

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico – CTC
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

Raquel Manozzo Galante

Extração de Inulina do alho (*Allium sativum* L. var. Chonan) e simulação dos processos em batelada e em leito fixo

Florianópolis, fevereiro de 2008

Raquel Manozzo Galante

**Extração de Inulina do alho
(*Allium sativum* L. var. Chonan)
e simulação dos processos em
batelada e em leito fixo**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte integrante dos requisitos exigidos para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Prof^o. Dr. Marinho B. Quadri

Prof^a. Dr^a. Mara G. Novy Quadri

Florianópolis, Fevereiro/2008

**Extração de Inulina do Alho (*Allium sativum L. var. Chonan*) e
Simulação dos Processos em Batelada e em Leito Fixo**

Por

Raquel Manozzo Galante

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

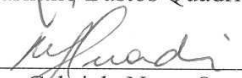

Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri
orientador


Prof. Dr. Mara Gabriela Novy Quadri
co-orientadora

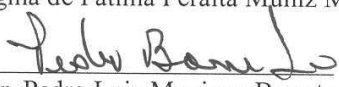

Prof. Dr. Agenor Furigo Jr.
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri


Prof. Dr. Mara Gabriela Novy Quadri


Prof. Dr. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira


Prof. Dr. Pedro Luiz Manique Barreto

Florianópolis, 27 de fevereiro de 2008

*Dedico este trabalho à minha família
querida, Urbano, Gloria, Renan e
Iracema, pelo amor incondicional, apoio e
exemplo para toda a minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Laboratório de Sistemas Porosos e Laboratório de Controle de Processos, por todos os recursos que permitiram a realização deste trabalho.

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro.

Muito obrigada Professor Marinho B. Quadri e Professora Mara G. N. Quadri pela valiosa orientação e diretrizes deste trabalho. Obrigada pela amizade, atenção e contribuição para o meu crescimento acadêmico e principalmente pessoal.

Ao Professor Ricardo Antônio Francisco Machado pelo apoio.

Minha gratidão à meus pais Urbano e Gloria, meu irmão Renan e minha tia Iracema, pelo amor, carinho e apoio em todos os instantes. Palavras não são suficientes para expressar o quanto são importantes em minha vida. Com todo meu amor, muito obrigada!

Ao meu querido Leandro pelo apoio, carinho, conforto e compreensão.

Agradeço aos meus colegas de trabalho, especialmente Sandra, Solange, Licínia e Ronny, pela ajuda, companhia, e principalmente pela amizade sincera.

Agradeço à Deus por estar presente em minha vida guiando meus passos, me dando força e coragem sempre.

*"Posso ter defeitos, viver ansioso e ficar irritado algumas vezes, mas não esqueço que a minha vida é a maior empresa do mundo.
E que posso evitar que ela vá à falência.
Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver, apesar de todos os desafios.
Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e tornar-se autor da própria história.
É atravessar desertos fora de si, mas ser capaz de encontrar um oásis no recôndito da alma.
É agradecer a Deus a cada manhã pelo milagre da vida.
Ser feliz é não ter medo dos próprios sentimentos.
É saber falar de si mesmo. É ter coragem para ouvir um "não".
É ter segurança para receber uma crítica, mesmo que injusta.
Pedras no caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo... "*

(Fernando Pessoa)

RESUMO

A inulina tem sido utilizada como um ingrediente alimentício, atualmente fazendo parte dos alimentos funcionais. Quando incorporada à dieta, a inulina atua como “prebiótico”, promovendo o desenvolvimento seletivo de microrganismos benéficos. Além dessa ação, apresenta também outras funções na saúde, agindo como fibras dietéticas. O consumo de inulina também contribui para o melhoramento do equilíbrio mineral do cálcio, magnésio e ferro. A inulina também apresenta interesse tecnológico/funcional. Pode ser considerada um ingrediente alternativo que permite substituir gorduras com sucesso, produzindo sensação similar na boca. Também pode ser utilizada como fonte natural e alternativa de açúcar (frutose) com baixo teor calórico. Além das propriedades já referidas, a inulina exibe outras propriedades interessantes como a da ação estabilizante de espumas e emulsões. Este trabalho tem por objetivo o estudo de diferentes condições e alternativas para a extração da inulina do alho (*Allium sativum* L. var. Chonan), seguido da modelagem e simulação dos dados experimentais. Os efeitos da temperatura sobre o rendimento de extração de inulina do alho foi analisado em batelada, a qual foi realizada por imersão de alho cortado em água, na proporção de 1:5 (M/V) por 1 hora, sob agitação, a 25, 45, 60, 75 e 90°C, seguido de filtração. O processo em fluxo contínuo foi realizado em coluna de leito fixo com passagem única e com recirculação do solvente, variando a vazão em 0,59; 2,4; e 4,7 cm³/min para ambos os casos, na temperatura de 60°C. O sistema de extração foi formado de uma coluna cilíndrica de vidro com capacidade interna de 60 cm³, recheada com alho fatiado e pérolas de vidro na proporção de 1:2 (inerte:alho) em massa. Em todas as condições de estudo foi realizado a cinética de extração de inulina e esgotamento dos açúcares do alho até o equilíbrio. Extraíu-se inulina por maceração até formação de pasta, seguido de processos de lavagem e peneiramento em cada etapa, a temperatura ambiente. Dentre os processos estudados, a extração em coluna com passagem única de solvente demonstrou-se mais vantajosa, no que se refere ao conteúdo de inulina extraído, tempo de extração e economia de energia e equipamentos para o sistema. Na simulação do processo em batelada, o modelo difusivo de duas resistências consegue descrever satisfatoriamente a cinética de extração de inulina do alho em batelada com agitação constante e para diferentes temperaturas. Para a simulação em coluna, apesar da dispersão nos dados experimentais, o modelo descreveu de forma satisfatória as diferentes configurações estudadas.

