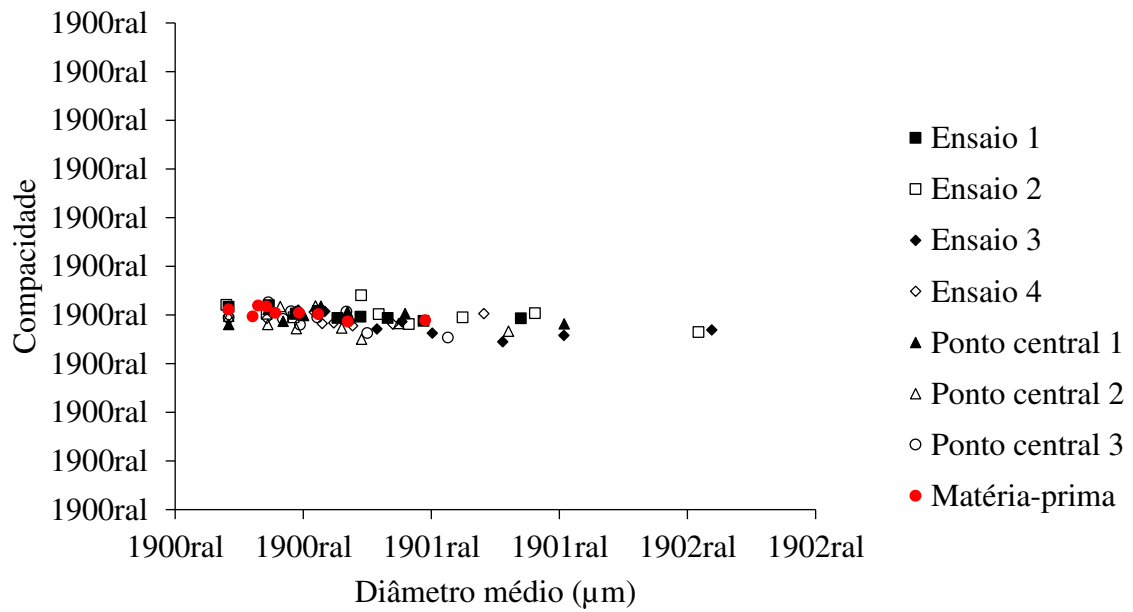


Figura 31: Gráfico da compacidade em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com água.

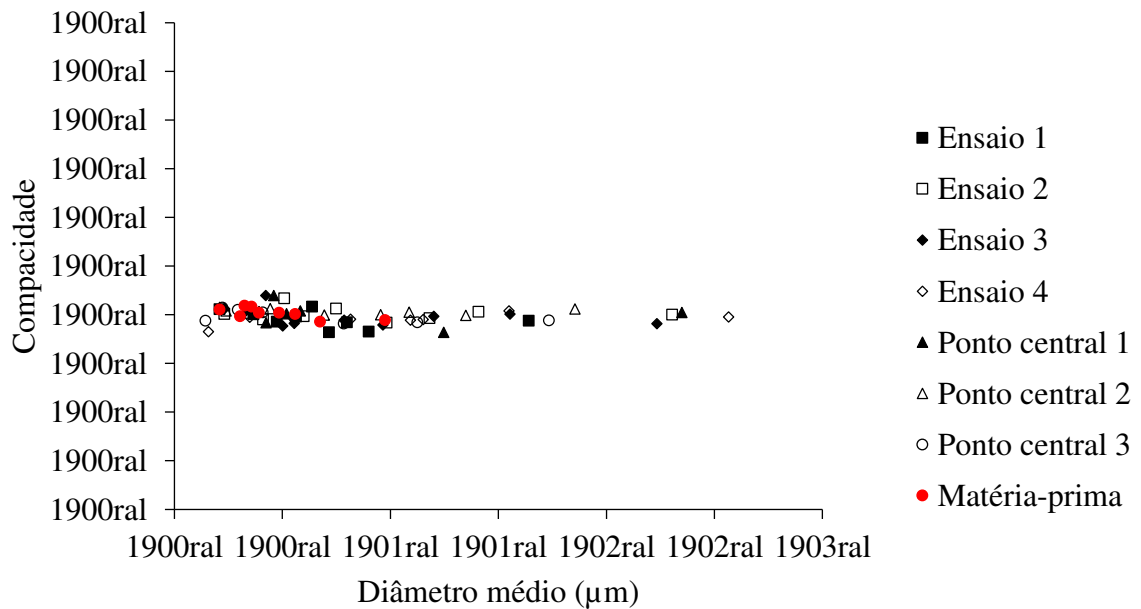


Figura 32: Gráfico da compacidade em função do diâmetro médio das partículas de proteína isolada de ervilha aglomeradas com solução de goma arábica 15% (m/m).

