

SECAGEM DE PARTÍCULAS DE ALGINATO DE CÁLCIO

**PAMELA OLIVEIRA VARGAS**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
MARÇO DE 2017

# SECAGEM DE PARTÍCULAS DE ALGINATO DE CÁLCIO

**PAMELA OLIVEIRA VARGAS**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Nádia Rosa Pereira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
MARÇO DE 2017

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCTA/UENF**

036/2017

V297 Vargas, Pamela Oliveira.

Secagem de partículas de alginato de cálcio / Pamela de Oliveira Vargas.  
– Campos dos Goytacazes, RJ, 2017.

95 f. : il.

Bibliografia: f. 68 - 75

Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, 2017.

Orientadora: Nádia Rosa Pereira.

1. Alginato de Cálcio – Secagem em Leito Fixo. 2. Gelificação. I.  
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II.  
Título.

CDD – 572.33

SECAGEM DE PARTÍCULAS DE ALGINATO DE CÁLCIO

PAMELA OLIVEIRA VARGAS

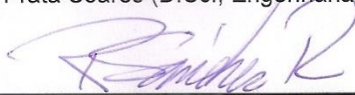
Aprovada em 30 de março de 2017

Comissão Examinadora



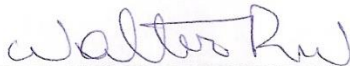
---

Ana Silvia Prata Soares (D.Sc., Engenharia de Alimentos) – UNICAMP



---

Rubén Jesus Sánchez Rodríguez (D. Sc, Ciências Químicas.) - UENF



---

Walter Ruggeri Waldman (D. Sc, Química) - UFSCAR



---

Prof.<sup>a</sup> Nádya Rosa Pereira (D.Sc., Engenharia de Alimentos) – UENF  
(Orientadora)

“Não é sobre chegar no topo do mundo  
e saber que venceu  
é sobre escalar e sentir  
que o caminho te fortaleceu.”

(Ana Vilela)

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida, por ter me abençoado e dado força em todos os momentos difíceis, foram nesses momentos em que confiei cegamente em seus propósitos e que o melhor sempre estava por vir;

Aos meus pais, Getulio e Marlene e irmãos Geovan e Ingrid que com muito amor, carinho, incentivo e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida. Vocês são demais!

Ao meu amor, Racyus por desde o início ter acreditado em meu potencial, por nunca ter desistido de mim e sempre ter me ajudado nos momentos difíceis e agradeço também pelo carinho, amor e atenção. Você foi fundamental nessa vitória e em muitas outras que virão!

À professora e orientadora Nádia Rosa Pereira, obrigada por todos os ensinamentos transmitidos ao longo desse tempo, aprendi muito. Admiro a profissional que é, e espero um dia conseguir ser como você!

Ao laboratório LNNano em especial o professor Walter Ruggeri Waldman pelas correções, dicas e realização da análise de microscopia eletrônica;

Aos professores membros da banca Ana Silvia Prata Soares e Rubén Jesus Sánchez Rodríguez pelas correções, dicas e sugestões para a melhoria deste trabalho;

Às técnicas Valdinéia e Cláudia por toda disponibilidade em ajudar, empréstimo de equipamentos e todo carinho transmitido;

Agradeço às amigas e companheiras de república Edite e Thamires por sempre me ouvirem, apoiar e encorajar em todos os momentos difíceis. Por serem a minha família nesse período. Não tenho palavras suficientes que agradeçam tudo que fizeram por mim. Obrigada por tudo!

Aos amigos do Laboratório de Tecnologia de Alimentos, Andressa, Daniele, Juliana, Lara, Lázaro, Letícia e Samara. Obrigada pela ótima convivência dentro e fora da UENF. Não tenho dúvidas de que com vocês a caminhada foi mais divertida!

A Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) pela oportunidade em realizar esse mestrado;

A UENF, CAPES, FAPERJ, CNPQ, obrigada por todo suporte financeiro para o desenvolvimento dessa pesquisa;

E a todos que de alguma forma me ajudaram a chegar até aqui, meu muito obrigada!

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS .....	viii
LISTA DE ABREVIACÕES.....	x
LISTA DE FIGURAS .....	xii
RESUMO .....	xv
ABSTRACT .....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Alginato .....	4
2.2. Gelificação iônica.....	7
2.3. Secagem.....	9
2.3.1. Secagem em Leito fixo .....	10
2.3.2. Secagem de partículas de alginato .....	12
2.4. Encolhimento .....	14
2.5. Considerações finais.....	15
3. OBJETIVOS.....	16
3.1. Objetivo geral.....	16
3.2. Objetivos específicos .....	16
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	18
4.1. Materiais .....	18
4.2. Métodos .....	18



4.2.1. Produção das partículas de alginato de cálcio .....	18
4.2.2. Secagem .....	19
4.2.3. Secagem em leito fixo .....	20
4.2.4. Secagem à temperatura ambiente .....	22
4.2.5. Secagem por liofilização.....	23
4.3. Caracterização das partículas.....	23
4.3.1. Umidade .....	23
4.3.2. Atividade de água.....	24
4.3.3. Densidade bulk solta .....	24
4.3.4. Volume e Densidade Aparente.....	24
4.4. Fatores de forma.....	25
4.5. Morfologia .....	26
4.6. Encolhimento .....	26
4.7. Modelagem matemática .....	28
4.8. Análise Estatística.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
5.1. Secagem.....	30
5.2. Modelagem Matemática.....	38
5.3. Caracterização das partículas.....	45
5.3.1. Densidade .....	45
5.3.2. Distribuição de tamanho.....	47
5.3.2.1. Efeito do tempo de gelificação .....	47
5.3.2.2. Efeito da secagem .....	49
5.4. Morfologia .....	50
5.5. Redução do tamanho ao longo do tempo de secagem.....	55
6. CONCLUSÃO .....	67
7. RERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Temperaturas de secagem utilizada para os diferentes tempos de gelificação. ....	20
Tabela 2- Fatores de forma calculados a partir das imagens 2D das partículas de alginato de cálcio. ....	26
Tabela 3- Modelos matemáticos ajustados aos dados de secagem. ....	29
Tabela 4- Valores de umidade e atividade de água ( $A_w$ ) das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos antes e depois da secagem em leito fixo a 70 °C. ....	31
Tabela 5- Valores de umidade e $A_w$ para as partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas em diferentes temperaturas e métodos de secagem. ....	32
Tabela 6- Tempo de secagem necessário para atingir umidade de equilíbrio das partículas de alginato de cálcio em diferentes temperaturas e métodos de secagem. ....	33
Tabela 7- Umidade crítica das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos e secas em leito fixo a 70 °C. ....	37
Tabela 8- Parâmetros dos modelos de Page, Henderson e Pabis, Lewis, Logarítmico e linear, na secagem com ar quente em leito fixo, secagem à temperatura ambiente e por liofilização das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos. ....	43

Tabela 9- Valores de Densidade Bulk e Densidade Aparente das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos antes e depois da secagem em leito fixo a 70 °C.....	45
Tabela 10- Valores de Densidade Bulk e Densidade Aparente para as partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas em diferentes temperaturas e métodos de secagem.....	46
Tabela 11- Dimensões e fatores de forma para o tratamento de imagem das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos antes e depois da secagem com ar quente a 70 °C.....	48
Tabela 12- Dimensões e fatores de forma das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas em diferentes temperaturas e métodos de secagem. ....	50
Tabela 13- Volume das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos antes e após a secagem com ar quente a 70 °C em leito fixo.....	56
Tabela 14- Volume das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas em leito fixo em diferentes temperaturas do ar.....	56

## LISTA DE ABREVIações

A	Área em um ponto qualquer (cm <sup>2</sup> )
A <sub>0</sub>	Área inicial (cm <sup>2</sup> )
ANOVA	Análise de variância
AOAC	Official Methods of Analysis
D	Diâmetro em um ponto qualquer (cm)
D <sub>0</sub>	Diâmetro inicial (cm)
dX/dT	Taxa de secagem
LTA	Laboratório de Tecnologia de Alimentos
m	Massa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia óptica
n	Número de repetições
t	Tempo final (min)
t <sub>0</sub>	Tempo inicial (min)
V	Volume final (cm <sup>3</sup> )
V <sub>ap</sub>	Volume aparente (cm <sup>3</sup> )
V <sub>0</sub>	Volume inicial (cm <sup>3</sup> )
X <sub>bs</sub>	Umidade em base seca (g/g sólidos)
X <sub>bs0</sub>	Umidade em base seca inicial (g/g sólidos)
X <sub>bsf</sub>	Umidade em base seca no tempo final (g/g sólidos)

$(X-X_{eq}/X_0-X_{eq})$ 

Umidade adimensional

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura da cadeia polimérica de um alginato constituído por blocos M, blocos G e blocos MG (Lima, 2006).....	4
Figura 2- Modelo “egg box” (caixa de ovo) proposto para alginato de sódio (Lima, 2006).....	5
Figura 3- Diagrama da migração de água no interior de um sólido (Park et al., 2007).....	9
Figura 4- Esquema de secagem e comportamento da frente de secagem em secador de leito fixo (Silva, 2015). ....	12
Figura 5- Esquema geral do sistema utilizado na produção das partículas de alginato de cálcio. 1- Solução de alginato de sódio; 2- Bomba peristáltica; 3- Bico gotejador; 4- Solução de cloreto de cálcio; 5- Agitador magnético. ....	19
Figura 6- Esquema do secador de leito fixo.1- Cesto com amostra, 2- Aquecedor, 3- Válvula globo, 4- compressor radial, 5- Controlador da temperatura do ar.....	21
Figura 7- Cesto com as partículas úmidas antes da secagem.....	22
Figura 8- Disposição das partículas úmidas de alginato de cálcio em placas de petri para secagem a temperatura ambiente.....	23
Figura 9- Curvas de secagem em função do conteúdo de umidade adimensional de equilíbrio em base seca versus tempo para as partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos secas a 70 °C (a) e gelificadas por 60 minutos e secas com ar a 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C (b).....	34
Figura 10- Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade adimensional em base seca para as partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos secas a 70 °C (a) e gelificadas por 60 minutos e secas a 40 °C e 70 °C (b).....	36

Figura 11- Curva de secagem em função do conteúdo de umidade adimensional em função do tempo (a) e Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade adimensional em base seca (b) para as partículas de alginato de cálcio secas à temperatura ambiente. ....	37
Figura 12- Curva de secagem em função do conteúdo de umidade adimensional em função do tempo (a). Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade adimensional em base seca (b) para as partículas de alginato de cálcio Liofilizadas. ....	38
Figura 13- Ajustes das curvas de cinética de secagem das partículas gelificadas por 60 minutos e secas a 40, 50, 60 e 70 °C ao modelo Linear, Page (a), Henderson e Pabis (b), Lewis (c) e Logarítmico (d). ....	40
Figura 14- Ajustes das curvas de cinética de secagem das partículas gelificadas por 10 e 30 minutos a 70°C ao modelo Linear, Page (a), Henderson e Pabis (b), Lewis (c) e Logarítmico (d). ....	41
Figura 15- Ajustes das curvas de cinética de secagem das partículas gelificadas por 60 minutos e secas à temperatura ambiente (a) e por liofilização (b) ao modelo Linear, Page, Lewis, Henderson e Pabis e Logarítmico. ....	42
Figura 16- Partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas em leite fixo a 40°C parte externa (a) e interna (b); 50°C parte externa (c) e interna (d) 60°C parte externa (e) e interna (f); 70°C parte externa (g) e interna (h) por Microscopia eletrônica. ....	52
Figura 17- Fotografias obtidas em estereoscópio para as partículas secas em leite fixo com temperatura do ar a 70 °C e gelificadas por 10 minutos (10LF70); gelificadas por 30 minutos (30LF70) e gelificadas por 60 minutos (60LF70). ....	53
Figura 18- Fotografias obtidas em estereoscópio para as partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas em leite fixo com temperatura do ar de 40 °C (60LF40); 50 °C (60LF50); 60 °C (60LF60) e 70 °C (60LF70). Parte externa (esquerda) e interna (esquerda). ....	54
Figura 19- Fotografias obtidas em estereoscópio para as partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas à temperatura ambiente (AMB) e por liofilização (LIO). Parte externa (esquerda) e interna (direita). ....	55
Figura 20- Fotografias na projeção 2D das partículas de alginato de cálcio durante a secagem em leite fixo à temperatura de 70°C. ....	58

Figura 21- Fotografias na projeção 2D das partículas de alginato de cálcio durante a secagem em leito fixo à temperatura de 70°C. ....	58
Figura 22- Distribuição do diâmetro médio das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas a 40°C em leito fixo. ....	59
Figura 23- Distribuição do diâmetro médio das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas a 70°C em leito fixo. ....	59
Figura 24- Fotografias obtidas em estereoscópio para as partículas secas em leito fixo com temperatura do ar a 40 °C. Partícula externa (esquerda) e interna (direita) em diferentes tempos de secagem. ....	62
Figura 25- Fotografias obtidas em estereoscópio para as partículas secas em leito fixo com temperatura do ar a 70 °C. Parte externa (esquerda) e interna (direita) das partículas nos diferentes tempos de secagem. ....	64
Figura 26- Diâmetro médio (a) e parâmetros de forma Arredondamento (b), Circularidade (c) e Elongação (d) ao longo da secagem das partículas de alginato de cálcio em leito fixo com temperatura do ar de 40 °C e 70 °C. ....	65
Figura 27- Encolhimento na área projetada e diâmetro médio das partículas de alginato de cálcio secas em leito fixo com temperatura do ar de 40 e 70 °C. ....	66



## RESUMO

VARGAS, Pamela Oliveira, M. Sc. Produção Vegetal. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF). Março de 2017. Secagem de partículas de alginato de cálcio. Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Nádia Rosa Pereira.

O alginato de sódio é um polímero biodegradável, cuja principal característica é a capacidade de formar géis em contato com íons bivalentes e é amplamente utilizado em processos de microencapsulação. As cápsulas obtidas nesse processo apresentam grande quantidade de água e conseqüentemente rápida deterioração. Uma maneira de minimizar esse fator é a secagem das mesmas, o que normalmente é realizada por liofilização, uso de solventes ou exposição ao ar ambiente em ensaios de laboratório. No entanto, pouco se sabe a respeito do comportamento das partículas de alginato frente à secagem com ar quente em leito fixo, processo mais indicado para aumento de escala. Portanto, o presente estudo teve como objetivo realizar a secagem de partículas de alginato de cálcio em leito fixo com ar quente comparando-se com a secagem com ar ambiente e por liofilização. A parte experimental desse trabalho envolveu a produção das partículas de alginato de cálcio pelo método de gotejamento da solução de alginato de sódio em 3 % (m/v) em solução de cloreto de cálcio (0,1 mol/L), sendo estudados diferentes tempos de gelificação (10, 30 e 60 minutos) e a secagem em leito fixo em diferentes temperaturas do ar (40, 50, 60 e 70 °C), em condições ambiente e por liofilização. As partículas foram avaliadas frente aos seus teores

de umidade, atividade de água, volume, densidade bulk e aparente, morfologia, fatores de forma, distribuição de tamanho e redução do volume ao longo do tempo. As partículas gelificadas por 10 minutos e úmidas apresentaram maior volume, em relação às partículas gelificadas por 60 minutos. Após a secagem em leito fixo a 70 °C, as mesmas apresentaram menor umidade, densidade bulk e aparente em relação às gelificadas por 30 e 60 min. As partículas liofilizadas apresentaram menor densidade bulk com relação aos demais tipos de secagem. Como esperado, a redução da temperatura do ar promoveu uma diminuição da velocidade de secagem em leito fixo. As partículas secas por liofilização e à temperatura ambiente necessitaram de um maior tempo de secagem até atingir o equilíbrio. A taxa de secagem para as partículas secas em leito fixo é constante em média até os primeiros 100 minutos, seguida de taxa decrescente até atingir o equilíbrio, em contrapartida as partículas secas à temperatura ambiente e por liofilização, as quais apresentam somente taxa decrescente. O modelo matemático que melhor representou os dados de cinética de secagem do período decrescente das partículas secas em leito fixo nas diferentes temperaturas, à temperatura ambiente e por liofilização foi o modelo de Page. Após a secagem, as partículas secas em leito fixo nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C apresentaram parte oca em seu interior e aquelas secas por liofilização apresentaram estrutura porosa e quebradiça. As partículas tiveram uma leve perda das características de forma com redução da circularidade e aumento da alongação, as quais não foram influenciadas pela temperatura do ar. Na redução de volume, foi observado que as partículas secas a 40 °C apresentaram uma redução de tamanho a partir de 1 hora enquanto as partículas secas a 70 °C apresentam redução a partir de 30 minutos de secagem, em razão da maior velocidade de secagem a 70 °C. O encolhimento das partículas estabilizou a partir de 360 minutos para as partículas secas a 40 °C e aos 180 minutos de secagem para a secagem a 70 °C. Nesse contexto, enfatiza-se que o presente trabalho contribuiu com conhecimento sobre a influência da cinética de secagem com ar quente em leito fixo nos fatores de forma e morfologia das partículas de alginato de cálcio.

**Palavras-chave:** alginato de cálcio, gelificação, secagem e leito fixo.

## ABSTRACT

VARGAS, Pamela Oliveira, M. Sc. Plant Production. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF). March, 2016. Drying of calcium alginate particles. Advisor: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nádia Rosa Pereira.

Sodium alginate is a biodegradable polymer widely used in microencapsulation processes due to its ability to form gels in contact with bivalent ions. The obtained capsules present large amount of water and consequently rapid deterioration. Drying is an operation used to minimize this factor and it is usually performed by freeze drying, use of solvents or exposure to ambient conditions (natural drying). However, little is known about the behavior of alginate particles in fixed bed hot air drying, which is more suitable for large-scale process. The objective of the present study was to perform drying of calcium alginate particles in fixed bed hot air drying, ambient conditions and freeze drying. The experimental part of the work consisted of the production of calcium alginate particles by dripping sodium alginate solution (3%, w:v) in calcium chloride solution (0.1 mol/L), being studied different gelation times (10, 30 and 60 min), and air drying under different temperatures, ambient conditions and freeze drying. Particles were evaluated for their moisture contents, water activity, volume, apparent and bulk densities, morphology, shape factors, size distribution and volume reduction over time. The results show that the hydrated particles crosslinked during 10 min presented larger volume, compared

to the ones crosslinked during 60 min. After fixed bed air drying (70 °C), the particles obtained after 10 min of gelation presented lower moisture, and lower bulk and apparent density in comparison to ones crosslinked for 30 min and 60 min. The freeze dried particles presented lower density in relation to the ones dried by the other methods. The drying in fixed bed showed a constant drying rate period until around 100 min, followed by a decreasing rate until equilibrium was reached. As expected, a reduction in air temperature during fixed bed drying promoted a decrease in drying rates. The particles dried by freeze drying and ambient temperature presented only decreasing drying rate periods, with lower drying rates and longer drying times. The mathematical model that fits better the drying kinetics data of the decreasing drying rate period for all drying methods and process conditions was the Page model. Particles dried with hot air showed internal voids and those freeze dried presented porous and brittle structure. After drying, the particles showed a loss of shape characteristics with lower circularity and higher elongation in comparison to hydrated particles; the air temperature showed no influence on these shape factors. Particles dried under air temperature of 40 °C showed a volume reduction after 60 min, while for those dried at 70 °C the reduction starts after 30 min of drying, as consequence of higher drying rates. The shrinkage stabilized after 360 min and after 180 min for particles dried at 40 °C and at 70 °C, respectively. In this context, the present work contributes to the knowledge about the influence of fixed bed hot air drying kinetics on the shape factors and morphology of calcium alginate particles.

**Keywords:** calcium alginate, gelation, drying and packed bed.

## 1. INTRODUÇÃO

O alginato de sódio é utilizado na indústria alimentícia como espessante e estabilizante para alterar a viscosidade de sorvetes, produtos lácteos e misturas para leite com chocolate, molhos de salada, glacês e outros produtos semelhantes. Além do mais possui ampla aplicação na encapsulação e liberação controlada de fármacos, antioxidantes e aromatizantes e para a imobilização de enzimas, proteínas, biocatalisadores (Fundueanu et al., 1999; Müller, dos Santos e Brigido, 2011). Ele é um polissacarídeo aniônico linear, que consiste de  $\beta$  - 1,4 - D- ácido manurônico (bloco - M) e  $\alpha$  - 1,4 - L - ácido gulurônico (bloco - G), derivados de algas marrons como a *Laminaria digitata* e *L. hyperborica* (Yoo et al., 2006).

As suas propriedades gelificantes são provenientes de ligação cooperativa dos cátions divalentes localizados entre os blocos homopoliméricos de resíduos de guluronato ou blocos - G. A gelificação iônica externa é um método de encapsulação simples, brando, prático e que permite a encapsulação de materiais distintos líquido, sólido ou viscoso, sendo esses hidrofóbicos ou hidrofílicos (Gouin, 2004; Patil et al., 2010).

A secagem é uma operação unitária importante no setor industrial, uma vez que permite a conservação de produtos alimentícios, que prolonga o tempo de prateleira dos produtos e reduz o espaço de armazenamento. Isso gera uma diminuição dos custos com transporte, armazenamento, embalagem e comercialização (Gava, 2008; Celestino, 2010). A secagem de partículas de

alginate é uma etapa importante nos processos de microencapsulação. Ela possibilita melhoria nas propriedades de manipulação, estocagem e distribuição do produto, em razão da retirada de água e aumento da resistência das partículas.

Existem diversos métodos utilizados para a secagem de produtos alimentícios, dentre eles a secagem em leito fixo se destaca por ser um método simples e de fácil operação. Na secagem em leito fixo, o leito de secagem possui fundo perfurado, e o leito de partículas permanece em repouso enquanto o ar de secagem entra em fluxo transversal ao produto a ser seco e conseqüentemente transfere calor para o produto evaporando a água presente. Entretanto, a secagem em leito fixo em camada espessa acarreta no aparecimento de elevados gradientes de temperatura e de umidade e conseqüentemente uma heterogeneidade na secagem (Silva, 2015).

Partículas obtidas pelo método de gotejamento são normalmente secas por processos de congelamento, exposição ao ar e tratamento com misturas água/etanol que influenciam nas características morfológicas superficiais das micropartículas (Fundueanu et al., 1999). Atualmente, tem-se estudado as propriedades do alginato de sódio na encapsulação de micro-organismos seguido do processo de secagem, tendo como principal finalidade a proteção e o aumento da vida útil do produto, sem perda das características do material de interesse (Santagapita, Mazzobre e Buera, 2012; Kim, Lee e Park, 2017).

Durante a secagem de materiais biológicos, ocorre encolhimento ou contração dos materiais. A redução de volume do material ocorre nas direções longitudinal, tangencial e radial, devido à remoção de água, alterações na microestrutura do material úmido, como o aumento de cavidades, dentre outras transformações causadas pelo aquecimento (Fortes e Okos, 1980 citados por Lopes, 2013). Isso influencia diretamente no transporte de água ao longo da secagem e nas propriedades de escoamento de materiais secos (Wang e Brennan, 1995).

As alterações de volume ao longo da secagem dependem do tipo de material a ser seco, da sua forma e tamanho. Outro fator importante na redução de volume são as condições de secagem. As secagens mais rápidas, utilizando altas temperaturas são responsáveis por maiores alterações nas características de cor, textura e encolhimento dos alimentos secos, do que

taxas moderadas e baixas temperaturas de secagem (Somogyi, Ramaswamy e Hui, 1996; Fellows, 2006). É sabido que o encolhimento ocorre na secagem de polímeros biodegradáveis (Batista, 2004), mas pouco se sabe a respeito da cinética de encolhimento do alginato durante a secagem com ar quente, o que justifica a importância desse tema a ser avaliado no presente estudo.