ABSTRACT

The inulin has been used as a nutritional ingredient, now being part of the functional foods. When incorporate to the diet, the inulin acts as "prebiotic", promoting the selective development of beneficial microorganisms. Besides that action, it also presents other functions in the health, acting as dietary fibers. The inulin consumption also contributes to the improvement of the mineral balance of the calcium, magnesium and iron. The inulin also presents interest technological/functional. It can be considered an alternative ingredient that it allows to substitute fats with success, producing similar sensation in the mouth. It can also be used as natural and alternative source of sugar (fructose) with low caloric tenor. Besides the properties already referred, the inulin exhibits other interesting properties as of the action stability of foams and emulsions. This work aims to study of different conditions and alternatives for the inulin extraction of the garlic (*Allium sativum* L. var. Chonan), following by the modelling and simulation of the experimental data. The effects of the temperature on the income of inulina extraction of the garlic were analyzed in batch, which was accomplished by immersion of cut garlic in water, in the proportion of 1:5 (M/V) for 1 hour, under agitation, to 25, 45, 60, 75 and 90°C, following by filtration. The process in continuous flow was accomplished in fixed bed column with only passage and with recirculation of the solvent, varying the flow in 0,59; 2,4; and 4,7 cm³/min for both cases, in the temperature of 60°C. The extraction system was formed of a cylindrical column of glass with capacity interns of 60 cm³, filled with sliced garlic and glass pearls in the proportion of 1:2 (inert:garlic) in mass. In all of the study conditions was accomplished the kinetics of inulin extraction and exhaustion of the sugars of the garlic. Inulin was extracted by maceration even paste formation, following by wash processes and sift in each stage, to room temperature. Among the studied processes, the extraction in column with only passage of solvent was demonstrated more advantageous, in what refers to the inulin content extracted, extraction time and energy and equipments for the system economy. In the simulation of the process in batch, the diffusion model of two resistances gets to describe the kinetics of inulin extraction of the garlic satisfactorily in batch with constant agitation and for different temperatures. For the simulation in column, in spite of the dispersion in the experimental data, the model described the different studied configurations in a satisfactory way.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo II

Figura 2.1 – Alho (<i>Allium sativum</i> L.).....	6
Figura 2.2 – Estrutura química da inulina (esquerda) e oligofrutose (direita). (Fonte: Roberfroid, 1993).....	12
Figura 2.3 – Processos para obtenção do extrato e separação de fases. (Fonte: Leite, 2001).....	20
Figura 2.4 – Processo de extração de inulina a partir de raízes de chicória. (Fonte: Franck, 2002).....	21
Figura 2.5 – Produção de Raftiline e Raftilose a partir de raízes de chicória. (Fonte: Applied Technology, 1993).....	22
Figura 2.6 – Processo de obtenção de inulina em pó. (Fonte: Silva, 1996 <i>apud</i> Leite, 2001)	23
Figura 2.7 – Fluxograma para a determinação de glicose, frutose, sacarose e inulina. (Fonte: Torrez Quinteros, 2000).....	24

