

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Cristian Camilo Medina Diaz

Monitoramento do desempenho do processo de secagem por atomização e caracterização físico-química do leite desnatado na aplicação de um protocolo de encapsulamento baseado em modificações de pH

Juiz de Fora

2023

Cristian Camilo Medina Diaz

Monitoramento do desempenho do processo de secagem por atomização e caracterização físico-química do leite desnatado na aplicação de um protocolo de encapsulamento baseado em modificações de pH

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Stephani

Coorientadora: Prof^ª Dr^ª Juliana de Carvalho da Costa

Juiz de Fora

2023

FICHA C ATALOGRÁFICA

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Diaz, Cristian Camilo Medina.

Monitoramento do desempenho do processo de secagem por atomização e caracterização físico-química do leite desnatado na aplicação de um protocolo de encapsulamento baseado em modificações de pH / Cristian Camilo Medina Diaz. -- 2023.
46 p.

Orientador: Rodrigo Stephani

Coorientadora: Juliana de Carvalho da Costa

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.

1. Secagem por atomização. 2. Fortificação com vitaminas. 3. Encapsulamento com caseínas. I. Stephani, Rodrigo, orient. II. Costa, Juliana de Carvalho da, coorient. III. Título.

Cristian Camilo Medina Díaz

Monitoramento do desempenho do processo de secagem por atomização e caracterização físico-química do leite desnatado na aplicação de um protocolo de encapsulamento baseado em modificações de pH

Dissertação
apresentada ao
Programa de Pós-
Graduação em
Química
da Universidade
Federal de Juiz de
Fora como requisito
parcial à obtenção do
título de Mestre em
Química. Área de
concentração:
Química.

Aprovada em 26 de setembro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Stephani - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Profa. Dra. Juliana de Carvalho da Costa - Coorientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dr. Alan Frederick Wolfschoon-Pombo
Inovaleite - Grupo de Pesquisa Multicêntrico

Prof. Dr. Ítalo Tuler Perrone
Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 12/09/2023.



Documento assinado eletronicamente por **Alan Frederick Wolfschoon-Pombo, Usuário Externo**, em 26/09/2023, às 12:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Stephani, Professor(a)**, em 26/09/2023, às 12:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Juliana de Carvalho da Costa, Professor(a)**, em 26/09/2023, às 14:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Italo Tuler Perroni, Professor(a)**, em 02/10/2023, às 11:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1464824** e o código CRC **BDA6040F**.

ARADECIMENTOS

Agradeço ao governo do Brasil por me dar a oportunidade como estrangeiro de realizar um curso de mestrado de alta qualidade sem pagar matrícula e sempre recebendo todos os benefícios e direitos que tem um estudante brasileiro. Meu compromisso para o Brasil é aportar de forma significativa desde as minhas possibilidades ao desenvolvimento do país para entregar de volta o que recebi.

Primeiramente agradeço as instituições CNPq e CAPES, que apoiaram o desenvolvimento da minha pesquisa. Assim como as empresas vinculadas com o grupo Quimtec, especificamente Piracanjuba por ser a empresa que me deu a oportunidade de entrar no mestrado acadêmico de inovação.

Agradeço a Universidade Federal de Juiz de Fora, especialmente ao grupo de pesquisa Quimtec e o grupo Inovaleite em geral. Quero reconhecer aos professores Rodrigo, Ítalo, Juliana e Luiz Fernando, que trabalham dia a dia pelo fortalecimento da ciência e tecnologia em Brasil, que são um exemplo para mim. Agraço aos estudantes do grupo que foram a minha família e companhia no dia a dia dentro do laboratório. E finalmente, as pessoas que me apoiaram nos dias mais difíceis: a minha namorada Anna, minha mãe e a minha irmã.

RESUMO

A secagem por atomização é um processo amplamente aplicado na indústria de laticínios para produzir ingredientes em pó, principalmente leite em pó e seus derivados. Neste documento a tecnologia de secagem é abordada em dois capítulos diferentes. Para o primeiro capítulo, é relevante considerar que em escala industrial os modernos equipamentos de secagem apresentam dois e três estágios para o processo de evaporação, porém em escala piloto é comum a secagem utilizando secadores de estágio único. Neste projeto foi realizada a caracterização do desempenho de um secador por atomização de estágio único em escala piloto em termos de parâmetros experimentais. Os parâmetros estudados foram balanço de massa e energia, enquanto as variáveis independentes foram temperatura do ar de secagem na entrada, vazão de ingresso de produto e seleção do bico de atomização. Os resultados sugerem que a vazão de ingresso de produto melhora o desempenho porque aumenta a pressão no bico de atomização, o que aumenta a área superficial das gotas e a transferência de massa e energia no processo de secagem. A escolha dos bicos pode afetar significativamente o desempenho do secador por atomização, por isso é importante não utilizar peças com defeitos. O efeito da temperatura do ar de entrada foi aumentar a energia perdida no processo e não melhorar o desempenho, sugerindo que o equipamento precisa otimizar o aproveitamento de energia isolando a câmara de secagem. Para o segundo projeto foi abordada uma tecnologia de encapsulamento de vitaminas lipossolúveis que poderia ser aplicada na produção de leite em pó desnatado fortificado. O objetivo foi avaliar o efeito da concentração de sólidos totais e caracterizar as interações físico-químicas no sistema através da aplicação do protocolo de encapsulamento; o protocolo foi dividido em três tratamentos. Os parâmetros estudados foram as mobilidades eletroforéticas relatadas como potencial zeta de superfície, condutividade, distribuição de tamanho de partícula e cálcio iônico solúvel; enquanto as variáveis independentes foram concentração de sólidos totais e tratamento aplicado. Os principais resultados mostram que o protocolo pode ser aplicado com concentração de sólidos totais de $17 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ e a reversibilidade do processo de expansão-contração da micela de caseína é inversamente proporcional à concentração do produto.

Palavras-chave: Secador por atomização. Leite em pó fortificado. Encapsulamento.

ABSTRACT

Spray drying is a process widely applied in the dairy industry to produce powder ingredients, mainly as powder milk and its derivatives. In this document drying technology is addressed in two different projects. For the first project, it is relevant to consider that in the industrial scale the modern drying equipment presents two and three stages for the evaporation process, nevertheless in the pilot scale it is common to dry using single-stage spray dryers. In this project a characterization of the performance of a pilot scale single-stage spray dryer was performed in terms of the experimental parameters. The studied parameters were mass and energy balance, while the independent variables were inlet drying air temperature, inlet product flow rate, and nozzle selection. The results suggest that the inlet product flow rate improves the performance because it increases the nozzle pressure, which enhances the surface area of the droplets for increasing the mass and energy transference in the drying process. The nozzle selection can significantly affect the performance of the spray dryer, so it is important to guarantee the non-utilization of pieces with defects. The effect of inlet air temperature was to increase the lost energy in the process and did not improve the performance, suggesting that the equipment needs to optimize energy utilization by isolating the drying chamber. For the second project was addressed an encapsulation technology for fat-soluble vitamins which could be applied in the production of fortified skimmed powder milk. The objective was to evaluate the effect of the total solid concentration and characterize the physicochemical interactions in the system through the application of the encapsulation protocol; the protocol was divided in three treatments. The studied parameters were electrophoretic mobilities reported as surface zeta potential, conductivity, particle size distribution, and soluble ionic calcium; while the independent variables were total solid concentration and treatment applied. The main results are that the protocol can be applied with a total solid concentration of 17 g.100 g⁻¹ and reversibility of the expansion-contraction process of the casein micelle is inversely proportional to the concentration of the product.

Keywords: Spray dryer. Fortified powder skimmed milk. Encapsulation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	7
2 OBJETIVOS.....	8
2.1. Objetivos específicos.....	8
2.1.1 Objetivos específicos capítulo 1:.....	8
2.1.2 Objetivos específicos capítulo 2:.....	8
3 DESEMPENHO DE UM SECADOR POR ATOMIZAÇÃO.....	9
3.1 REFERENCIAL TEÓRICO.....	9
3.1.1 Secagem por atomização.....	9
3.1.2 Parâmetros de secagem.....	12
3.1.3 Sustentabilidade no processo de secagem por atomização.....	14
3.2 Material e métodos.....	16
3.2.1 Balanço de massa e energia.....	17
3.2.2 Delineamento experimental avaliação parâmetros experimentais.....	19
3.2.3 Condições experimentais de secagem.....	20
3.2.4 Aquisição de dados experimentais na evaporação de água.....	20
3.2.5 Ciclo de vida dos dados do estudo.....	21
3.2.6 Análise estatística na avaliação de parâmetros experimentais.....	22
3.3. Resultados e discussão.....	23
3.3.1. Efeito de seleção do bico.....	23
3.3.2 Efeito da temperatura do ar de entrada.....	26
3.3.3 Efeito da vazão de ingresso de produto.....	27
3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO.....	27
4 PROTOCOLO DE ENCAPSULAMENTO PARA COMPOSTOS LIPOSSOLÚVEIS.....	29
4.1 REFERENCIAL TEÓRICO.....	29
4.1.1 Estabilização do sistema coloidal.....	31
4.1.2 Micela de caseína como veículo de encapsulamento.....	32

4.2 Material e métodos	34
4.2.1 Material Experimental	34
4.2.2 Protocolo de encapsulamento	34
4.2.4 Determinação do potencial zeta de superfície e da condutividade	35
4.2.5 Determinação da Distribuição de Tamanho de Partícula	35
4.2.6 Determinação do cálcio iônico solúvel	36
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.3.1 Caracterização físico-química	36
4.3.2 Etapa 1	38
4.3.3 Etapa 2	39
4.3.4 Etapa 3	40
4.3.5 Etapa 4	40
4.3.6 Reversibilidade do protocolo de encapsulamento	41
4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO	41
5 CONCLUSÃO	42
REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

A secagem por atomização é uma tecnologia amplamente utilizada na fabricação de alimentos e ingredientes para fabricação de alimentos. Conseqüentemente, o entendimento da relação dos parâmetros experimentais e os processos relacionados têm um impacto significativo na qualidade de vida dos consumidores. Este documento apresenta dois capítulos relacionados com a tecnologia de secagem por atomização e a fabricação de leite desnatado em pó fortificado com vitaminas lipossolúveis. No primeiro capítulo, é apresentado um estudo sobre o desempenho do processo de secagem por atomização abordando o funcionamento do secador, sustentabilidade e monitoramento, além de uma avaliação do efeito dos parâmetros experimentais no processo de evaporação de água. No segundo capítulo, foi abordado um processo diretamente relacionado com a secagem por atomização, realizando uma caracterização físico-química das micelas de caseína quando foi aplicado um protocolo de encapsulamento para vitaminas lipossolúveis em leite desnatado, que poderia ser aplicado na fabricação de leite em pó desnatado fortificado. A abordagem experimental considerou a aplicabilidade do protocolo em diferentes concentrações de sólidos totais. Com referência à estrutura deste documento, o tema central, secagem de lácteos, foi reportado em dois capítulos independente com um referencial teórico, metodologia, resultados e discussão e conclusões.

A relação entre os dois projetos desenvolvidos é que os produtos em pó fortificados podem ser fabricados com adição de vitaminas na calda para posterior secagem por atomização ou por mistura seca de vitamina em pó evitar estresse térmico adicional. O primeiro capítulo permite entender melhor os conceitos básicos de um processo de secagem e o segundo é um aprofundamento de uma tecnologia que seria aplicada na preparação da calda.

2 OBJETIVOS

Estudar a tecnologia de secagem por atomização e aportar no processo de transferência de tecnologia no processo de fabricação de leite em pó desnatado fortificado com vitaminas lipossolúveis.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Nesta seção são apresentados os objetivos específicos dos capítulos 1 e 2.

2.1.1 **Objetivos específicos capítulo 1:**

- a) avaliar o desempenho de um equipamento de secagem de estágio único em função dos parâmetros experimentais;
- b) analisar os parâmetros experimentais avaliados em função da sua aplicação no desenvolvimento de métodos de secagem por atomização.

2.1.2 **Objetivos específicos capítulo 2:**

- a) caracterizar as interações físico-químicas no leite desnatado durante a aplicação de um protocolo de encapsulamento baseado na variação do pH para a adição de vitaminas lipossolúveis em leite desnatado;
- b) avaliar o efeito do teor de sólidos totais do leite desnatado na aplicabilidade de um protocolo de encapsulamento baseado na variação do pH.

3 DESEMPENHO DE UM SECADOR POR ATOMIZAÇÃO

Neste capítulo são apresentados o referencial teórico, materiais e métodos, resultados e discussão e a conclusão que responde aos objetivos apresentados na seção 2.1.1.

3.1 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção é realizada uma abordagem sobre a tecnologia de secagem por atomização, as variáveis experimentais importantes na realização de experimentos de secagem e o monitoramento do desempenho considerando informação disponível na literatura.

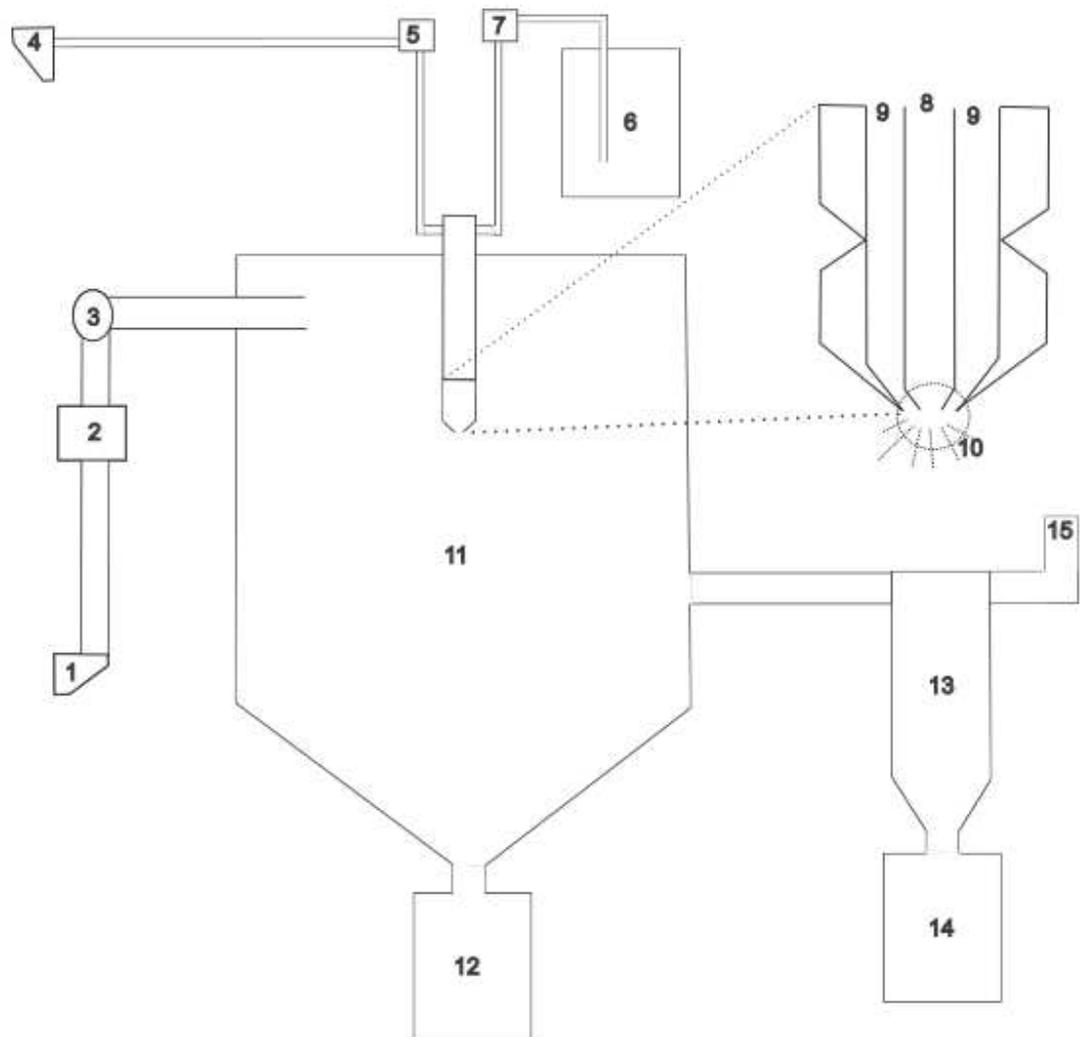
3.1.1 Secagem por atomização

Os equipamentos de secagem por atomização têm evoluído nas últimas décadas. Para a melhoria da eficiência do processo foram gerados modelos para secadores de dois e três estágios. O desempenho da secagem é relevante porque a evaporação de água (incluído atomização e outras tecnologias) representa aproximadamente 25% do total de energia consumida pelas indústrias; como consequência, é interessante avaliar a sustentabilidade do processo como foi reportado por Caglayan & Caliskan (2017).