De maneira geral, pouco se sabe a respeito do comportamento das partículas de alginato e as suas características na secagem com ar quente, especificamente em leito fixo com fluxo de ar. Desta forma, justifica-se a importância do estudo da secagem de partículas de alginato de cálcio, que aborde detalhes da cinética de secagem e acompanhamento das alterações de volume e morfologia ao longo do processo. Os resultados podem ser úteis no desenvolvimento de processos e produtos que envolvam partículas secas de alginato.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Alginato

O alginato de sódio é um polímero de ocorrência natural encontrado em alguns tipos de bactérias e nas paredes celulares e intracelulares de algas marrons, principalmente as da família das feofíceas (Mchugh, 1987). É um sal proveniente do ácido algínico, que é formado de resíduos de ácido  $\beta$ -D-manurônico (M) e ácido  $\alpha$ -L-gulurônico (G) unidos por ligação (1  $\rightarrow$  4), de composição e sequência variada.

Os monômeros G e M são arranjados em estrutura de blocos, sendo que sua composição e distribuição variam com a fonte do alginato. A organização dos blocos se apresenta de forma variada, podendo ser composta por blocos de homopolímeros (GG e MM) associados aos blocos alternados (MG) na mesma molécula (Lawrie et al., 2007), como pode ser visto na figura 1.

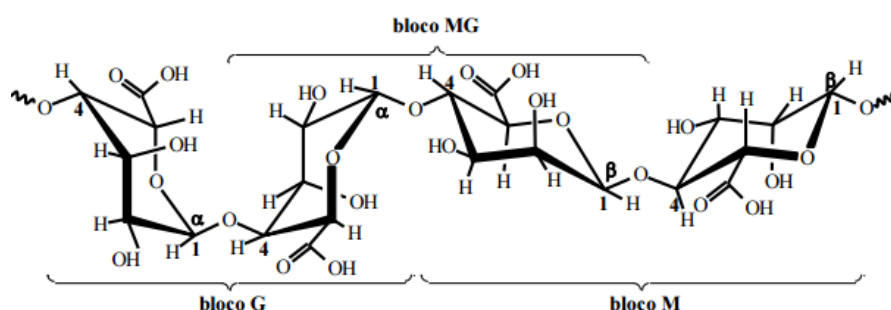


Figura 1- Estrutura da cadeia polimérica de um alginato constituído por blocos M, blocos G e blocos MG (Lima, 2006).



Na presença de íons divalentes, o alginato de sódio tem a característica de formar géis. A formação desses géis é esclarecida a partir do modelo “egg box” (“caixa de ovo”), descrito na Figura 2 que é explicada pela modificação de sua estrutura linear para tridimensional, o que conseqüentemente gera maiores chances de mais íons cálcio reagirem com o alginato, tendo-se então estruturas cada vez mais complexas (Grant et al, 1973).

A quantidade dos blocos M e G na estrutura do polímero será altamente significativa para a determinação de suas características, como a flexibilidade da cadeia, na solubilidade e estabilidade do gel que será formado. Alginatos que possuem maior porcentagem de bloco G formam géis menos flexíveis e mais quebradiços. Já aqueles com maior porcentagem de blocos M possuem maior flexibilidade e solubilidade em pHs baixos (Ertesvåg e Valla, 1998).

A concentração de alginato influencia diretamente na formação e no tamanho das partículas, soluções mais concentradas apresentam também maior viscosidade e em condições controladas de tempo e altura de gotejamento produzem partículas maiores (Torres, 2006).

O gel tem sua resistência aumentada de acordo com o aumento da concentração de cálcio, em contrapartida é reduzida com o aumento da temperatura e do pH. Entretanto, a característica estrutural do gel de alginato é influenciada também pela cinética de formação do mesmo, que depende da concentração do cátion, da força iônica e do pH (Menezes et., 2015).

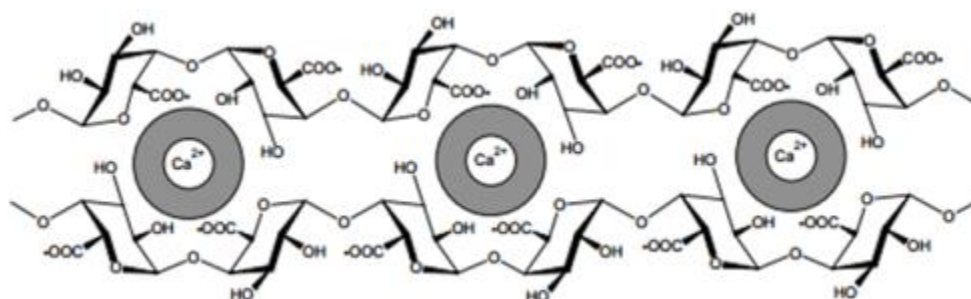
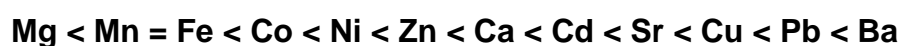


Figura 2- Modelo “egg box” (caixa de ovo) proposto para alginato de sódio (Lima, 2006).

A concentração de polissacarídeo e cátions, a força iônica e o pH determinam a cinética da formação do gel, bem como o volume, a estabilidade e a porosidade das cápsulas, podendo influenciar na difusão de solutos para dentro e para fora da matriz polimérica (Sebrão et al., 2007).

Existem diversas fontes de cálcio para estabelecer a interação com o alginato. No entanto, a afinidade entre os íons metálicos e o alginato varia de acordo com as propriedades dos íons, como raio iônico, efeitos estéricos, força iônica e eletronegatividade. Segundo Davis, Volesky e Mucci (2003), a seletividade do alginato por íons metálicos divalentes é a seguinte:



O cloreto de cálcio é classificado como um dos agentes gelificantes mais efetivos, uma vez que estabelece a ligação entre as cadeias de alginato através de interações iônicas. A estrutura formada tem capacidade de reter água na estrutura polimérica, o que proporciona uma maior estabilidade (Allen et al., 1963)

O alginato de sódio é um dos polímeros mais utilizados na indústria de alimentos, farmacêutica e afins, seu uso está relacionado com sua forma natural, baixo custo, fácil obtenção, biocompatível, atóxico e biodegradável, que não necessita utilização de solventes orgânicos e nem condições rigorosas de temperatura para a formação de partículas, facilitando assim sua utilização na indústria alimentícia (Fundueanu et al., 1998; Schoubben et al., 2010).

Além dessas características atribuídas ao alginato de sódio, as partículas que são produzidas a partir do alginato de sódio, são muito utilizadas como material de revestimento na indústria alimentícia, para diferentes produtos como: ácidos, bases, óleos, vitaminas, sais, gases, aminoácidos, flavors, corantes, enzimas e micro-organismos (Augustin et al., 2001). O que confere maior proteção e estabilidade aos produtos de interesse, devido à proteção contra a luz, água e calor, aumentando então a vida de prateleira do produto (Favaro-Trindade, Pinho e Rocha, 2008).

## 2.2. Gelificação iônica

As técnicas mais aplicadas para a produção de partículas e encapsulados são: *spray drying*, *spray cooling*, coacervação, extrusão, extrusão centrífuga, recobrimento em leito fluidizado, lipossomas e complexação por inclusão (Favaro-Trindade, Pinho e Rocha, 2008).

A diferença entre as técnicas está na natureza química, física ou físico-química das mesmas. A escolha do método está diretamente relacionada ao tipo de material a ser encapsulado, tipo de aplicação e do mecanismo de liberação (Jackson e Lee, 1991).

O método mais utilizado para a produção de partículas de alginato é a difusão, que pode ser realizada pelo gotejamento da solução de alginato na solução gelificante com íons cálcio (Fundueanu et al., 1999; Teixeira et al., 2014). Nesse método, ocorre a troca iônica do sódio presente na solução de alginato pelo cálcio da solução gelificante através de uma ligação química entre dois grupos carboxila presentes em resíduos de ácido poligulurônico adjacentes.

A estrutura dos géis formados é mantida pelos íons cálcio, que têm por função manter as cadeias de alginato juntas pelas interações iônicas após a formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias, produzindo gel com estrutura de rede tridimensional (Chan, 2011).

Se a quantidade de cálcio presente na solução for reduzida, ocorre um aumento da viscosidade, o que leva a uma associação temporária entre as cadeias. Mas, se os níveis de cálcio forem elevados, ocorre à precipitação ou gelificação que é proveniente da associação das cadeias de alginato (George e Abraham, 2006).

Existem dois métodos de gelificação iônica para a produção das partículas de alginato: a gelificação iônica interna e externa. O método abordado nesse estudo foi a gelificação iônica externa, que consiste basicamente no gotejamento da solução de alginato de sódio em cloreto de cálcio diluído, sob agitação (Schoubben et al., 2010). Trata-se de um método de encapsulação simples, brando, prático e que permite a encapsulação de materiais distintos sendo estes hidrofóbicos ou hidrofílicos sensíveis à temperatura, líquido, sólido ou viscoso.

A principal característica das partículas produzidas por essa técnica é sua estrutura de gel porosa, a qual permite a difusão rápida e fácil da água e/ou outros fluídos como antioxidantes, bactérias lácticas e outros fluidos para dentro e para fora da matriz da cápsula (Calvo, Busch e Santagapita, 2017; Bekhit, 2016; Patil et al., 2010; Gouin, 2004).

Durante a formação das partículas, primeiramente é produzida uma camada externa de cálcio/alginato, em seguida a parte interna da partícula é complexada com os íons cálcio que se deslocam para a parte interna, formando então as cápsulas rígidas e estáveis, em questões de poucos segundos em contato com a solução iônica. Quanto maior o tempo de contato das partículas com a solução gelificante, maior a espessura do gel formado e consequentemente a resistência mecânica da partícula (Racoviță et al., 2009).

As microcápsulas podem ter tamanhos variando de poucos nanômetros até vários micrômetros, sua forma é bastante variável de acordo com o método utilizado e o agente encapsulante (Favaro-Trindade, Pinho e Rocha, 2008). Fundueanu et al. (1999) obtiveram partículas entre 1000 e 1400  $\mu\text{m}$  e de boa esfericidade. Os autores constataram que a altura do bico de gotejamento é um dos fatores mais importantes para a obtenção de partículas com boa esfericidade, pois se o gotejamento for realizado em baixas alturas, ocorre formação de “cauda”.

Segundo Torres (2006), os parâmetros que influenciam no tamanho e no formato da partícula formada são temperatura, concentração da solução de alginato de sódio (viscosidade), vazão de bombeamento da bomba peristáltica e altura percorrida pela gota até o contato com a solução gelificante.

Bhujbal, (2013) ao estudar os fatores que afetam a resistência de partículas de alginato, verificou que a viscosidade, o tamanho das partículas, o tipo de alginato e o tempo de gelificação são fatores dominantes na determinação da resistência final de alginato. A resistência das partículas influencia diretamente na capacidade das partículas em suportar a força de cisalhamento durante os processos e as aplicações.

A produção das partículas de alginato de cálcio acarreta em uma estrutura com grande quantidade de água e uma maneira de reduzir a água e aumentar a estabilidade das partículas é a etapa de secagem.

### 2.3. Secagem

A secagem é uma operação unitária importante no setor industrial, uma vez que permite a conservação de produtos alimentícios pela redução da umidade. A redução do espaço de armazenamento, dos custos com transporte, embalagem e comercialização podem ser citados como vantagens adicionais da secagem (Park, Bin e Brod, 2002).

Durante a secagem dos materiais, ocorre a eliminação da água presente por evaporação ou sublimação, pela aplicação de calor em condições controladas. Na secagem com ar quente, a saída de água ocorre pela diferença de temperatura entre o ar quente de secagem e o material a ser seco. Isso causa um gradiente de pressão de vapor, que acarreta na transferência de massa de água para o ar (Park, Bin e Brod, 2001; Fellows, 2006). Para que a água seja evaporada, ela deve ser transportada do interior para a superfície do material.

Park et al. (2007) demonstram o diagrama de migração de água no interior de um sólido (Figura 3).

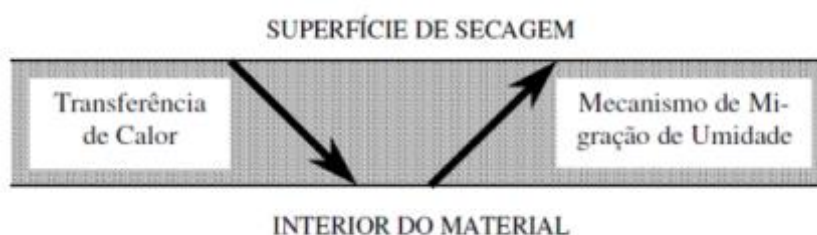


Figura 3- Diagrama da migração de água no interior de um sólido (Park et al., 2007).

A pressão de vapor do material e do ar de secagem, temperatura e velocidade do ar, velocidade de difusão da água no material, espessura e superfície exposta para secagem são fatores responsáveis pela velocidade dos mecanismos de transferência que determinam a taxa de secagem do material (Van Arsdel, Copley e Morgan Jr, 1973).

A cinética de secagem fornece informações sobre as mudanças que ocorrem no conteúdo de umidade média e temperatura média do material ao longo do tempo. Ela é controlada pelas características da matriz do alimento e pelos parâmetros do processo como: temperatura, umidade relativa do ar e velocidade do ar de secagem, teor de água inicial e quantidade do produto no secador (Strumillo e Kudra, 1986).

A curva típica de secagem, segundo Park et al. (2007) e Fellows (2006), apresenta 3 principais períodos, são eles:

-Primeiro período, também chamado de indução, é o início da secagem até entrar em regime operacional. Nesse período a temperatura é gradualmente elevada e a transferência de massa e a velocidade de secagem são pequenas. Essas elevações ocorrem até que a transferência de calor seja equivalente à transferência de massa (água). A duração desse período é insignificante em relação ao período total de secagem;

- Segundo período, é o período de velocidade constante. Nessa fase o material está com grande quantidade de água que facilmente é evaporada, o que demonstra que as transferências de massa e calor se igualam. Desta forma, a velocidade de secagem também é constante. A taxa será constante enquanto houver água na superfície do produto. Este período ocorre até a umidade crítica do produto;

- Terceiro período é caracterizado pela velocidade decrescente. Nesse período a quantidade de água na superfície do produto é pequena e a umidade mais interna é de difícil remoção, reduzindo-se então a transferência de massa. Nesta fase, a troca de calor não é mais compensada, e a temperatura do produto aumenta. É um período que depende das condições operacionais de secagem e o fator limitante é a migração interna de água. No final, o produto estará em equilíbrio com o ar de secagem e a taxa de secagem é nula. Esta é a etapa com maior consumo de energia e tempo.

### **2.3.1. Secagem em Leito fixo**

Diferentes métodos de secagem são utilizados na indústria de alimentos, como: secagem por convecção, condução, radiação, liofilização,

vapor superaquecido, leito fixo e fluidizado e secagem dielétrica (Park et al., 2007).

Segundo Prado (2004), a secagem em leito fixo apresenta-se como um dos métodos mais utilizados para a secagem de produtos alimentícios, devido à facilidade de construção e operação do equipamento. Portanto, foi o método de secagem escolhido para execução do presente trabalho.

Na secagem em leito fixo, o leito de secagem possui fundo perfurado, e o leito de partículas permanece em repouso enquanto o ar de secagem entra em fluxo transversal ao leito de produto a ser seco e transfere calor para o produto, acarretando na evaporação de água presente (Silva, 2008).

A secagem em leito fixo pode ser realizada em camada delgada, onde a espessura de apenas uma unidade do produto é seca, ou então em camada espessa que é formada por várias camadas delgadas uma sobre as outras (Kashaninejad et al., 2007).

A secagem em camada espessa gera o aparecimento de elevados gradientes de temperatura e umidade. Isso ocorre devido à frente de secagem que é formada durante a secagem dos materiais. O produto que entra em contato primeiro com o ar quente seca mais rápido, o que gera uma heterogeneidade na secagem. Na parte anterior à frente de secagem, o produto apresenta baixa umidade e após a faixa de frente de secagem a umidade do produto é maior. Ao longo do tempo, esse gradiente vai diminuindo até a sua inexistência (Figura 4) (Silva, 2015).

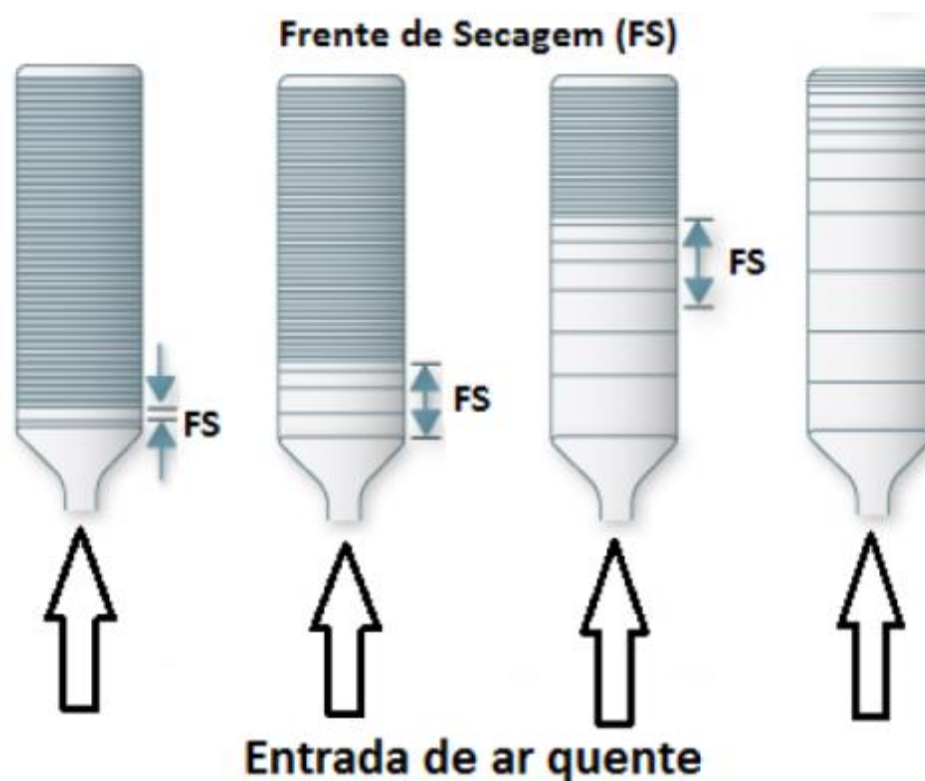


Figura 4- Esquema de secagem e comportamento da frente de secagem em secador de leito fixo (Silva, 2015).

Os fatores que determinam o gradiente de temperatura no leito de partículas são: fluxo de ar, espessura da camada de material no secador e temperatura de secagem. Quanto maior a temperatura de secagem e a espessura da camada de material no leito e menor o fluxo de ar maior será o gradiente de temperatura na secagem, o que afeta diretamente o tempo de secagem do material (Moura, 2001).

### 2.3.2. Secagem de partículas de alginato

A secagem de partículas de alginato é um fator importante, uma vez que possibilita melhoria nas propriedades de estocagem devido à retirada de água e à facilidade de utilização e distribuição do produto.

Partículas obtidas pelo método de gotejamento são normalmente secas por processos de secagem por congelamento, exposição ao ar e tratamento com misturas água/etanol. O método e as condições de processo influenciam nas características morfológicas superficiais das micropartículas (Fundueanu et



al., 1999, Santagapita, Mazzobre e Buera, 2012; Kim, Lee e Park, 2017). Essas características, por sua vez, influenciam no escoamento, no aprisionamento e na liberação de possíveis produtos encapsulados.

Etchepare (2014) propôs a secagem por liofilização de microcápsulas de *Lactobacillus acidophilus* e alginato de sódio como principal material encapsulante e a autora percebeu que a secagem acarretou em uma redução na viabilidade dos micro-organismos encapsulados. Em relação às características morfológicas, as partículas liofilizadas apresentaram uma estrutura porosa e irregular, quando comparada às partículas úmidas antes da secagem.

Deladino et al. (2007) ao encapsular erva-mate em matriz de alginato de sódio e secar as partículas em estufa convencional, perceberam que as mesmas apresentavam o centro colapsado. De acordo com Skjåk-Bræk et al. (1989), o centro colapsado de esferas secas é devido ao mecanismo de gelificação não homogêneo evidenciado por uma camada superficial densa e um núcleo solto.

Vreeker et al. (2008) realizaram a secagem de partículas de alginato de cálcio à temperatura ambiente e estudaram as propriedades de reidratação das partículas após a secagem. Eles constataram que o tipo de alginato e a lavagem após a gelificação, influenciam na reidratação das partículas. A reidratação foi melhorada quando o excesso de íons cálcio foi removido com a lavagem das partículas antes da secagem, já que com a presença de íons cálcio formam-se barreiras que dificultam a entrada de água nas partículas.

Foram encontrados poucos trabalhos relacionados ao estudo da cinética de secagem de partículas de alginato de cálcio. Teixeira (2011) estudou a secagem de suportes de alginato em estufa sem circulação de ar e observou que o processo tem taxa de secagem decrescente até o equilíbrio. Além do mais, as partículas secas apresentaram em sua estrutura o aparecimento de rachaduras e fissuras.

Chan, Lim e Heng (2000) estudaram a secagem de partículas de óleo encapsuladas com alginato de sódio obtidas pelo método de gelificação iônica por emulsificação em leite fluidizado com temperaturas de 60 a 70°C. No estudo os autores obtiveram partículas na ordem de 10 a 110µm, e perceberam que a secagem acarretou em um produto com aglomeração e que as partículas

com maior concentração de óleo apresentavam maior tamanho e assim melhor escoabilidade.

Portanto, os estudos relatam a encapsulação de produtos alimentícios em matriz de alginato de sódio e posterior secagem das partículas, seja por congelamento, ar quente ou exposição ao ar ambiente e constataam modificações nas características das partículas após o processo. O que intensifica a necessidade de estudos dessas modificações ao longo da secagem.

Entretanto, pouco se sabe a respeito do comportamento das partículas de alginato de cálcio e as suas características na secagem com ar quente em especial no leito fixo, podendo o estudo ser útil no presente e em outras aplicações que utilizem partículas secas de alginato.

#### **2.4. Encolhimento**

Durante a secagem de materiais biológicos, ocorre o encolhimento ou a contração dos materiais, que é a redução de volume do material nas direções longitudinal, tangencial e radial, que ocorre devido a alterações na microestrutura do material úmido, como aumento de cavidades e outras transformações causadas pelo estresse térmico e principalmente, pela remoção de umidade devido à remoção de água presente na estrutura do material (Borges et al., 2008).

O encolhimento de materiais alimentícios influencia diretamente no transporte de água ao longo da secagem e no escoamento de materiais secos devido às alterações na forma e no tamanho do produto durante e após a secagem (Wang e Brennan, 1995).

As alterações de volume ao longo da secagem dependem do tipo de material a ser seco, da sua forma e tamanho. Outro fator importante na redução de volume são as condições de secagem. As secagens mais rápidas, utilizando altas temperaturas são responsáveis por maiores alterações nas características de cor, textura e encolhimento dos alimentos secos, do que taxas moderadas e baixas temperaturas de secagem (Somogyi, Ramaswamy e Hui, 1996; Fellows, 2006). Por isso, a importância do estudo do fenômeno de

encolhimento de forma individual, levando em consideração o material a ser estudado e as condições operacionais.

De acordo com Eichler et al. (1997), na produção de filmes poliméricos tem-se uma pressão na rede de formação do filme e quando ocorre a relaxação dessa rede, ocorre também o encolhimento do material. Outro fator que causa o encolhimento em géis é a interação polímero-polímero durante a secagem, inicialmente a matriz polimérica é cercada primeiramente por água e depois por ar. Ao longo da secagem a quantidade de água é reduzida, prevalecendo o ar, que no caso é considerado o solvente com menor afinidade ao polímero. Isso leva a interação polímero-polímero e conseqüentemente ao colapso na estrutura do material, ocasionando o encolhimento. Os autores relatam que no final da secagem os géis passam do estado gomoso para o estado vítreo e esse é um fator limitante para o encerramento do encolhimento na secagem.

## **2.5. Considerações finais**

O desenvolvimento desse trabalho abordou a importância do estudo da secagem de partículas de alginato de cálcio puras, devido à necessidade do entendimento do processo para posteriores aplicações em etapas de encapsulação e que necessitam de partículas secas. E principalmente devido à falta de informação com respeito à secagem com ar quente de partículas de alginato de cálcio na literatura.