Assim como os dois fatores anteriores, arredondamento e alongamento, a compactidade também não variou quando se comparam os produtos aglomerados com a matéria-prima, mantendo-se em valores próximos a 0,4 em todos os casos.

5.7 COMPARAÇÃO ENTRE A AGLOMERAÇÃO COM ÁGUA E COM SOLUÇÃO DE GOMA ARÁBICA 15% (m/m)

Em relação aos rendimentos obtidos, o maior rendimento para o ligante água ocorreu na condição de menor temperatura e maior vazão de ligante, porém a superfície de resposta apresentada não pode ser usada para fins preditivos, uma vez que os efeitos não foram significativos. Já para a aglomeração com solução de goma arábica, a condição mais favorável a esta resposta foi quando se usou maior temperatura e maior vazão de ligante. Entretanto, em condições de vazão superiores a $3,1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e em qualquer temperatura, os rendimentos são superiores a 70%. Em ambos os casos, deve-se explorar melhor o domínio do processo para que sejam determinadas as condições em que esta resposta atinja um possível ponto ótimo.

Quanto ao conteúdo de umidade, tanto na aglomeração com água quanto na aglomeração com solução de goma arábica, a melhor resposta ocorreu quando o sistema foi operado com alta temperatura e baixa vazão de ligante. Porém, em temperaturas acima de $65 \text{ }^\circ\text{C}$ e em qualquer vazão de ligante do domínio estudado, a umidade atingiu um valor máximo de 4,0%, ou seja, cerca de 40% menor do que a umidade da matéria-prima. A obtenção de produtos em pó com baixas umidades é vantajosa, pois o conteúdo de água está relacionado ao tempo de armazenamento destes produtos, visto que a deterioração é prejudicada. Os resultados de todos os ensaios foram agrupados no gráfico apresentado na Figura 33.

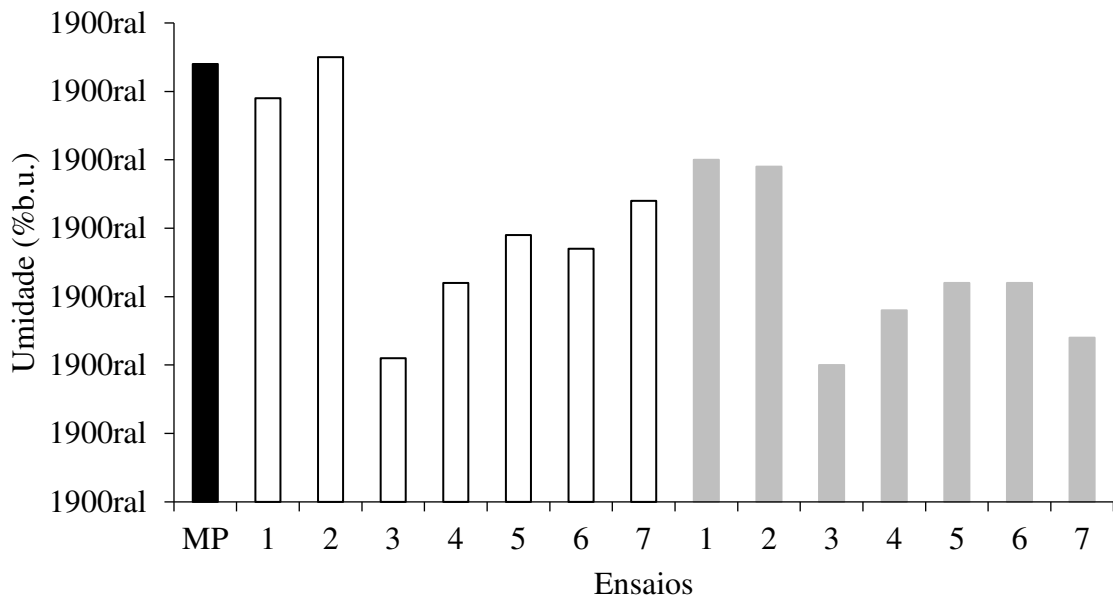


Figura 33: Gráfico comparativo do conteúdo de umidade da matéria-prima (coluna preta) e dos ensaios de aglomeração com água (colunas brancas) e solução de goma arábica 15% (m/m) (colunas cinzas).

Para a resposta diâmetro médio das partículas, tanto na aglomeração com água quanto na aglomeração com solução de goma arábica, a resposta em que houve maior aumento do diâmetro ocorreu quando o sistema foi operado com baixa temperatura e baixa vazão de ligante. Entretanto, para quaisquer combinações dos níveis estudados, os diâmetros foram superiores ao da matéria-prima para água e para solução de goma arábica, acima de 300 μm e acima de 400 μm , respectivamente. A distribuição em volume tanto para a matéria-prima, quanto para os ensaios de aglomeração com água e com solução de goma arábica estão apresentados na Figura 34.