Na indústria de laticínios, a secagem por atomização é amplamente utilizada na fabricação de diferentes insumos como soro em pó, caseína micelar ou leite em pó. Os equipamentos utilizados na escala industrial são secadores por atomização de dois ou três estágios, a caracterização da eficiência em termos exergéticos e energéticos desses tipos de equipamentos, além de detalhes técnicos sobre os componentes deste tipo de sistema foram reportados na literatura por Singh *et al.* (2021).

Na escala de laboratório, são utilizados equipamentos de estágio único que têm características significativamente mais simples comparados com os equipamentos de escala industrial em termos de componentes e etapas de processo. A caracterização termodinâmica deste sistema foi reportada por Silva *et al.* (2017) aplicando um modelo de conservação de massa e energia tradicional (sem considerar a eficiência exergética). Na Figura 1, é apresentado um diagrama com componentes de um secador por atomização em escala laboratorial que utiliza bico pneumático de dois fluidos.

Figura 1 – Diagrama dos componentes de um secador por atomização de estágio único



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Legenda: 1 compressor do ar de secagem, 2 resistência de aquecimento do ar de secagem, 3 sensor de temperatura do ar de secagem, 4 compressor do ar de atomização, 5 filtro de água do ar de atomização, 6 líquido de entrada, 7 bomba líquido de entrada, 8 ingresso produto de entrada no bico pneumático binário de mistura externa, 9 ingresso do ar no bico pneumático binário de mistura externa, 10 zona de mistura e atomização, 11 câmara de secagem, 12 primeiro ponto de coleta de produto em pó, 13 ciclone, 14 segundo ponto de coleta de produto em pó, 15 saída de ar úmido.

O funcionamento do equipamento ocorre da seguinte forma: primeiro o ar de secagem utilizado vem do ambiente controlado por um sistema de ar-condicionado. Esse ar entra no equipamento (figura 1, item 1) e posteriormente é injetado no equipamento através de uma bomba (figura 1, item 2) com vazão programada em que normalmente varia entre 2,00 e 3,50 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (equivalente com 33,33 até 58,30 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$). O ar é aquecido numa resistência elétrica interna no equipamento (figura 1, item 3), monitorando a temperatura do ar de entrada com um sensor (figura 1, item 4); a temperatura normal de secagem para leite e produtos similares pode variar entre 160 e 180°C.

O processo de atomização ocorre no bico pneumático (figura 1, item 10), onde tem dois fluidos sendo injetados. O primeiro fluido é o produto líquido (figura 1, item 8), que é injetado usando uma bomba (figura 1, item 7) com vazão programada que pode variar entre 0,72 e 1,08 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$. O ar do de atomização vem de ambiente externo (figura 1, item 4), sendo filtrado para eliminar água (figura 1, item 5), aplica-se pressão controlada com vazão variando entre 30 e 40 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ e injetado em bico pneumático (figura 1, item 9).

O líquido atomizado e o ar de secagem têm contato na câmara de secagem (figura 1, item 11). O material em pó é recuperado no ciclone (figura 1, item 13) e o produto em pó é recuperado em dois pontos diferentes (figura 1, item 12 e 14). É normal que a saída de pó da câmara de secagem (figura 1, item 12) tenha um produto com maior estresse térmico e menor qualidade.

Quanto às limitações do equipamento de estágio único, inicialmente existe uma quantidade significativa de pó que permanece na câmara de secagem. Por conta disso, existe na literatura uma ampla quantidade de trabalhos aplicando modelos para calcular a quantidade de pó que pode ficar na superfície da câmara de secagem, descrevendo em detalhe as etapas do secagem por atomização com modelos computacionais de dinâmica de fluidos (CFD, *Computational Fluid Dynamic*) (Birchal *et al.*, 2006; Jeldres; Fawell; Florio, 2018; Okada *et al.*, 2020).

Como pode ser observado no trabalho de Singh *et al.* (2021) em um secador de dois estágios existe um leito fluidizador com uma zona de aquecimento quente e uma zona de esfriamento, a zona de secagem do segundo estágio está conectada à câmara de secagem (figura 1, item 11). Para exemplificar, quando é incluído um segundo estágio na secagem as partículas podem sair da câmara de secagem com uma umidade maior que a desejada (95-97 $\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ de sólidos totais) e no leito fluidizado é retirada a umidade residual para obter um teor de sólidos totais final de 98-99 $\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Como complemento, no sistema de secagem com três estágios

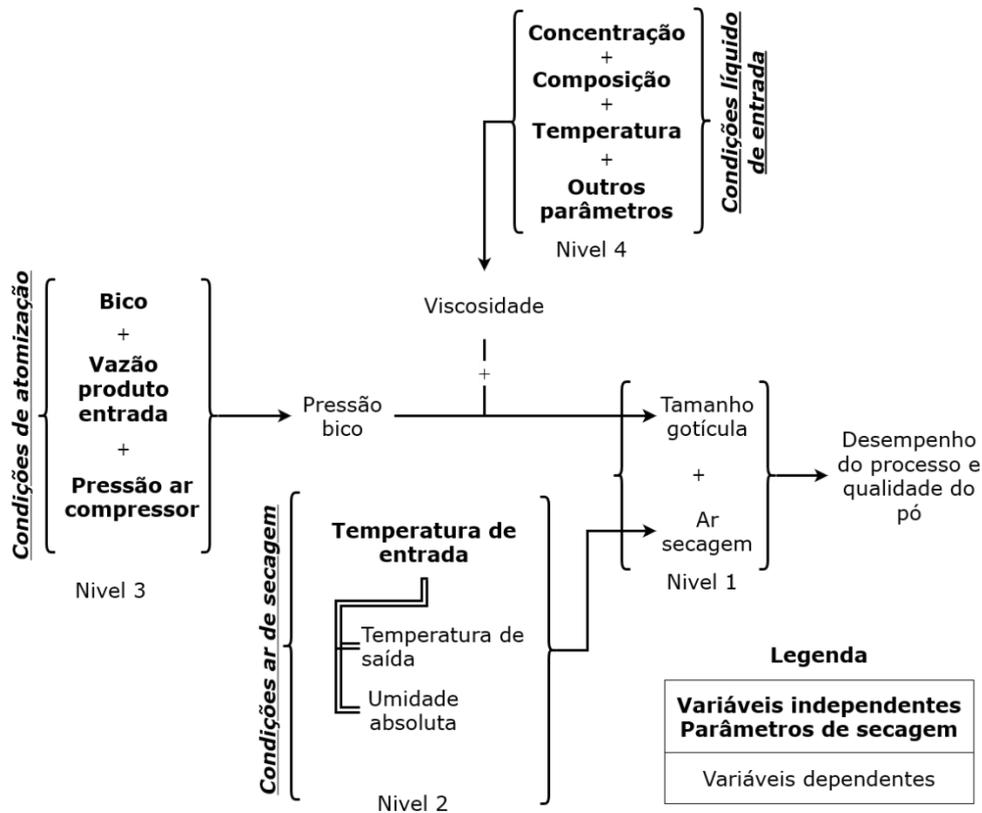
reportado por Singh *et al.* (2021), é observado que tem outra etapa de secagem em um leito fluidizado conectada entre a câmara de secagem (figura 1, item 11) e o leito fluidizado do segundo estágio, o teor de sólidos totais final é maior do que 99 g.100 g⁻¹. Nos sistemas em escala industrial, para controlar as perdas de produto no ar de saída, são utilizados vários ciclones nos quais o pó recuperado pode ser injetado na câmara de secagem ou no leito fluidizador. Este processo tem a finalidade de melhorar o processo de aglomeração de partículas e, conseqüentemente, o rendimento da secagem.

3.1.2 Parâmetros de secagem

No processo de secagem por atomização para os secadores de estágio único, de dois e três estágios, a seleção dos parâmetros do processo de secagem é dependente do líquido a ser seco. Por exemplo, ao considerar oligossacarídeos de galactose, os relatórios de patentes trabalham com temperaturas de ar de entrada inferiores a 130 °C, devido ao fato que o material apresenta uma temperatura de transição vítrea baixa (Lans; Vodovotz, 2018; Maheswaran *et al.*, 2015; Torres *et al.*, 2010). Em contrapartida, ao secar produtos lácteos em que a temperatura de transição vítrea é superior a 100 °C, como a caseína, as temperaturas de trabalho devem ser superiores a 160 °C para poder obter um rendimento adequado (Akbarbaglu *et al.*, 2021; Jarunglumlert; Akagawa, 2013; Jarunglumlert; Nakagawa; Adachi, 2015). Estes dois exemplos, demonstram que diferentes produtos necessitam de condições particulares para secagem. E os parâmetros de desenho específicos de cada equipamento, representem desafios na implementação de métodos em diferentes escalas.

As tecnologias de atomização utilizadas na indústria de laticínios foram revisadas por O'sullivan *et al.*(2019), destacando o efeito dos parâmetros experimentais sobre as características do pó resultante; e a influência no processo de atomização.

Figura 2 - Diagrama da relação entre o desempenho do equipamento e os parâmetros experimentais da secagem por atomização



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Na figura 2, é apresentado um diagrama relacionando a influência dos parâmetros experimentais no desempenho do processo de secagem, agrupando os efeitos em diferentes níveis de acordo com as condições do processo. No primeiro nível, o desempenho da secagem e a qualidade do pó dependem da eficiência da atomização (tamanho de gotícula do concentrado) e das condições do ar de secagem. Com relação às condições do ar de secagem, no nível 2, o parâmetro experimental que pode ser manipulado como uma variável independente é a temperatura do ar de entrada, e conseqüentemente, a umidade absoluta durante processo e a temperatura de saída que podem ser monitoradas como variáveis de resposta.

Por outra perspectiva, considerando o tamanho de gotícula, existem duas variáveis dependentes que tem influência direta, a viscosidade do líquido de entrada e a pressão no bico de atomização, as quais são descritas em dois níveis diferentes. A diferença em outros tipos de secador, é que nestes pode ser considerada a velocidade perimetral do bico de atomização no lugar da pressão, como foi relatado na literatura por O'sullivan *et al.* (2019).

A pressão no bico é considerada no nível 3. Para um bico pneumático de dois fluidos, existem três variáveis independentes que podem ser manipuladas para modificar a pressão no bico. Primeiramente, existem bicos com diferentes detalhes de engenharia e uma característica que permite categorizar a peça na compra é o diâmetro da zona de mistura dos fluidos. Porém, bicos do mesmo diâmetro com diferentes detalhes de engenharia apresentam diferentes desempenhos. Isso significa que ao selecionar um bico diferente é esperado gerar uma pressão diferente, enquanto mantem as outras variáveis constantes. Em segundo lugar, a vazão de produto de entrada é diretamente proporcional com a pressão de atomização, isso implica que é esperado que uma maior vazão de produto gere gotículas menores e com maior área superficial, o que favorece a transferência de massa e energia. Em terceiro lugar, considerando a vazão de ar do compressor, que é diretamente proporcional a pressão, é esperado que tenha o mesmo efeito nos processos de transferência de massa e energia que a vazão de produto concentrado sendo injetado.

Para considerar as propriedades dos líquidos de entrada, existe um número indeterminado de variáveis que depende especificamente de cada caso particular e as expectativas que são estabelecidas para o produto em pó. Sendo assim, no nível 4 as variáveis de interesse poderiam ser a composição, temperatura de entrada de produto, concentração, entre outras. Em qualquer caso, um parâmetro que permite avaliar o efeito no tamanho da gotícula no processo de atomização é a viscosidade final do produto. Espera-se que a viscosidade seja inversamente proporcional com a pressão no bico de atomização, o que significa que quando se trabalha com um produto concentrado é normal aquecer a temperaturas de 40 até 50 °C para que entre com menor viscosidade.

3.1.3 Sustentabilidade no processo de secagem por atomização

Os processo de evaporação de água por atomização, liofilização e outras tecnologias similares representam aproximadamente 25% do consumo de energia na indústria (Caglayan; Caliskan, 2017). A secagem por atomização é uma operação unitária que pode ser considerada sustentável considerando que não gera resíduos tóxicos ao mesmo tempo que permite obter produtos de alta qualidade usando menor quantidade de energia que a liofilização. A tecnologia de secagem por atomização tem sido amplamente aplicada na indústria alimentícia, farmacêutica e de materiais; oferece a possibilidade de obter produtos em pó a partir de uma suspensão de partículas em um líquido, obtendo uma morfologia esférica homogênea em um processo de etapa única, podendo ser considerada a opção mais sustentável para secar leite e

derivados. Moeller *et al.* (2018) ao comparar a secagem por atomização e liofilização da caseína micelar, observaram que o produto com melhor qualidade e menor custo era obtido através da secagem por atomização. É possível também melhorar a sustentabilidade da fabricação de materiais cerâmicos misturando pó granulado e pó produzido através de secagem por atomização (Soldati *et al.*, 2022).

Na literatura os reportes da última década sobre eficiência energética e exergética de secagem por atomização são utilizados os conceitos de eficiência e perda exergética para definir o desempenho da secagem (Aviara et al., 2014; Caglayan; Caliskan, 2017; Erbay; Koca, 2012; Singh et al., 2021; Yildirim; Genc, 2017). Segundo Rosen (2002), a eficiência exergética é uma medida da idealidade dos processos, enquanto a perda exergética faz referência aos desvios da idealidade; associando idealidade ao potencial trabalho máximo que pode ser produzido por um sistema em um ambiente especificado. O autor também descreve como na aplicação da segunda lei da termodinâmica, a máxima eficiência (idealidade) é atingida para um processo reversível, quando a entropia no sistema, devido às irreversibilidades, for igual a zero. Neste sistema ideal, quando o processo é aplicado, a somatória total das contribuições de energia antes e depois do processo tem a mesma capacidade realizar um trabalho, sendo assim, aplicada a primeira e a segunda lei da termodinâmica no cálculo das eficiências exergéticas. O trabalho serve como uma variável de resposta porque não é possível determinar a magnitude absoluta da exergia no sistema.