Desta forma, foram estudados diferentes tempos de gelificação (10, 30 e 60 minutos) na secagem em leito fixo (70 °C), a fim de verificar a influência do tempo de gelificação na secagem com ar quente. Para verificar a influência da temperatura de secagem, foi realizada a secagem em uma condição de gelificação (60 min) em leito fixo nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C. A fim de verificar a influência da secagem nas características das partículas em relação aos métodos já relatados na literatura, foi realizada a secagem à temperatura ambiente e por congelamento.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo geral**

- Estudar o processo de secagem das partículas de alginato de cálcio em leito fixo em relação aos métodos de secagem por liofilização e com ar a temperatura ambiente.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- Estudar o efeito de diferentes condições de temperatura do ar na secagem em leito fixo em relação à cinética de secagem, à atividade de água, aos fatores de forma, à densidade e às características morfológicas das partículas de alginato de cálcio;
- Avaliar a influência do tempo de gelificação na cinética de secagem, nas características de forma, densidade, umidade, atividade de água e características morfológicas das partículas de alginato de cálcio secas a 70°C em leito fixo;
- Verificar a influência da liofilização e secagem à temperatura ambiente na cinética de secagem, fatores de forma e morfologia das partículas de alginato de cálcio;

- Verificar a cinética de encolhimento das partículas ao longo do tempo de secagem em leito fixo nas temperaturas de 40 e 70 °C, assim como a morfologia das partículas.

## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1. Materiais**

Para a produção das partículas, foram utilizados alginato de sódio (SIGMA-ALDRICH, W201502) e cloreto de cálcio (SYNTH). Nas medidas de densidade aparente, foi utilizado n-hexano (SYNTH).

### **4.2. Métodos**

#### **4.2.1. Produção das partículas de alginato de cálcio**

A solução aquosa de alginato de sódio (30 g/L) foi preparada pela dissolução de 3 g de alginato em 100 mL de água, logo após a solução foi colocada em banho ultrassônico (Unique, USC 1450) por 10 minutos para retirada de bolhas da solução.

As partículas de alginato de cálcio foram produzidas pelo método de gelificação iônica externa conforme descrito por Teixeira et al. (2014). Com auxílio de bomba peristáltica (MasterFlex – Cole Parmer, modelo 7553-70) a solução de alginato de sódio em 3% (m/v), foi gotejada em solução de cloreto de cálcio 0,1 M usando um bico gotejador de aço inox com 0,7 mm de diâmetro de saída. As partículas permaneceram sob agitação nessa solução por 10, 30 e 60 minutos (Figura 5). Em seguida, as partículas foram retiradas da solução com o uso de uma peneira, lavadas abundantemente com água destilada e

secas em papel toalha para retirada do excesso de água. Logo após, as partículas já seguiram para a etapa de secagem sem armazenamento prévio. Esse procedimento foi realizado de forma individual para cada secagem realizada.

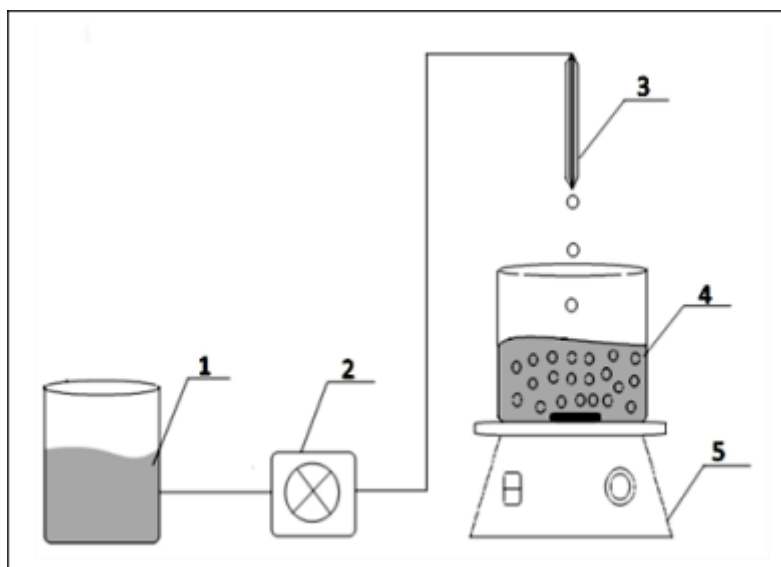


Figura 5- Esquema geral do sistema utilizado na produção das partículas de alginato de cálcio. 1- Solução de alginato de sódio; 2- Bomba peristáltica; 3- Bico gotejador; 4- Solução de cloreto de cálcio; 5- Agitador magnético.

#### 4.2.2. Secagem

Foram realizados dois planejamentos experimentais de secagem em leito fixo para verificar: 1) o efeito do tempo de gelificação e 2) o efeito da temperatura do ar no processo de secagem e nas características físicas das partículas de alginato de cálcio. Além disso, foi realizada a secagem das partículas (gelificadas por 60 min) à temperatura ambiente e por liofilização como métodos comparativos, por se tratar de processos amplamente relatados na literatura para a secagem de partículas de alginato.

Desta forma, partículas produzidas com tempo de gelificação de 10, 30 e 60 minutos foram secas em leito fixo com temperatura do ar a 70 °C, a fim de verificar a influência do tempo de gelificação na secagem com ar quente. Para verificar a influência da temperatura de secagem em leito fixo, as partículas produzidas com tempo de gelificação de 60 minutos foram secas nas

temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C em leito fixo. A Tabela 1 resume as condições experimentais de secagem e a codificação das amostras usadas ao longo do trabalho. Os métodos de secagem serão detalhados nos itens a seguir.

Tabela 1- Temperaturas de secagem utilizada para os diferentes tempos de gelificação.

Nomenclatura das amostras	Tempo de gelificação (min)	Temperatura de secagem (°C)
10LF70	10	70
30LF70	30	70
60LF40	60	40
60LF50	60	50
60LF60	60	60
60LF70	60	70
AMB	60	25
LIO	60	-47

#### 4.2.3. Secagem em leito fixo

O processo de secagem em leito fixo foi realizado no secador, instalado no setor de Operações Unitárias do Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA), ilustrado na Figura 6. O ar de secagem era alimentado por um compressor radial com aquecimento do ar promovido por um conjunto de resistências elétricas e sistema de controle. A velocidade do ar foi controlada por uma válvula globo e foi monitorada por um anemômetro de hélice (LUTRON, AM-4201) na entrada do compressor (tubulação de 50 mm de diâmetro).

As partículas de alginato de cálcio (250 g) foram distribuídas em cesto de malha perfurada revestida com filó, com altura de 4,5 cm e diâmetro de 10,5 cm (Figura 7), o qual, em seguida, foi colocado no centro da câmara de



secagem cilíndrica. A vazão do ar de entrada foi ajustada em  $40.835,7 \text{ m}^3/\text{seg}$  e foi fixa para todos os experimentos. O cesto era rapidamente removido do secador para acompanhamento da perda de massa em balança semianalítica (Shimadzu, modelo UX4200H, Filipinas). A massa do material foi verificada a cada 5 minutos na primeira hora de secagem, a cada 10 minutos até completar duas horas e a partir desse tempo a pesagem das partículas foi feita em intervalos de 30 em 30 minutos até massa constante para todos os processos.

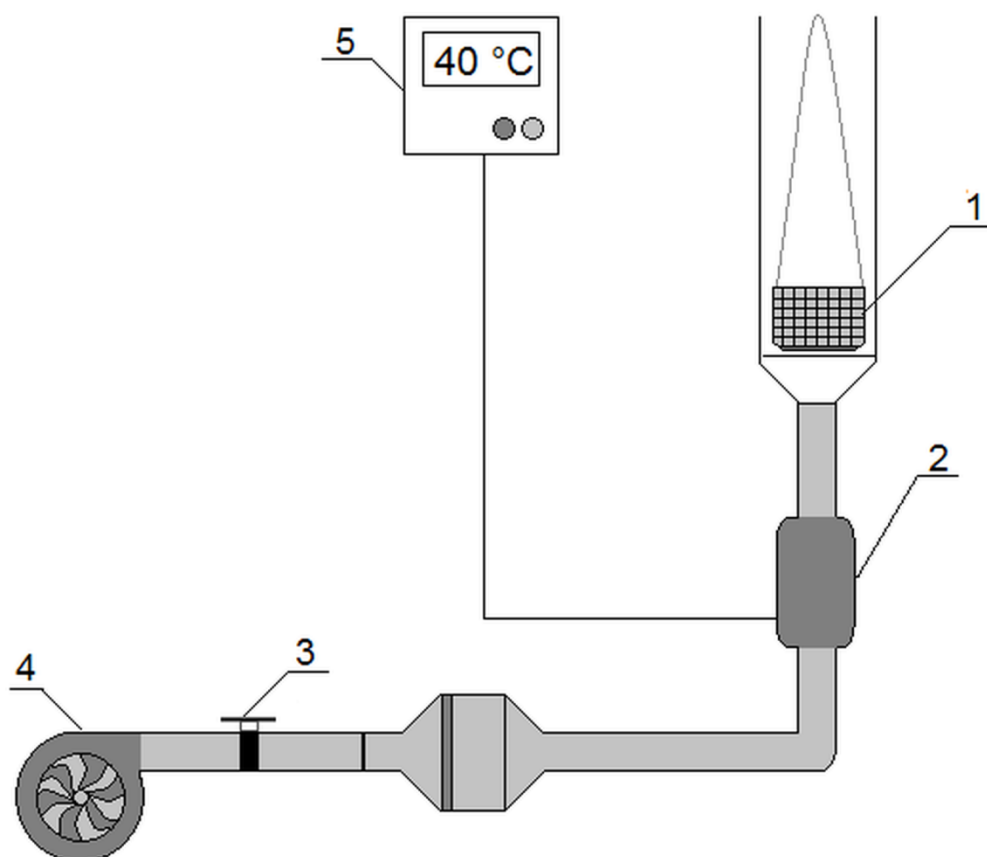


Figura 6- Esquema do secador de leito fixo.1- Cesto com amostra, 2- Aquecedor, 3- Válvula globo, 4- compressor radial, 5- Controlador da temperatura do ar.



Figura 7- Cesto com as partículas úmidas antes da secagem.

#### **4.2.4. Secagem à temperatura ambiente**

A secagem à temperatura ambiente foi realizada pela disposição das partículas em bancada em condições de temperatura média de  $25 \pm 1$  °C e umidade relativa do ambiente entre 60 e 70%. Aproximadamente 15 g de partículas úmidas foram dispostas em placas de petri com uma única camada de partículas, conforme ilustrado na Figura 8. Ao longo do tempo, foi realizada a pesagem das amostras até massa constante. O processo foi realizado em seis repetições.

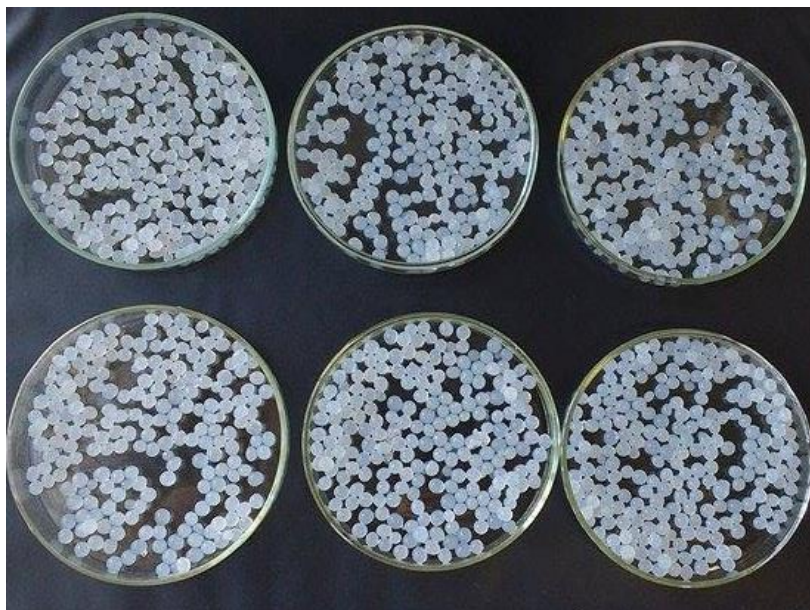


Figura 8- Disposição das partículas úmidas de alginato de cálcio em placas de petri para secagem a temperatura ambiente.

#### **4.2.5. Secagem por liofilização**

A liofilização das partículas foi realizada no liofilizador (LIOTOP, L202) sob temperatura de  $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$  e pressão inferior a  $500\text{ mmHg}$ . Aproximadamente  $100\text{g}$  de amostras foram acondicionadas em frascos de Polietileno tereftalato (PET) com altura e comprimento de  $4,5\text{ cm}$ . Previamente, as partículas foram congeladas a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 horas em freezer e então liofilizadas até massa constante.

### **4.3. Caracterização das partículas**

#### **4.3.1. Umidade**

A determinação do teor de umidade das partículas foi realizada pelo método da AOAC (1998), por secagem da amostra em estufa a  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  até peso constante.

### 4.3.2. Atividade de água

A determinação da atividade de água foi realizada por meio do instrumento Aqualab, modelo CX-2T- Decagon. O princípio do método consiste na medida do ponto de orvalho da amostra acondicionada em uma cápsula plástica em sistema com temperatura constante de 25 °C.

### 4.3.3. Densidade bulk solta

A densidade volumétrica ou bulk das partículas é a razão entre a massa de partículas e o volume que elas ocupam quando são dispostas em queda livre em um recipiente de volume conhecido (FOUST,1982).

Sendo assim, as amostras foram dispostas em proveta graduada para medição do seu volume e a massa foi aferida em balança semianalítica. A densidade bulk ( $\rho_{bulk}$ ) foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$\rho_{bulk} = \frac{m_a}{V_a} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo que:

$m_a$ : Massa da amostra (g);

$V_a$ : Volume da amostra (cm<sup>3</sup>).

### 4.3.4. Volume e Densidade Aparente

O volume aparente das amostras foi medido pelo princípio de Arquimedes que relaciona o empuxo com deslocamento de líquido quando uma amostra é imersa em um líquido segundo Yan, Sousa-Gallagher e Oliveira (2008).

Foram pesadas aproximadamente 10 g de amostra úmida e 4 g de amostra seca. Um gancho foi suspenso na parte inferior da balança

semianalítica para a realização da medida da massa da amostra mergulhada em n-hexano. O volume aparente foi calculado da seguinte forma:

$$V_{ap} = \frac{(W_{sg} - W_g) - (W_{s+g,hex} - W_{g,hex})}{\rho_{hex}} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo:

$W_g$  = Massa do gancho (g);

$W_{sg}$  = Massa da amostra e gancho (g);

$W_{s+g, hex}$  = Massa da amostra e gancho mergulhados no n-hexano (g);

$W_{g, hex}$  = Massa do gancho mergulhado no n-hexano (g);

$\rho_{hex}$  = Densidade do n-hexano (cm<sup>3</sup>).

A partir do volume aparente encontrado, foi determinada a densidade aparente das partículas de acordo com a razão entre a massa de amostra com o volume que essa mesma amostra ocupa, conforme Equação 1.

#### 4.4. Fatores de forma

Os fatores de forma foram calculados utilizando os dados de saída da análise digital das imagens. O processamento digital das imagens (fotos e imagens de estereoscópio) foi realizado utilizando o *software* livre ImageJ, o qual permite exibir, editar, analisar, processar, salvar e imprimir imagens. Primeiramente, foram fotografadas aproximadamente 700 partículas e posteriormente feito o tratamento no software que é capaz de fornecer área projetada (A), perímetro (P), diâmetro mínimo (Fmin) e máximo de Feret (Fmax). Diante disso, foi possível calcular os fatores de forma mais utilizados (Tabela 2), para as imagens do tipo 2D de acordo com Russ (1994) citado por Dacanal (2009) e Rezaei et al. (2016). Os dados coletados das partículas antes e ao final da secagem foram analisados como dados médios, assumindo-se a distribuição normal dos fatores de forma.

Tabela 2- Fatores de forma calculados a partir das imagens 2D das partículas de alginato de cálcio.

Fator de forma	Equação	
Arredondamento	$\frac{4A}{\pi F_{máx}^2}$	Equação 3
Elongação	$\frac{F_{máx}}{F_{min}}$	Equação 4
Circularidade	$\frac{4\pi A}{p^2}$	Equação 5

#### 4.5. Morfologia

A caracterização morfológica das partículas de alginato de cálcio foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por microscopia óptica (MO).

As partículas analisadas por MEV foram montadas em base de alumínio com fita dupla face de cobre, e revestidas em uma camada de ouro com 40 mA por 60 segundos (BAL-TEC, SCD050, Sputter Coster, Oerlikon-Balzers, Balzers, Lichtenstein). Posteriormente as amostras foram visualizadas, observadas e fotografadas em gama 10 a 20 kV de aceleração sob um microscópio eletrônico de varredura (FEI Quanta 650 FEG), no LME/LNNano/CNPEM-Campinas, Brasil.

A análise por MO das partículas secas foi realizada em equipamento Esterioscópico (Labomed, Luxeo 4D) da parte interna e externa, as partículas foram colocadas em fundo preto para melhorar o contraste e a visualização. As partículas foram cortadas manualmente com auxílio de uma lâmina, feito isso foram levadas até o equipamento para visualização e registro das imagens.

#### 4.6. Encolhimento

A redução de volume (encolhimento) foi realizada na etapa de secagem das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 min, em

equipamento de leito fixo nas temperaturas de 40 °C e 70 °C. Ao longo da secagem, uma amostragem era retirada do cesto de secagem, de forma a se obter partículas do fundo, do meio e da superfície do leito. As mesmas eram fotografadas e retornadas ao cesto de secagem para continuidade do processo. As fotografias posteriormente foram tratadas por análise de imagem digital conforme descrito no item 4.4. Além disso, pequenas amostragens (aproximadamente 15 partículas) foram retiradas nos mesmos tempos de secagem para visualização da região interna e superfície das partículas em microscopia óptica (MO) (conforme descrito no item 4.5).

A partir dos dados de área fornecidos pelo programa computacional foi calculado o diâmetro equivalente da partícula conforme equação abaixo:

$$\text{Diâmetro equivalente} = 2x \left( \sqrt{\frac{A}{\pi}} \right) \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

A= área da partícula (cm<sup>2</sup>)

A partir desses dados o encolhimento das partículas em diferentes tempos de secagem foi calculado utilizando-se as equações 7 e 8.

$$\text{Encolhimento na área projetada} = 1 - \frac{A}{A_0} \quad \text{Equação 7}$$

$$\text{Encolhimento no diâmetro} = 1 - \frac{D}{D_0} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

A= Área em um tempo t (cm<sup>2</sup>);

A<sub>0</sub>= Área inicial (cm<sup>2</sup>);

D= Diâmetro em um tempo t (cm);

D<sub>0</sub>= Diâmetro inicial (cm).

#### 4.7. Modelagem matemática

A cinética de secagem das partículas de alginato de cálcio foi determinada pelas curvas de umidade adimensional em base seca ( $(X-X_{eq})/(X_0-X_{eq})$ ) e da taxa de secagem ( $dX/dT$ ) em função do tempo de secagem. Os valores de umidade foram convertidos em adimensional de umidade conforme equação 9 e a taxa de secagem foi calculada segundo equação 10.

$$\frac{X-X_{eq}}{X_0-X_{eq}} = \frac{Xbs}{Xbs_0} \quad \text{Equação 9}$$

$$\frac{dX}{dT} = \frac{Xbs_f - Xbs_0}{t - t_0} \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

$dX/dT$  = Taxa de secagem (g /g sólidos min);

$(X-X_{eq})/(X_0-X_{eq})$  = Umidade adimensional;

$Xbs$  = Umidade em base seca (g/g sólidos) em um tempo  $t$ ;

$Xbs_0$  = Umidade em base seca inicial (g/g sólidos);

$Xbs_f$  = Umidade em base seca (g/g sólidos) no tempo  $t$ ;

$t$  = Tempo  $t$  qualquer final (min);

$t_0$  = Tempo inicial (min).

Os dados da curva de secagem ( $(X-X_{eq})/(X_0-X_{eq})$ ) *versus* tempo foram ajustados aos modelos matemáticos apresentados na Tabela 3 por regressão linear e não linear. As curvas de secagem foram ajustadas ao modelo linear quando apresentavam taxa de secagem constante e por modelos exponenciais quando apresentavam período de taxa decrescente.



Tabela 3- Modelos matemáticos ajustados aos dados de secagem.

<b>Modelo</b>	<b>Referência</b>
$\frac{X_t - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = a + b \cdot x$	LINEAR
$\frac{X_t - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \exp^{-kt}$	LEWIS (1921)
$\frac{X_t - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \exp^{-kt^n}$	PAGE (1949)
$\frac{X_t - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = a \cdot \exp^{-kt} + c$	LOGARÍTMICO
$\frac{X_t - X_{eq}}{X_0 - X_{eq_0}} = a \cdot \exp^{-kt}$	HENDERSON e PABIS (1961)

#### 4.8. Análise Estatística

Os experimentos foram analisados estatisticamente por teste de comparação de médias, usando análise de variância (ANOVA) seguida do teste de Tukey em nível de 5% de significância. Os ajustes dos dados de secagem foram realizados por regressão linear e não linear e a adequação dos modelos foi verificada pela análise do coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Secagem

Na tabela 4, estão dispostos os valores de umidade e atividade de água das partículas gelificadas por 10, 30 e 60 minutos antes e após a secagem em leito fixo com ar a 70 °C. A umidade das partículas úmidas gelificadas nos diferentes tempos não apresentou diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) e as mesmas apresentaram atividade de água superior a 0,99.

Teixeira (2011) ao avaliar a umidade de partículas úmidas de alginato de cálcio em 3%, gelificadas por 60 minutos, também observou valores próximos ao encontrados nesse estudo (96 g/100 g). De acordo com Mukai-Correa (2005), os altos teores de água nas microcápsulas estão relacionados ao aprisionamento de água durante o processamento de encapsulação.

Após a secagem, as partículas gelificadas por 10 minutos apresentaram menor valor de umidade de equilíbrio (6,8g/100g) do que as partículas gelificadas por 60 minutos e secas (8,1g/100g). Resultado esse que está associado às condições ambientais durante a secagem e ao maior aprisionamento de água na estrutura, promovido pela maior difusão de íons cálcio durante a gelificação (Liu et al., 2002; Teixeira et al., 2014).

Partículas produzidas de forma semelhante por Teixeira (2011) e secas a 100°C em estufa convencional apresentaram valores de umidade superiores (2,4 vezes) aos encontrados nesse estudo, 18 g/100g. Essa variação é justificada pelo método de secagem, que influencia na retirada de água das partículas.

Tabela 4- Valores de umidade e atividade de água ( $A_w$ ) das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos antes e depois da secagem em leito fixo a 70 °C.

Amostra	Umidade (g/100g)		$A_w$	
	Antes	Depois	Antes	Depois
10LF70 (n=6)	96,3±0,1 <sup>aA</sup>	6,8±0,4 <sup>aB</sup>	0,995±0,002 <sup>aA</sup>	0,21±0,01 <sup>aB</sup>
30LF70 (n=6)	95,8±0,54 <sup>aA</sup>	7,3±0,3 <sup>aB</sup>	0,994±0,003 <sup>aA</sup>	0,22±0,024 <sup>bB</sup>
60LF70 (n=12)	95,9±0,6 <sup>aA</sup>	8,1±0,7 <sup>bB</sup>	0,99±0,03 <sup>bA</sup>	0,217±0,007 <sup>bB</sup>

Letras minúsculas iguais na mesma coluna e maiúsculas na mesma linha não diferem entre si pelo teste Tukey em nível de 5% de significância. 10LF70= Gelificação por 10 min e secagem em leito fixo a 70 °C, 30LF70= Gelificação por 30 min e secagem em leito fixo a 70 °C e 60LF70= Gelificação por 60 min e secagem em leito fixo a 70 °C. n= número de repetições.