Capítulo III

Figura 3.1 – Tipos de cortes utilizados.....	29
Figura 3.2 – Avaliação do banho pré-descascamento e tipos de cortes.....	30
Figura 3.3 – Sistema utilizado para extração de inulina do alho a 60°C.....	31
Figura 3.4 – Esquema do sistema de extração. (A) tubos de ensaios coletores, (B) cilindro de vidro, (C) coluna, (D) chapa aquecedora, (E) bomba peristáltica, (F) reservatório de solvente.....	31
Figura 3.5 – Detalhes da coluna utilizada no processo de extração.....	33
Figura 3.6 – (A) Coluna de vidro, (B) Coluna alojada no interior do cilindro de vidro.....	33
Figura 3.7 – Fluxograma do processo de extração da inulina do alho por maceração.....	36

Capítulo IV

Figura 4.1 – Cinética de extração de inulina nas temperaturas de 25, 45, 60, 75 e 90°C.....	46
Figura 4.2 – Isotermas de equilíbrio da inulina nas temperaturas de 25, 45, 60, 75 e 90°C.....	47
Figura 4.3 – Massa de inulina extraída e acumulada em extrações sucessivas a 25, 45, 60, 75 e 90°C.....	48
Figura 4.4 – Massa de inulina acumulada para os 3 experimentos com relação ao volume de poro.....	54
Figura 4.5 – Evolução da massa de inulina extraída e da massa de inulina acumulada ao longo do tempo.....	55
Figura 4.6 – Massa de inulina acumulada para os 3 experimentos com relação ao volume de poro para a configuração de recirculação de solvente.....	56
Figura 4.7 – Comparativo da evolução da massa acumulada extraída de inulina entre os processos em coluna e em batelada a 60°C.....	59

Capítulo V

Figura 5.1 – Isotermas de equilíbrio da inulina distribuída entre as fases sólida e líquida para diferentes temperaturas.....	67
Figura 5.2 – Cinéticas de extração da inulina para as diferentes temperaturas testadas.....	68
Figura 5.3 – Evolução da concentração de inulina (θ) ao longo do tempo com indicação do número de Biot de massa na temperatura de 25°C.....	73
Figura 5.4 – Evolução da concentração de inulina (θ) ao longo do tempo com indicação do número de Biot de massa na temperatura de 45°C.....	73
Figura 5.5 – Evolução da concentração de inulina (θ) ao longo do tempo com indicação do número de Biot de massa na temperatura de 60°C.....	74
Figura 5.6 – Evolução da concentração de inulina (θ) ao longo do tempo com indicação do número de Biot de massa na temperatura de 75°C.....	74
Figura 5.7 – Evolução da concentração de inulina (θ) ao longo do tempo com indicação do número de Biot de massa na temperatura de 90°C.....	75
Figura 5.8 – Formulário de entrada de dados do programa para simulação do processo de extração em coluna.....	79
Figura 5.9 – Janela de visualização dos diferentes aspectos da simulação.....	79
Figura 5.10 – Avaliação do coeficiente de dispersão hidrodinâmico. (Fonte: Pfannkuch, 1963).....	83
Figura 5.11 – Isoterma de equilíbrio para o processo de extração de inulina em coluna.....	84
Figura 5.12 – Simulações dos experimentos em coluna com passagem única de solvente.....	85
Figura 5.13 – Simulações dos experimentos em coluna com recirculação.....	88

LISTA DE TABELAS

Capítulo II

Tabela 2.1 – Época de plantio.....	7
Tabela 2.2 – Composição centesimal do alho. (Fonte: Tabela Brasileira de Composição dos Alimentos, 2006; Tabela de Composição dos Alimentos da USP).....	8
Tabela 2.3 – Algumas propriedades físicas de segmentos de alho a 66,32% m.c.d.b. (Fonte: Haciseferogullari <i>et al.</i> , 2004)	8
Tabela 2.4 – Propriedades dimensionais do alho (inteiro e segmentos) a 66,32% m.c.d.b. (Fonte: Haciseferogullari <i>et al.</i> , 2004).....	9
Tabela 2.5 – Conteúdo de inulina e sólidos secos (DS) no alho. (Fonte: Van Loo <i>et al.</i> , 1995).....	10
Tabela 2.6 – Inulina e oligofrutose (FOS) (% do peso fresco) e carboidratos encontrados em plantas comestíveis. (Fonte: Van Loo <i>et al.</i> , 1995).....	17