Por exemplo, considere que existe um recipiente com vapor de água a 120 °C, com transferência de massa e transferência de energia. Fora do recipiente a temperatura é de 20 °C, o que se define como um estado de referência (em inglês o termo usado na literatura é “*dead state conditions*”). Eventualmente, o sistema evoluiu para que a recipiente com água e o ambiente consigam atingir o equilíbrio termodinâmico. A exergia é o trabalho teórico máximo que o sistema e o ambiente podem gerar antes de atingir o equilíbrio termodinâmico. Também pode ser entendida como o trabalho mínimo que tem que ser aplicado para ir do equilíbrio termodinâmico até obter vapor de água na temperatura de 120 °C.

No contexto da secagem por atomização em escala laboratorial as medições de eficiência de um processo reportadas na literatura são baseadas unicamente na primeira lei termodinâmica. A metodologia relatada por Silva *et al.* (2017) para calcular o balanço de massa e energia do processo de secagem por atomização em um secador de estágio único (capacidade aproximada 2 até 3 kg pó.h⁻¹) considera essa suposição. Porém, dados de literatura para

secadores por atomização com maior capacidade geralmente trabalham com uma aproximação exergética.

Inicialmente, uma análise da sustentabilidade dos trocadores de calor de um secador por atomização de dois estágios (capacidade de gerar 8930 kg pó.h⁻¹) foi reportada por Caglayan & Caliskan (2017), seus resultados apresentam as eficiências energéticas e exergéticas dos trocadores de calor, do secador, e do sistema geral juntando os dois componentes. Na análise energética as eficiências são de 63,32% para o trocador de calor, 7,98% para o secador e 5,56% para o sistema geral. As eficiências exergéticas foram reportadas para diferentes estados de referência, no caso do trocador de calor varia desde 48,43% até 49,65%, para o secador desde 25,98% até 26,41%, e para o sistema geral desde 23,52% até 24,32%. Os autores definem Índice de sustentabilidade (I_s) em função da eficiência exergética (ψ), apresentados na equação (1).

$$I_s = \frac{1}{1-\psi} \quad (1)$$

Nos reportes de literatura o índice de sustentabilidade na fabricação de leite em pó varia entre 1,30 e 3,57; enquanto que avaliando em diferentes estados de referência, o I_s do processo geral sugere que tem uma maior sustentabilidade considerando a temperatura ambiente de referência de 20 °C comparada com o caso que utiliza 0 °C. (Caglayan; Caliskan, 2017; Singh et al., 2021; YILdirim; Genc, 2017) Considerando a relação entre a eficiência exergética e o I_s apresentada na equação 1, quando aumenta o valor do índice o processo é considerado mais sustentável e como consequência a energia para gerar trabalho é usada de forma mais eficiente. O objetivo de adicionar estágios no processo de secagem está diretamente relacionado com a diminuição do estresse térmico no produto de saída e eliminar a umidade residual (<5 %), porém, como foi discutido por Singh *et al.* (2021) aumentar o número de etapas em qualquer processo afeta significativamente o rendimento em termos termodinâmicos.

Finalmente, o processo de secagem apresenta diferentes variáveis de interesse que podem ser determinadas para conhecer o desempenho do processo e a qualidade do produto em pó.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

Os protocolos experimentais e de processamento de dados aplicados no projeto são apresentados a seguir.

3.2.1 Balanço de massa e energia

A metodologia reportada por Silva *et al.* (2017) foi adaptada gerando um algoritmo que realiza o procedimento descrito nesta seção. O primeiro passo é calcular a vazão do ar úmido. ($F_{h,air}, kg\ air.\ h^{-1}$) usando a velocidade do ar ($V_{air,out}, m.\ h^{-1}$) medido por um anemômetro na saída e na seção transversal do tubo de saída (A_{out}, m^2) conforme apresentado na equação (2), em que a densidade do ar ($\rho, kg.\ m^3$) foi assumida como sendo $1.0\ kg.\ m^3$ nas condições de trabalho.

$$F_{h,air} = V_{air,out} A_{out} \rho \quad (2)$$

O segundo passo foi determinar a massa de água no ar de saída. ($M_{wa,out}, kg.\ h^{-1}$). Conforme apresentado na equação 2, foi estimado utilizando-se a umidade absoluta do ar de saída ($AH_{out}, kg\ water.\ kg\ dry\ air^{-1}$) e a vazão do ar úmido ($F_{h,air}, kg\ air.\ h^{-1}$). A umidade absoluta foi calculada a partir da umidade relativa ($RH_{out}, \%$) e temperatura do ar de saída ($T_{air,out}, ^\circ C$), ambos medidos por um termohigrômetro. A massa de água no ar de saída foi considerada como a massa total de água que sai do equipamento ($M_{tw,out}$), assumindo que a água que foi injetada é transformada em vapor nas condições de trabalho.

$$M_{tw,out} = M_{wa,out} = F_{h,air} AH_{out} (1 + AH_{out})^{-1} \quad (3)$$

O terceiro passo foi calcular a massa de água no ar de entrada ($M_{wa,in}, kg.\ h^{-1}$), usando a vazão de ar seco ($F_{d,air}, kg\ air.\ h^{-1}$) e a umidade absoluta do ar de entrada ($AH_{in}, kg\ water.\ kg\ dry\ air^{-1}$).

A taxa de fluxo de ar seco ($F_{d,air}, kg\ air.\ h^{-1}$) foi calculado pela subtração do fluxo de ar úmido ($F_{h,air}, kg\ air.\ h^{-1}$) e a massa de água no ar de saída ($M_{wa,out}, kg.\ h^{-1}$), conforme apresentado na equação 4. A umidade absoluta do ar de entrada foi calculada a partir da umidade relativa ($RH_{in}, \%$) e temperatura do ar de entrada ($T_{a,in}, ^\circ C$), ambos medidos por um termohigrômetro. As condições do ar de entrada foram controladas por um sistema de ar-condicionado.

$$F_{d,air} = F_{h,air} - M_{wa,out} \quad (4)$$

$$M_{wa,in} = F_{d,air} AH_{in} \quad (5)$$

O quarto passo foi calcular a massa de água injetada no equipamento. ($M_{wa,inj}, kg.\ h^{-1}$), que foi calculado medindo-se a massa de água com balanço e o tempo com cronômetro para cada experimento. A etapa final foi calcular a massa total de água que entra

no equipamento ($M_{tw,in} \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$) pela adição da massa de água no ar de entrada ($M_{wa,in}$, $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$) e no líquido injetado ($M_{wa,inj}$, $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$), conforme apresentado na equação 6.

$$M_{tw,in} = M_{wa,in} + M_{wa,inj} \quad (6)$$

A diferença de massa (Δ_{mass} , $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$) foi computada pela subtração da massa de água que entra e sai do equipamento, conforme apresentado na equação 6. E o balanço de massa (%) foi calculado conforme apresentado na equação 8.

$$\Delta_{mass} = M_{tw,out} - M_{tw,in} \quad (7)$$

$$\text{Mass Balance (\%)} = \frac{\Delta_{mass}}{M_{tw,in}} \times 100 \quad (8)$$

Para o balanço energético a energia de entrada total ($\varepsilon_{t,in}$, $\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$) foi calculado pela adição da energia da entrada de ar quente ($\varepsilon_{a,in}$, $\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$) e a energia da água injetada ($\varepsilon_{w,in}$, $\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$), conforme apresentado na equação 9.

$$\varepsilon_{t,in} = \varepsilon_{a,in} + \varepsilon_{w,in} \quad (9)$$

A energia da entrada de ar quente ($\varepsilon_{a,in}$) é equivalente à multiplicação da entalpia de ar ($E_{a,in}$, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) e a vazão do ar seco ($F_{d,air}$, $\text{kg air} \cdot \text{h}^{-1}$), conforme apresentado na equação 10.

$$\varepsilon_{a,in} = F_{d,air} E_{a,in} \quad (10)$$

A entalpia do ar de entrada foi calculada conforme apresentado na equação 11, utilizando-se a temperatura do ar de entrada ($T_{a,in}$, $^{\circ}\text{C}$) e a umidade absoluta do ar de entrada (AH_{in} , $\text{kg water} \cdot \text{kg dry air}^{-1}$).

$$E_{a,in} = T_{a,in} (1,01 + 1,89 AH_{in}) + 2500 AH_{in} \quad (11)$$

O segundo termo da equação 8 é a energia da água que está sendo injetada ($\varepsilon_{w,in}$, $\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$), sendo computado pelo produto da vazão da água injetada no equipamento ($M_{wa,in}$, $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$), calor específico da água ($Cp_{wa} = 4.18 \text{ kJ} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$), e a temperatura da água injetada ($T_{w,in}$, $^{\circ}\text{C}$), conforme apresentado na equação 12.

$$\varepsilon_{w,in} = M_{wa,in} Cp_{wa} T_{w,in} \quad (12)$$

A energia de saída foi determinada considerando-se os dados de saída e o mesmo método utilizado para a energia de entrada. A energia total que sai do equipamento ($\varepsilon_{t,out}$, $\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$) é dada pela adição da energia do ar de saída ($\varepsilon_{a,out}$, $\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$) e a energia do vapor ($\varepsilon_{w,out}$, $\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$), apresentada na equação 13.

$$\varepsilon_{t,out} = \varepsilon_{a,out} + \varepsilon_{w,out} \quad (13)$$

A energia do ar de saída é dada pela multiplicação da taxa de fluxo de ar seco ($F_{d,air}, kg\ air.h^{-1}$) e a entalpia de ar de saída ($E_{a,out}, kJ.kg^{-1}$) conforme apresentado na equação 14.

$$\varepsilon_{a,out} = F_{d,air} E_{a,out} \quad (14)$$

A entalpia do ar de saída ($E_{a,out}, kJ.kg^{-1}$) é dada pela equação 15, considerando a temperatura do ar de saída ($T_{a,out}, ^\circ C$) e a umidade absoluta do ar seco ($AH_{out}, kg\ water.kg\ dry\ air^{-1}$).

$$E_{a,out} = T_{a,out} (1,01 + 1,89 AH_{out}) + 2500 AH_{out} \quad (15)$$

A energia do vapor ($\varepsilon_{w,out}, kJ.h^{-1}$) é dada pela massa de água no ar de saída ($M_{tw,out}, kg.h^{-1}$), calor específico da água (Cp_{wa}), e a temperatura do ar de saída ($T_{a,out}, ^\circ C$), conforme apresentado na equação 16.

$$\varepsilon_{w,out} = M_{tw,out} Cp_{wa} T_{a,out} \quad (16)$$

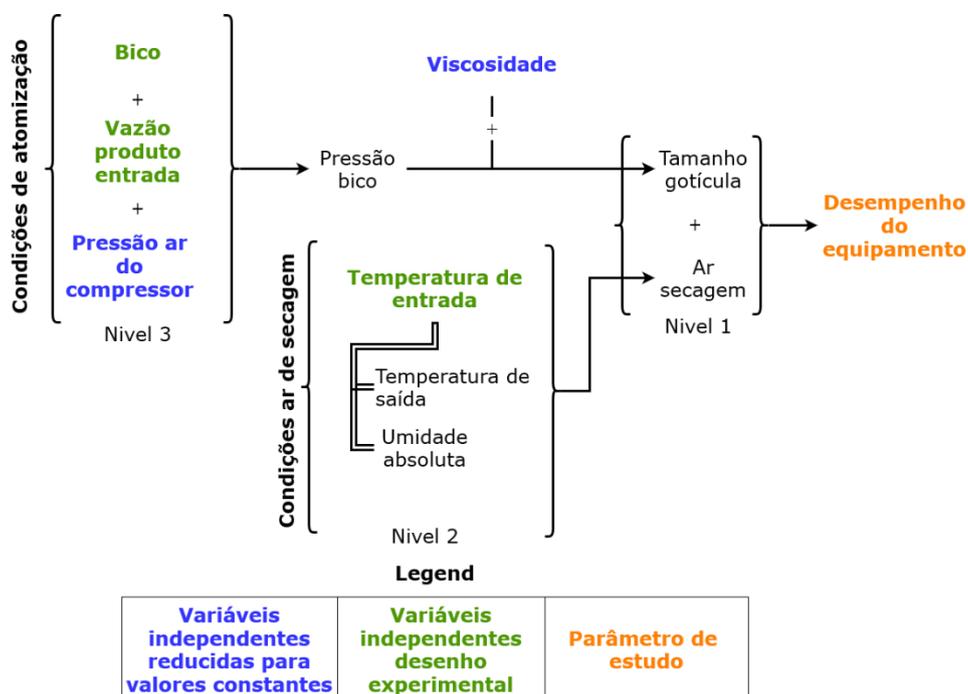
Finalmente, a energia perdida ($\varepsilon_{loss}, \%$) foi computado considerando a entrada ($\varepsilon_{t,in}, kJ.h^{-1}$) e energia de saída ($\varepsilon_{t,out}, kJ.h^{-1}$) conforme apresentado na equação 17.

$$\varepsilon_{loss} = \left(1 - \frac{\varepsilon_{t,out}}{\varepsilon_{t,in}}\right) \times 100 \quad (17)$$

3.2.2 Delineamento experimental avaliação parâmetros experimentais

Conforme apresentado na figura 3, as variáveis independentes consideradas para avaliar o desempenho do equipamento são seleção do bico, vazão do produto de entrada e temperatura do ar de entrada. Em contraste, a pressão do ar do compressor é definida como um valor constante e, portanto, não é apresentada na figura 3. Os parâmetros estudados são balanço de massa e energético, ambos relacionados ao desempenho dos equipamentos. A hipótese que vai ser avaliada é que a pressão no bico aumenta com a vazão de produto de entrada aumentando a área superficial da gotícula favorecendo o transporte de massa e energia no processo, o que implica uma melhora significativa no seu desempenho. Para a variável da temperatura a hipótese é que o desempenho do processo melhora ao aumentar a energia sendo injetada no equipamento. Para avaliar o efeito das variáveis independentes foi aplicado um delineamento fatorial simples gerando 36 unidades experimentais com combinações dos diferentes níveis para as seguintes variáveis: Temperatura do ar de entrada ($^\circ C$) (160, 170, e 180); Vazão do produto de entrada (L/h) (0,72, 0,93, e 1,08); e bico selecionado (1,2,3 e 4). Cada experimento foi realizado três ou mais vezes.