Com relação às temperaturas e os tipos de secagem (Tabela 5). É possível observar que as partículas secas em todos os métodos e temperaturas apresentaram uma redução em seus teores de umidade e atividade de água, o que já era esperado uma vez que a secagem tem por principal função e finalidade a remoção de água do produto.

Tabela 5- Valores de umidade e  $A_w$  para as partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas em diferentes temperaturas e métodos de secagem.

Amostra	Umidade (%)	$A_w$
60LF40 (n=12)	12,83±0,9 <sup>a</sup>	0,27±0,02 <sup>a</sup>
60LF50 (n=12)	11,9±0,6 <sup>ab</sup>	0,25±0,04 <sup>a</sup>
60LF60 (n=12)	10,75±1 <sup>b</sup>	0,22±0,03 <sup>b</sup>
60LF70 (n=12)	8,15±0,6 <sup>c</sup>	0,2±0,1 <sup>b</sup>
AMB (n=6)	22,1±0,3 <sup>d</sup>	0,717±0,004 <sup>c</sup>
LIO (n=3)	12,6±0,1 <sup>a</sup>	0,241±0,001 <sup>ab</sup>

Letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste Tukey em nível de 5% de significância. 60LF40= secagem em leito fixo a 40 °C, 60LF50= secagem em leito fixo a 50 °C, 60LF60= secagem em leito fixo a 60 °C, 60LF70= secagem em leito fixo a 70 °C, AMB= secagem à temperatura ambiente e LIO= secagem por liofilização. n = número de repetições.

A secagem à temperatura ambiente acarretou em menor redução no conteúdo de água das partículas, produzindo partículas com maiores valores de umidade e  $A_w$ , quando comparado aos demais tratamentos de secagem. Isso pode ser justificado pelas condições de equilíbrio do ar de secagem, que apresentam maior umidade relativa e menor temperatura, em relação à secagem convectiva, as quais são menos favoráveis à remoção de água.

O tempo de secagem das partículas em leito fixo (Tabela 6) variou de 420 a 270 minutos. Sendo possível observar que o tempo de gelificação não influenciou no tempo de secagem para atingir a umidade de equilíbrio. Com relação à temperatura do ar, a secagem com ar a 70 °C possibilitou uma diminuição de 1,6 vezes no tempo de secagem em relação ao tempo necessário para a secagem com ar a 40 °C.

Já a secagem à temperatura ambiente e por liofilização apresentaram tempos prolongados de secagem em torno de 2700 a 3600 minutos. Esses valores estão bem acima dos observados na secagem em leito fixo, em razão das condições e dos mecanismos de transferência de calor e massa envolvidos nos mesmos. A secagem em condições ambientes ocorre em baixas

temperaturas, umidades relativas mais altas (em relação à secagem com ar quente) e a convecção externa ocorre por convecção natural.

Tabela 6- Tempo de secagem necessário para atingir umidade de equilíbrio das partículas de alginato de cálcio em diferentes temperaturas e métodos de secagem.

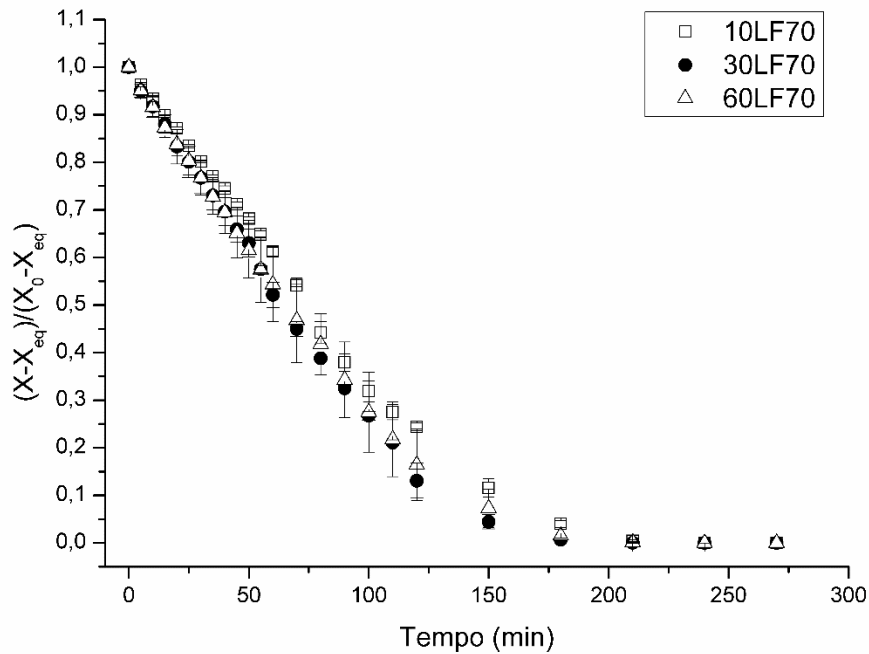
Amostra	Tempo (min)
10LF70 (n=2)	270
30LF70 (n=2)	270
60LF40 (n=4)	420
60LF50 (n=4)	420
60LF60 (n=4)	300
60LF70 (n=4)	270
AMB (n=6)	2760
LIO (n=3)	3600

10LF70= Gelificação por 10 min e secagem em leito fixo a 70 °C; 30LF70= Gelificação por 30 min e secagem em leito fixo a 70 °C; Gelificação por 60 min: 60LF40= secagem em leito fixo a 40 °C, 60LF50= secagem em leito fixo a 50 °C, 60LF60= secagem em leito fixo a 60 °C, 60LF70= secagem em leito fixo a 70 °C, AMB= secagem à temperatura ambiente e LIO= secagem por liofilização. n = número de repetições.

A Figura 9 ilustra as curvas de secagem das partículas de alginato com escoamento de ar em leito fixo para os diferentes tempos de gelificação e temperaturas do ar.

O tempo de gelificação não influenciou na velocidade de secagem das partículas de alginato de cálcio (Figura 9a). Como esperado, a redução da temperatura do ar (de 40 °C para 70 °C) promoveu uma diminuição na velocidade de secagem (Figura 9b). Temperaturas do ar de secagem mais baixas apresentam maiores umidades relativas e promovem menor gradiente de temperatura entre o ar e a amostra, promovendo maior resistência à transferência de água no processo. Por outro lado, temperaturas mais elevadas favorecem o processo pelo aumento da força motriz para transferência de calor e saída de umidade.

a



b

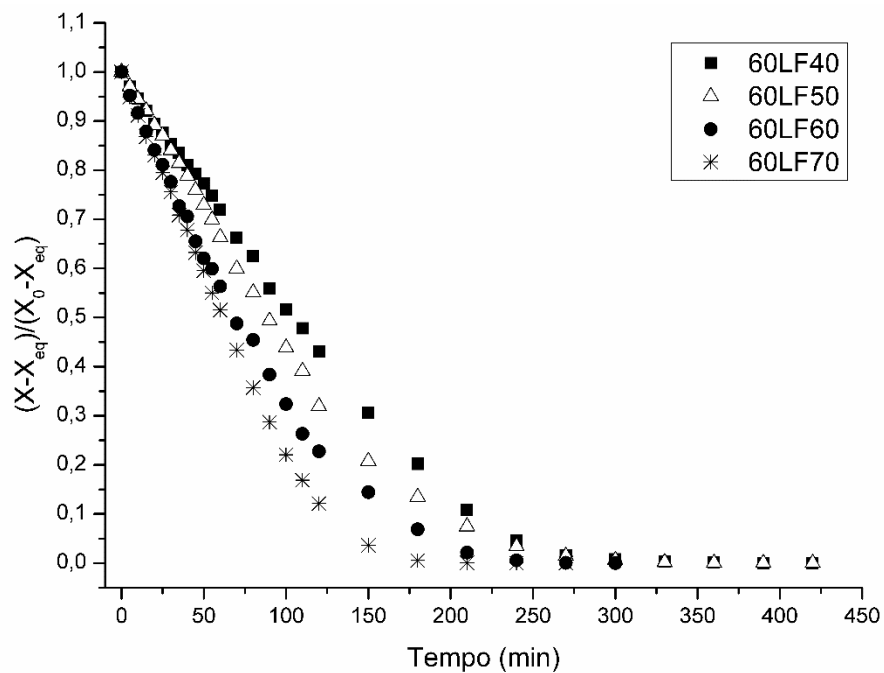


Figura 9- Curvas de secagem em função do conteúdo de umidade adimensional de equilíbrio em base seca versus tempo para as partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos secas a 70 °C (a) e gelificadas por 60 minutos e secas com ar a 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C (b).

A taxa de secagem das partículas de alginato de cálcio em leito fixo foi constante até em torno de 100 a 150 minutos, correspondendo à umidade crítica das partículas entre 85 e 90 g/100g (Figura 10 e Tabela 7). Logo após, as curvas apresentam taxa de secagem decrescente até atingir o equilíbrio.

O período de taxa de secagem decrescente também apresentou influência positiva na velocidade de secagem. De acordo com Geankoplis (1993), a remoção de água no material é dificultada ao longo da taxa decrescente de secagem e a quantidade de água que sai do interior do material é menor em relação àquela que é liberada para o ar de secagem. Assim, ocorre a defasagem na saída de água do produto e a taxa de secagem é decrescente ao longo de todo período de secagem, que ocorre de maneira prolongada.

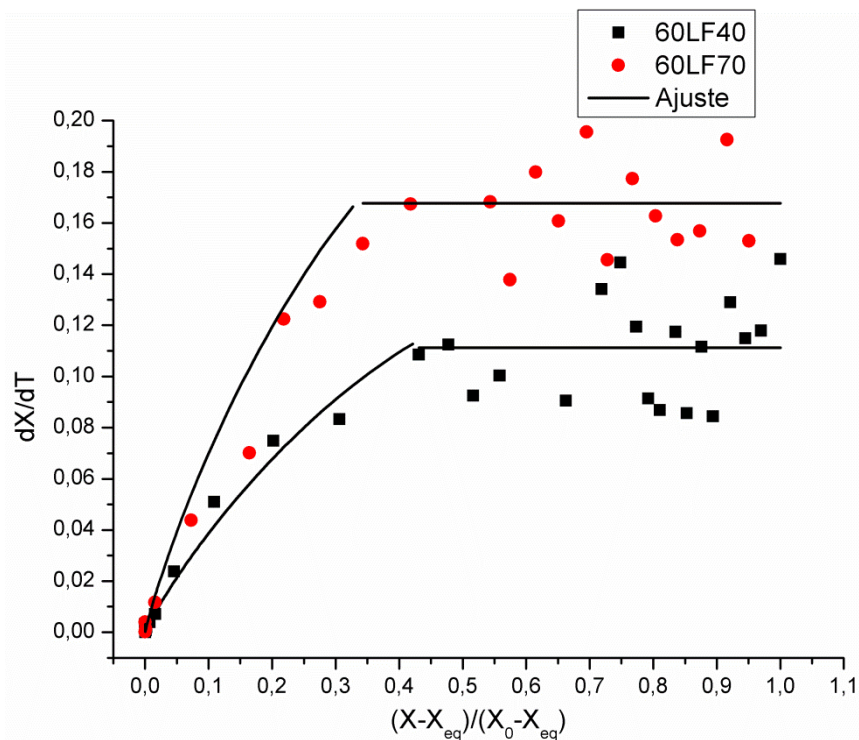
Teixeira (2011) reportou predominância do período decrescente de secagem durante a secagem por convecção natural com ar entre 70 e 120 °C de partículas de alginato de cálcio.

Godoi e colaboradores (2010) ao avaliarem a cinética de secagem de um polímero diferente, como o polihidroxibutirato em leito pulso-fluidizado verificaram a mesma característica, taxa de secagem constante seguido do período decrescente e constataram a influência positiva da temperatura e velocidade do ar na taxa de secagem constante do polímero.

As partículas secas à temperatura ambiente e por liofilização apresentam somente taxa decrescente (Figuras 11 e 12). Esse comportamento está associado aos parâmetros de secagem como, pressão, temperatura e velocidade do ar de secagem.

Com isso, pode-se concluir que o método de secagem influencia na taxa de remoção de água das partículas de alginato de cálcio e, em relação à ampliação de escala, a secagem em leito fixo apresenta-se como método mais efetivo para essa função por apresentar tempo de processo 8 e 10 vezes menor em relação à secagem em condições de ar ambiente e por liofilização, respectivamente. Além de apresentar umidade final inferior à obtida sob condições ambientes.

a



b

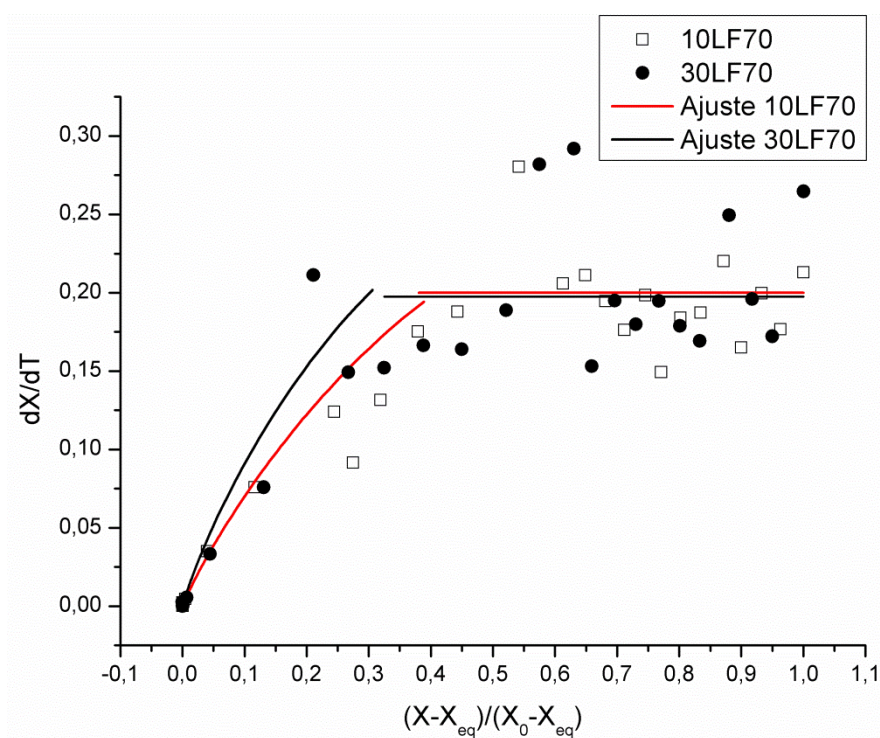


Figura 10- Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade adimensional em base seca para as partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos secas a 70 °C (a) e gelificadas por 60 minutos e secas a 40 °C e 70 °C (b).



Tabela 7- Umidade crítica das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos e secas em leito fixo a 70 °C.

Amostra	Tempo (min)	Umidade crítica	
		Base Úmida (g/g)	Base Seca (g/g sólidos)
10LF70 (n=2)	100	0,9020	9,4979
30LF70 (n=2)	100	0,8771	7,1407
60LF40 (n=4)	150	0,8797	7,4901
60LF50 (n=4)	120	0,8767	7,8776
60LF60 (n=4)	110	0,8645	6,4916
60LF70 (n=4)	100	0,8539	6,3960

10LF70= Gelificação por 10 min e secagem em leito fixo a 70 °C, 30LF70= Gelificação por 30 min e secagem em leito fixo a 70 °C e Gelificação por 60 min: 60LF40= secagem em leito fixo a 40 °C, 60LF50= secagem em leito fixo a 50 °C, 60LF60= secagem em leito fixo a 60 °C, 60LF70= secagem em leito fixo a 70 °C, n = número de repetições.

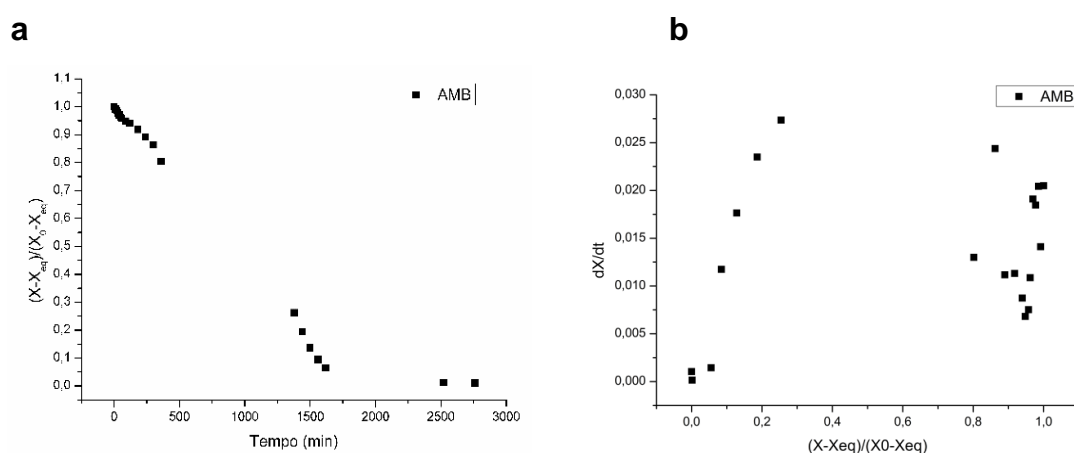


Figura 11- Curva de secagem em função do conteúdo de umidade adimensional em função do tempo (a) e Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade adimensional em base seca (b) para as partículas de alginato de cálcio secas à temperatura ambiente.

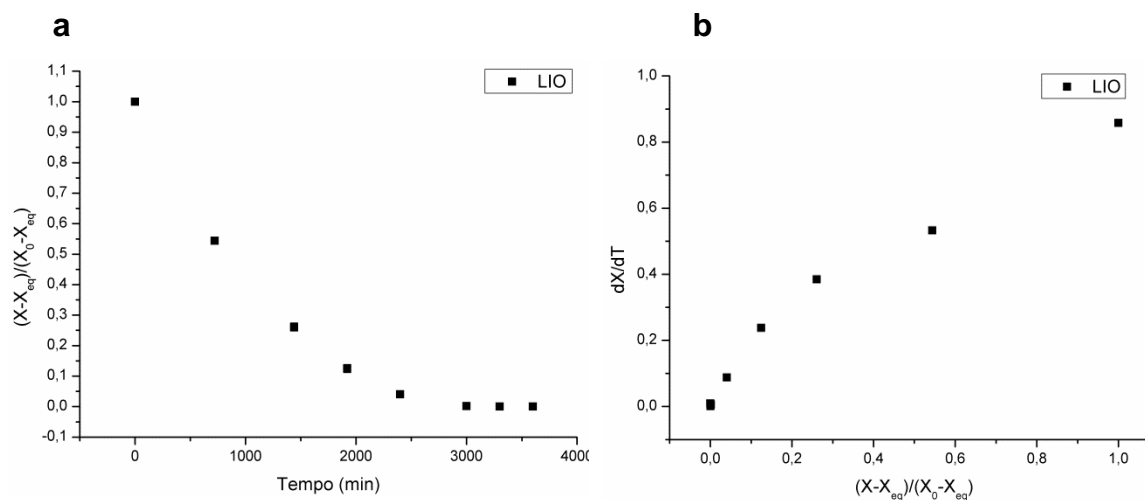


Figura 12- Curva de secagem em função do conteúdo de umidade adimensional em função do tempo (a). Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade adimensional em base seca (b) para as partículas de alginato de cálcio Liofilizadas.

## 5.2. Modelagem Matemática

De acordo com o discutido no item 5.1, as curvas de secagem das partículas de alginato de cálcio em leito fixo apresentaram período de secagem constante seguido do período decrescente. Diante disso, os dados de umidade adimensional em função do tempo foram ajustados por ajuste linear nos primeiros minutos de secagem e por modelos exponenciais (Tabela 3) no período final da secagem (Figura 13 e 14).

As curvas de secagem à temperatura ambiente e por liofilização não apresentaram taxa de secagem constante, somente o período decrescente. Nesse caso, os dados de umidade adimensional em relação à umidade de equilíbrio em função do tempo foram ajustados somente pelos modelos exponenciais (Figura 15).

O ajuste linear apresentou boa adequação às curvas de secagem para as partículas secas com ar quente em leito fixo, com  $R^2$  acima de 99% para

todas as condições estudadas (Tabela 8). Isso confirma a existência do período constante no início da secagem das partículas de alginato de cálcio para todos os tempos de gelificação e temperaturas do ar de secagem estudadas em leito fixo.

A taxa de remoção de água no período constante ( $N_c$ ) variou entre  $0,00461 \text{ min}^{-1}$  e  $0,00742 \text{ min}^{-1}$ , para a secagem em leito fixo com temperatura do ar entre 40 e 70 °C. A constante de secagem aumentou com o aumento da temperatura do processo, confirmando o efeito da temperatura na remoção de água nesse período.

De todos os modelos matemáticos avaliados, o modelo de Page foi considerado como o que melhor representou os dados de cinética de secagem ( $R^2$  superior a 98%) para as partículas de alginato de cálcio, gelificadas por 10, 30 e 60 minutos secas com ar quente em leito fixo, em temperatura ambiente e por liofilização (Tabela 8). Entretanto, dentre os modelos aplicados, o que apresentou menor representatividade dos dados de secagem foi o modelo de Lewis, com  $R^2$  de 84 a 92%.

O modelo de Page pode ser considerado eficiente para descrever o comportamento das partículas de alginato de cálcio quando exposto aos métodos de secagem abordados nesse estudo.

Avaliando os valores obtidos no ajuste do modelo de Page em relação aos parâmetros  $k$  ( $0,0001$  a  $0,0367 \text{ min}^{-1}$ ) e  $n$  (1,3 a 2,25) percebe-se que os valores estão próximos do reportado na literatura para a secagem de polímeros (Godoi, 2009; Rosa, 2012).

O parâmetro  $k$  indica a resistência interna que determinado material tem para a saída de água e varia conforme os produtos. E o parâmetro  $n$  indica o quanto os fatores externos influenciam na secagem de determinado material, e quanto mais afastado de 1, mais influência o processo sofre das condições externas (Rosa, 2012). Todavia, não foi possível observar uma correlação entre os valores encontrados após o ajuste matemático.

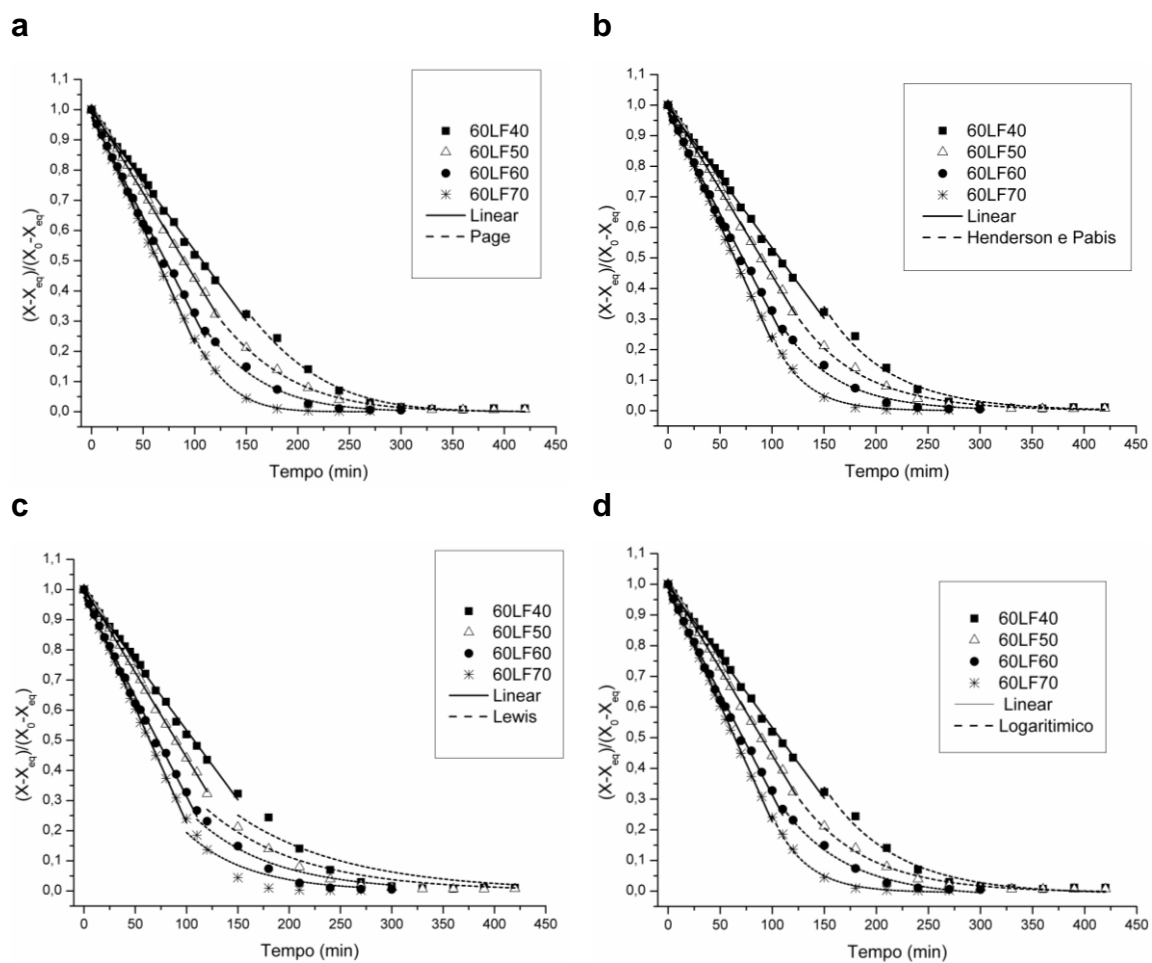


Figura 13- Ajustes das curvas de cinética de secagem das partículas gelificadas por 60 minutos e secas a 40, 50, 60 e 70 °C ao modelo Linear, Page (a), Henderson e Pabis (b), Lewis (c) e Logaritmico (d).