Capítulo IV

Tabela 4.1 – Conteúdo de açúcares totais para o estudo do banho pré-descascamento.....	41
Tabela 4.2 – Conteúdo de açúcares redutores para o estudo do pré-descascamento.....	42
Tabela 4.3 – Análise de variância para o conteúdo de açúcares totais.....	42
Tabela 4.4 – Análise de variância para o conteúdo de açúcares redutores.....	42
Tabela 4.5 – Conteúdo de açúcares para o estudo dos tipos de cortes de alho.....	43
Tabela 4.6 – Análise de variância (ANOVA) para o conteúdo de açúcares totais.....	44
Tabela 4.7 – Análise de variância (ANOVA) para o conteúdo de açúcares redutores.....	44
Tabela 4.8 – Caracterização dimensional das fatias de alho, para cada tipo de corte estudado.	45
Tabela 4.9 – Conteúdo de inulina, açúcares totais e redutores extraído em batelada em diferentes temperaturas.....	49
Tabela 4.10 – Conteúdo médio de glicose, frutose e sacarose obtido nas temperaturas estudadas.....	49
Tabela 4.11 – Conteúdo médio de lipídios, proteínas e sólidos totais.....	50
Tabela 4.12 – Conteúdo de inulina resultante para o processo de maceração.....	51
Tabela 4.13 – Composição do leito de partículas em massa e porosidade respectiva.....	52
Tabela 4.14 – Características do aparato experimental e propriedades do leito na coluna de extração.....	53
Tabela 4.15 – Massa de inulina extraída em cada experimento, tempo e o volume de solvente.....	54
Tabela 4.16 – Dados de extração para a configuração com recirculação do solvente.....	56
Tabela 4.17 – Conteúdo de inulina extraído em cada processo de extração estudado.....	57

Capítulo V

Tabela 5.1 – Condições experimentais e parâmetros ajustados para o processo de extração em batelada.....	64
Tabela 5.2 – Parâmetros ajustados pelo modelo para cada temperatura estudada.....	65
Tabela 5.3 – Dados de entrada para as simulações considerando partículas lamelares.....	72

Tabela 5.4 – Condições experimentais para a extração em coluna e os parâmetros ajustados nas simulações.....	80
Tabela 5.5 – Parâmetros ajustados para a simulação da extração em coluna com recirculação do solvente.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DP	Grau de polimerização
DS	Sólidos secos
FOS	Frutooligossacarídeos
LDL	Colesterol de baixa densidade
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
GLC	Cromatografia Líquida Gasosa
C _p	Concentração do padrão
A _p	Absorbância padrão
C _t	Concentração de teste
A _t	Absorbância do teste
BSA	Bovine Serum Albumin
DNS	Ácido 3,2 – Dinitro Salicílico
CB	Extração com banho pré-descascamento
SB	Extração sem banho pré-descascamento
FF	Corte transversal em fatias finas
FG	Corte transversal em fatias grossas
LON	Corte longitudinal
DIAG	Corte diagonal
Q _e	Concentração de equilíbrio de inulina no sólido [M M ⁻¹]
k _{conv}	Coefficiente de transferência de massa convectivo no filme [L t ⁻¹]
V _o	Volume de solução contido no interior da coluna [L ³]
V _T	Volume total da coluna [L ³]
D _{ef}	Coefficiente de difusão efetivo [L ² t ⁻¹]
R	Raio da partícula esférica [L]
C _{le}	Concentração de inulina na fase líquida fora da partícula [M L ⁻³]
\bar{C}_I	Concentração média de inulina [M L ⁻³]

C_i	Concentração de inulina no interior da partícula [$M L^{-3}$]
t	Tempo [t]
M_t	Massa total de alho [M]
V_{sol}	Volume de solvente [L^3]
r	Posição radial [L]
C_i	Concentração de inulina presente inicialmente na fase líquida do alho [$M L^{-3}$]
q_i	Concentração de inulina presente na fase sólida [$M M^{-1}$]
C_0^∞	Concentração global na fase externa à partícula no tempo $t=0$ [$M L^{-3}$]
N_p	Número de partículas
q_0	Quantidade máxima de inulina na fase sólida [M]
$1/b$	Constante de equilíbrio
Biot	Número de Biot de massa
M_{sol}	Massa de sólido [M]
C_{A0}	Concentração de inulina inicial e uniforme no interior da partícula de alho [$M L^{-3}$]
C^*_A	Concentração de inulina em equilíbrio com a concentração de inulina presente na fase solvente [$M L^{-3}$]
FO_{Mx}	Número de Fourier mássico
C_0	Concentração de inulina inicial na partícula de alho [$M M^{-1}$]
C_{eq}	Concentração de inulina no equilíbrio na partícula de alho [$M M^{-1}$]
C_m	Concentrações de soluto nas frações móvel [$M L^{-3}$]
C_{im}	Concentrações de soluto nas frações imóvel [$M L^{-3}$]
s_m	Concentrações mássicas de soluto remanescentes em contato com líquido móvel [$M M^{-1}$]
s_{im}	Concentrações mássicas de soluto remanescentes em contato com líquido imóvel [$M M^{-1}$]
f	Fração de sítios de retenção do soluto sobre a fase sólida em contato com a fração de líquido móvel
D_{ap}	Coefficiente de dispersão hidrodinâmica [$L^2 t^{-1}$]
z	Coordenada espacial [L]
q	Velocidade de Darcy [$L t^{-1}$]
v	Velocidade média intersticial nos poros [$L t^{-1}$]