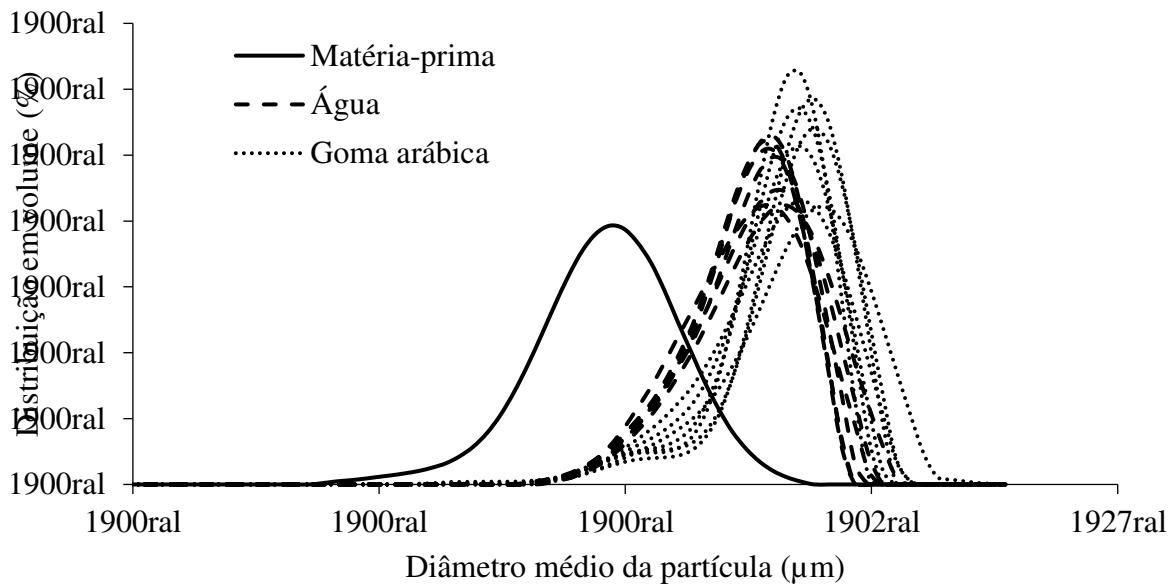


Figura 34: Gráfico comparativo da distribuição de tamanho da matéria-prima e dos ensaios de aglomeração com água e com solução de goma arábica 15% (m/m).

Em relação à Figura 34, a curva de distribuição da matéria-prima apresenta base mais larga, indicando que a distribuição de tamanhos das partículas é maior, indo desde aproximadamente 7 μm até próximo a 500 μm . Já as curvas dos produtos aglomerados apresentam base mais estreita, ou seja, uma menor faixa de distribuição e um menor desvio padrão em relação à média de tamanhos. Além de que possuem picos mais altos em comparação à curva da matéria-prima, evidenciando que partículas de tamanho médio existem em maior quantidade.

A Figura 35 ilustra de maneira comparativa o aspecto final da matéria-prima e dos produtos aglomerados com água e com solução de goma arábica 15% (m/m). Por comparação puramente visual, percebe-se mudança no aspecto tanto entre os produtos e a matéria-prima, quanto entre os produtos em si.



Figura 35: Comparação entre amostras da (a) matéria-prima, (b) produto aglomerado com água e (c) produto aglomerado com solução de goma arábica 15% (m/m).

Em relação à caracterização dos aglomerados, o tempo de instantaneização apresentou melhora considerável, com redução de 97 e 99%, para aglomeração com água e com solução de goma arábica, respectivamente. Isto é, a matéria-prima levou cerca de 300 segundos para sua devida instantaneização, enquanto que os produtos aglomerados com água levaram cerca de 10 segundos e os com solução de goma arábica, 3 segundos. Quanto à fluidez, o material passou da classificação “moderado”, quanto ao Índice de Carr, e “intermediário”, quanto ao Índice de Hausner, para, no mínimo, a classificação “bom escoamento” e “escoa livremente”, representando índices menores do que 20% e 1,2, para os Índices de Carr e Hausner, respectivamente, conforme mostrado nas Figuras 36 e 37.