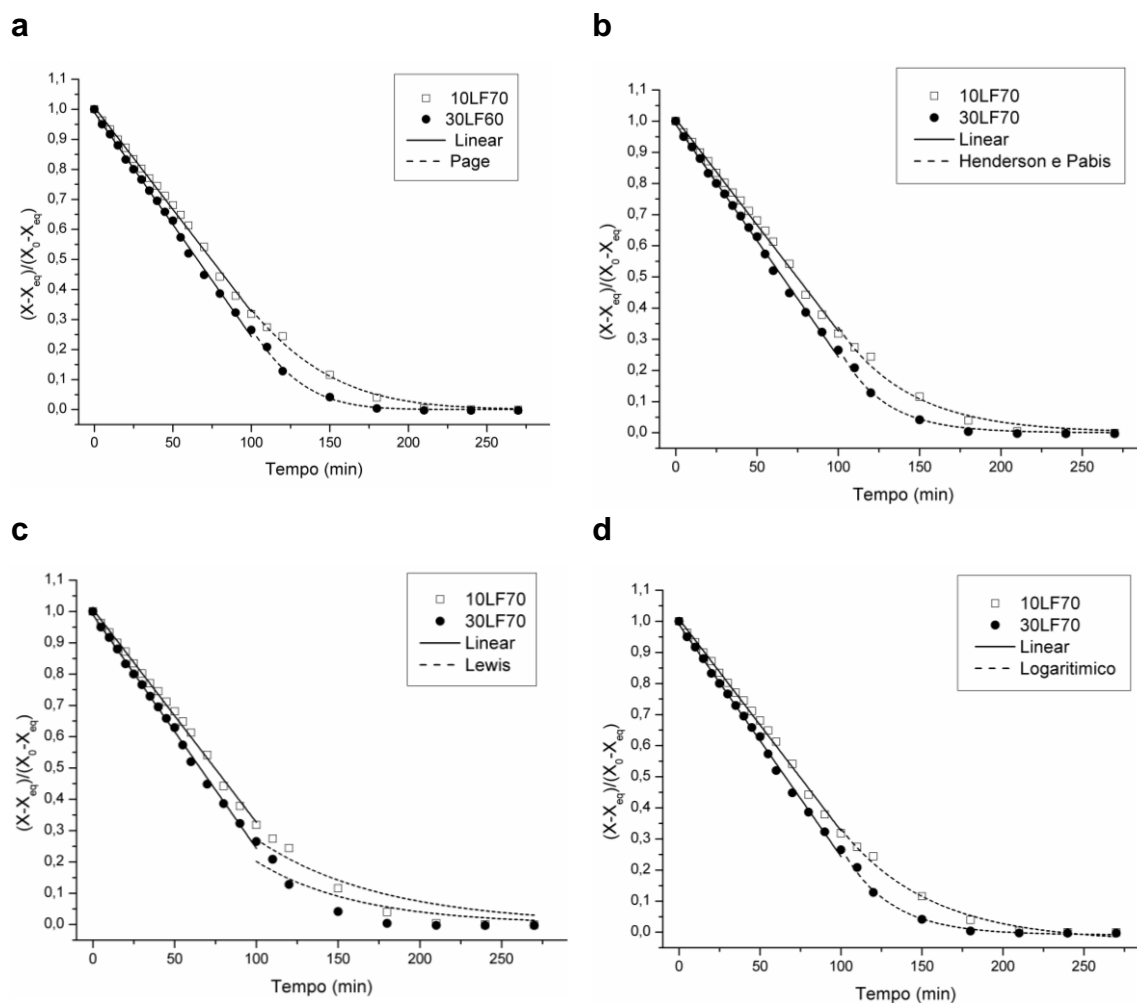


Figura 14- Ajustes das curvas de cinética de secagem das partículas gelificadas por 10 e 30 minutos a 70°C ao modelo Linear, Page (a), Henderson e Pabis (b), Lewis (c) e Logaritmico (d).

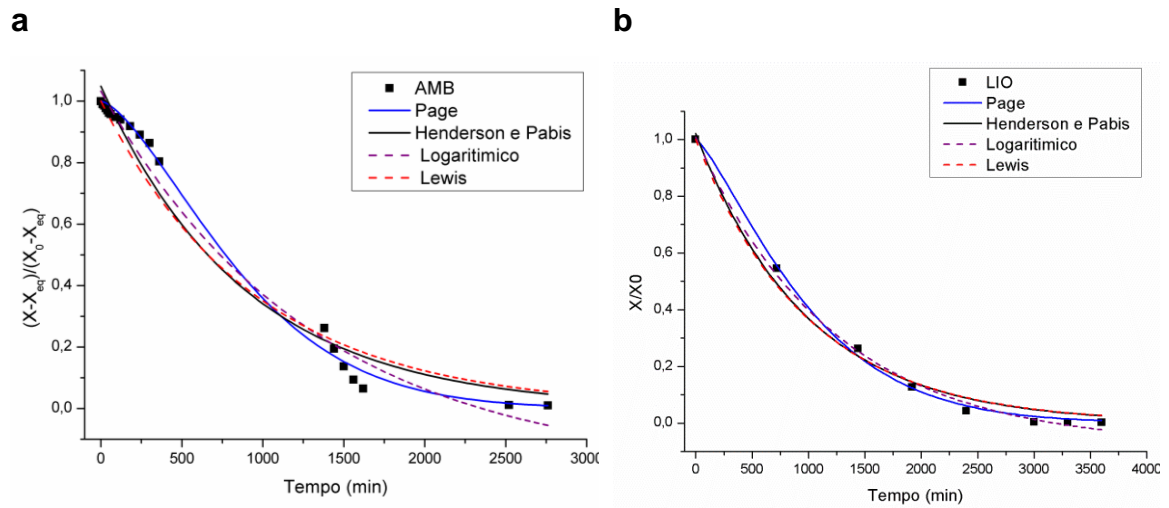


Figura 15- Ajustes das curvas de cinética de secagem das partículas gelificadas por 60 minutos e secas à temperatura ambiente (a) e por liofilização (b) ao modelo Linear, Page, Lewis, Henderson e Pabis e Logarítmico.

Tabela 8- Parâmetros dos modelos de Page, Henderson e Pabis, Lewis, Logarítmico e linear, na secagem com ar quente em leito fixo, secagem à temperatura ambiente e por liofilização das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos.

Modelo	Experimento	Constantes		R <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>
Page	40°C	k=(0,0001±0,0001) min <sup>-1</sup>	n=1,8±0,2	0,99783	0,0002
	50°C	k=0,0007±0,0001	n=1,54±0,04	0,99912	0,00001
	60°C	k=0,0007±0,0004	n=1,6±0,1	0,99549	0,001
	70°C	k=0,0003±0,0001	n=1,8±0,1	0,99913	0,00002
	10 minutos	k=0,0004±0,0003	n=1,7±0,2	0,9897	0,0002
	30 minutos	k=0,00004±0,00005	n=2,3±0,3	0,9953	0,0001
	Ambiente	k=0,00003±0,00002	n=1,5±0,1	0,9951	0,001
	Liofilização	k=0,0001±0,0001	n=1,3±0,1	0,9977	0,0003
Henderson e Pabis	40°C	k=0,02±0,001	a=3,8±0,8	0,9761	0,0003
	50°C	k=0,017±0,001	a=2,6±0,2	0,9975	0,00003
	60°C	k=0,01746±0,0026	a=1,87±0,36	0,9735	0,00103
	70°C	k=0,029±0,001	a=5±0,8	0,9957	0,00004
	10 minutos	k=0,023±0,002	a=3±1	0,9781	0,0004
	30 minutos	k=0,0367 ± 0,0031	a=10±3	0,9905	0,0001
	Ambiente	k=0,0011±0,0001	a=1,05±0,02	0,9757	0,00411
	Liofilização	k=0,0010±0,0001	a=1,02±0,04	0,98656	0,00171
Lewis	40°C	k=0,009±0,001		0,8495	0,00193
	50°C	k=0,011±0,001		0,9246	0,001
	60°C	k=0,011±0,001		0,9113	0,00345
	70°C	k=0,016±0,001		0,8951	0,00106
	10 minutos	k=0,013±0,001		0,8816	0,00216

	30 minutos		$k=0,016\pm 0,001$		0,8378	0,00188
	Ambiente		$k=0,001\pm 0,0001$		0,9706	0,00497
	Liofilização		$k=0,0001\pm 0,0001$		0,9879	0,00154
Logarítmico	40°C	$k=0,01492\pm 0,002$	$a=3\pm 1$	$c=-0,01\pm 0,01$	0,9749	0,0003
	50°C	$k=0,01716\pm 0,001$	$a=2,6\pm 0,2$	$c=-0,003\pm 0,003$	0,9972	0,00003
	60°C	$k=0,01484\pm 0,002$	$a=1,6\pm 0,2$	$c=-0,04\pm 0,03$	0,9779	0,001
	70°C	$k=0,02951\pm 0,002$	$a=5\pm 1$	$c=-0,085\pm 0,005$	0,9948	0,0001
	10 minutos	$k=0,01816\pm 0,003$	$a=2,2\pm 0,6$	$c=-0,03\pm 0,02$	0,9855	0,0003
	30 minutos	$k=0,03377\pm 0,003$	$a=8\pm 2$	$c=-0,01\pm 0,01$	0,9923	0,0001
	Ambiente	$k=0,0008\pm 0,0001$	$a=1,2\pm 0,1$	$c=-0,2\pm 0,1$	0,9836	0,04711
	Liofilização	$k=0,0008\pm 0,0001\pm$	$a=1,09\pm 0,03$	$c=-0,08\pm 0,03$	0,9958	0,001
Linear	40°C		$Nc=-0,00461\pm 0,0001$		0,9978	
	50°C		$Nc=-0,00564\pm 0,00004$		0,9991	
	60°C		$Nc=-0,00718\pm 0,0001$		0,9981	
	70°C		$Nc=-0,00742\pm 0,0001$		0,9979	
	10 minutos		$Nc=-0,00681\pm 0,0001$		0,9969	
	30 minutos		$Nc=-0,00746\pm 0,0001$		0,9976	



### 5.3. Caracterização das partículas

#### 5.3.1. Densidade

A Tabela 9 apresenta os valores de densidade bulk e aparente das partículas de alginato gelificadas por 10, 30 e 60 minutos em solução de cloreto de cálcio antes e após a secagem. Não houve diferença entre os valores de densidade bulk e densidade aparente das partículas úmidas obtidas nos diferentes tempos de gelificação.

Fundueanu et al. (1998) ao avaliar a densidade bulk de partículas úmidas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos, observaram valores abaixo do encontrado nesse estudo,  $0,47\text{g/cm}^3$ . Isso pode ser justificado pela diferença nas condições de produção das partículas, como a utilização do método de emulsificação.

Tabela 9- Valores de Densidade Bulk e Densidade Aparente das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos antes e depois da secagem em leito fixo a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

Amostra	Densidade Bulk ( $\text{g/cm}^3$ )		Densidade Aparente ( $\text{g/cm}^3$ )	
	Antes	Depois	Antes	Depois
10LF70 (n=6)	$0,55\pm 0,01^{aA}$	$0,63\pm 0,04^{aB}$	$0,98\pm 0,02^{aA}$	$0,9\pm 0,1^{aA}$
30LF70 (n=6)	$0,54\pm 0,01^{aB}$	$0,82\pm 0,02^{bB}$	$0,99\pm 0,01^{aA}$	$1,0\pm 0,1^{aA}$
60LF70 (n=12)	$0,54\pm 0,03^{aA}$	$0,8\pm 0,2^{bB}$	$1,00\pm 0,01^{aA}$	$1,5\pm 0,1^{bB}$

Letras minúsculas iguais na mesma coluna e maiúsculas na mesma linha não diferem entre si pelo teste Tukey em nível de 5% de significância. 10LF70= Gelificação por 10 min e secagem em leito fixo a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , 30LF70= Gelificação por 30 min e secagem em leito fixo a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  e 60LF70= Gelificação por 60 min e secagem em leito fixo a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . n= número de repetições.

Partículas gelificadas por 10 minutos e secas, apresentaram menor densidade bulk em relação àquelas obtidas por 30 e 60 minutos de gelificação,

as quais não diferem entre si ( $p>0,05$ ). Isso pode estar relacionado à menor reticulação com íons cálcio devido ao menor tempo de gelificação, o que resultou em partículas mais irregulares, porosas, conforme também observado na microscopia ótica, que será discutida no item 5.4.

Conforme a Tabela 10 a densidade bulk das partículas secas por liofilização é menor do que as partículas secas nos demais tratamentos. Rodríguez-Ramírez et al. (2012) relatam que alimentos secos por liofilização apresentam menor densidade, devido à alta porosidade resultante do processo.

A densidade aparente correlaciona os espaços vazios nas partículas, e maiores valores significam menor quantidade de ar obstruído (Desobry, Netto e Labuza, 1997). Dessa forma, para os valores de densidade aparente, as partículas gelificadas por 60 minutos e secas apresentaram maior valor para esse parâmetro quando comparadas aos demais tempos de gelificação.

Tabela 10- Valores de Densidade Bulk e Densidade Aparente para as partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas em diferentes temperaturas e métodos de secagem.

Amostra	Densidade Bulk (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )
60LF40 (n=12)	0,8±0,1 <sup>a</sup>	1,4±0,1 <sup>a</sup>
60LF50 (n=12)	0,84±0,01 <sup>a</sup>	1,5±0,1 <sup>a</sup>
60LF60 (n=12)	0,81±0,01 <sup>a</sup>	1,5±0,1 <sup>a</sup>
60LF70 (n=12)	0,8±0,1 <sup>a</sup>	1,5±0,1 <sup>a</sup>
AMB (n=6)	0,67±0,04 <sup>b</sup>	-
LIO (n=3)	0,25±0,02 <sup>c</sup>	-

Letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste Tukey em nível de 5% de significância. 60LF40= secagem em leito fixo a 40 °C, 60LF50= secagem em leito fixo a 50 °C, 60LF60= secagem em leito fixo a 60 °C, 60LF70= secagem em leito fixo a 70 °C, AMB= secagem à temperatura ambiente e LIO= secagem por liofilização. n = número de repetições.

Houve um aumento no valor de densidade aparente após a secagem para todas as temperaturas de secagem em leito fixo aplicadas em

comparação às partículas úmidas. Esse resultado corrobora com os de Zogzas, Maroulis e Marinou-Kouris (1994) e também observados por Rodríguez-Ramírez (2012), onde materiais secos por convecção apresentam baixa porosidade e alta densidade aparente.

### **5.3.2. Distribuição de tamanho**

#### **5.3.2.1. Efeito do tempo de gelificação**

Conforme a Tabela 11 é possível observar que as partículas gelificadas por 60 minutos e úmidas apresentaram menor tamanho comparado às partículas gelificadas nos demais tempos.

O tempo de gelificação das partículas influencia a quantidade de íons cálcio presentes na estrutura. Teixeira et al. (2014) constataram que a gelificação de partículas de alginato por 60 minutos proporciona uma concentração de 85 a 90% de íons cálcio. Isso causa uma maior aproximação entre as cadeias do polímero, pela maior concentração de ligações cruzadas, e reduz o espaço para moléculas de água. Consequentemente, são formadas partículas mais coesas e com menores tamanhos.

Em relação aos fatores de forma, para as partículas úmidas pode observar que o tempo de gelificação por 10 minutos possibilitou partículas com maior arredondamento e menor alongação, o que indica que um menor tempo de contato na solução de cloreto de cálcio influencia positivamente em suas características de forma.

Após a secagem das partículas nos diferentes tempos é percebida uma diminuição do arredondamento e da circularidade assim como um aumento da alongação (Tabela 11).

Tabela 11- Dimensões e fatores de forma para o tratamento de imagem das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos antes e depois da secagem com ar quente a 70 °C.

		Tempo de gelificação (min)		
		10	30	60
Diâmetro (mm)	Antes	5,9±0,5 <sup>aA</sup>	5,7±0,04 <sup>bA</sup>	5,5±0,6 <sup>cA</sup>
	Depois	2,5±0,2 <sup>aB</sup>	2,5±0,2 <sup>aB</sup>	2,3±0,3 <sup>bB</sup>
AR	Antes	0,88±0,06 <sup>aA</sup>	0,86±0,07 <sup>bA</sup>	0,83±0,09 <sup>cA</sup>
	Depois	0,70±0,09 <sup>aB</sup>	0,71±0,09 <sup>aB</sup>	0,7±0,1 <sup>aB</sup>
ELON	Antes	1,10±0,06 <sup>aA</sup>	1,13±0,08 <sup>bA</sup>	1,2±0,1 <sup>cA</sup>
	Depois	1,3±0,2 <sup>aB</sup>	1,3±0,2 <sup>aB</sup>	1,3±0,3 <sup>aB</sup>
CIR	Antes	0,9±0,1 <sup>aA</sup>	0,88±0,07 <sup>bA</sup>	0,9±0,1 <sup>aA</sup>
	Depois	0,85±0,0,06 <sup>aB</sup>	0,84±0,07 <sup>aB</sup>	0,9±0,1 <sup>bA</sup>

Letras minúsculas iguais na mesma linha e maiúsculas na mesma coluna não diferem entre si pelo teste Tukey em nível de 5% de significância. AR= Arredondamento, ELON= Elongação e CIR= Circularidade.

### 5.3.2.2. Efeito da secagem

Conforme Tabela 12, é possível observar que, após a secagem, o diâmetro equivalente das partículas encolheu em média 58% em relação ao da partícula úmida e que as partículas gelificadas por 60 minutos e secas nos diferentes métodos não apresentaram diferença em relação aos seus diâmetros, demonstrando que a temperatura do ar de secagem em leito fixo não influenciou no tamanho final das partículas. Entretanto, o arredondamento das partículas liofilizadas foi 1,3 vezes menor e a circularidade 2,1 vezes menor do que o das partículas secas em leito fixo e em condições ambientes, assim como o observado também nas fotografias em estereoscópico (Figura 19), em que as partículas liofilizadas apresentaram maior deformação após a secagem.

De acordo com Rezaei et al. (2016), os fatores de forma como a circularidade e o arredondamento, indicam o perfil da partícula em relação à presença de cantos afiados, e quanto mais próximos de 1, mais circular é a partícula.

A alongação mede a razão entre o maior e o menor diâmetro da partícula. Se a alongação for igual a 1, o objeto é circular, para valores maiores do que 1, o objeto é mais alongado. Portanto, as partículas secas apresentaram maiores valores desse parâmetro, apresentando uma leve alongação que foi acentuada após a secagem.

Dessa forma, pode-se concluir que após a secagem as partículas de alginato de cálcio tiveram perda das características de forma, de maneira mais acentuada para aquelas secas por liofilização. Esse fato é dificilmente controlado, uma vez que com a remoção de água promove encolhimento do produto, com alteração na sua estrutura. Entretanto Chan et al. (2011) ao avaliar o encolhimento de partículas de alginato de comprovou o efeito benéfico da adição de amido em partículas de alginato de cálcio, possibilitando partículas com menor encolhimento.

Tabela 12- Dimensões e fatores de forma das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas em diferentes temperaturas e métodos de secagem.

Amostra	Diâmetro (mm)	AR	ELON	CIR
ÚMIDAS	5,5±0,6 <sup>a</sup>	0,83±0,09 <sup>a</sup>	1,2±0,1 <sup>a</sup>	0,9±0,1 <sup>a</sup>
60LF40	2,2±0,3 <sup>b</sup>	0,76±0,09 <sup>b</sup>	1,2±0,2 <sup>b</sup>	0,91±0,09 <sup>b</sup>
60LF50	2,3±0,3 <sup>b</sup>	0,75±0,09 <sup>bc</sup>	1,3±0,4 <sup>c</sup>	0,9±0,1 <sup>b</sup>
60LF60	2,4±0,3 <sup>b</sup>	0,7±0,1 <sup>c</sup>	1,3±0,2 <sup>c</sup>	0,86±0,08 <sup>a</sup>
60LF70	2,3±0,3 <sup>b</sup>	0,7±0,1 <sup>d</sup>	1,3±0,3 <sup>d</sup>	0,9±0,1 <sup>a</sup>
AMB	2,3±0,4 <sup>b</sup>	0,7±0,2 <sup>d</sup>	1,4±0,6 <sup>e</sup>	0,8±0,2 <sup>c</sup>
LIO	2,5±0,5 <sup>c</sup>	0,5±0,1 <sup>e</sup>	1,4±0,3 <sup>e</sup>	0,4±0,2 <sup>d</sup>

Letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste Tukey em nível de 5% de significância. AR= Arredondamento, ELON= Elongação e CIR= Circularidade.

#### 5.4. Morfologia

A figura 16 apresenta as micrografias das partículas de alginato após a secagem em leito fixo, nas quais é possível perceber o efeito do processo de secagem. Percebe-se uma estrutura superficial com linhas paralelas ao longo da superfície e fendas no interior que sugerem a presença de rachaduras.

O aparecimento de defeitos na estrutura de produtos secos, como formação de crosta e rachaduras está diretamente relacionado ao processo de contração volumétrica que ocorre durante a secagem (Howard, 1989 citado por Freire e Silveira, 2009).

Essas características também foram observadas por Fundueanu et al. (1999) e Teixeira et al. (2014) que caracterizaram físico-quimicamente partículas de alginato produzidas também por gotejamento.

Pela visualização por MEV e em estereoscópio das partículas secas (Figuras 16, 17, 18 e 19) foi possível verificar a presença de partes ocas no interior das partículas secas em leito fixo nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C independente do tempo de gelificação.

A formação de partes ocas no interior das partículas pode ser explicada pela relação de porosidade na secagem com ar quente devido à secagem em altas temperaturas. Durante a secagem, acontece o encolhimento do material a partir da região externa em direção à região interna do material. As partes externas secam primeiro e perdem a sua característica “borrachuda/gomosa”, e como o centro ainda continua encolhendo, por não ter atingido o estado vítreo, ocorre o colapso da parte interna do material.

A existência de partes ocas no interior de polímeros após a secagem também foi evidenciada por Arrieche (2000), Gogus e Lamb (1998) após a secagem.

No entanto, as partículas secas a 40 °C em leito fixo e à temperatura ambiente não apresentaram essa característica, o que está relacionado com a baixa temperatura e maior tempo de secagem.