Figura 3 - Diagrama da relação entre o desempenho do equipamento e os parâmetros experimentais apresentando o delineamento experimental.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

3.2.3 Condições experimentais de secagem

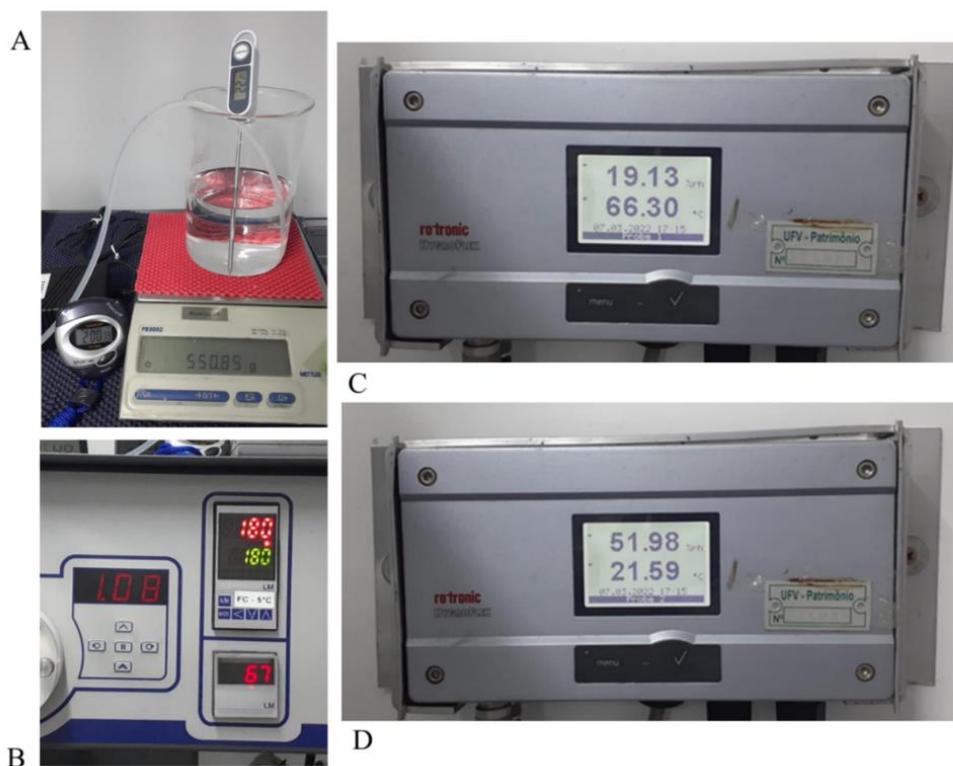
Foi utilizado um secador por atomização de estágio único, modelo LM MSD 1.0 da empresa Labmaq de Brasil LTDA. A temperatura e a umidade relativa do ar de entrada e saída foram determinadas utilizando-se um termohigrômetro R tonic Hygroflex (ART NO:HC2HK40, OP-RANGE PROBE). A velocidade do ar de saída (com temperaturas entre 60 e 80 °C) foi medida com anemômetro (TSI Incorporated modelo 8455), a área transversal foi determinada experimentalmente para obtenção do fluxo de ar úmido utilizando densidade do ar em 1.0 kg.m^{-3} . A temperatura do ar de saída afeta significativamente a velocidade devido a mudanças na densidade do ar. Os bicos são comercialmente diferenciados principalmente pelo diâmetro do gap da zona de mistura, a descrição é a apresentada: 1) Bico 1=0,70 mm; (2) Bico 2=1,00 mm; (3) Bico 3=1,2 mm; e (4) Bico 4=1,00 mm.

3.2.4 Aquisição de dados experimentais na evaporação de água

Para aplicar o protocolo de cálculo de balanço de massa e energia relatado na seção 3.2.1 os parâmetros de entrada são umidades absolutas, temperaturas e vazão de ingresso de produto. A informação foi obtida por fotografias para calcular a vazão do produto de entrada

em função da massa, como apresentado na figura 4. A partir das temperaturas e umidades relativas foi calculada a umidade absoluta do ar de entrada e de saída.

Figura 4 – Fotografias com detalhes para aquisição de dados brutos nos experimentos de evaporação de água.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

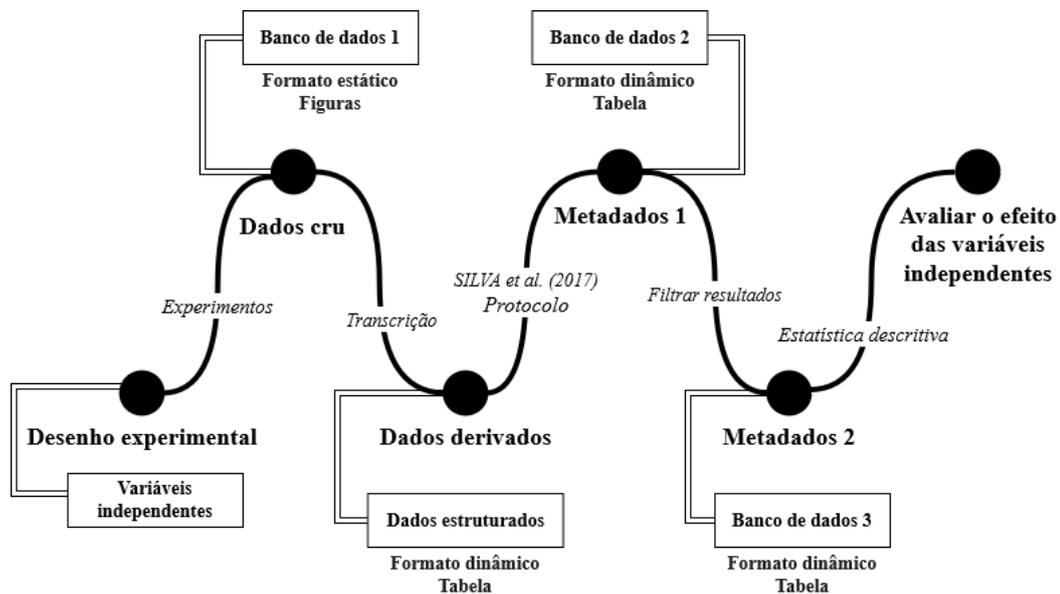
Legenda: (A) massa do produto no visor da balança, tempo do experimento no cronômetro e temperatura do produto de entrada no termômetro; (B) Temperatura do ar de entrada, valor de correção para a medição e temperatura de saída no visor do secador; (C) e (D) apresentam as medidas do termohigrômetro para umidade relativa e temperatura do ar de saída e do ar de entrada, respectivamente. Essas quatro imagens representam uma observação, e cada experimento contém 6 observações tiradas a cada minuto do tempo de 0 minutos a 5 minutos.

3.2.5 Ciclo de vida dos dados do estudo

Para facilitar o processamento dos dados no protocolo de cálculo é aplicado o princípio número 22 da série de princípios de boas práticas de laboratório e monitorização da conformidade da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE): "Documento Consultivo do Grupo de Trabalho sobre Boas Práticas de Laboratório sobre a Integridade dos Dados BPL" (OECD, 2021). Na figura 5 é apresentado o diagrama do

processamento de dados. O banco de dados 1 armazena as imagens de dados brutos para cada observação e subgrupo racional e possui formato estático com estrutura plana (arquivo .jpg). Em segundo lugar, os dados brutos foram transcritos para uma planilha Excel 2016; estes são os dados derivados, um conjunto de dados estruturado com formato dinâmico em uma estrutura de arquivo simples (tabela) que pode ser importada no software RStudio versão 2022.12.02+353. Para aplicar o protocolo relatado por Silva *et al.* (2017) foram gerados scripts na linguagem R versão 4.2.1 para processar os dados derivados para gerar os metadados 1, que contém constantes físicas, cálculos intermediários e todas as informações necessárias para dar um contexto aos dados. Os metadados 1 foram armazenados no banco de dados 2 que possui formato dinâmico com estrutura plana (tabela Excel). Como o volume dos metadados 1 é significativamente grande, o banco de dados foi filtrado para gerar os metadados 2, contendo um menor volume.

Figura 5 - Ciclo de vida dos dados para estudar o efeito de variáveis independentes no desempenho dos equipamentos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

3.2.6 Análise estatística na avaliação de parâmetros experimentais

Os dados brutos foram filtrados para apagar resultados atípicos através de um teste interquartil para dados menores do que o quartil 25% e maiores do que o quartil 75%. Posteriormente, foi verificado que os parâmetros de estudo tivessem uma distribuição normal aplicando um teste de Shapiro-Wilk com 95% de confiança. O efeito das variáveis

independentes nos parâmetros de estudo foi determinado com testes de variância ANOVA, e a comparativa de médias com testes de hipótese foi calculada a partir da aplicação do teste de Tukey HSD.

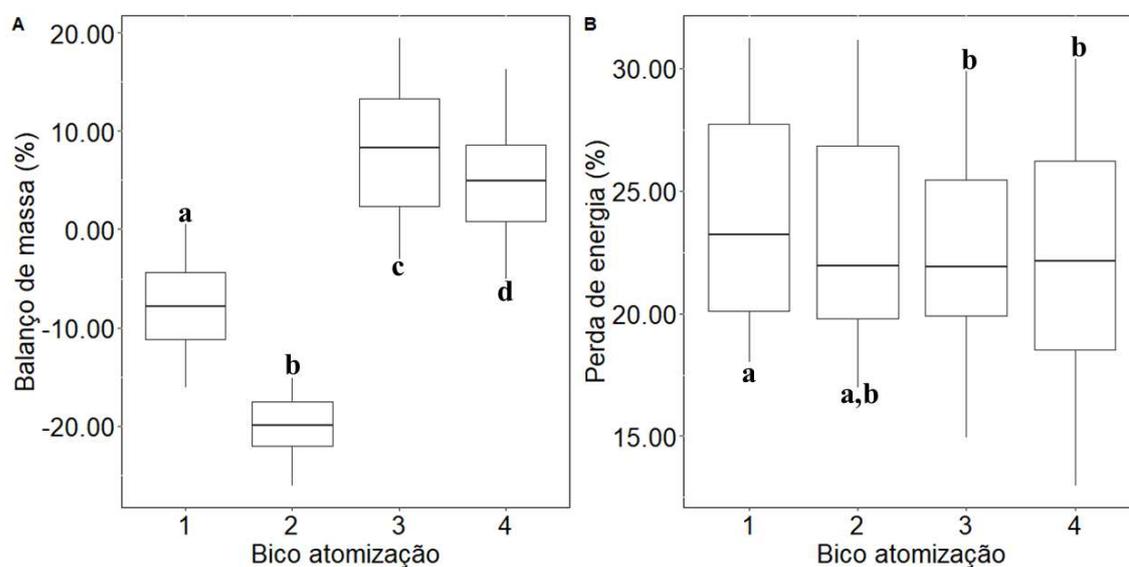
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente os resultados são agrupados para avaliar o efeito da seleção do bico de atomização; posteriormente, o efeito das variáveis temperatura de ingresso do ar e vazão de ingresso de produto são avaliadas de forma conjunta considerando a interação entre os dois fatores para cada bico de atomização de forma separada. É relevante notar que o balanço de massa e os conjuntos de dados de energia perdida são normalmente distribuídos de acordo com o teste de Shapiro-Wilk. A interpretação dada ao balanço de massa e à energia perdida na análise posterior é: que valores mais altos no balanço de massa, bem como valores mais baixos na energia perdida, representam melhor desempenho no processo.

3.3.1. Efeito de seleção do bico

Foram utilizados bicos pneumáticos com mistura externa, que são os mais utilizados em escala piloto; detalhes para as características deste tipo de peça do equipamento de secagem foram relatados por O'Sullivan *et al.* (2019). Considerando a utilização das peças em laboratório, esperava-se que o bico mais desgastado fosse o número 2 e que o melhor desempenho fosse obtido com o número 4, que foi adquirido para substituir o número 2; enquanto os bicos 1 e 3 não são usados regularmente. Os bicos são comercialmente diferenciados principalmente pelo diâmetro do gap da zona de mistura, a descrição é a apresentada: 1) Bico 1=0,70 mm; (2) Bico 2=1,00 mm; (3) Bico 3=1,2 mm; e (4) Bico 4=1,00 mm. No entanto, confirmou-se que alguns detalhes de textura, diâmetro externo e ângulos internos são diferentes, de modo que não podem ser comparados diretamente em termos de diâmetro de intervalo da zona de mistura. Como consequência, o efeito sobre a pressão do bocal não pode ser reduzido ao diâmetro, este é o motivo pelo qual eles são usados apenas como variáveis categóricas. Na figura 6A são apresentados os valores obtidos para a perda de massa (%) para cada um dos bicos analisados. Primeiramente, é relevante destacar que os valores do balanço de massa em porcentagem representam a variação calculada como foi apresentado na equação 8 da seção 3.2.1, na qual a magnitude dos valores usados está entre 0,5 e 1 kg.h⁻¹ e, como consequência, uma variação de 0,1 kg.h⁻¹ pode representar uma porcentagem de 20%. Por outro lado, na figura 6B são apresentados os valores de perda de energia (%) e a magnitude das perdas está na faixa de 3 kJ.h⁻¹.

Figura 6 - Resultados para o balanço de massa e perda de energia em função do bico selecionado.



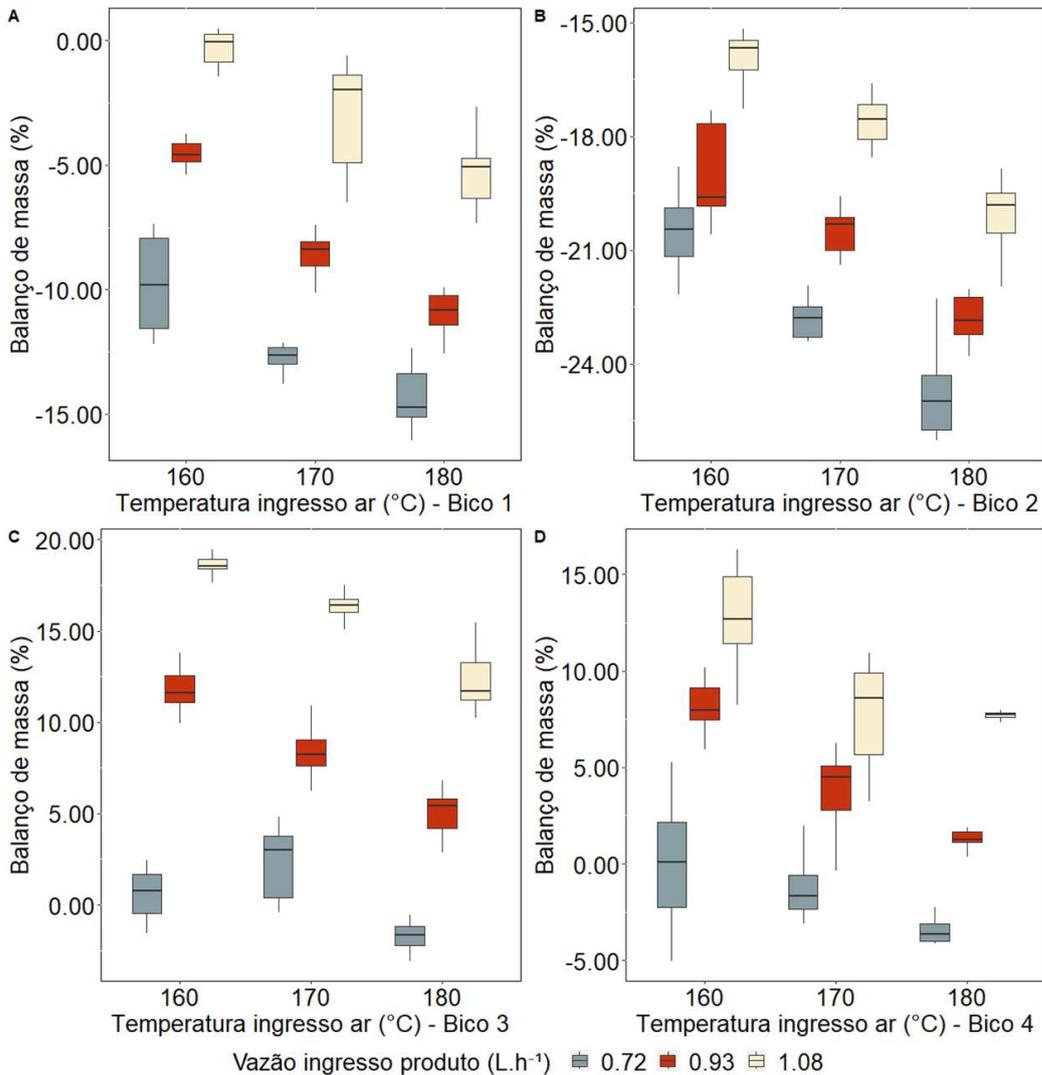
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Legenda: A=balanço de massa, B=perda de energia; letras minúsculas iguais representam grupos que não apresentaram diferença significativa aplicando um teste Tukey em um modelo ANOVA.