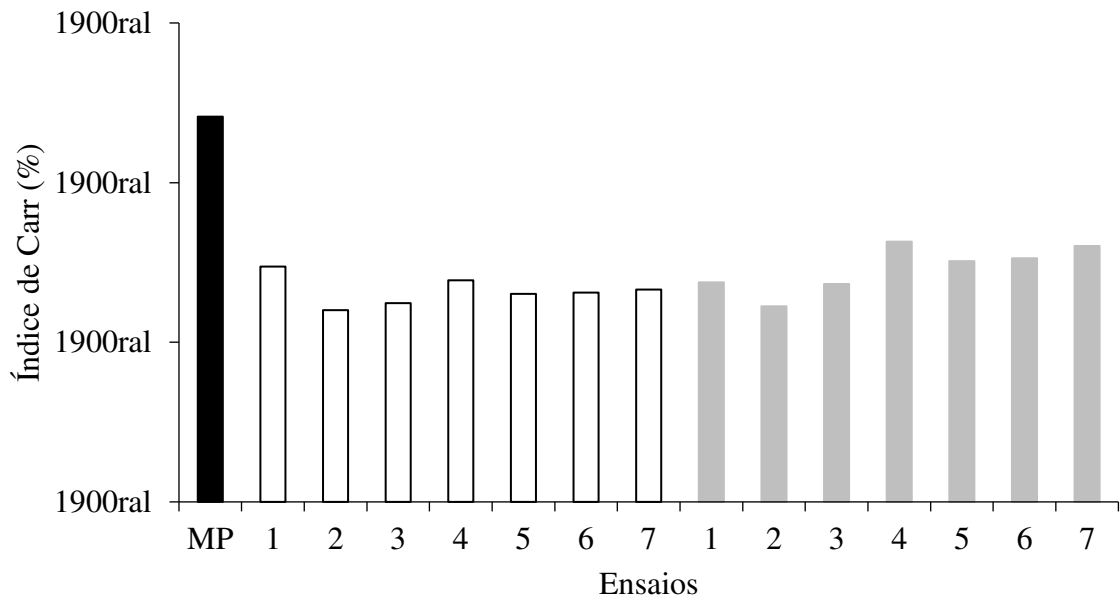


Figura 36: Gráfico comparativo do Índice de Carr da matéria-prima (coluna preta) e dos ensaios de aglomeração com água (colunas brancas) e solução de goma arábica 15% (m/m) (colunas cinzas).

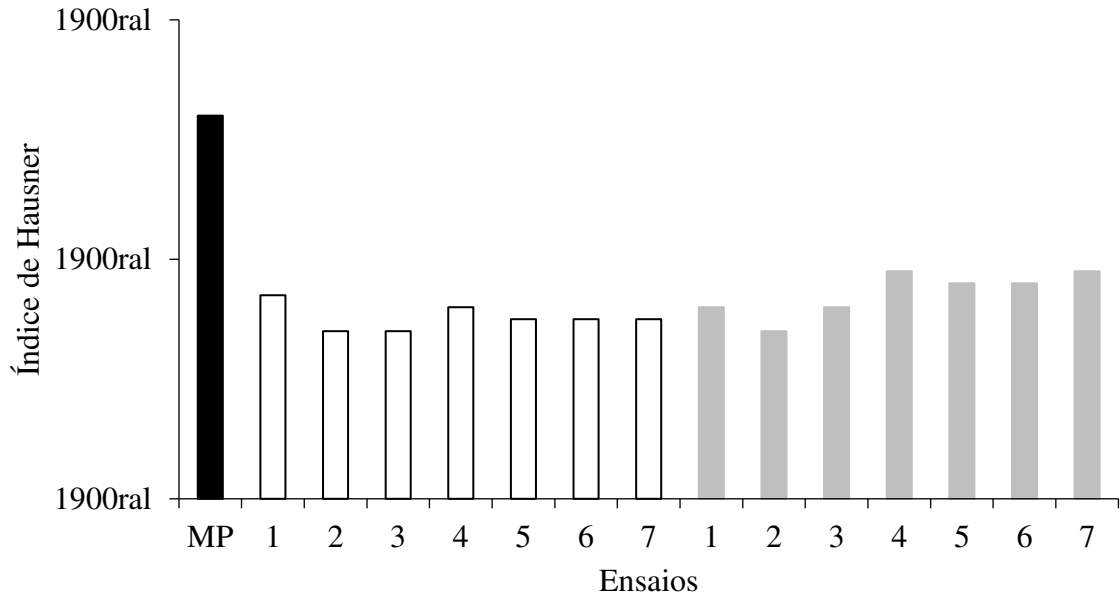


Figura 37: Gráfico comparativo do Índice de Hausner da matéria-prima (coluna preta) e dos ensaios de aglomeração com água (colunas brancas) e solução de goma arábica 15% (m/m) (colunas cinzas).