As partículas secas por liofilização apresentaram tamanho irregular, com cantos afiados e estrutura altamente porosa, isso por sua vez ocasionou a junção das paredes das partículas, impedindo a sua visualização interna, já que após o corte as mesmas se quebravam em diversos pedaços de difícil identificação (Figura 19). Esses resultados se assemelham aos encontrados por Deladino et al. (2007) após encapsular erva-mate em matriz de alginato e secagem por liofilização, observando-se a estrutura porosa após a secagem.

De acordo com Chan et al. (2011), essas características afetam de forma negativa as propriedades do produto final após a liofilização, pois acarretam em menor apelo visual e maior dificuldade de manuseio e transporte. Além disso, podem interferir na estabilidade das células encapsuladas durante a liofilização e armazenamento.

A característica porosa após a secagem por liofilização de microesferas é devido à formação de cristais de gelo durante o processo a baixas temperaturas e a sua sublimação sob pressão reduzida, o que acarreta na formação de produtos secos, mas com maior porosidade (Dolly et al., 2011).

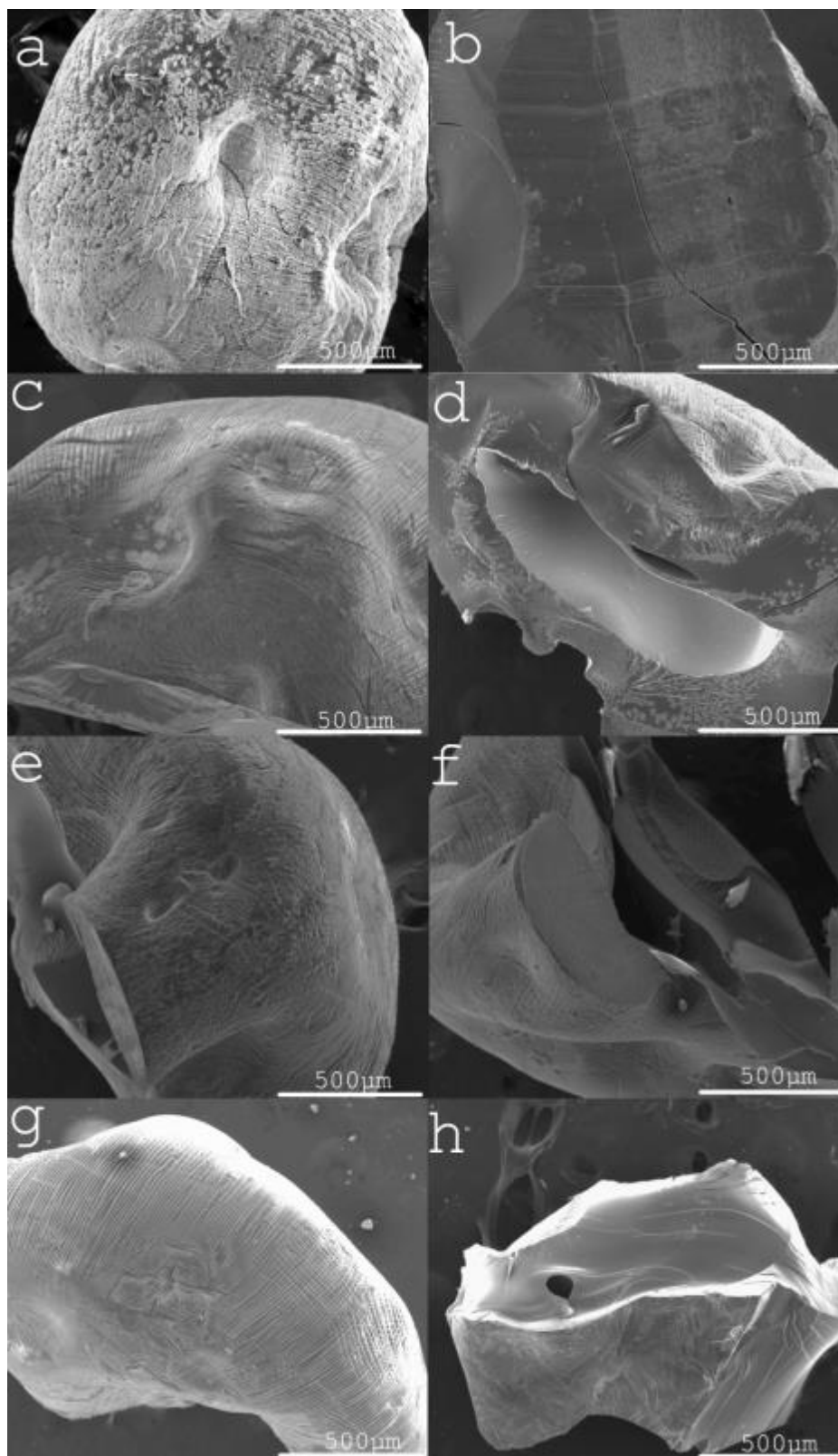


Figura 16- Partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas em leito fixo a 40°C parte externa (a) e interna (b); 50°C parte externa (c) e interna (d) 60°C parte externa (e) e interna (f); 70°C parte externa (g) e interna (h) por Microscopia eletrônica.



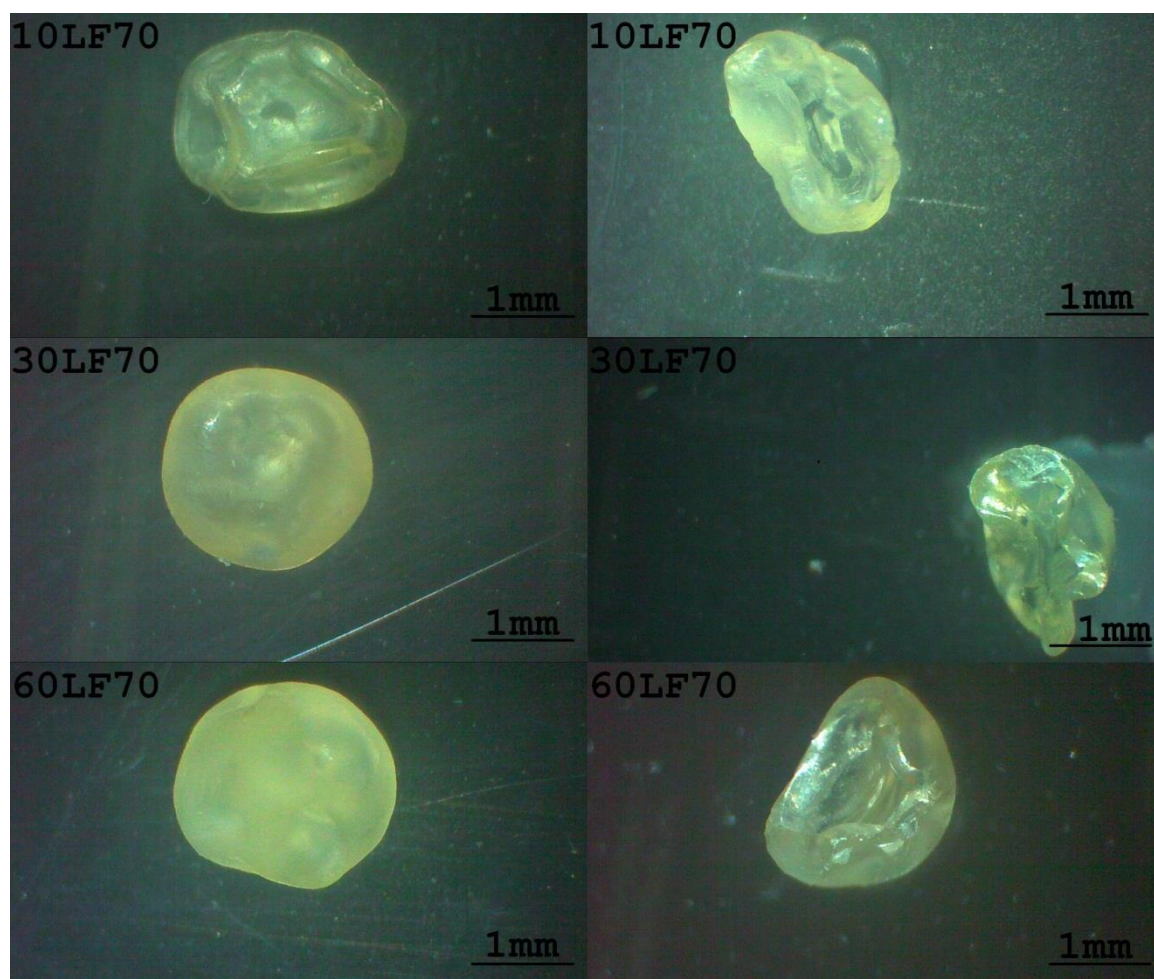


Figura 17- Fotografias obtidas em estereoscópio para as partículas secas em leite fixo com temperatura do ar a 70 °C e gelificadas por 10 minutos (10LF70); gelificadas por 30 minutos (30LF70) e gelificadas por 60 minutos (60LF70).

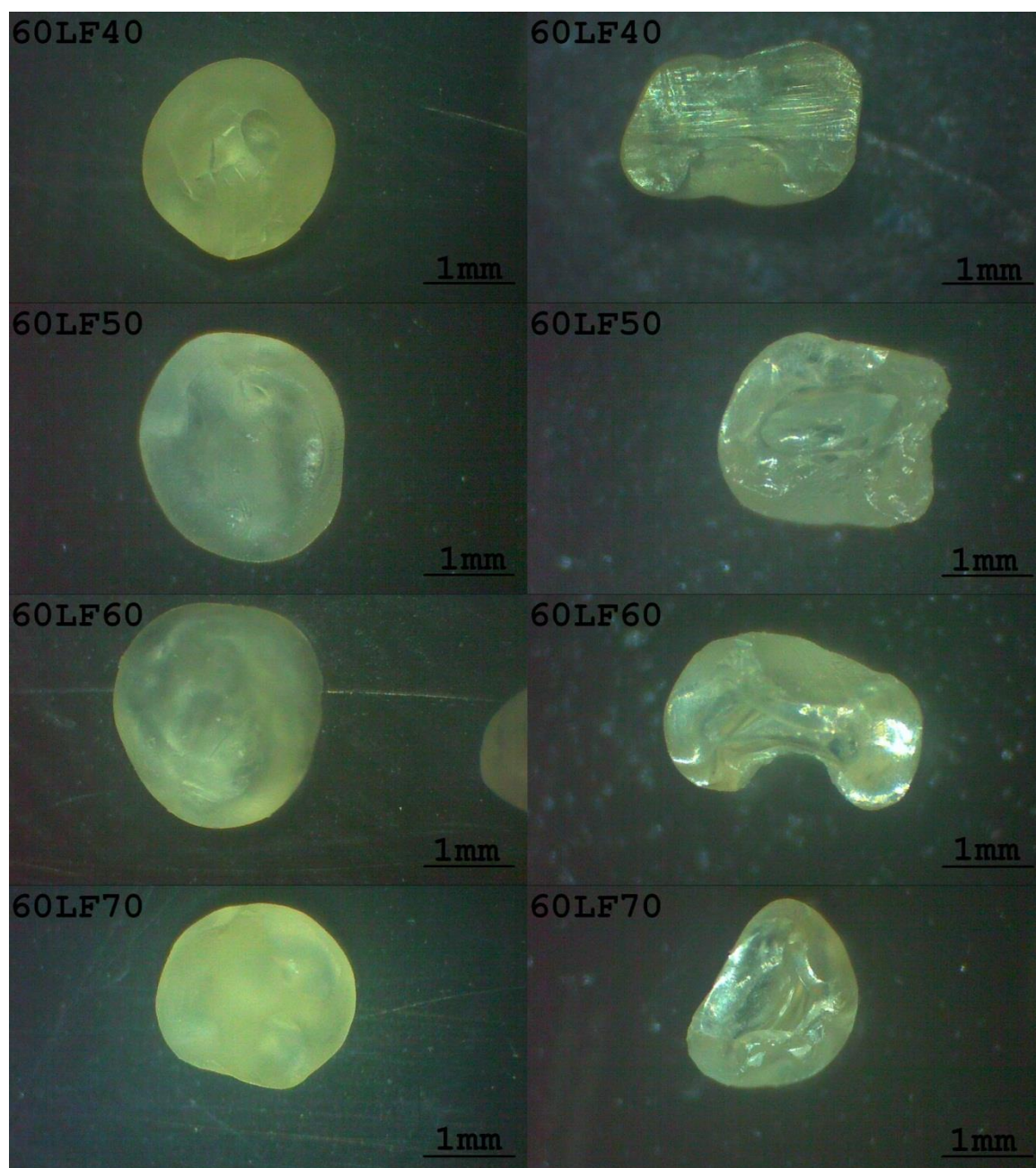


Figura 18- Fotografias obtidas em estereoscópio para as partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas em leito fixo com temperatura do ar de 40 °C (60LF40); 50 °C (60LF50); 60 °C (60LF60) e 70 °C (60LF70). Parte externa (esquerda) e interna (esquerda).

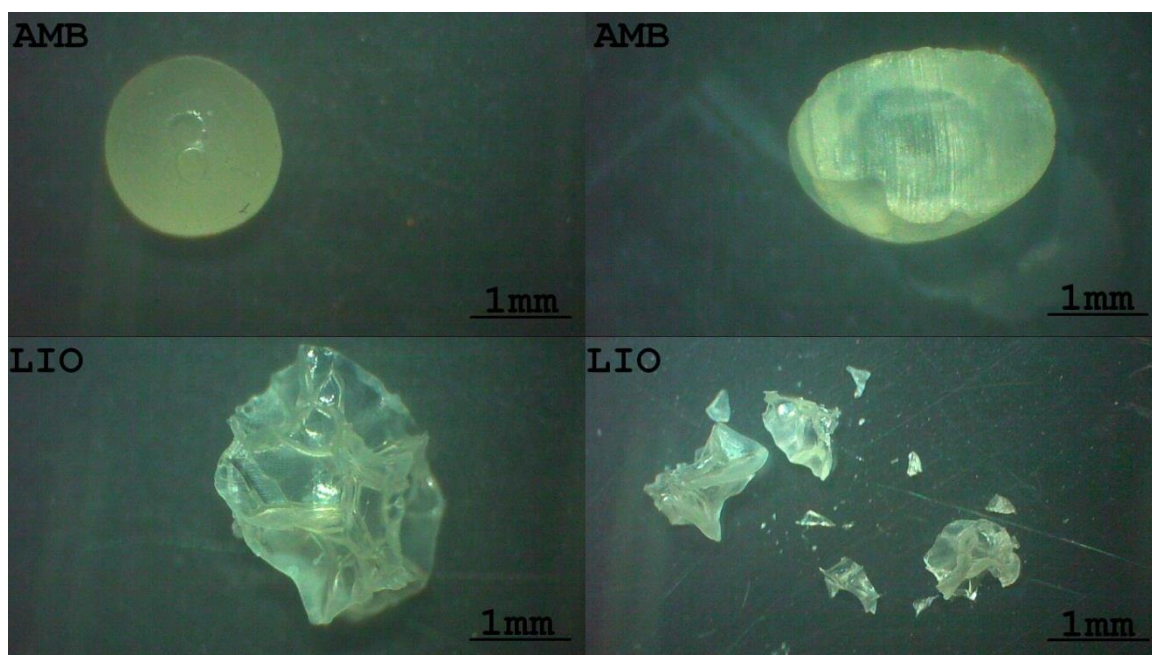


Figura 19- Fotografias obtidas em estereoscópio para as partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas à temperatura ambiente (AMB) e por liofilização (LIO). Parte externa (esquerda) e interna (direita).

### 5.5. Redução do tamanho ao longo do tempo de secagem

Com a redução da água, as partículas tiveram uma redução de volume após a secagem com ar quente em leito fixo, conforme observado na Tabela 13.

As partículas gelificadas por 10 minutos e úmidas apresentaram um maior volume em comparação às partículas gelificadas por maiores tempos de gelificação. O encolhimento dessas partículas após a secagem foi de 80% e daquelas gelificadas por 30 e 60 minutos foi de 78%. Mas, o volume final das partículas não apresentou diferença significativa, demonstrando que o tempo de gelificação não influenciou no volume final das partículas após secagem.

Tabela 13- Volume das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 10, 30 e 60 minutos antes e após a secagem com ar quente a 70 °C em leito fixo.

Amostra	Volume (cm <sup>3</sup> )	
	Antes	Depois
10LF70 (n=6)	12,6±0,2 <sup>aA</sup>	2,5±0,1 <sup>aB</sup>
30LF70 (n=6)	11,9±0,6 <sup>abA</sup>	2,49±0,02 <sup>aB</sup>
60LF70 (n=12)	11,7±0,6 <sup>baA</sup>	2,57±0,04 <sup>abB</sup>

Letras minúsculas iguais na mesma coluna e maiúsculas na mesma linha não diferem entre si pelo teste Tukey em nível de 5% de significância. 10LF70= Gelificação por 10 min e secagem em leito fixo a 70 °C, 30LF70= Gelificação por 30 min e secagem em leito fixo a 70 °C e 60LF70= Gelificação por 60 min e secagem em leito fixo a 70 °C. n= número de repetições.

Com relação à temperatura de secagem em leito fixo (Tabela 14), foi observado que o encolhimento das partículas não foi influenciado pela temperatura do ar de secagem, uma vez que não houve diferença significativa ( $p>0,05$ ) para o volume final das amostras, seguindo o mesmo comportamento da densidade aparente como já esperado.

Tabela 14- Volume das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas em leito fixo em diferentes temperaturas do ar.

Amostra	Volume (cm <sup>3</sup> )
60LF40 (n=12)	2,5±0,4 <sup>a</sup>
60LF50 (n=12)	2,7±0,3 <sup>a</sup>
60LF60 (n=12)	2,2±0,1 <sup>a</sup>
60LF70 (n=12)	2,57±0,04 <sup>a</sup>

Letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste Tukey em nível de 5% de significância. 60LF40= secagem em leito fixo a 40 °C, 60LF50= secagem em leito fixo a 50 °C, 60LF60= secagem em leito fixo a 60 °C, 60LF70= secagem em leito fixo a 70 °C, n = número de repetições.

Foi realizado o acompanhamento da redução do diâmetro aparente das partículas secas em leito fixo a 40 e 70 °C.

Durante a secagem das partículas de alginato de cálcio a 40 °C, é possível observar que as partículas, só tiveram uma redução acentuada do seu tamanho a partir de uma hora. Isso demonstra que, até esse período, as amostras se apresentaram de forma mais homogênea no cesto de secagem. As partículas apresentaram diâmetro médio de 6,1 a 5,2 mm nas primeiras duas horas de secagem, após esse tempo, o tamanho foi reduzido para a região em torno de 0,9 mm (Figura 22).

As partículas secas a 70 °C apresentaram comportamento semelhante, (Figura 23). Na primeira hora de secagem, apresentaram diâmetro entre 2,1 e 6,2 mm e após 4 horas de secagem, ocorreu o deslocamento no tamanho das partículas para em torno de 2,1 mm.

A redução de tamanho das partículas secas em leito fixo a 70 °C ocorre de maneira mais rápida, devido à maior velocidade de secagem quando comparada à redução de tamanho para as partículas secas a 40 °C.

As curvas de redução de tamanho para as partículas secas nas duas temperaturas estudadas apresentaram característica bimodal, o que indica a existência de partículas de diferentes tamanhos ao longo da secagem em um determinado tempo, e confirmam a heterogeneidade na secagem em leito fixo, que é caracterizada pela frente de secagem. Portanto, as partículas que estavam na parte inferior do cesto e entravam em contato direto com o ar quente, secavam e tinham seu volume reduzido mais rapidamente.

A heterogeneidade na secagem das partículas de alginato de cálcio é evidenciada pelas Figura 20 e Figura 21. Elas apresentam as projeções 2D das fotografias das partículas de alginato de cálcio durante a secagem em leito fixo, com as quais é possível perceber diferentes tamanhos de partículas em um determinado tempo de secagem.

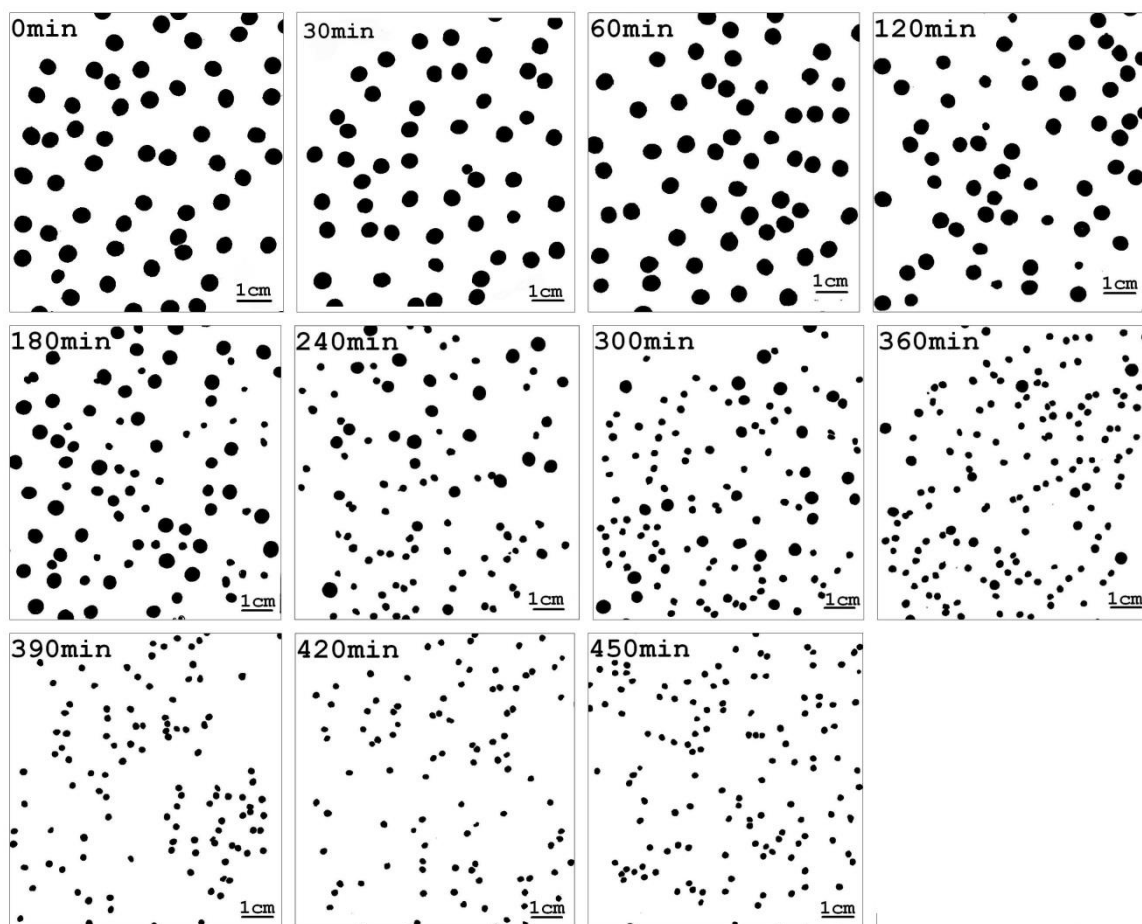


Figura 20- Fotografias na projeção 2D das partículas de alginato de cálcio durante a secagem em leito fixo à temperatura de 70°C.