Pode ser observado na figura 6A que, para os bicos de atomização 1 e 2 os resultados do balanço de massa são menores que zero, enquanto os bicos 3 e 4 têm valores maiores que zero; sendo significativamente diferente entre os grupos. Assim, determinou-se que com o bico 1 e 2 o processo de secagem é aparentemente menos eficiente que com os bicos 3 e 4. É importante considerar que o viés do método quando é determinado o balanço de massa afeta todos os experimentos da mesma forma. Nos dados considerados na figura 6A, na qual foram agrupadas todas as condições de temperatura de entrada do ar e vazão de produto, foi possível observar que o bico de atomização 2 teve um desempenho menor que os outros, como era esperado. Em contrapartida, a figura 6B sugere que os valores de energia perdida não dependem do bico de atomização selecionado, a afirmação considera que o bico 2 ainda com um desempenho significativamente menor no balanço de massa, não tem uma diferença significativa com os bicos 3 e 4 na perda de energia. O efeito das variáveis independentes, temperatura do ar de entrada e vazão de entrada de produto, foram avaliadas para cada bico de atomização e os resultados são apresentados na figura 7 para o balanço de massa e na figura 8 para a perda de energia. É importante destacar que a seleção de um bico com melhor desempenho permite atingir os indicadores de qualidade no produto em pó usando menos energia e com um menor custo. Como pode ser observado através da comparação das magnitudes do balanço de massa

da figura 7, já que para os bico 1 e 2 os casos com melhor desempenho (maior balanço de massa) são equivalentes aos casos com menor desempenho dos bicos 3 e 4.

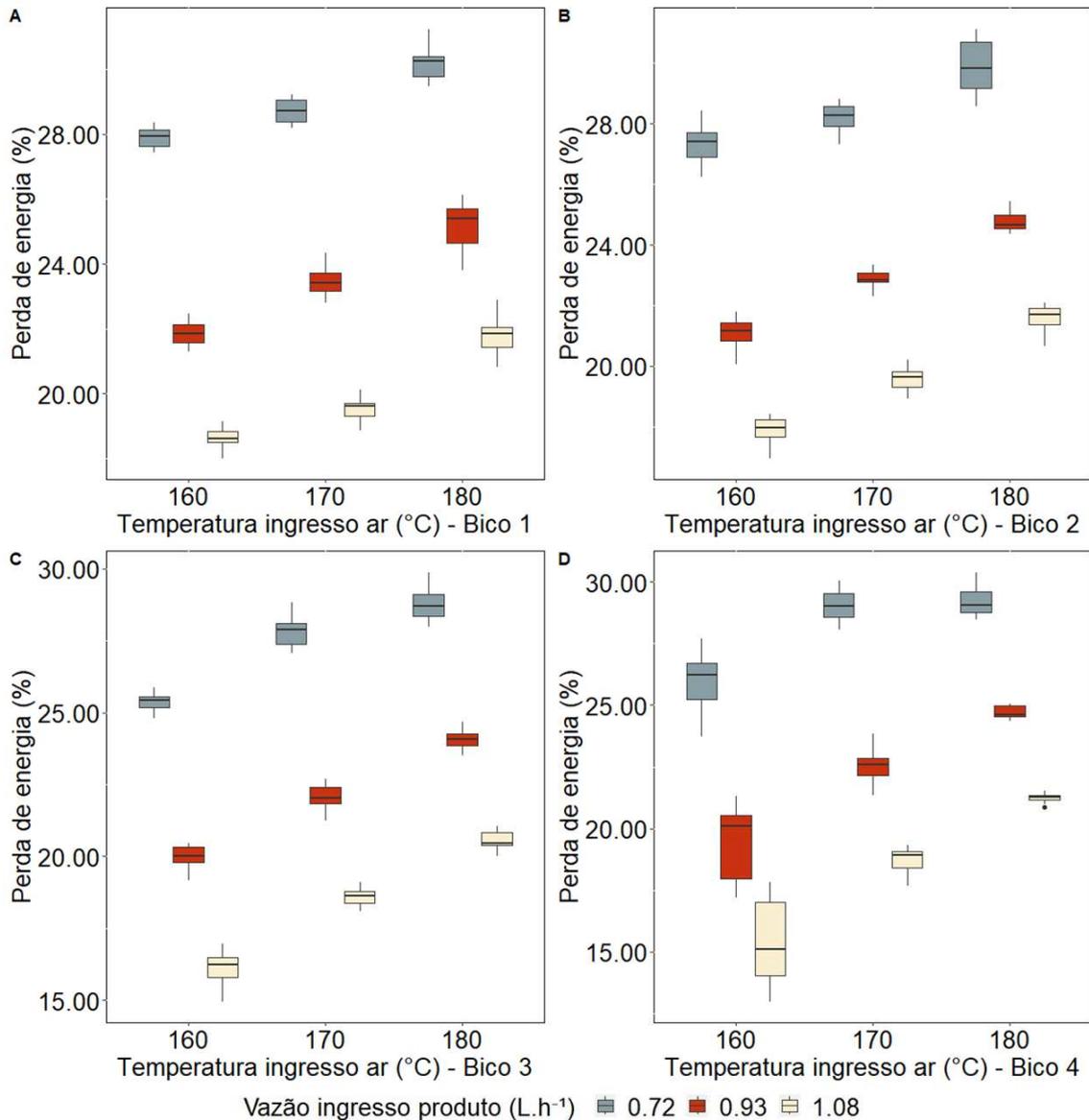
Figura 7 – Gráficos boxplot para balanço de massa em função da temperatura do ar de entrada, vazão do produto de entrada e bico selecionado.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Legenda: A=Resultados para o bico de atomização 1, B=Resultados para o bico de atomização 2, C=Resultados para o bico de atomização 3, D=Resultados para o bico de atomização 4.

Figura 8 – Gráficos boxplot para perda de energia em função da temperatura do ar de entrada, vazão do produto de entrada e bico selecionado.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Legenda: A=Resultados para o bico de atomização 1, B=Resultados para o bico de atomização 2, C=Resultados para o bico de atomização 3, D=Resultados para o bico de atomização 4.

3.3.2 Efeito da temperatura do ar de entrada

Com referência ao balanço de massa, foi avaliado o efeito de duas variáveis aplicando uma análise de variância de dois fatores. O resultado sugeriu que para os bicos 3 e 4 existe uma interação entre a variável temperatura do ar de entrada com a variável vazão de ingresso de

produto. Considerando a tendência gráfica apresentada na figura 7, quando aumenta a temperatura do ar de entrada a magnitude do balanço de massa diminui, efeito que é associado com um menor desempenho do processo de secagem. Por outro lado, com relação ao balanço de energia apresentado na figura 8, os resultados sugerem que aumentar a temperatura do ar de entrada gera maiores perdas de energia. Isso é associado com que o equipamento não tem isolamento térmico na câmara de secagem e quando aumenta a temperatura existe um gradiente que favorece transferência de energia com o ambiente do laboratório.

3.3.3 Efeito da vazão de ingresso de produto

Como discutido por O'sullivan *et al.* (2019) com bicos pneumáticos a pressão no bico depende de dois fluidos que são o líquido injetado dentro do equipamento e o ar do compressor. A pressão no bico de atomização é uma variável que afeta diretamente o tamanho da gotícula gerada no processo. Sendo assim, uma maior pressão é associada com um menor tamanho de gotícula. O fundamento da secagem por atomização é formar gotículas, gerando partículas com uma maior área superficial que favorece o transporte de massa e energia entre o ar quente e as partículas em suspensão.

Os resultados apresentados na figura 7 para o balanço de massa sugerem que quando aumenta a quantidade de água injetada no equipamento a secagem é menos eficiente em termos do balanço de massa. No contexto da secagem de um produto concentrado, o parâmetro para monitorar se a temperatura é suficientemente alta para secar o material de trabalho é inicialmente a atividade de água e umidade do produto em pó. Adicionalmente, é importante avaliar as propriedades físico-químicas para que não exista uma transição vítrea.

A variável mais importante com referência ao efeito da vazão de entrada de produto é a perda de energia, quando há uma maior pressão no bico de atomização e as gotículas têm maior área superficial, o processo é significativamente mais eficiente. É possível observar na figura 8 que para uma mesma temperatura quando aumenta a vazão de produto há menor perda de energia. Outro fator que gera uma diminuição na perda de energia do processo é que quando tem maior quantidade de água sendo injetada, a energia é consumida na evaporação antes de ser perdida na superfície da câmara de secagem.

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

O processo de secagem por atomização depende diretamente do produto que vai ser processado e as condições de trabalho são adaptadas para cada matriz de forma particular. Sendo assim, o estudo desenvolvido permite avaliar de forma geral o processo sem a variável

da composição do produto sendo injetado (o que mantém viscosidade constante) usando água como líquido de entrada, o que evidencia os efeitos dos parâmetros experimentais normalmente modificados no desenvolvimento de um método de secagem.

Existem três variáveis que afetam a pressão de atomização usando um bico pneumático de dois fluidos, a primeira é a seleção do bico porque os detalhes de engenharia geram peças significativamente diferentes. O balanço de massa, e consequentemente a qualidade do produto em pó pode variar significativamente com a seleção de um bico e a identificação de bicos que não estão em bom estado após desgaste é um ponto que pode passar despercebido. Sendo assim, selecionar um bico com melhor desempenho permite atingir um desempenho equivalente com um menor consumo de energia em comparação com o uso de um bico deteriorado. As duas variáveis adicionais que são relevantes para determinar a pressão no bico de atomização são a vazão dos dois fluidos sendo injetados; esses são o produto líquido e o ar do compressor. A segunda ideia é que a taxa de fluxo do produto de entrada é proporcional à pressão no bico aumentando a área de superfície das gotículas e, posteriormente, o desempenho do processo. No entanto, se a temperatura não for suficiente, o balanço de massa é um fator limitante para determinar a eficiência da secagem.

Para alcançar um equilíbrio entre vazão de ingresso de produto concentrado e temperatura, é necessário considerar que a temperatura do ar de entrada é um valor crítico para garantir que na temperatura de saída não haja estresse térmico para o produto (transição vítrea, desnaturação de proteínas etc.). Isso significa que este parâmetro deve ser ajustado em primeiro lugar de acordo com as características e requisitos do pó resultante. Em seguida, a taxa de fluxo do produto de entrada deve ser aumentada para a taxa máxima possível, o que gera um pó resultante com a atividade de água e umidade esperadas. É possível ajustar a temperatura do ar de saída para um valor esperado ajustando a vazão de ingresso de ar de secagem sem afetar a atomização. Em termos de seleção do atomizador, os bicos 3 e 4 foram agrupados como as peças que apresentam melhor desempenho, o bico 1 foi inferior diferente, enquanto o bico 2 foi descartado.

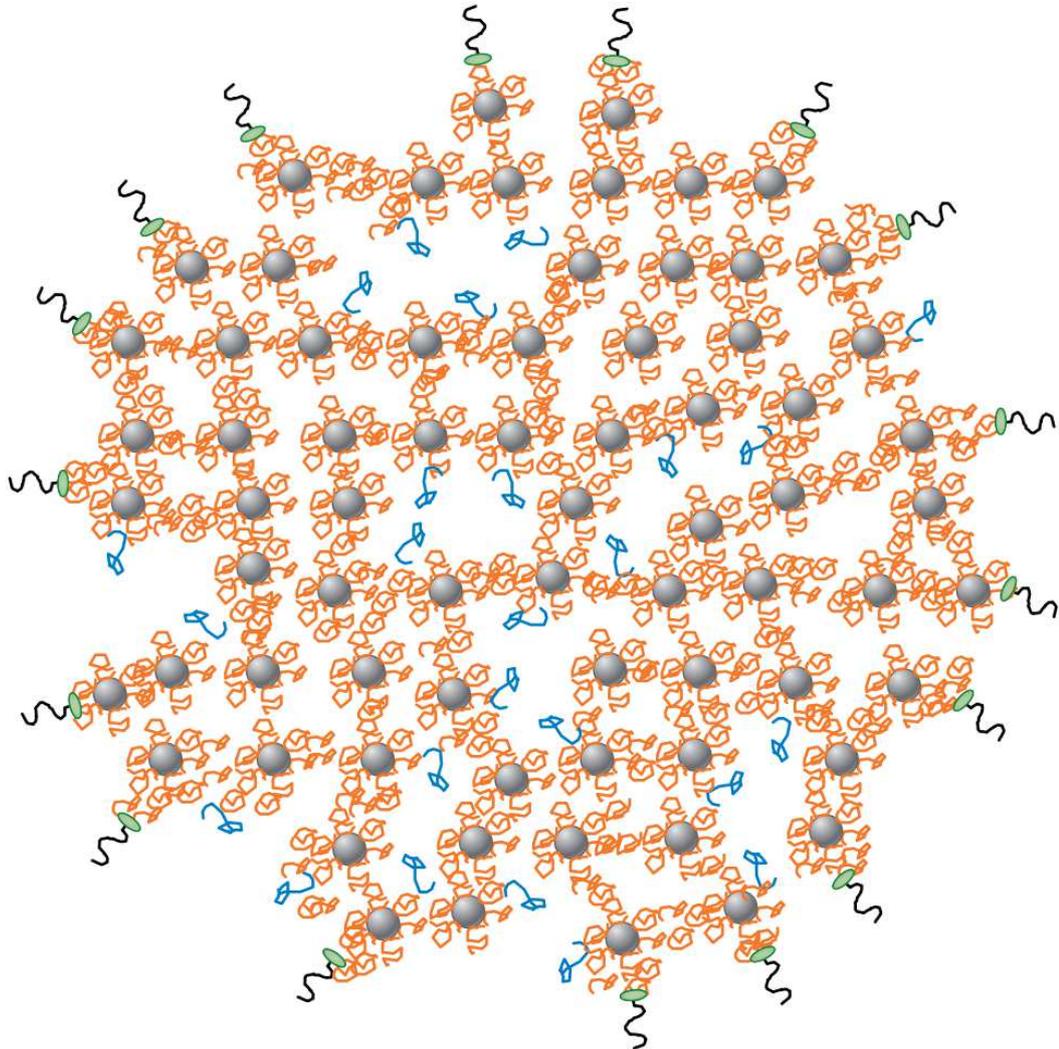
4 PROTOCOLO DE ENCAPSULAMENTO PARA COMPOSTOS LIPOSSOLÚVEIS

Neste capítulo são apresentados o referencial teórico, materiais e métodos, resultados e discussão e a conclusão que responde aos objetivos apresentados na seção 2.1.2.