Em relação à morfologia dos aglomerados, avaliando-se o processo de aglomeração com os dois ligantes, o comportamento da evolução dos fatores de forma avaliados (circularidade, arredondamento, alongamento e compacidade) foi semelhante. Somente o fator circularidade apresentou desvio em relação às partículas da matéria-prima, quando comparado aos produtos aglomerados. Aglomerados com diâmetros superiores a 300 μm começaram a apresentar uma forma menos circular, com pontas e ângulos, indicando uma heterogeneidade na sua formação, ou seja, a forma da partícula torna-se mais irregular com seu aumento de tamanho durante a aglomeração. Os demais fatores avaliados mantiveram-se praticamente constantes tanto em relação à matéria-prima, quanto em relação aos ensaios de um mesmo planejamento.

6 CONCLUSÕES

O uso de água para a aglomeração da proteína isolada de ervilha permitiu que houvesse aumento de 3,7 vezes no tamanho das partículas em comparação com a matéria-prima, além de que foram obtidos rendimentos superiores a 52%, sendo o maior deles 69,01%, alcançado quando se usou menor temperatura do ar de fluidização e maior vazão de ligante. Também foi possível obter produtos, em sua maioria, com conteúdo de umidade abaixo de 6,4% b.u., que é a umidade da matéria-prima, sendo o menor deles, 2,1%, obtido ao se usar a maior temperatura do ar de fluidização e a menor vazão de ligante.

Quanto ao uso da solução de goma arábica, os resultados também foram promissores, visto que houve aumento de 5 vezes no diâmetro médio das partículas, além de que foram obtidos rendimentos do processo superiores a 60%, chegando a no máximo 74,33% para o ensaio em que foram utilizadas a maior temperatura do ar de fluidização e vazão de ligante. Obteve-se também conteúdos de umidade abaixo dos da matéria-prima, sendo o menor deles 2,0% b.u., obtido no ensaio em que se utilizou mais alta temperatura do ar de fluidização e menor vazão de ligante.

Em relação ao tempo de instantaneização, foram obtidas melhorias satisfatórias, já que, para os ensaios de aglomeração com água, a redução foi de 97%, passando de 300 segundos para a matéria-prima para menos de 10 segundos para o produto aglomerado. Da mesma maneira, os produtos aglomerados com solução de goma arábica tiveram o tempo de instantaneização reduzidos em 99%, passando de 300 para cerca de 3 segundos.

Os ensaios de fluidez, por meio dos Índices de Carr e Hausner, também apresentaram melhora em todos os ensaios, já que os índices saíram de “moderado” e “intermediário” para “bom escoamento” e “escoa livremente”. A matéria-prima era classificada como moderada e intermediária, nos correspondentes índices, e passou para escoar livremente na aglomeração com água e, no mínimo, bom escoamento na aglomeração com solução de goma arábica.

Quanto à morfologia, os aglomerados mantiveram a mesma forma da matéria-prima, exceto pelo fator circularidade, que diminuiu em função do aumento do diâmetro médio. A estrutura porosa e irregular dos aglomerados facilita propriedades de solubilização, isto é, a transformação estrutural das partículas finas em aglomerados contribui para o aumento das propriedades de instantaneização da proteína isolada de ervilha.

Dessa forma, o leite fluidizado se mostrou um equipamento viável para aglomeração da proteína isolada de ervilha, tanto com água quanto com solução de goma arábica como líquidos ligantes, uma vez que foram obtidos rendimentos consideráveis, umidade abaixo a da matéria-prima, além de crescimento das partículas e melhora em suas propriedades de fluidez e instantaneização, evidenciado que estes resultados são promissores quando comparados as propriedades da matéria-prima.

Apesar de os ensaios com goma arábica proporcionarem maior aumento do tamanho das partículas e também melhores propriedades de instantaneização e fluidez quando comparados com os ensaios com água, nos intervalos estudados, sugere-se que seja feita uma análise da viabilidade do uso da solução de goma arábica, visto que pode haver um fator econômico relacionado ao processo. Para processos industriais, o uso da água é mais interessante visto sua disponibilidade e custo baixo. E, neste caso, com resultados tão próximos entre os dois ligantes, propõe-se que tais fatores sejam considerados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros, o aprofundamento os temas propostos nesta Dissertação de Mestrado, como:

- aperfeiçoar o planejamento estatístico estudado, bem como realizar monitoramento e controle do processo para obter melhores resultados;
- determinar os pontos ótimos da aglomeração da proteína isolada de ervilha com água e goma arábica, tendo em vista as condições que se mostraram mais vantajosas;
- estudar a interferência da concentração do líquido ligante, no caso da solução de goma arábica, e como este fator interfere no processo de aglomeração;
- avaliar os mecanismos de formação de pontes sólidas no processo de aglomeração com água e com solução de goma arábica;
- utilizar técnicas *in-line* de monitoramento de tamanho de partículas durante o processo de aglomeração;
- propor a aglomeração com ligantes que agreguem características nutricionais à proteína isolada de ervilha.