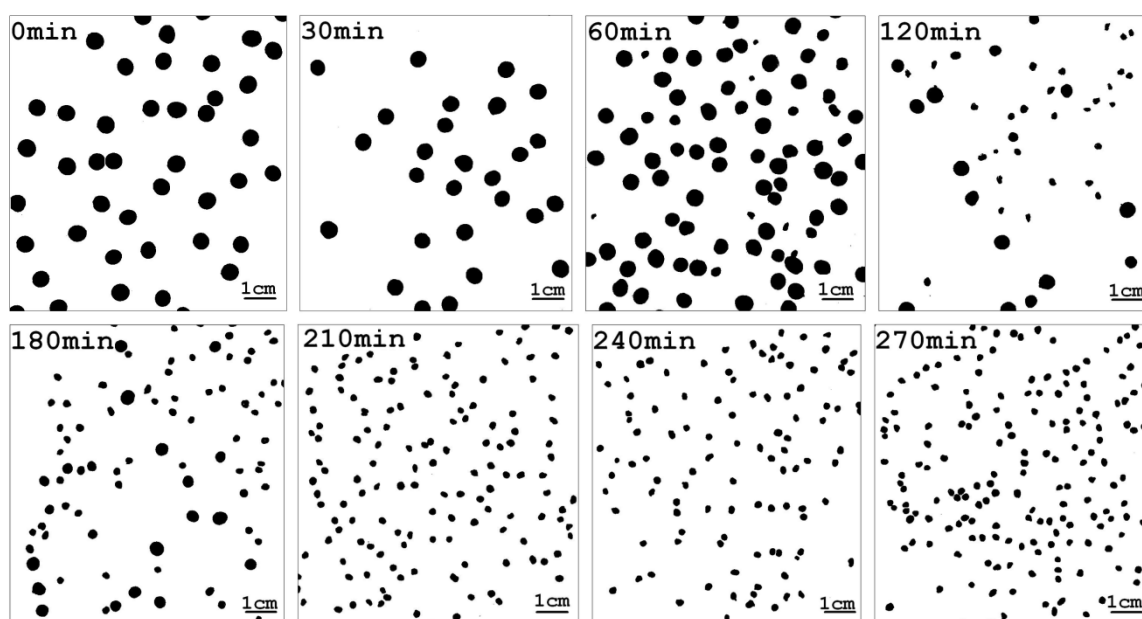


Figura 21- Fotografias na projeção 2D das partículas de alginato de cálcio durante a secagem em leito fixo à temperatura de 70°C.

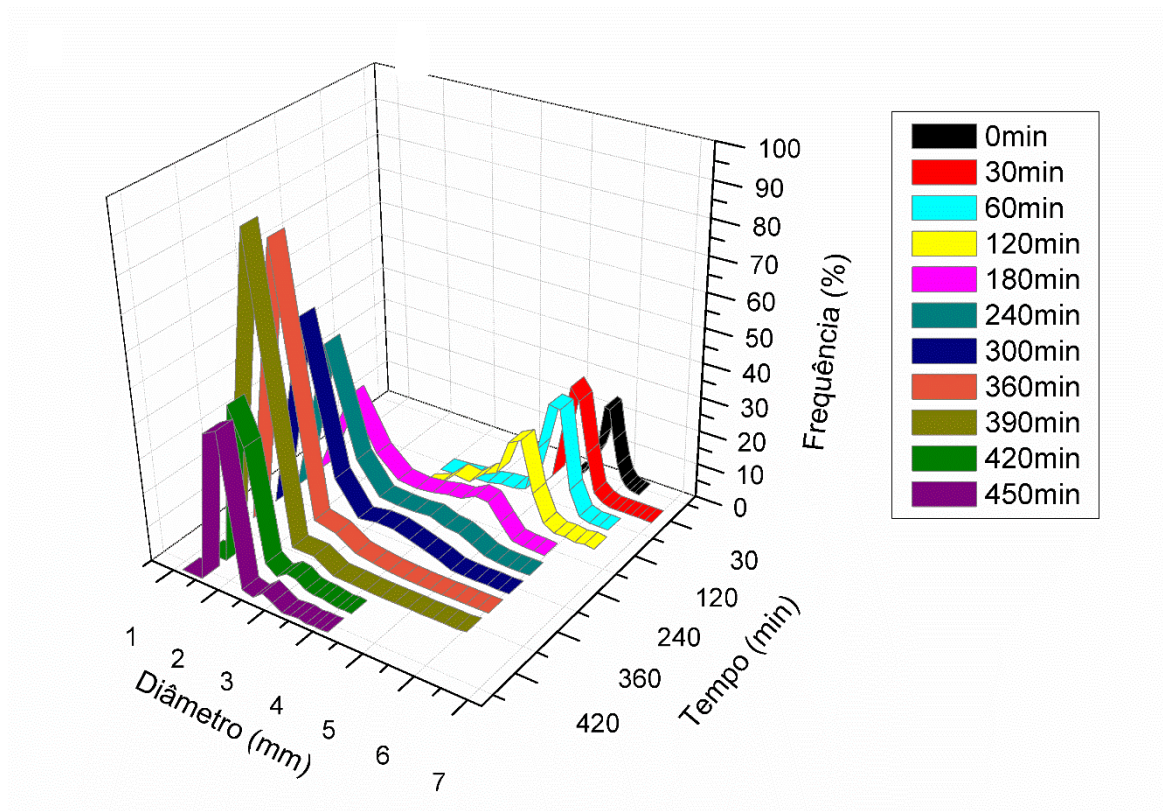


Figura 22- Distribuição do diâmetro médio das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas a 40°C em leito fixo.

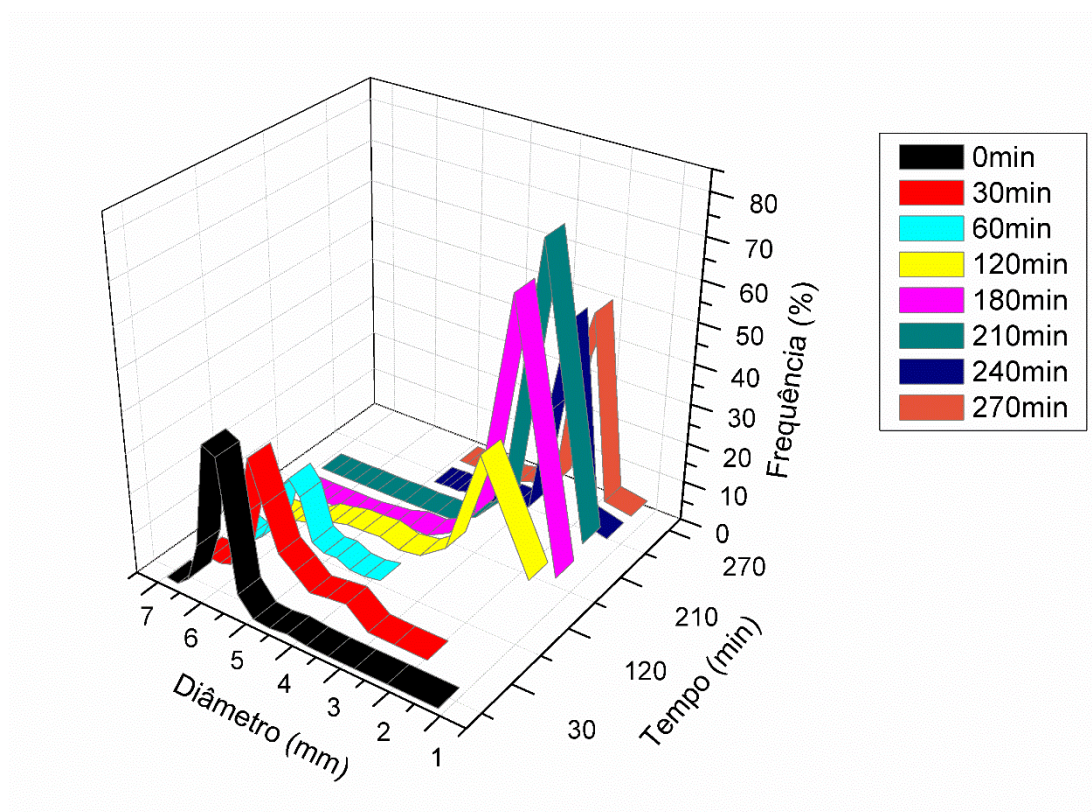
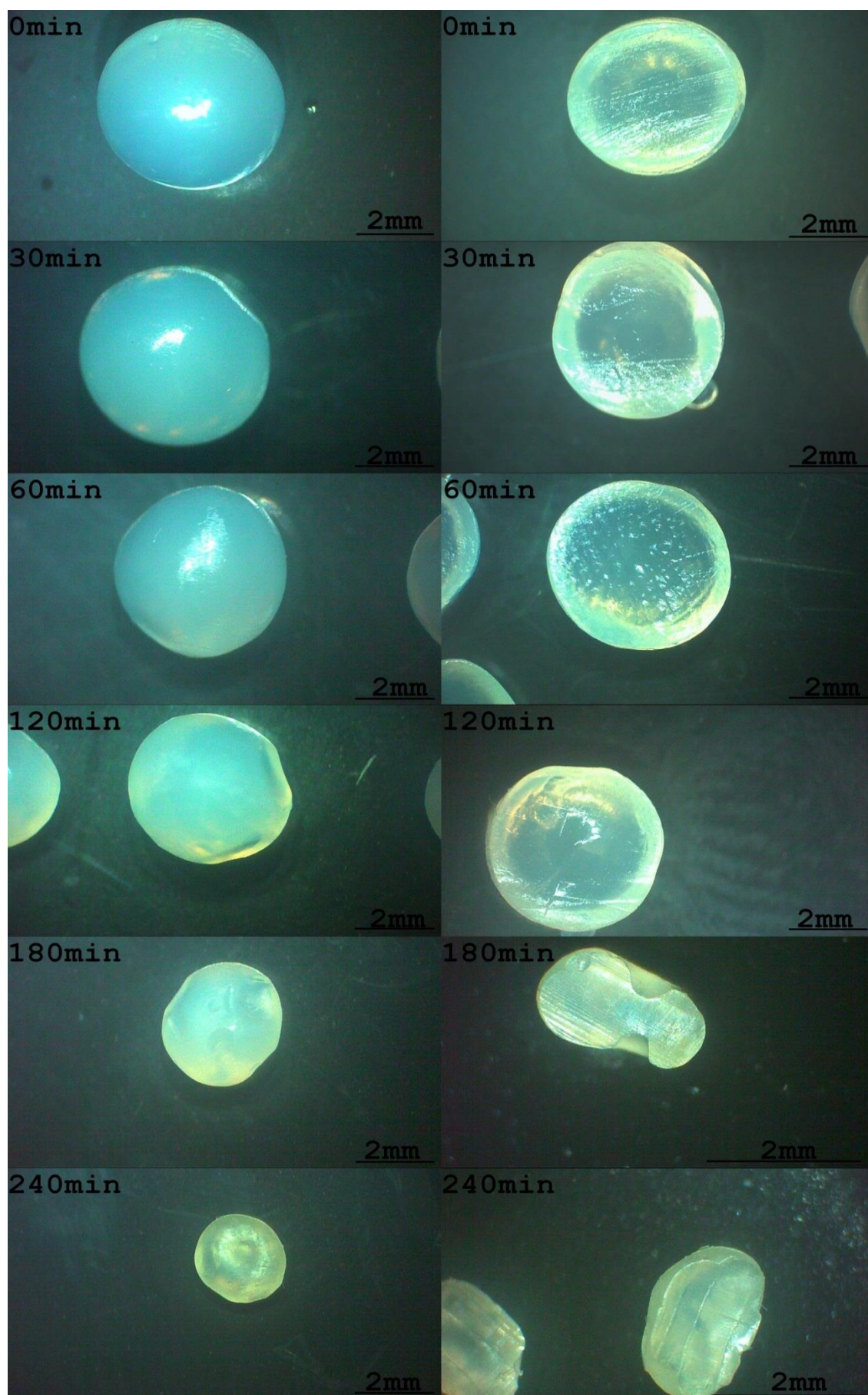


Figura 23- Distribuição do diâmetro médio das partículas de alginato de cálcio gelificadas por 60 minutos e secas a 70°C em leito fixo.

A redução de tamanho foi acompanhada da visualização das partes internas e externas em estereoscópio a fim de verificar o aparecimento de partes ocas no interior das partículas. A parte oca no interior das partículas só foi evidenciada para aquelas partículas secas à temperatura de 70°C a partir de 120 minutos de secagem com umidade de 76,8% bu, conforme pode observar nas Figuras 24 e 25. Fato esse que está relacionado ao efeito da temperatura de secagem nesse aparecimento.

Uma opção para evitar esse fenômeno, seria realizar a secagem das partículas até valores de umidade inferiores aos do aparecimento das regiões ocas. Entretanto, as partículas ainda estariam com umidade elevada e com baixa estabilidade de armazenamento à temperatura ambiente.





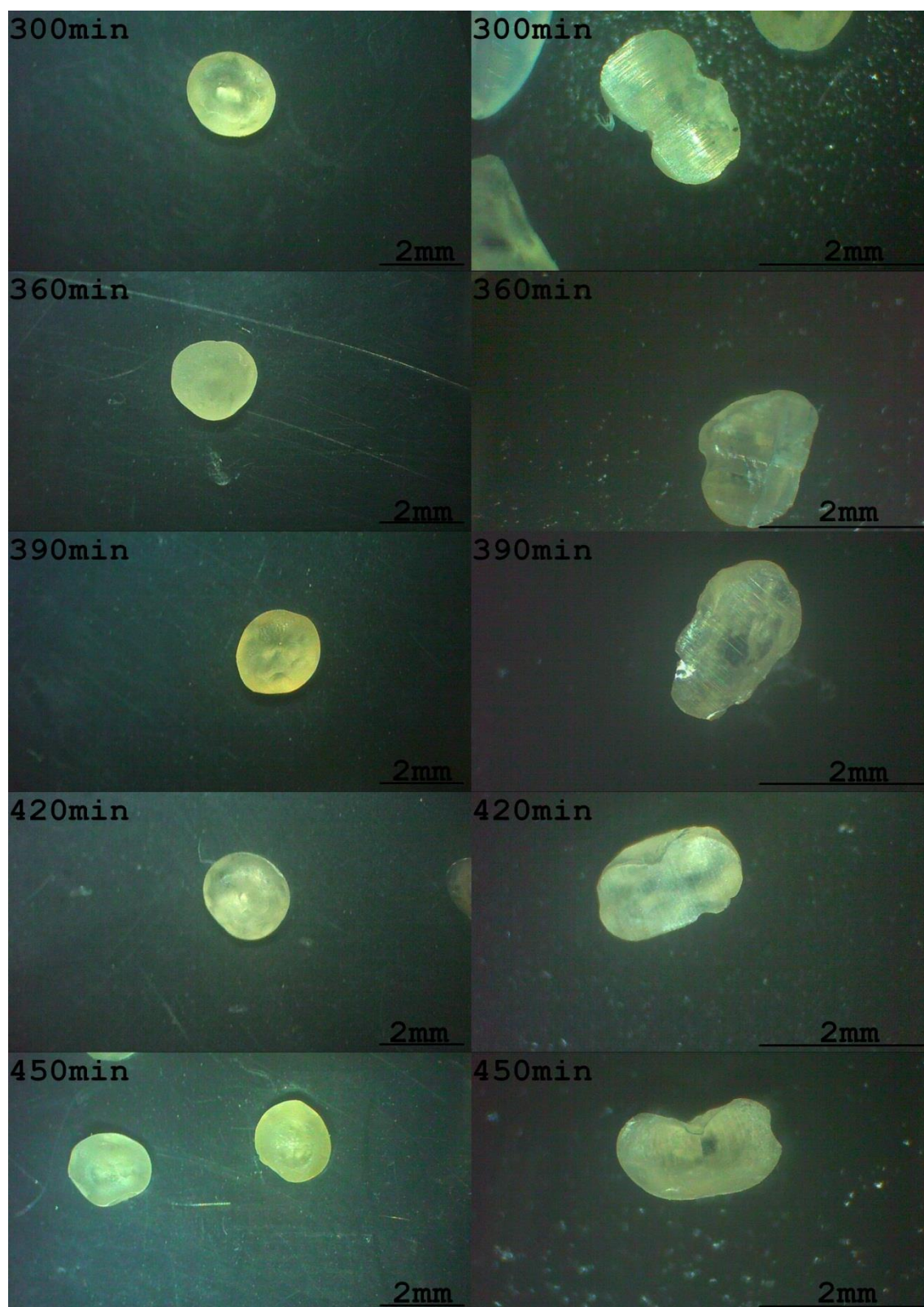
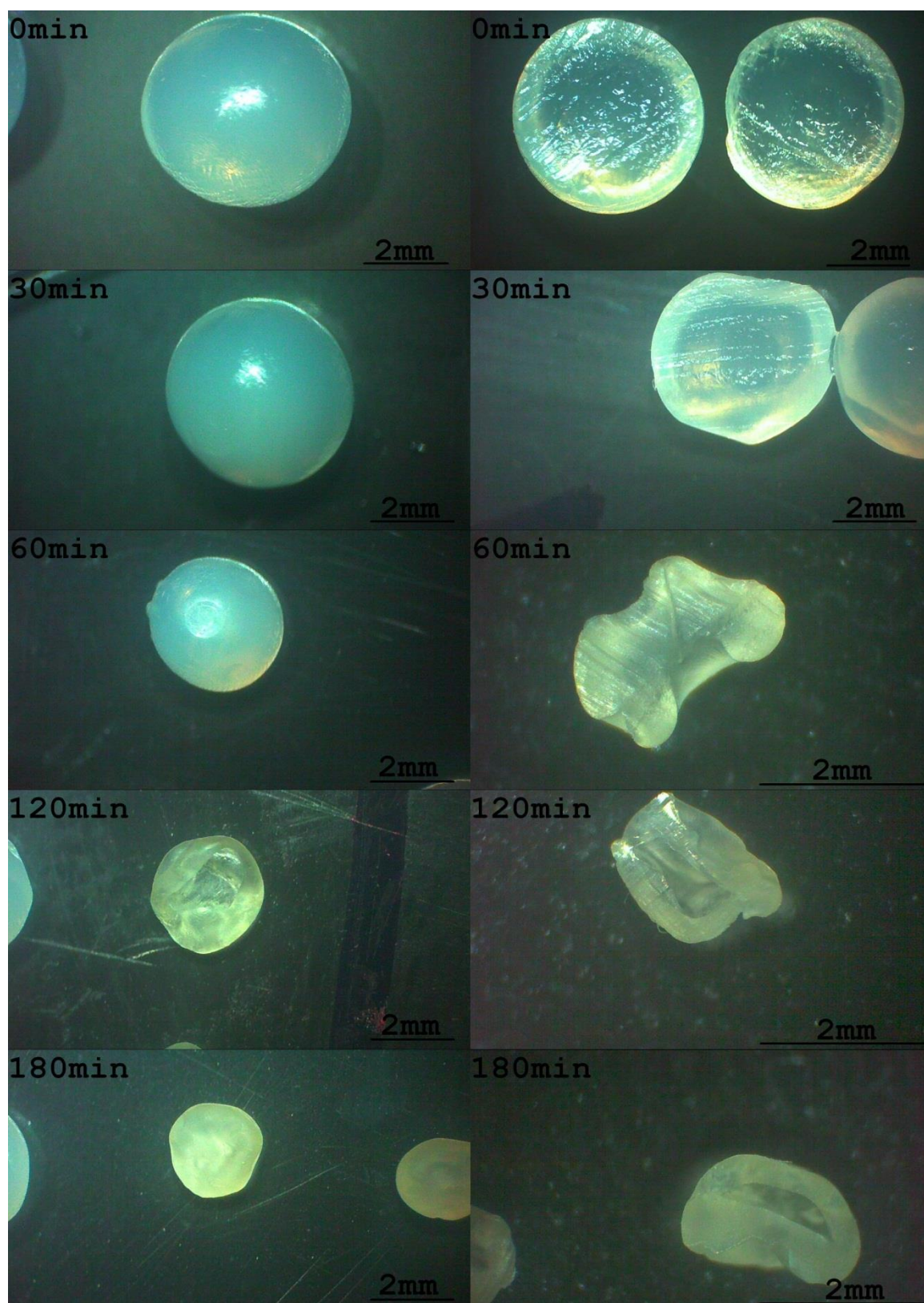


Figura 24- Fotografias obtidas em estereoscópio para as partículas secas em leite fixo com temperatura do ar a 40 °C. Partícula externa (esquerda) e interna (direita) em diferentes tempos de secagem.



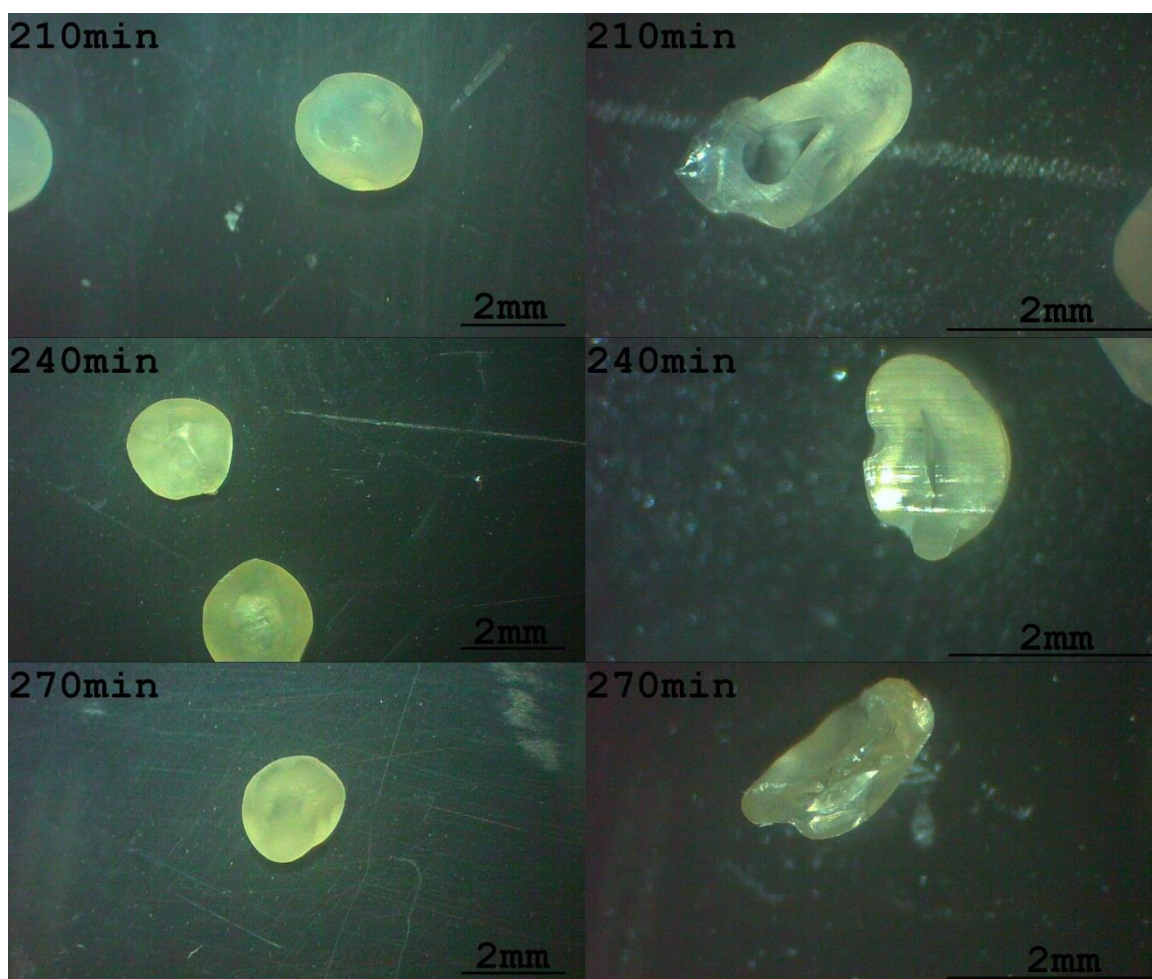


Figura 25- Fotografias obtidas em estereoscópio para as partículas secas em leite fixo com temperatura do ar a 70 °C. Parte externa (esquerda) e interna (direita) das partículas nos diferentes tempos de secagem.

A Figura 26 relaciona o diâmetro médio e os parâmetros de forma ao longo do tempo de secagem das partículas de alginato de cálcio a 40 e 70 °C em leite fixo. O parâmetro de circularidade não apresentou grandes variações ao longo do tempo de secagem, apesar da redução de volume e contração do material. Entretanto, o arredondamento e a alongação das partículas diminuíram e aumentaram, respectivamente, ao longo do tempo de secagem.