4.1 REFERENCIAL TEÓRICO

Os modelos e as evidências experimentais que descrevem a estrutura da micela de caseína foram revisados na literatura por Dalglish & Corredig (2012), fazendo ênfase no modelo de nanoclusters. A primeira hipótese que foi descrita na literatura na década de 1970 apresentou o sistema com base na observação que as proteínas lácteas extraídas em caseinato de sódio após extração do fosfato de cálcio por acidificação formaram pequenos agregados (submicelas) que interagem entre elas por interações não covalentes quando são dispersas em água (Waugh *et al.*, 1970). Como consequência, as submicelas neste modelo são estabilizadas através de ligações com fosfato de cálcio em domínios específicos das proteínas, isso considerando que resultados de microscopia eletrônica sugeriam que o interior da micela tem uma estrutura granular formada por submicelas (Schmidt, 1982). Essa hipótese tem sido substituída pela hipótese da estrutura de nanoclusters, considerando que novas metodologias de microscopia eletrônica não validaram a hipótese do modelo submicelar (McMahon; McManus, 1998; McMahon; Oommen, 2008). A hipótese de nanoclusters tem como observação inicial que os fosfopeptídeos de β -caseína podem estabilizar fosfato de cálcio em soluções supersaturadas sem gerar precipitação (Holt, 2004). Segundo De Kruif *et al.* (2012) com base em resultados obtidos por SANS (*Small Angle Neutron Scattering*), SANX (*Small Angle X-ray Scattering*) e SLS (*Static Light Scattering*) e nos reportes avaliados por Dalglish & Corredig (2012) pode-se afirmar que uma micela de caseína é uma matriz de proteína formada por nanoclusters de fosfato de cálcio que estão distribuídos de forma aleatória. Segundo o trabalho de De Kruif & Holt (2003), caracterizando a estrutura da micela por SANS e SANX, uma micela de caseína tem um tamanho médio de 108 nm, massa de $7,2 \times 10^8$ kDa e 830 domínios de fosfato de cálcio.

Figura 9 – Diagrama tomado de literatura para representar a estrutura de nanoclusters de fosfato de cálcio na micela de caseína



Fonte: Dalgleish & Corredig (2012).

Legenda: Segundo Dalgleish & Corredig (2012) “as proteínas α -caseína e β -caseína (**laranja**) estão ligadas aos nanoclusters de fosfato de cálcio (**esfera cinza**). Algumas β -caseínas (**azul**) apresentam ligações hidrofóbicas com as proteínas e migram para a fase solúvel quando a temperatura diminui. As para-k-caseínas (**negro**) estão localizadas na superfície da micela. O diagrama não está desenhado na escala e os canais de água são exagerados para que sejam mais evidentes”.

4.1.1 Estabilização do sistema coloidal

Primeiramente, define-se a *eletroforese* como o movimento de partículas coloidais carregadas eletricamente devido à influência de um campo elétrico externo. Como segundo ponto, considere-se que a velocidade do movimento se descreve com a *velocidade eletroforética* ($m.s^{-1}$); e conseqüentemente, a *mobilidade eletroforética* ($m^2.V^{-1}.s^{-1}$) é a velocidade eletroforética dividida pela magnitude do *campo elétrico* ($V.m^{-1}$) e apresenta valores positivos quando a partícula se movimenta na direção do eletrodo com menor potencial que tem uma carga negativa (anodo) ou negativa quando a partícula se movimenta na direção do eletrodo com maior potencial que tem carga positiva (catodo) (Delgado *et al.*, 2007).

Segundo o Suárez Herrera (2011), o modelo clássico da interfase eletrodo-eletrólito apresenta um sistema de dois condensadores em paralelo, o primeiro é formado entre a superfície carregada e o plano que cruza os íons adjacentes e o segundo formado em serie entre a capa do Helmholtz e a solução (Capa difusa). Neste sentido o *potencial zeta de superfície* (representado com a letra ζ) é o potencial elétrico (mV) na interface entre a capa difusa e a solução, mas com os resultados experimentais o modelo tem sido mais detalhado, descrevendo o plano interno e externo de Helmholtz, a adsorção específica de íons na superfície e a solvatação de íons (Suárez Herrera, 2011).

No caso particular dos produtos lácteos as interações de interesse na estabilização da emulsão ocorrem na interface sólido-líquido, conseqüentemente as determinações de mobilidade eletroforética (EPM – *Electrophoretic Mobility*), reportadas como potencial zeta de superfície usando o modelo de Smulchowski, tem se reportado na caracterização de diferentes produtos, complementando os resultados de tamanho de partícula por Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS -*Dynamic Ligth Scattering*). É relevante ressaltar que existem diferentes métodos para determinar o potencial zeta de superfície a partir de determinações de mobilidade eletroforética, e os métodos são descritos na norma ISO 13099-1:2012 “*Colloidal systems — Methods for zeta-potential determination — Part 1: Electroacoustic and electrokinetic phenomena*”.

Na literatura foi reportado por Lowry *et al.* (2016) uma guia apresentando os parâmetros experimentais e teóricos para obter informação científica de interesse. É relevante considerar que devido ao tamanho médio de uma micela de caseína (>100 nm) os resultados são apresentados calculando o potencial zeta com o modelo de Smoluchowski. Dependendo do modelo aplicado para os diferentes tipos de partículas em emulsões existem algumas variações

no modelo de potencial zeta, quando se trabalha com o modelo de partícula dura, entende-se o potencial entre a camada de Stern e a camada difusa é o potencial zeta de superfície; enquanto que nas partículas suaves que tem um volume maior, considera-se uma camada adicional intermediária que pode ter um volume pequeno ou grande, neste caso se define o potencial zeta de superfície aparente (Lowry *et al.*, 2016).

4.1.2 Micela de caseína como veículo de encapsulamento

As tecnologias disponíveis para microencapsulamento tem como objetivo incorporar uma substância dentro de uma cápsula que tem um tamanho menor do que 1000 μm , sendo relatadas em diferentes morfologias. As tecnologias descritas pelos autores são secagem por atomização, esfriamento por atomização, revestimento por extrusão e em leite fluidizado, aprisionamento em lipossomas, formação de complexos com ciclodextrinas para sabores e componentes lipossolúveis, coacervação ou separação de fases através da precipitação da fase coloidal e separação de fases por centrifugação (Trilokia *et al.*, 2022). Dentro das tecnologias disponíveis, pode-se considerar que uma das mais usadas na indústria é o microencapsulamento usando secagem por atomização (Bajaj; Marathe; Singhal, 2021; Furuta; Neoh, 2021). Essas técnicas têm por objetivo contornar os principais problemas sensoriais e físico-químicos na fortificação com vitamina D, visando garantir melhor biodisponibilidade e viabilizando uma liberação controlada e direcionada da vitamina (Maurya; Bashir; Aggarwal, 2020). As técnicas de microencapsulação têm sido amplamente utilizadas a fim de melhorar a estabilidade de compostos que são suscetíveis a degradação, tendo como fim a melhoria na indústria farmacêutica e de alimentos.

Os produtos lácteos podem ser derivados de diferentes espécies como búfalo, vaca, cabra e dependendo da espécie o fluido apresenta uma composição diferente, mesmo que, o leite de diferentes espécies apresente os mesmos componentes gerais (Fox *et al.*, 2015). O leite é uma suspensão que contém dois componentes principais que podem apresentar interações hidrofóbicas com vitaminas lipossolúveis, que são: 1) gordura, presente como glóbulos de gordura; e proteínas com ponto isoelétrico que varia de 4.2 até 5.6, sendo elas α_{s1} -caseína, α_{s2} -caseína, β -caseína, κ -caseína, α -lactalbumina, β -lactoglobulina e albumina sérica (Fox *et al.*, 2015).. A estrutura química e as propriedades dessas proteínas, bem como o uso da proteína do leite como veículo para compostos bioativos foram relatados anteriormente na literatura (Dalglish, 1998; De Kruif; Holt, 2003; Donato; Guyomarc'h, 2009; Holt, 1998; Livney, 2010). O fundamento das metodologias orientadas pelo pH é a resposta da carga proteica ao pH em

função do ponto isoelétrico. A estrutura das micelas de caseína é dependente do pH do produto de acordo com a literatura. Quando o pH da suspensão de caseína é aumentado de 7,0 para 8,0 o ambiente hidrofóbico nos resíduos de triptofano diminui, sugerindo que o domínio hidrofóbico está mais exposto à água devido à mudança na carga superficial da proteína (Liu; Guo, 2008). Também foi relatado que, β -lactoglobulina A é dependente do pH, o acesso ao local de ligação interna é moderado por sua estrutura secundária que se move de uma posição fechada para uma posição aberta entre pH 6,2 a 8,2 (Forrest; Yada; Rousseau, 2005).

Uma vez que a interação mais provável para as vitaminas lipossolúveis no leite desnatado é com os domínios hidrofóbicos das proteínas, para aumentar a probabilidade de interação os valores de pH são aumentados até 8,0 no protocolo de encapsulamento reportado por Ghasemi & Abbasi (2014). Assim, demonstrou-se que no leite desnatado as micelas de caseína têm interação com a vitamina A; e a retenção vitamínica pelas caseínas depende do tratamento térmico e da estratégia de fortificação, uma vez que as frações de caseína continham entre 14 e 40% do palmitato total de retinil nos diversos leites relatados (Mohan; Jurat-Fuentes; Harte, 2013).

Uma abordagem de encapsulamento para compostos lipossolúveis usando caseína micelar fresca foi relatada considerando diferentes estruturas químicas (Moeller *et al.*, 2017, 2018b). Além disso, os autores apresentaram um protocolo para encapsulamento e secagem de vitamina D, com três fatores relevantes; primeiro, que não há oxidação significativa da vitamina D no pó de vitamina encapsulado produzido e pode ser armazenado por 4 meses; em segundo lugar, o uso do pó no iogurte pode aumentar o teor de proteínas e vitaminas sem modificar as características sensoriais do produto; e o terceiro, a digestão *in vitro* sugere a importância da biodisponibilidade do nutriente após a digestão gástrica e pancreática como parâmetro válido para comparar métodos de fortificação (Moeller *et al.*, 2018a).

Ghasemi & Abbasi (2014) reportaram uma abordagem diferente para o encapsulamento usando leite fresco com 3,5% de teor de gordura, aproveitando o efeito das mudanças do pH na carga das proteínas e o efeito do ultrassom nas ligações não peptídicas; estudando a eficiência de encapsulamento, o potencial zeta, a distribuição de tamanho de partícula e a estabilidade oxidativa como parâmetros de comparação para encapsulamento de compostos hidrofóbicos extraídos a óleo (Ghasemi; Abbasi, 2014). Os fundamentos desse processo são baseados nos seguintes fatos: 1) como foi discutido anteriormente, se o pH for aumentado de 6,7 para 8,0 a carga na micela é mais negativa e as forças de repulsão são mais fortes entre os componentes da suspensão, de modo que o tamanho da micela é maior (Liu; Guo, 2008; Lorient; Closs;

Courthaudon, 1989); e 2) as interações não peptídicas são enfraquecidas devido à aplicação do ultrassom (Madadlou *et al.*, 2009). Por fim, conforme apresentado por Ghasemi & Abbasi (2014) ao aplicarmos juntos para leite fresco com teor de gordura de 3,5% e teor de sólidos totais de 12 g.100 g⁻¹, obteve-se o melhor desempenho com o tratamento: pH alterado de 6,7 para 8,0 com NaOH 0.1 M, aguardando 20 minutos para posteriormente aplicar ultrassom por 2 min na amplitude ultrassonográfica de 50%, depois o pH retorna para 6,7 com HCl 0.1M.

O objetivo deste projeto foi caracterizar as interações físico-químicas do leite desnatado durante a aplicação de um protocolo derivado do método reportado por Ghasemi & Abbasi (2014), usando como material experimental Leite Desnatado Reconstituído Concentrado (LDRC) para avaliar a potencial aplicação do protocolo no nível industrial.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção do documento são apresentadas as informações relevantes sobre o material experimental, protocolos experimentais de preparo de amostra, desenho experimental e protocolos de análise das amostras.

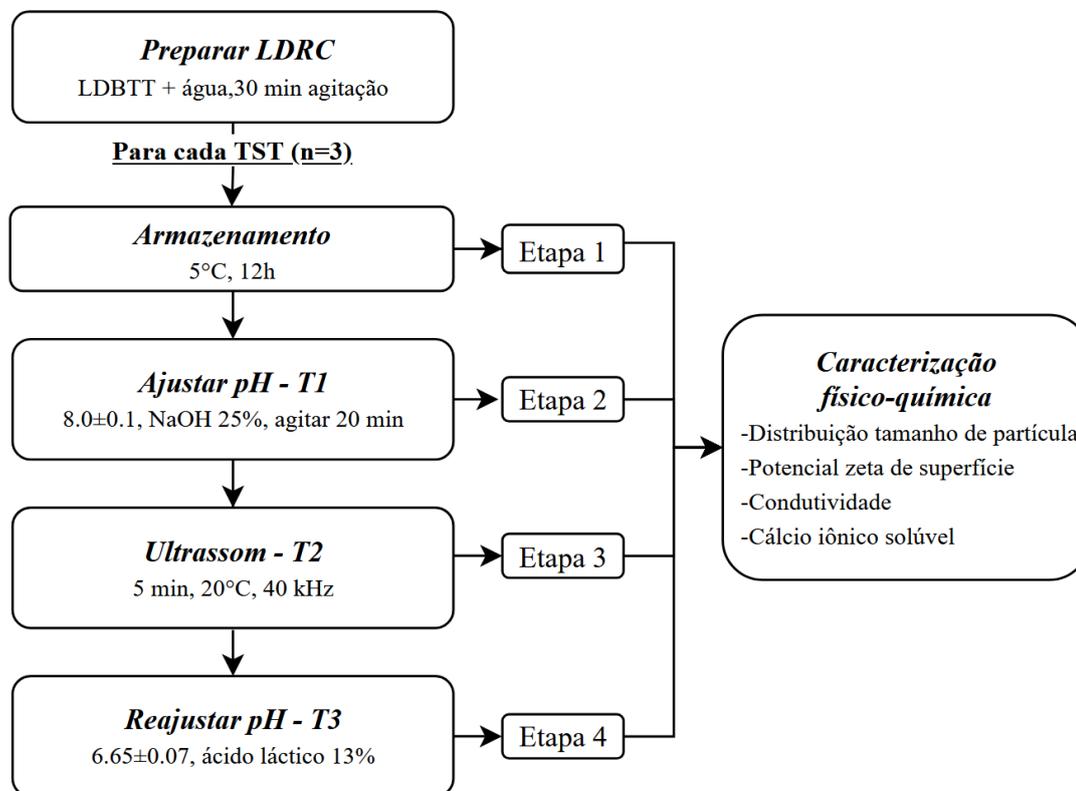
4.2.1 Material Experimental

O material utilizado foi leite desnatado reconstituído concentrado (LDRC) a partir de Leite Desnatado em pó de Baixo Tratamento Térmico (LDBTT) com WPNI 7,40 mg N.g⁻¹, 0,79 g.100 g⁻¹ de gordura, 36,87 g.100 g⁻¹ de proteína, 0,11 % de acidez titulável e 96,5 g.100 g⁻¹ de sólidos totais; sendo reconstituído no teor de sólidos totais (TST) de 10, 17 e 25 g.100 g⁻¹. O teor de umidade do LDRC foi determinado utilizando uma balança de umidade Santorius AG Germany MA 150Q-000230V1 programado a 145 °C automático. O LDRC foi armazenado de 6 a 12h em temperaturas entre 5 e 10 °C. O pH foi determinado a 20°C para cada amostra utilizando pH-metro PG1400 (Gehaka Ltda.)