REFERÊNCIAS

- AGHBASHLO, M.; SOTUDEH-GHAREBAGH, R.; ZARGHAMI, R.; MUJUMDAR, A. S.; MOSTOUFI, N. Measurement techniques to monitor and control fluidization quality in fluidized bed dryers: a review. **Drying Technology**, v. 32, p. 1005-1051, 2014.
- ALLRED, C. D.; ALLRED, K. F.; JU, Y. H.; VIRANT, S. M.; HELFERICH, W. G. Soy diets containing varying amounts of genistein stimulate growth of estrogen-dependent (MCF-7) tumors in a dose-dependent manner. **Cancer Res.**, v. 61, p. 5045-5050, 2001.
- AN, S. M.; LEE, S. Y. Maximum spreading of a shear-thinning liquid drop impacting on dry solid surfaces. **Experimental Thermal and fluid Science**, v. 38, p. 140-148, 2012.
- ANDREOLA, K.; SILVA, C. A.; TARANTO, O. P. Production of Instant Rice Protein Concentrate by Rotating Pulsed Fluidized Bed Agglomeration using Hydrolyzed Collagen Solution as Binder. **Chemical Engineering Transactions**, v. 49, p. 115-120, 2016.
- AOAC. **Official methods of analysis of the Association of official analytical chemists**. 16. ed. Washington, 1995.
- AVILÉS-AVILÉS, C.; DUMOULIN, E.; TURCHIULI, C. Fluidized bed agglomeration of particles with different glass transition temperatures. **Powder Technology**, v. 270, p. 445-452, 2015.
- BABU, S. P.; SHAH, B.; TALWALKAR, A. Fluidization correlations for coal gasification materials – minimum fluidization velocity and fluidized bed expansion ratio. **AIChE Symposium Series**, v. 74, p. 176-186, 1978.
- BENELLI, L.; OLIVEIRA, W. P. Propriedades físicas e velocidade mínima de fluidização de partículas sementes empregadas em processos de aglomeração de produtos farmacêuticos e alimentícios. **Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, São Carlos-SP, 2015.
- BERNARDES, L. J. L. A granulação de materiais. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 3, 2006.
- BISWAL, S. S. **Particle growth and film coating in a fluidized bed granulator**. 2011. 41 f. Instituto Nacional de Tecnologia, Rourkela-Índia, 2011.
- BOYE, J. I.; AKSAY, S.; ROUFIK, S.; RIBÉREAU, S.; MONDOR, M.; FARNWORTH, E.; RAJAMOHAIED, S. H. Comparison of the functional properties of pea, chickpea and lentil

protein concentrates processed using ultrafiltration and isoelectric precipitation techniques. **Food Research International**. v. 43, p. 537-546, 2010.

BURGGRAEVE, A.; VAN DER KERKHOFF, T.; HELLINGS, M.; REMON, J. P.; VERVAET, C.; DE BEER, T. Evaluation of in-line spatial filter velocimetry as PAT monitoring tool for particle growth during fluid bed granulation. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 76, p. 138-146, 2010.

CAMPOS, A. M. B. T. C. **Avaliação da diversidade genética de uma coleção portuguesa de ervilha (*Pisum sativum* L.) através de marcadores morfológicos e moleculares**. 2014. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Politécnico de Portalegre, Escola Superior Agrária de Elvas, Elvas-Portugal, 2014.

CHAVAN, U. D.; MCKENZIE, D. B.; SHAHIDI, F. Functional properties of protein isolate from beach pea (*Lathyrus maritimus* L.). **Food Chemistry**. v. 74, n. 2, p. 177-187, 2001.

CHITESTER, D. C.; KORNOSKY, R. M. Characteristics of fluidization at high pressure. **Chemical Engineering Science**, v. 39, p. 253-261, 1984.

CODEMO, C.; ARTONI, R.; REALDON, N.; FRANCESCHINIS, E.; SANTOMASO, A. The effect of binder viscosity on the agglomeration mechanisms studied through the use of texture analysis. In: **6th International Granulation Workshop Sheffield**, UK, 2013.

COLUNGNATI, P. G. **Propriedades físicas e funcionais de aglomerados a base de proteína de soja**. 2003. 89 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP, 2003.

DACANAL, G. C. **Estudo da granulação de suco de acerola desidratado em leite fluidizado**. 2005. 136 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP, 2005.

DACANAL, G. C. **Aglomerado de polpa de acerola e proteína isolada de soja em pó em leite fluidizado cônico e pulsado**. 2009. 202 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP, 2009.

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

DACANAL, G. C.; HIRATA, T. A. M.; MENEGALLI, F. C. Fluid dynamics and

morphological characterization of soy protein isolate particles obtained by agglomeration in pulsed-fluid bed. **Powder Technology**. v. 247, p. 222-230, 2013.