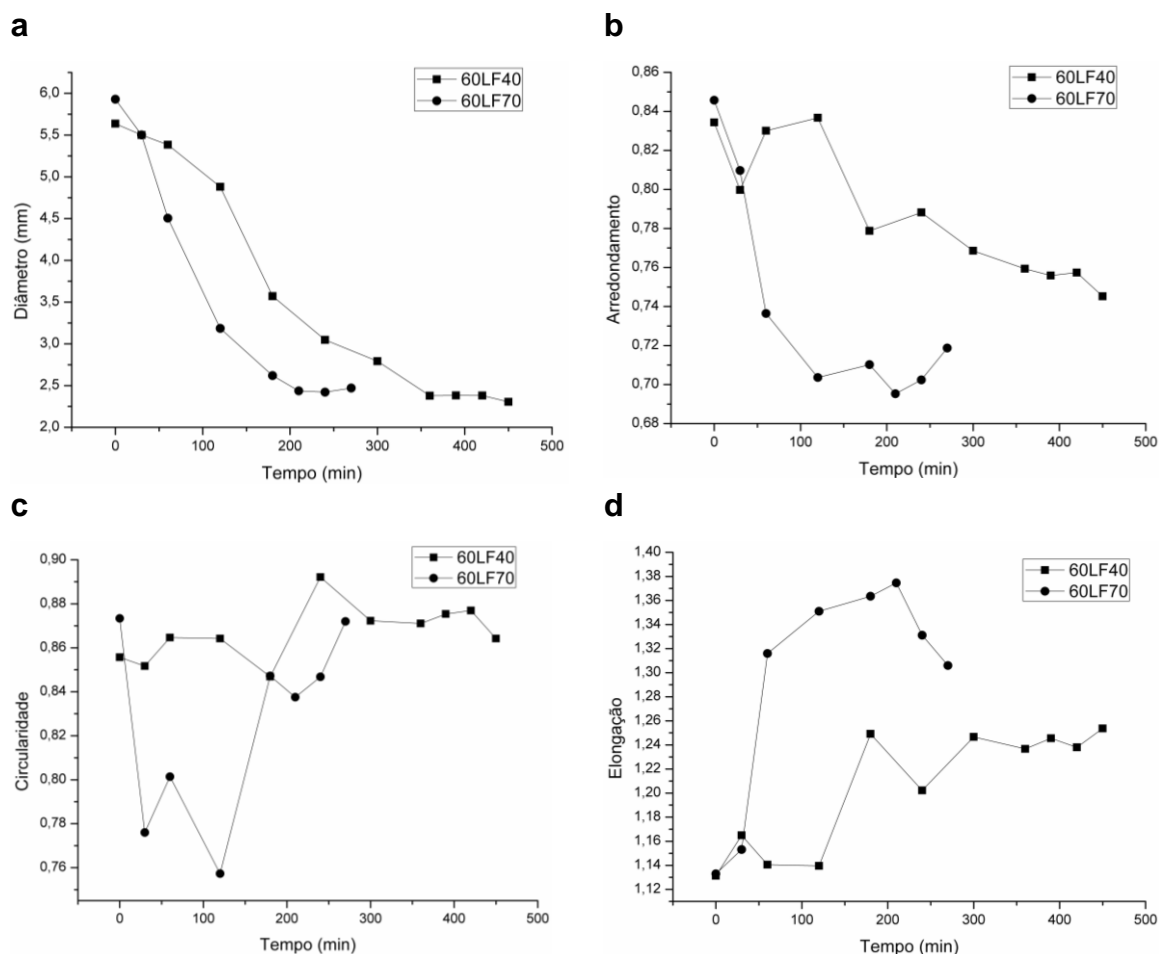


Figura 26- Diâmetro médio (a) e parâmetros de forma Arredondamento (b), Circularidade (c) e Elongação (d) ao longo da secagem das partículas de alginato de cálcio em leito fixo com temperatura do ar de 40 °C e 70 °C.

É possível observar que o diâmetro equivalente das partículas diminui ao longo do tempo de secagem e de forma mais acentuada para as partículas secas a 70 °C. Buvanasundaram et al. (1996) observaram que os géis encolhem na mesma proporção à remoção de água do material.

O encolhimento de materiais biológicos durante a secagem já é esperado devido à remoção de água do produto, o que acarreta em redução no custo de embalagens e conseqüentemente facilita seu armazenamento e transporte. No entanto, este encolhimento e as alterações ocasionadas, são fatores que podem ser responsáveis pela perda de qualidade de produtos desidratados.

Conforme observado na Figura 27, o encolhimento aumenta ao longo do tempo de secagem e é maior na área projetada do que no diâmetro para as duas temperaturas estudadas. Essa relação é esperada, pois a área é diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro. A redução de ambos estabiliza a partir de 360 minutos para as partículas secas a 40°C e aos 180 minutos de secagem para a secagem com ar a 70°C. A fase de estabilização do encolhimento pode ser descrita pela mudança do estado gomoso para o estado vítreo. Eichler et al. (1997) ao secarem matriz de géis de poliacrilamida em solvente constatou que o ponto final do encolhimento do gel é devido à perda de mobilidade de contração quando a matriz polimérica atinge seu estado vítreo.

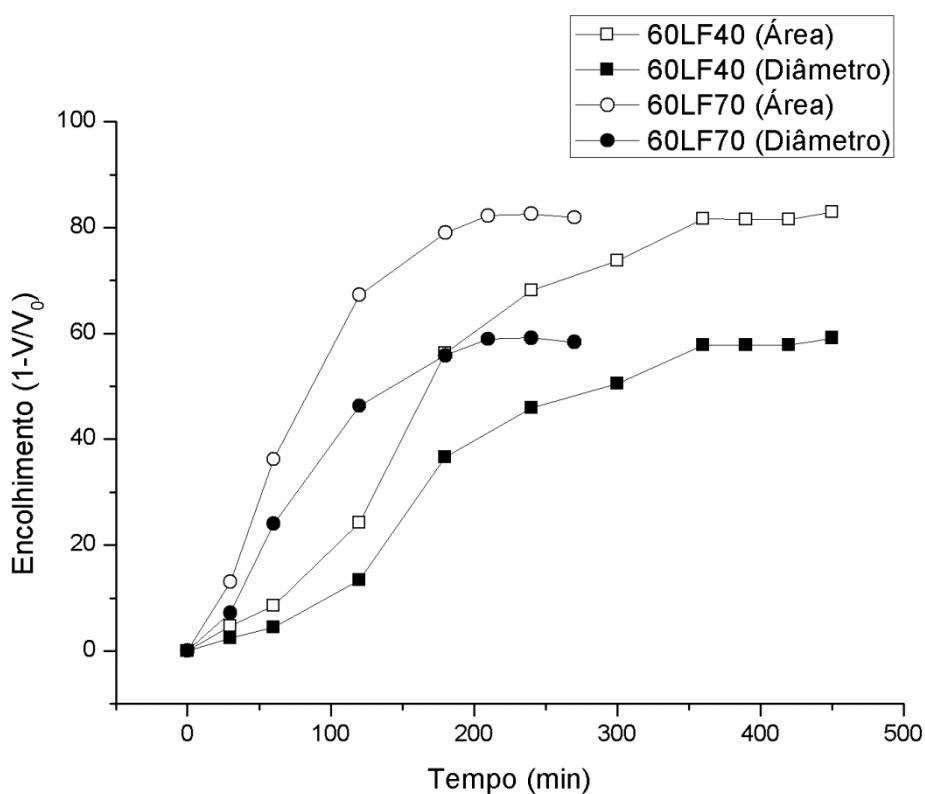


Figura 27- Encolhimento na área projetada e diâmetro médio das partículas de alginato de cálcio secas em leito fixo com temperatura do ar de 40 e 70 °C.

## 6. CONCLUSÃO

Conclui-se que o tempo de gelificação e temperatura do ar de secagem influenciaram na velocidade de secagem das partículas. Partículas secas em maiores temperaturas e gelificadas por maiores tempos secam mais rapidamente. A secagem com fluxo de ar quente apresenta período com taxa de secagem constante, seguido de taxa decrescente, com umidade crítica de 32 g/100g a 25 g/100g para temperatura do ar de 40 °C e 70 °C, respectivamente. A secagem por liofilização e em condição ambiente apresentou apenas taxa decrescente de secagem. O ajuste matemático de Page foi o que melhor representou as curvas de secagem em todos os tipos e temperaturas de secagem estudadas.

Dentre os métodos de secagem utilizados, o que apresentou maior efeito nos fatores de forma das partículas secas foi o congelamento por liofilização, que apresentou partículas menos circulares, mais porosas e quebradiças e com menor densidade, em relação às partículas secas com fluxo de ar em leito fixo e em condições ambientes.

Pode-se concluir também que a secagem das partículas afeta as características morfológicas, acarretando em rachaduras, fissuras e regiões ocas no interior das partículas, estando diretamente relacionado à velocidade de remoção de água e ao encolhimento das partículas ao longo do tempo de secagem.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allen, L., Nelson, A. I., Steinberg, M. P., McGill, J. N. (1963) Edible corn carbohydrate food coatings. I. Development and physical testing of a starch-alginate coating. *Food Technology*, 17(11):1437.
- Aoac - Official Methods of analysis (1998) Washington: association of official analytical chemists.
- Arrieche, L. S. (2003) Evolução da forma e encolhimento de um sistema gel durante a secagem por convecção forçada. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – São Carlos – SP, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 162 p.
- Augustin, M. A., Sanguansri, L., Margetts, C., Young, B. (2001) Microencapsulating food ingredients. *Food Australia*, 53(6):220-223.
- Batista, L. M. (2004) Secagem de quitosana obtida a partir de resíduos de camarão: análise da cinética de secagem considerando o encolhimento. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Rio Grande – RS, Universidade Federal do Rio Grande – FURG, 135p.
- Bekhit, M., Gonzalez, L. S., Messaoud, G. B., Desobry, S. (2016) Encapsulation of *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* on alginate/pectin composite microbeads: Effect of matrix composition on bacterial survival and nisin release. *Journal of Food Engineering*, 180: 1-9



- Borges, S. V., Mancini, M.C., Corrêa, J.L.G., Nascimento, D.A. (2008) Secagem de fatias de abóboras (*curcubitmoschata* L.) Por convecção natural e forçada. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*,28:245-251.
- Bhujbal, S. V., Paredes-juarez, G. A., Nicloub, S. P., Vos, P. (2014) Factors influencing the mechanical stability of alginate beads applicable for immune isolation of mammalian cells. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 37:196–208.
- Buvasundaram, K., Mukai, N., Tsukada, T., Hozawa, M. (1996) Experimental and theoretical studies on drying of food materials. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 29:105.
- Calvo, T. R, Busch, V. M, Santagapita, P. R. (2017) Stability and release of a encapsulated solvent-free lycopene extract in alginate-based beads. *Food Science and Technology*, 77: 406-412.
- Celestino, S. M. C. (2010) Princípios de secagem de alimentos. planaltina (DF): Embrapa Cerrados.
- Chan, E. S. (2011) Preparation of ca-alginate beads containing high oil content: influence of process variables on encapsulation efficiency and bead properties. *Carbohydrate polymers*. 84:1267–1275.
- Chan, E. S., Wong, S. L., Lee, P. P., Lee, J. S., Ti, T. B., Zhang, Z., Poncelet, D., Ravindra,P., Phan,S.H., Yim, Z. H. (2011) Effects of starch filler on the physical properties of lyophilized calcium–alginate beads and the viability of encapsulated cells. *Carbohydrate Polymers*, 83(1):225-232.
- Chan, L. W., Lim, L. T., Heng, P. W. S. (2000) Microencapsulation of oils using sodium alginate. *Journal. Microencapsulation*, 17:757-766.
- Dacanal, G. C. (2009) Aglomeração de polpa de acerola e proteína isolada de soja em pó em leito fluidizado cônico e pulsado. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Campinas–SP, Universidade Estadual de Campinas–Unicamp, 174p.
- Davis, T. A., Volesky, B., Mucci, A. (2003) A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water research*, 37:4311-4330.
- Deladino, L., Anbinder, P., Navarro, A. S., Martino, M. (2008) Encapsulation of natural antioxidants extratedcd from *ilex paraguariensis*. *Carbohydrate Polymers*, 71(1):126-134.

- Desobry, S. A., Netto, F. M., Labuza, T. P. (1997) Comparison of spray-drying, drum-drying and freeze-drying for  $\beta$ -carotene encapsulation and preservation. *Journal of Food Science*, 62(6):1158-1162.
- Dolly, P., Anishaparvin, A., Joseph, G. S., Anandharamakrishnan, C. (2011) Microencapsulation of *Lactobacillus plantarum* (mtcc 5422) by spray-freeze-drying method and evaluation of survival in simulated gastrointestinal conditions. *Journal of microencapsulation*, 28:568-574.
- Eichler, S., Ramon, O., Ladyzhinski, I., Cohen, Y., Mizrahi, S. (1997) Collapse processes in shrinkage of hydrophilic gels during dehydration. *Food Research International*, 30(9):719-726.
- Ertesvág, H., Valla, S. Biosynthesis and applications of alginates. (1998) *Polymer Degradation and stability*, 59:85-91.
- Etchepare, M. A., (2014) Produção e caracterização e viabilidade de micropartículas com *lactobacillus acidoplilus* obtidas por gelificação iônica. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Santa Maria – RS, Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, 120p.
- Favaro-Trindade, C. S., Pinho, S., Rocha, G. A. (2008) Revisão: Microencapsulação de ingredientes alimentícios. *Brazilian Journal of Food Technology*, 11:103-112.
- Fellows, P.J. (2006) *Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e práticas*. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 602p.
- Fortes, M., Okos, M. R. (1980) Drying theories: their bases and limitations as applied to foods and grains. *Advances in Drying*, 1:119-153.
- Foust, A. S. (1982) *Princípios das operações unitárias*, 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 670p.
- Freire, J. T., Silveira, A. M. *Fenômenos de Transporte em Sistemas Particulados: Fundamentos e aplicações*. 1. ed. São Carlos: Suprema, 424p.
- Fundueanu, G., Esposito, E., Mihai, D., Carpov, A., Desbrieres, J., Rinaudo, M., Natruzzi, C. (1998) Preparation and characterization of ca-alginate microspheres by a new emulsification method. *International journal of pharmaceutics*, 170:11-21.
- Fundueanu, G., Nastruzzi, C., Carpov, A., Desbrieres, J., Rinaudo, M. (1999) Physico-chemical characterization of ca-alginate microparticles produced with different methods. *Biomaterials*, 20:1427-1435.

- Gava, A. J. (2008) *Tecnologia de alimentos: princípios e aplicações*. 2.ed. São Paulo: Nobel, 511p.
- Geankoplis, C. J. (1993) *Transport processes and unit operations*. 3 ed. New Jersey: Prentice Hall, 921p.
- George. M, Abrahan, T. E (2006) Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: alginate and chitosan-a review. *Journal control release*, 10:1-14.
- Godoi, F. C., Boin, A. S. F., Pereira N. R., Rocha S. C. S. (2010) Fluid dynamics and drying of cohesive particles of a biodegradable polymer (poly-hydroxybutyrate) in a rotating pulsed fluidized bed. *Drying technology*, 28: 1297–1306.
- Godoi, F. C. (2009) Fluidodinâmica e secagem do polihidroxibutirato (PHB) em leite fluidizado pulsado rotativo. (Mestrado em Engenharia Química) – Campinas – SP, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, 148p.
- Goguş. F., Lamb. J (1998) Choice of model gel systems for the food dehydration studies. *Drying Technology*, 16:297-309.
- Gouin, S. (2004) Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in food science and technology*, 15:330-347.
- Grant, G. T., Morris, E. R., Rees, D. A., Smith, P. J., Thom, D. (1973) Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *Febs Letters*, 32: 195-198.
- Henderson, S. M., Pabis, S. (1961) Grain drying theory. I. Temperature effect on drying coefficients. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 6(3):169-174.
- Howard, J. R. (1989) *Fluidized Bed Technology: Principles and Applications*, Inglaterra: Adam Hilger, Bristol, 228p.
- Jackson, L. S., Lee, K. (1991) Microencapsulation and food industry. *LWT– Food Science and Technology*, 24:289-297.
- Kashaninejad, M., Mortazavi, A., Safekordi, A., Tabil, L.G. (2007) Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. *Journal of food engineering*, 78(1):98-108.
- Kim, D. H., Lee, S. B., Park, H. D. (2017) Effect of air-blast drying and the presence of protectants on the viability of yeast entrapped in calcium

- alginate beads with an aim to improve the survival rate. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101(1):93-102.
- Lawrie, G., Keen, I., Drew, B., Chandler-temple, A., Rintoul, L., Fredericks, P., Grøndahl, L. (2007) Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS. *Biomacromolecules*, 8:2533-2541.
- Lewis, W. K. (1921) The Rate of Drying of Solid Materials. *Industrial & Engineering Chemistry*, 13: 427-432.
- Lima, A. (2006) Estudo de propriedades físico-químicas de alginato de sódio, pectina e blendas em solução e no estado sólido com aplicação em sistema de liberação de fármacos. Tese (Doutorado em Química)– Florianópolis – SC, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 182p.
- Liu, X. D., Yu, W. Y., Zhang, Y., Xue, W. M., Yu, W. T., Xiong, Y., May, X. J. Chen, X., Yuan, Q. (2002) Characterization of structure and diffusion behaviour of Ca-alginate beads prepared with external or internal calcium sources. *Journal of microencapsulation*, 19(6):775-782.
- Lopes, F. J. (2013) Estudo do fenômeno de encolhimento na secagem convectiva de abacaxi com aplicação de micro-ondas. Tese (Mestrado em Produção Vegetal) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, 147p.
- McHugh, D. J. (1987) Production, properties and uses of alginates. *Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds. FAO. Fish. Technica Paper*, 288:58-115.
- Menezes, M. F. S. C., Rodrigues, L. Z., Cavalheiros, C.P., Etchepare, M. A., Menezes, C. R. (2015) Microencapsulação de probióticos por gelificação iônica externa utilizando pectina. *Ciência e Natura*, 37:30:37.
- Moura, R. S. F. (2001) Estudo da cinética de secagem de caju (*Anacardium occidentale* L.) em um secador de leito fixo. Tese (Mestrado em Engenharia Agrícola) –Campina Grande – PB, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, 80p.
- Mukai-Correa, R., Prata, A. S., Alvim, I. D., Grosso, C. (2005) Caracterização de microcápsulas contendo caseína e gordura vegetal hidrogenada obtidas por gelificação iônica. *Brazilian Journal of Food Technology*, 8(1): 73-80.

- Müller, J. M., dos Santos, R. L., Brigido, R. V. (2011) Produção de alginato por microrganismos. *Polímeros*, 21:305-310.
- Page, C. (1949) Factors influencing the maximum rate of drying shelled corn in layers. West Lafayette, .MSc Thesis, Purdue University. Indiana.
- Park, K. J., Bin, A., Brod, F. P. R. (2001) Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêrabartlett (pyrussp.) Com e sem desidratação osmótica. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 21: 73-77.
- Park, K. J., Bin, A., Brod, F. P. R. (2002) Drying of pear d'anjou with and without osmotic dehydration. *Journal of Food Engineering*, 56: 97-103.
- Park, K. J., Antônio, G. C., Oliveira, R. A., Park, K. J. B. (2007) *Conceitos de processo e equipamentos de secagem*. Campinas: Unicamp, 121p.
- Patil, J. S., Kamalapur, M. V., Marapur, S. C., Kadam, D. V. (2010) Ionotropic gelation and polyelectrolyte complexation: the novel techniques to design hydrogel particulate sustained, modulated drug delivery system: a review. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 5:241-248.
- Prado, M. M. (2004) Secagem em leito fixo de sementes de mucilagem. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – São Carlos – SP, Universidade Federal de São Carlos – UFScar, 162p.
- Racoviță, S., Vasiliu, S., Popa, M., Luca, C. (2009) Polysaccharides based on micro- and nanoparticles obtained by ionic gelation and their applications as drug delivery systems. *Revue Roumaine de Chimie*, 54:709–718.
- Rezaei, H. Lim, J. C. Lau, A. Sokhansanj. S. (2016) Size, shape and flow characterization of ground wood chip and ground wood pellet particles. *Powder Technology*, 301: 737–746.
- Rodríguez-Ramírez, J., Méndez-Lagunas, L., López-Ortiz, A., Torres, S.S. (2012) True density and apparent density during the drying process for vegetables and fruits: a review. *Journal of food Science*, 77:146-154.
- Rosa, G. S. (2012) Secagem de PHB-Plímero Biodegradável obtido da cana-de açúcar- em leito fluidizado pulsado Rotativo com aplicação de micro-ondas. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Campinas – SP, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, 186p.
- Russ, J. C., (1994). *The image processing handbook*. 5. ed. North Carolina: CRC Press, 795p.

- Santagapita, P. R., Mazzobre M. F., Buera M. P. (2012) Invertase stability in alginate beads. Effect of trehalose and chitosan inclusion and of drying methods. *Food Research International*, 47(2):321-330.
- Schoubben, A., Blasi, P., Giovagnoli, S., Rossi, C., Ricci, M. (2010) Development of a scalable procedure for fine calcium alginate particle preparation. *Chemical Engineering Journal*, 160:363-369.
- Sebrão, D., Silva, V. D., Nascimento, M. G., Moreira, M. A. (2007) Imobilização de lipases em filme de caseinato de sódio/glicerol: aplicação na síntese de ésteres. *Química Nova*, 30:1182-1187.
- Silva, J. S. (2008) *Secagem e armazenagem de produtos agrícolas*. 2. ed. Viçosa: Aprenda fácil, 560p.
- Silva, D. I. S. (2015) Estudo da transferência de calor e massa na secagem em leito fixo visando o aproveitamento de resíduo de acerola. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Uberlândia – MG, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, 252p.
- Skjåk-bræk, G., Grasdalen, H., Smidsrød, O. (1989) Inhomogeneous polysaccharide ionic gels. *Carbohydrate Polymers*, 10(1):31–54.
- Somogyi, L. P., Ramaswamy, H. S., Hui, Y. H. (1996) *Biology, principles and applications processing fruits: science and technology*. 1. ed. Pensilvania: Technomic publishing Co. Inc. Lancaster, 501p.
- Strumillo, C., Kudra, T. (1986) *Topics in Chemical Engineering; Drying: principles, applications and desing*. 3.ed. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 97p.
- Teixeira, V. F. T. (2011) Estudo da obtenção de biocatalisadores com matrizes de alginato de cálcio visando a produção de biodiesel. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, 80p.
- Teixeira, V. F. T., Pereira, N. R., Waldman, W. R., Ávila, A. L. C. D., Pérez, V. H., Rodríguez, R. J. S. (2014) Ion exchange kinetics of magnetic alginate ferrogel beads produced by external gelation. *Carbohydrate polymers*, 111: 198-205.
- Torres, M. A., (2006) Produção e caracterização de microesferas de quitosana natural e modificada quimicamente e o seu uso na adsorção de proteínas.

- Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Campinas–SP, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, 123p.
- Van Arsdel, W. B., Copley, M. J., Morgan Jr, A. I. (1973) *Food Dehydration: Drying methods and phenomena*. 2 ed. Westport: AVI Publishing, 1:22-57.
- Vreeker, R., Li, I., Fang, Y., Appelqvist, I., Mendes, E. (2008) Drying and rehydration of calcium alginate gels. *Food biophysics*, 3(4):361-369.
- Wang, N., Brennan, J.G. (1995) A mathematical model of simultaneous heat and mass transfer during drying of potato. *Journal of Food Engineering*, 24:47–60.
- Yan, Z., Sousa-Gallagher, M. J., Oliveira, F. A. (2008) Shrinkage and porosity of banana, pineapple and mango slices during air-drying. *Journal of food engineering*, 84:430-440.
- Yoo, S. H., Song, Y. B., Chang, P. S., Lee, H. G. (2006) Microencapsulation of  $\alpha$ -tocopherol using sodium alginate and its controlled release properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 38(1):25-30.
- Zogzas, N. P., Maroulis, Z. B., Marinos-Kouris, D. (1994) Densities, shrinkage and porosity of some vegetables during air drying. *Drying technology*, 12(7): 1653-1666.