4.2.2 Protocolo de encapsulamento

Foi adaptada a metodologia de encapsulamento reportada por Ghasemi & Abbasi (2014), aumentando a concentração das substâncias e utilizando ácido láctico no lugar de ácido clorídrico. O protocolo adaptado é apresentado na Figura 10. É relevante que no caso de ter interesse em adicionar compostos lipossolúveis, o processo é realizado na etapa 2.

Figura 10 - Fluxograma com o protocolo experimental aplicado no Leite Desnatado Reconstituído Concentrado (LDRC) preparado a partir de Leite Desnatado de Baixo Tratamento Térmico (LDBTT) para diferentes Teores de Sólidos Totais (TST).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.2.4 Determinação do potencial zeta de superfície e da condutividade

O potencial zeta de superfície e a condutividade foram determinados utilizando um Zetasizer Nano ZS90 modelo ZEN3690. Antes da análise as amostras foram diluídas (v:v) em função do TST da seguinte forma: 1:4 para $10 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$, 1:8.3 para $17 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ e 1:25 para $25 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$, foram preparadas para cada amostra com água deionizada e medidas utilizando água como dispersante com constante dielétrica 78,5 a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Cada determinação apresentaram cinco observações e foram feitas em duplicata para cada experimento.

4.2.5 Determinação da Distribuição de Tamanho de Partícula

A distribuição de tamanho de partícula foi determinada por Espalhamento Dinâmico de Luz (“*Dynamic Light Scattering*” – DLS) utilizando o Zetasizer Nano ZS90 modelo ZEN3690 com diluições (v:v) em função do TST do LDRC da seguinte forma: 1:4 para $10 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$, 1:8,33 para $17 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ e 1:25 para $25 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. No DLS os parâmetros foram água como

dispersante com Índice de Refração 1,330 e Índice de Refração de caseína 1.59 utilizando uma cubeta de vidro com abertura quadrada, cinco observações foram medidas em duplicata a 25 °C.

4.2.6 Determinação do cálcio iônico solúvel

O cálcio iônico solúvel foi determinado usando o Medidor de Qualidade da Água Compacto Laquatwin-Ca-11, Horiba Advance Techno Co., previamente calibrado com soluções de 15 ppm (Laqua-Y051L Diluindo 1:10) e 2000 ppm (Laqua-Y051H) de Ca^{2+} . Todas as amostras foram medidas à temperatura ambiente (n=3) e os resultados são relatados em $\text{mmol Ca}^{2+}.\text{kg}^{-1}$.

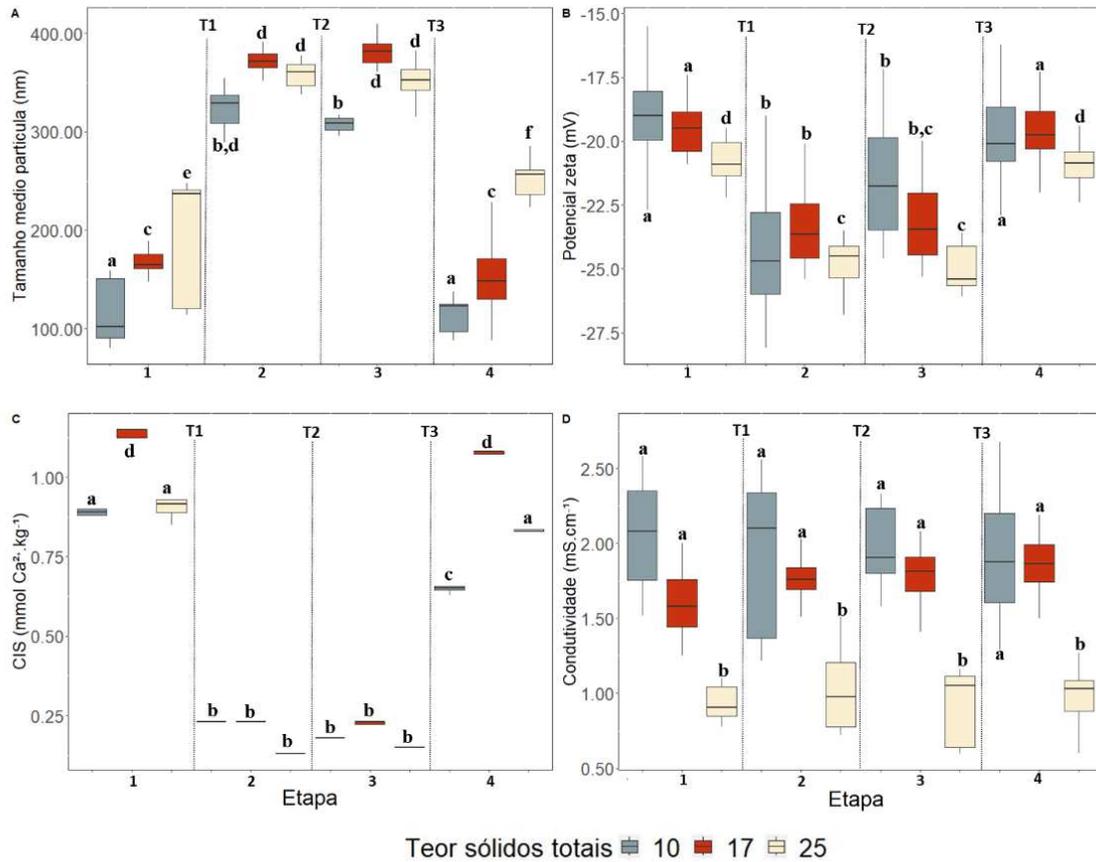
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como parte das análises preliminares, para determinar o limite de 25 $\text{g}.100 \text{ g}^{-1}$ para o TST utilizados no delineamento experimental da metodologia (seção 4.2.1 Material experimental) foram realizados experimentos qualitativos para avaliar o efeito do tratamento T1 (ajustar pH para 8,0 com NaOH 25%). Os experimentos foram realizados preparando LDRC nas concentrações de 10, 20, 25 e 30 $\text{g}.100 \text{ g}^{-1}$. Os resultados demonstraram que a amostra com 30 $\text{g}.100 \text{ g}^{-1}$ apresentou agregação afetando negativamente o produto e gerando uma textura semissólida enquanto para a amostra de 25 $\text{g}.100 \text{ g}^{-1}$ foi necessária agitação mecânica intensa, uma vez que sob agitação baixa as proteínas se agregam e precipitam. Na adaptação do protocolo de encapsulamento foram aumentadas as concentrações tanto do ácido como da base adicionadas para compensar o aumento da capacidade tampão do leite em função do TST.

4.3.1 Caracterização físico-química

Na figura 11 os resultados foram agrupados em função de cada fator. Verificou-se a normalidade dos dados aplicando o teste de Shapiro-Wilk obtendo valores de significância inferiores a 0,05, conseqüentemente podem ser aplicados testes paramétricos.

Figura 11 - Resultados de tamanho médio de partícula, potencial zeta de superfície, cálcio iônico solúvel e condutividade para as etapas 1 até 4 em função do teor de sólidos totais



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Legenda: Fig. 15A Tamanho médio de partícula (nm) determinado por DLS; Fig. 15B Mobilidade eletroforética expressada como potencial zeta de superfície (mV) calculado com o modelo Smoluchowski; Fig. 15C cálcio iônico solúvel - CIS (mmol Ca²⁺.kg⁻¹) determinado com o eletrodo de íon seletivo; Fig. 15D Condutividade (mS.cm⁻¹) determinada nas medições de mobilidade eletroforética. Letras minúsculas representam grupos formados a partir dos resultados da comparação de médias aplicando um teste de TukeyHSD em um modelo ANOVA com dois fatores usando um 95% de confiança. Linhas verticais representam a aplicação dos tratamentos: T1 ajuste do pH da amostra para 8,0 e agitação por 20 minutos; T2 aplicação de 5 minutos de ultrassom com 40 kHz a 20 °C; T3 ajuste do pH da amostra para o valor de pH inicial.

4.3.2 Etapa 1

Antes da aplicação do tratamento T1 foi realizada a caracterização do LDRC, a qual pode ser observada na etapa 1 nas Figuras 11A, B, C e D. As determinações experimentais foram aplicadas com LDRC caracterizado em termos de pH, e umidade em uma balança de umidade Santorius AG Germany MA 150Q-000230V1 programado a 145 °C em programa automático. A umidade do LDRC foi de $90,85 \pm 1,13$, $83,89 \pm 1,10$ e $75,49 \pm 1,30$ para TST de 10, 17 e 25 g.100 g⁻¹, respectivamente. O pH inicial do LDRC foi $6,73 \pm 0,07$, $6,65 \pm 0,09$ e $6,59 \pm 0,08$ para TST de 10, 17 e 25 g.100 g⁻¹, respectivamente.

Primeiro, em termos do tamanho de partícula apresentado na figura 11A, os valores de tamanho médios para micelas de caseína nos diferentes tipos leite reportados na literatura estão dentro do intervalo de 100 até 300 nm; conseqüentemente, todas as observações experimentais para as etapas 1 e 4 estão dentro do intervalo reportado (Dalglish; Corredig, 2012). O tamanho médio aumenta em função do TST, e as médias dos três grupos são significativamente diferentes. O aumento do tamanho em função do TST é coerente com o reporte de Alexander *et al.* (2002), o autor caracterizou leite com gordura, sem gordura, com e sem lactose em TST desde 7 até 75 g.100 g⁻¹ usando espectroscopia de onda difusiva (DWS – “*Diffusing Wave Spectroscopy*”), Espalhamento Dinâmico de Luz em três dimensões (3-D DLS – “*Dynamic Light Scattering*”) e Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS – “*Dynamic Light Scattering*”); seus resultados apresentam que o coeficiente de difusão diminui em função do teor de sólidos totais. Segundo Yeap *et al.* (2018) o modelo aplicado para calcular o tamanho de partícula em DLS depende do coeficiente de difusão, sendo assim o tamanho de partícula tem que aumentar em função do TST quando o coeficiente de difusão é menor.

Com referência à mobilidade eletroforética expressada na forma de potencial zeta de superfície calculada com o modelo de Smoluchowski, apresentada na figura 11B, o tamanho de partícula é inversamente proporcional com o potencial zeta de superfície. Sendo que, para a amostra com TST de 25 g.100 g⁻¹ tem um valor significativamente mais negativo. Os valores de condutividade apresentados na figura 11D apresentam o mesmo comportamento que o potencial zeta, devido ao fato que o grupo com a etiqueta ‘*b*’, que representa o TST de 25 g.100 g⁻¹ é significativamente menor que o grupo com a etiqueta ‘*a*’ que representa os grupos de 10 e 17 g.100 g⁻¹.

Para o teor de cálcio iônico solúvel foi encontrado que para o TST de 17 g.100 g⁻¹ a concentração de cálcio é significativamente maior, como é observado nas etiquetas do grupo

que contém o TST de 10 e 25 g.100 g⁻¹ identificado com a etiqueta 'a', e de 17 g.100 g⁻¹ identificado com a etiqueta 'd'. De forma preliminar esse resultado não tem correlação com o potencial zeta de superfície, condutividade e o cálcio iônico solúvel.

4.3.3 Etapa 2

O tratamento T1 consiste em modificar o pH da amostra para um valor de $8,0 \pm 0,1$ na temperatura ambiente de $21,0 \pm 1$ °C, usando hidróxido de sódio 25% com posterior agitação intensa por 5-10 minutos. Nas figuras 11A, B, C e D, pode ser observado o efeito do tratamento comparando as etapas 1 e 2 para os três TST.

Quando aplicado o tratamento T1, foi encontrado um aumento significativo no tamanho médio de partícula; como pode se observar na figura 11A, em que os grupos para as etapas 2 e 3 com etiquetas 'b' e 'd' são significativamente maiores que os valores obtidos para as etapa 1 com etiquetas 'a', 'c', 'e'. Por outro lado, para o potencial zeta de superfície na figura 11B pode observar para as etapas 2 e 3 foram atribuídas as etiquetas dos grupos 'b' e 'c', enquanto para as etapas 1 e 4 foram atribuídas as etiquetas 'a' e 'd'; sendo assim, pode se afirmar que os grupos 'a' e 'd' tem um potencial zeta de superfície maior que os grupos 'b' e 'c'. Esse resultado é associado com o aumento do pH do médio, sendo ele maior que o ponto isoelétrico das caseínas, a carga negativa das proteínas aumenta. De forma, conforme com os resultados de cálcio iônico solúvel observados na figura 11C, é possível inferir que após modificar o pH para $8,0 \pm 0,1$ a concentração de cálcio na fase solúvel tem uma diminuição significativa, e que teve o mesmo impacto para todos os TST. Consequentemente, o cálcio tem uma migração para a fase micelar.

As determinações de mobilidade eletroforética que são utilizadas para calcular os potenciais zeta de superfície, fazem referência à estrutura micelar completa e particularmente representam as cargas superficiais dos nanoclusters com alta concentração de k-caseína. O que implica que quando o pH aumenta existe uma menor interação entre micelas de caseína, porque existe uma repulsão entre nanoclusters. Porém, a estrutura coloidal ainda permaneceu estável sem separar as fases.

Inicialmente, o aumento da concentração do cálcio na fase micelar e conseqüente diminuição na fase solúvel, significa que quando a carga das proteínas é mais negativa, aumentam as repulsões entre nanoclusters, aumentando a porosidade da micela. O aumento da porosidade e da carga superficial das proteínas pode funcionar como força motriz para gerar

um transporte e posterior solvatação de íons de cálcio de fosfato para o interior da micela. Por outro lado, na condutividade não foi evidenciado um efeito significativo do tratamento T1.