FAO. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS – FAO. Water Development and Management Unit. 2013. Disponível em: http://www.fao.org/nr/water/cropinfo_pea.html. Acesso em: 16 de abril de 2016.

FINDLAY, P.; PECK, R.; MORRIS, K. Determination of fluidized bed granulation end point using Near-Infrared Spectroscopy and phenomenological Analysis. **Journal of Pharmaceutica Sciences**, v. 94. n. 3, p. 604-612, 2005.

FORNY, L.; MARABI, A.; PALZER, S. Wetting, disintegration and dissolution of agglomerated water soluble powders. **Powder Technology**. v. 206, p. 72-78, 2011.

GELDART, D. **Gas fluidization technology**. Nova York: John Wiley and Sons, 1986.

GELDART, D. Types of gas fluidization. **Powder Technology**. v. 7, p. 285-292, 1973.

GRACE, J. R. **Handbook of Multiphase Systems**. Washington: Hemisphere, 1982.

HIRATA, T. A. M. **Estudo do processo de aglomeração de pectina em leite fluidizado: efeito sobre as propriedades físico-químicas**. 2011. 120 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP, 2011.

HIRATA, T. A. M. **Mecanismos de aglomeração de polissacarídeos em pó em leite fluidizado pulsado**. 2015. 179 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP, 2015.

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

HUANG, J.; GOOLCHARRAN, C.; UTZ, J.; HERNANDEZ-ABAD, P.; GHOSH, K.; NAGI, A. A PAT approach to enhance process understanding of fluid bed granulation using in-line particle size characterization and multivariate analysis. **J. Pharm. Innov.**, n. 5, p. 58-68, 2010.

HWANG, C. S.; KWAK, H. S.; LIM, H. J.; LEE, S. H.; KANG, Y. S.; CHOE, T. B.; HUR, H. G., HAN, K. O. Isoflavone metabolites and their in vitro dual functions: they can act as an estrogenic agonist or antagonist depending on the estrogen concentration. **J. Steroid Biochem Mol. Biol.**, v. 101, p. 246-253, 2011.

IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

IVESON, S. M.; LITSTER, J. D.; HAPGOOD, K.; ENNIS, B. J. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. **Powder Technology**. v. 117, p. 3-39, 2001.

KADAM, L. K. **Granulation technology for bioproducts**. Boston: CRC-Press, 1991.

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

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. 2. ed. New York: John Wiley, 1991.

KWON, T. W.; SONG, Y. S.; KIM, J. S. Strategic consideration on the traditional soybean products for global consumption. **Japanese Society for Food Science and Technology**, p. 300-301, 2000.

LIPSS, D. M.; SAKR, A. M. Characterization of wet granulation process parameters using response surface methodology. **Journal of Pharmaceutical Sciences**. v. 83, n. 7, p. 937-948, 1994.

LITSTER, J. D.; HAPGOOD, K. P.; MICHAELS, J. N.; SIMS, A.; ROBERTS, M.; KAMENENI, S. K.; HSU, T. Liquid distribution in wet granulation: dimensionless spray flux. **Powder Technology**, v. 114, p. 32-39, 2001.

LITSTER, J. D. Scaleup of wet granulation processes: science not art. **Powder Technology**, v. 130, p. 35-40, 2003.

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**. v. 254, p. 248-255, 2014.

MASSARANI, G. Viscosímetro capilar de tubos descartáveis. **Revista Ensino de Física**, v. 2, p. 39, 1981.

MAUREL, E. L. Granulation: tout un savoir-faire. **Process: Le Mensuel des Techniques Laitières et Alimentaires**, Rennes, p. 62-65, 1994.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**.

5. ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

MENDEZ, L. M. R. **Processo de aglomeração de farinha de banana verde com alto conteúdo de amido resistente em leite fluidizado pulsado**. 2013. 111 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

METZNER, A. B.; REED, J. C. Flow of non-Newtonian fluids: correlation of the laminar, transition and turbulent regions. **American Institute of Chemical Engineering Journal**, v. 1, p. 434-440, 1955.

MORT, P. R. Scale-up of binder agglomeration processes. **Powder Technology**, v. 150, n. 2, p. 86-103, 2005.

MURAKAMI, T.; KOHNO, K.; MATSUDA, H.; YOSHIKAWA, M. Structures of Oleanane-Type Triterpene Oligoglycosides, Pisumsaponins I and II, and Kaurane-Type Diterpene Oligoglycosides, Pisumosides A and B, from Green Peas, the Immature Seeds of *Pisum sativum* L. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 49, p. 73-77, 2001.

NITZ, M. Fluidodinâmica, secagem e recobrimento em leite pulso-fluidizado. 2006. 212 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas-SP, 2006.

NODA, K.; UCHIDA, S.; MAKINO, T.; KAMO, H. Minimum fluidization velocity of binary mixtures of particles with large size ratio. **Powder technology**, v. 46, p. 149-154, 1986.

PATEL, T. B.; PATEL, L. D.; PATEL, T. B.; MAKWANA, S. H.; PATEL, T. R. Influence of process variables on physicochemical properties of the granulation mechanism of diclofenac sodium in fluid bed granulation. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**. v. 3, n. 1, p. 61-66, jul-ago, 2010.

PIETSCH, W. **Agglomeration process: phenomena, technologies, equipment**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

PONT, V.; SALEH, K.; STEINMETZ, D.; HÉMATI, M. Influence of the physicochemical properties on the growth of solid particles by granulation in fluidized bed. **Powder Technology**. v. 120, p. 97-104, 2001.

RAJNIAK, P.; MANCINELLI, C.; CHERN, R. T.; STEPANEK, F.; FARBER, L.; HILL, B. T. Experimental study of wet granulation in fluidized bed: impact of the binder properties on the granule morphology. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 334, p. 92-102, 2007.

RICHARDSON, J. F. **Fluidization**. New York: Academic Press, 1971.

SALATA, A. C.; GODOY, A. R.; KANO, C.; HIGUTI, A. R. O.; CARDOSO, A. I. I.; EVANGELISTA, R. M. Produção e qualidade de frutos de ervilha torta submetidas a diferentes níveis de adubação potássica. **Nucleus**. v. 8, n. 2, p. 127-135, 2011.

SAXENA, S. C.; VOGEL, G. J. Segregation and fluidization characteristics of a dolomite bed with a range of particle sizes and shapes. **The Chemical Engineering Journal**, v. 14, p. 59-63, 1977.

SILVA, A. F. T.; BURGGRAEVE, A.; DENON, Q.; VAN DER MEEREN, P.; SANDLER, N.; VAN DEN KERKHOF, T.; HELLINGS, M.; VERVAET, C.; REMON, J. P.; LOPES, J. A.; DE BEER, T. Particle sizing measurements in pharmaceutical applications: comparison of in-process methods versus off-line methods. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 85, p. 1006-1018, 2013.

SMITH, P. G. **Applications of fluidization to food processing**. 1. ed. Oxford: Blackwell Publishing, 2007.

SUMNER, A. K.; NIELSEN, M. A.; YOUNGS, C. G. Production and evaluation of pea protein isolate. **Journal of Food Science**. v. 46, p. 364-368, 1981.

THONGLIMP, V.; HIQUILY, N.; LAGUERIE, C. Vitesse minimale de fluidisation et expansion des couches fluidisées par un gaz. **Powder Technology**, v. 38, p. 233-253, 1984.

TOK, A. T.; GOH, X.; KIONG, W.; TAN, R. B. H. Monitoring granulation rate processes using three PAT tools in a pilot-scale fluidized bed. **Pharm. Sci. Tech.**, v. 9, p. 1083-1091, 2008.

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

TURKI, D.; FATAH, N. Behavior and fluidization of the cohesive powders: Agglomerates sizes approach. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, p. 697-711, 2008.

WATANO, S.; SATO, Y.; MIYANAMI, K. Optimization and validation of an image processing system in fluidized bed granulation. **Advanced Powder Technology**, v. 8, n. 4, p. 269-277, 1997.

WATANO, S.; NUMA, T.; MIYANAMI, K.; OSAKO, Y. On-line monitoring of granule growth in high shear granulation by an image processing system. **Chem. Pharm. Bull.**, v. 48, n. 8, p. 1154-1159, 2000.

WATANO, S. Direct control of wet granulation processes by image processing system. **Powder Technology**, v. 117, p. 163-172, 2001.

WEN, C. Y.; YU, Y. H. A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. **AIChE Journal**, v. 12, n. 3, p. 610-612, 1966.

WHISTLER, R. L. Exudate gums. In: KANG, S.; PETTITT, J. **Industrial gums: polysaccharides and their derivatives**. 3. ed. Londres: Academic Press Limited, 1993. Cap. 12, p. 309 - 339.

WHITAKER, M.; BAKER, G. R.; WESTRUP, J.; GOULDING, P. A.; RUDD, D. R.; BELCHAMBER, R. M.; COLLINS, M. P. Application of acoustic emission to the monitoring and end point determination of a high shear granulation process, **Int. J. Pharm.**, n. 205, p. 79-91, 2000.

XU, B. J.; YUAN, S. H.; CHANG, S. K. C. Comparative Analyses of Phenolic Composition, Antioxidant Capacity, and Color of Cool Season Legumes and Other Selected Food Legumes. **Journal of Food Science**, v. 72, p. 167-177, 2007.