4.3.4 Etapa 3

O tratamento T2 consiste na aplicação de ultrassom por 5 minutos com 40 kHz e temperatura de 20 °C. O ultrassom pode modificar as interações entre partículas afetando as determinações por DLS segundo Yeap *et al.* (2018); porém o efeito foi significativo apenas para leite de 10 g.100 g⁻¹. Para o tamanho médio de partícula na figura 11A foi identificada uma diferença na etapa 3 entre o grupo de TST de 10 g.100 g⁻¹ identificado com a etiqueta '**b**', que teve diferença significativa com as amostras de TST 17 e 25 g.100 g⁻¹ identificadas com a etiqueta '**d**'. Para o potencial zeta de superfície na Figura 11B foi identificada uma diferença entre as amostras de 10 g.100 g⁻¹ identificada com a etiqueta '**b**', com a amostra de 25 g.100 g⁻¹ identificada com a etiqueta '**c**'; neste caso a amostra de 17 g.100 g⁻¹ faz parte dos dois grupos.

Na literatura foi reportado que o ultrassom apresenta um efeito disruptivo na estrutura da micela de caseína, perturbando as interações não peptídicas que ajudam a estabilizar a estrutura terciária (Madadlou *et al.*, 2009).

4.3.5 Etapa 4

O tratamento T3 consiste na modificação do pH da amostra para o valor inicial usando ácido láctico 13%. Na Figura 11 pode-se observar que, comparando as etapas 3 e 4, o que acontece é o contrário do que ocorreu com o efeito do tratamento T1. Isso significa que o pH do médio é modificado desde 8,0 para o valor inicial, um valor mais perto do ponto isoelétrico das proteínas o que diminui a magnitude das cargas negativas da superfície dos nanoclusters no interior da micela de caseína. Como consequência, no sistema existe uma menor força de repulsão entre nanoclusters. A diminuição no tamanho de partícula observada na Figura 11A está relacionada diretamente com as forças de repulsão entre nanoclusters dentro da micela.

Outro ponto importante é o efeito no transporte de massa com relação ao fosfato de cálcio. Quando a magnitude da carga superficial negativa das proteínas é menor, a capacidade de trabalhar como surfactante na formação de nanoclusters solubilizando o fosfato de cálcio dentro da fase micelar vai diminuir proporcionalmente; como consequência, o fosfato de cálcio migra para a fase aquosa (o exterior da micela).

4.3.6 Reversibilidade do protocolo de encapsulamento

A reversibilidade do protocolo de encapsulamento orientado por modificações do pH pode ser avaliada comparando as etapas 1 e 4 para um mesmo TST, como os pontos inicial e final, respectivamente. Assim, para o TST 10 g.100 g⁻¹, o tamanho da partícula e o potencial zeta de superfície foram reversíveis, pois não há diferença significativa. No entanto, em termos de cálcio iônico solúvel, o incremento de TST aparentemente faz menos significativa a influência da sonicação, sendo assim, para TST 10 g.100 g⁻¹ tem uma diferença entre o ponto inicial e final no SIC. Para TST 17 g.100 g⁻¹ o tamanho de partícula não apresentou diferença significativa entre as etapas 1 e 4, da mesma forma que o SIC, mas o potencial zeta superficial foi modificado. Por outro lado, o TST 25 g.100 g⁻¹ foi significativamente diferente em termos de tamanho de partícula e potencial zeta superficial, mas o SIC não foi significativamente diferente. Considerando os resultados para os três níveis de TST, dois dos três parâmetros foram reversíveis para o TST de 10 e 17 g.100 g⁻¹, e um dos três para o CET 25 g.100 g⁻¹.

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

O efeito do protocolo de encapsulamento baseado em modificações de pH foi avaliado de forma satisfatória para o LDRC em diferentes TST, complementando assim a informação disponível na literatura sobre a aplicação de métodos de encapsulamento para a adição de vitaminas lipossolúveis considerando a caseína como veículo.

As interações físico-químicas nas amostras avaliadas sugerem que o processo poderia ser aplicado para LDRC com um TST de 10 até 17 g.100 g⁻¹ sem afetar significativamente o tamanho de partícula e o potencial zeta de superfície. Desde um ponto de vista industrial, isso significa que o LDRC não pode ser usado diretamente para secagem por atomização e é relevante avaliar novas tecnologias e alternativas para sua aplicação. Como esforços futuros, é relevante avaliar a aplicação do protocolo monitorando a concentração e encapsulamento de vitaminas, além da digestibilidade *in-vitro*, o que representa uma potencial melhora no produto.

5 CONCLUSÃO

A tecnologia de secagem por atomização aplicada na fabricação de produtos lácteos e derivados tem grande relevância para a indústria brasileira e, conseqüentemente, no desenvolvimento do país. Considerando a magnitude do consumo energético das fábricas de secagem o impacto econômico de otimizações mínimas representa um volume significativo de recursos financeiros.

Pretende-se que o impacto do estudo realizado no primeiro capítulo deste documento sobre os parâmetros de secagem permita que os cientistas brasileiros consigam ter literatura disponível em português para ter visibilidade da importância dos conceitos fundamentais como a importância da atomização e o efeito da temperatura na evaporação de água. O que pode facilitar o caminho para estudantes que tem interesse em aprofundar na tecnologia.

No capítulo dois foram caracterizadas as interações físico-químicas do leite desnatado reconstituído concentrado na aplicação de um protocolo de encapsulamento baseado em modificações de pH. Este trabalho aporta na construção de informação relevante na literatura sobre a melhora de produtos em pó para garantir que o consumidor tenha melhor biodisponibilidade de nutrientes, reportes anteriores do protocolo consideraram unicamente a aplicação com leite integral fresco. Considerando os reportes de literatura espera-se que nos próximos anos sejam apresentadas patentes e desenvolvimentos tecnológicos de alto impacto que podem melhorar significativamente a qualidade de vida dos consumidores. Na atualidade, os reportes sobre aplicação de tecnologias de encapsulamento são da região Europeia e Asiática, tendo como foco a melhora das propriedades nutricionais e sensoriais dos produtos. Considerando a relevância do Brasil na indústria de secagem em termos de escala de produção, realizar estudos de transferência de tecnologia com apoio das indústrias locais é considerado um sucesso desde o ponto de vista dos pesquisadores que trabalharam neste projeto.

REFERÊNCIAS

- AKBARBAGLU, Z. et al. Spray drying encapsulation of bioactive compounds within protein-based carriers; different options and applications. **Food Chemistry**, v. 359, n. April, p. 129965, 2021.
- ALEXANDER, M. et al. Structure, dynamics, and optical properties of concentrated milk suspensions: An analogy to hard-sphere liquids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 253, n. 1, p. 35–46, 2002.
- AVIARA, N. A. et al. Energy and exergy analyses of native cassava starch drying in a tray dryer. **Energy**, v. 73, p. 809–817, 2014.
- BAJAJ, S. R.; MARATHE, S. J.; SINGHAL, R. S. Co-encapsulation of vitamins B12 and D3 using spray drying: Wall material optimization, product characterization, and release kinetics. **Food Chemistry**, v. 335, n. July 2020, p. 127642, 2021.
- BIRCHAL, V. S. et al. Spray dryers: Modeling and simulation. **Drying Technology**, v. 24, n. 3, p. 359–371, 2006.
- CAGLAYAN, H.; CALISKAN, H. Sustainability assessment of heat exchanger units for spray dryers. **Energy**, v. 124, p. 741–751, 2017.
- CHEUNG, P. C. K.; MEHTA, B. M. **Handbook of food chemistry**. [s.l: s.n.].
- DALGLEISH, D. G. Casein Micelles as Colloids: Surface Structures and Stabilities. **Journal of Dairy Science**, v. 81, n. 11, p. 3013–3018, 1998.
- DALGLEISH, D. G.; CORREDIG, M. The structure of the casein micelle of milk and its changes during processing. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 449–467, 2012.
- DE KRUIF, C. G. et al. Casein micelles and their internal structure. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 171–172, p. 36–52, 2012.
- DE KRUIF, C. G.; HOLT, C. Casein Micelle Structure, Functions and Interactions. In: **Advanced Dairy Chemistry—1 Proteins**. Boston, MA: Springer US, 2003. p. 233–276.
- DELGADO, A. V. et al. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, n. 2, p. 194–224, 2007.
- DONATO, L.; GUYOMARC'H, F. Formation and properties of the whey protein/ κ -casein complexes in heated skim milk - A review. **Dairy Science and Technology**, v. 89, n. 1, p. 3–29, 2009.
- ERBAY, Z.; KOCA, N. Energetic, Exergetic, and Exergoeconomic Analyses of Spray-Drying Process during White Cheese Powder Production. **Drying Technology**, v. 30, n. 4, p. 435–444, 2012.
- FORREST, S. A.; YADA, R. Y.; ROUSSEAU, D. Interactions of vitamin D3 with bovine β -

lactoglobulin A and β -casein. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 20, p. 8003–8009, 2005.

FOX, P. F. et al. Dairy chemistry and biochemistry, second edition. **Dairy Chemistry and Biochemistry, Second Edition**, p. 1–584, 2015.

FURUTA, T.; NEOH, T. L. Microencapsulation of food bioactive components by spray drying: A review. **Drying Technology**, v. 39, n. 12, p. 1800–1831, 2021.

GHASEMI, S.; ABBASI, S. Formation of natural casein micelle nanocapsule by means of pH changes and ultrasound. **Food Hydrocolloids**, v. 42, p. 42–47, 2014.

HOLT, C. Casein Micelle Substructure and Calcium Phosphate Interactions Studied by Sephacryl Column Chromatography. **Journal of Dairy Science**, v. 81, n. 11, p. 2994–3003, 1998.

HOLT, C. An equilibrium thermodynamic model of the sequestration of calcium phosphate by casein micelles and its application to the calculation of the partition of salts in milk. **European Biophysics Journal**, v. 33, n. 5, p. 421–434, 2004.

JARUNGLUMLERT, T.; NAKAGAWA, K. Spray Drying of Casein Aggregates Loaded with β -Carotene: Influences of Acidic Conditions and Storage Time on Surface Structure and Encapsulation Efficiencies. **Drying Technology**, v. 31, n. 13–14, p. 1459–1465, 2013.

JARUNGLUMLERT, T.; NAKAGAWA, K.; ADACHI, S. Digestibility and structural parameters of spray-dried casein clusters under simulated gastric conditions. **Food Research International**, v. 75, p. 166–173, 2015.

JELDRES, R. I.; FAWELL, P. D.; FLORIO, B. J. Population balance modelling to describe the particle aggregation process: A review. **Powder Technology**, v. 326, p. 190–207, 2018.

LANS, A. M.; VODOVOTZ, Y. Effect of galacto-oligosaccharide purity on water sorption and plasticization behavior. **Food Chemistry**, v. 268, n. June, p. 9–14, 2018.

LIU, Y.; GUO, R. pH-dependent structures and properties of casein micelles. **Biophysical Chemistry**, v. 136, n. 2–3, p. 67–73, 2008.

LIVNEY, Y. D. Milk proteins as vehicles for bioactives. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 15, n. 1–2, p. 73–83, 2010.

LORIENT, D.; CLOSS, B.; COURTHAUDON, J. L. Surface properties of the bovine casein components: Relationships between structure and foaming properties. **Journal of Dairy Research**, v. 56, n. 3, p. 495–502, 1989.

LOWRY, G. V. et al. Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS. **Environmental Science: Nano**, v. 3, n. 5, p. 953–965, 2016.

MADADLOU, A. et al. Sonodisruption of re-assembled casein micelles at different pH values. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 5, p. 644–648, 2009.

MAHESWARAN, P. et al. **PROCESS FOR PRODUCTION OF**

GALACTOOLIGOSACCHARIDES (GOS) United States of America, 2015.

MAURYA, V. K.; BASHIR, K.; AGGARWAL, M. Vitamin D microencapsulation and fortification: Trends and technologies. **Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**, v. 196, n. March 2019, p. 105489, 2020.

MCMAHON, D. J.; MCMANUS, W. R. Rethinking Casein Micelle Structure Using Electron Microscopy. **Journal of Dairy Science**, v. 81, n. 11, p. 2985–2993, 1998.

MCMAHON, D. J.; OOMMEN, B. S. Supramolecular structure of the casein micelle. **Journal of Dairy Science**, v. 91, n. 5, p. 1709–1721, 2008.

MOELLER, H. et al. Native casein micelles as nanocarriers for β -carotene: pH- and temperature-induced opening of the micellar structure. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 5, p. 1122–1130, 2017.

MOELLER, H. et al. Spray- or freeze-drying of casein micelles loaded with Vitamin D2: Studies on storage stability and in vitro digestibility. **Lwt**, v. 97, n. January, p. 87–93, 2018a.

MOELLER, H. et al. Comparative studies of loading lipophilic substances into casein micelles and investigating the influence of whey proteins and heat treatment on loading stability. **International Journal of Dairy Technology**, v. 71, n. 4, p. 954–965, 2018b.

MOHAN, M. S.; JURAT-FUENTES, J. L.; HARTE, F. Binding of vitamin A by casein micelles in commercial skim milk. **Journal of Dairy Science**, v. 96, n. 2, p. 790–798, Feb. 2013.

O'SULLIVAN, J. J. et al. Atomisation technologies used in spray drying in the dairy industry: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 243, n. August 2018, p. 57–69, 2019.

OECD. **OECD SERIES ON PRINCIPLES OF GOOD LABORATORY PRACTICE AND COMPLIANCE MONITORING Number 22 Advisory Document of the Working Party on Good Laboratory Practice on GLP Data Integrity: 22.** [s.l.: s.n.].

OKADA, S. et al. Estimation of evaporation rate of water droplet group in spray drying process. **Chemical Engineering Science**, v. 227, p. 115938, 2020.

ROSEN, M. A. Clarifying thermodynamic efficiencies and losses via exergy. **Exergy, An International Journal**, v. 2, n. 1, p. 3–5, 2002.

SCHMIDT, D. G. Association of caseins and casein micelle structure. **Developments in Dairy Chemistry**, v. Vol.1, n. ref.139, p. pp.61-86, 1982.

SILVA, C. R. DA et al. Thermodynamic characterization of single-stage spray dryers: Mass and energy balances for milk drying. **Drying Technology**, v. 35, n. 15, p. 1791–1798, 2017.

SINGH, G. et al. Energetic and exergetic assessment of two- and three-stage spray drying

units for milk processing industry. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 43, n. 7, 2021.

SOLDATI, R. et al. Improving the sustainability of ceramic tile-making by mixing spray-dried and dry-granulated powders. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 61, n. 4, p. 325–335, 2022.

SUÁREZ HERRERA, M. F. **Electroquímica física e interfacial : una aproximación teórica**. Primera ed ed. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ciencias, Departamento de Química, 2011.

TORRES, D. P. M. et al. Galacto-Oligosaccharides: Production, properties, applications, and significance as prebiotics. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 5, p. 438–454, 2010.

TRILOKIA, M. et al. Microencapsulation for food: An overview. ~ 1174 ~ **The Pharma Innovation Journal**, v. 11, n. 2, p. 1174–1180, 2022.

WAUGH, D. F. et al. Core Polymers of Casein Micelles. **Biochemistry**, v. 9, n. 4, p. 786–795, 1970.

YEAP, S. P. et al. Role of Particle–Particle Interaction Towards Effective Interpretation of Z-Average and Particle Size Distributions from Dynamic Light Scattering (DLS) Analysis . **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, n. 10, p. 6957–6964, 2018.

YILDIRIM, N.; GENÇ, S. Energy and exergy analysis of a milk powder production system. **Energy Conversion and Management**, v. 149, p. 698–705, 2017.