R_{esf}	Raio da pérola de vidro [L]
k	Parâmetro obtidos pela isoterma de equilíbrio
n	Parâmetro obtidos pela isoterma de equilíbrio
R_{leito}	Raio das partículas do leite [L]
R_{alho}	Raio das partículas de alho [L]
X_{alho}	Umidade do alho [$M M^{-1}$]
X_{alhoV}	Umidade do alho [$V V^{-1}$]
M_{alho}	Massa do alho [M]
M_{esf}	Massa de pérolas de vidro no leite [M]
M_{leito}	Massa do leite [M]
D	Diâmetro interno da coluna [L]
L	Comprimento da coluna [L]
V	Volume da coluna [L^3]
A	Área transversal da coluna [L^2]
X_{∞}	Umidade do meio
Q	Vazão [$L^3 t^{-1}$]
M_t	Massa total de inulina extraída [M]
M_e	Massa de equilíbrio [M]
C_{reserv}	Concentração no reservatório de recirculação [$M L^{-3}$]
C_{ini}	Concentração inicial na fase móvel e no reservatório [$M L^{-3}$]
$C_{\text{reserv. inst}}$	Concentração no reservatório de recirculação para um tempo t_{inst} [$M L^{-3}$]
V_{reserv}	Volume de líquido acumulado no reservatório de recirculação em regime permanente [L^3]

LISTA DE SÍMBOLOS

ϵ_{leito}	Porosidade do leito
ρ_{ap}	Massa específica aparente do leito [M L ⁻³]
ρ_{s}	Massa específica das partículas sólidas [M L ⁻³]
ϵ_{p}	Porosidade da partícula sólida
γ_x	Raízes da equação de Biot no modelo em coordenadas lamelares
θ	Concentração de inulina [M M ⁻¹]
θ_{m}	Frações volumétricas de água móvel
θ_{im}	Frações volumétricas de água imóvel
ρ_{aps}	Densidade aparente seca [M L ⁻³]

SUMÁRIO

Capítulo I: Introdução.....	1
1.1 Importância do Estudo.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivos Específicos.....	3
1.3 Estrutura do Trabalho.....	4
Capítulo II: Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Alho.....	5
2.1.1 Origem Botânica.....	5
2.1.1.1 Cultivar Chonan.....	6
2.1.2 Cultivo do alho.....	6
2.1.3 Composição química.....	7
2.1.4 Propriedades físicas.....	8
2.1.5 Aspectos fitoterápicos.....	9
2.1.6 Conteúdo de inulina no alho (<i>Allium sativum L.</i>)	10
2.2 Inulina.....	11
2.2.1 Definição.....	11
2.2.2 Propriedades químicas e físico-químicas da inulina.....	12
2.2.2.1 Solubilidade.....	12
2.2.2.2 Viscosidade.....	13
2.2.2.3 Estabilidade.....	14
2.2.3 Propriedades funcionais da inulina.....	14
2.2.4 Valor calórico.....	15
2.2.5 Ocorrência natural.....	16
2.2.6 Aplicações da inulina.....	17
2.2.7 Processo de obtenção da inulina.....	19
2.2.8 Métodos de identificação e quantificação da inulina.....	23
Capítulo III: Metodologia Experimental.....	28
3.1 Matéria-prima.....	28
3.2 Processo de extração em batelada.....	28
3.3 Avaliação dos tipos de cortes e banho pré-descascamento.....	29
3.4 Processo de extração em coluna.....	30
3.4.1 Cálculo da porosidade do leito.....	34
3.4.1.1 Determinação da massa específica das partículas sólidas.....	34
3.5 Processo de maceração.....	35
3.6 Caracterização dos extratos.....	36
3.6.1 Açúcares totais.....	37
3.6.2 Açúcares redutores.....	37
3.6.3 Sacarose.....	38
3.6.4 Inulina.....	38
3.6.5 Sólidos totais.....	38

3.6.6 Glicose e Frutose.....	38
3.6.7 Proteína.....	39
3.6.8 Lipídios.....	40
Capítulo IV: Resultados e Discussão.....	41
4.1 Avaliação do banho pré-descascamento.....	41
4.2 Avaliação dos tipos de cortes.....	43
4.3 Caracterização das dimensões das fatias de alho.....	44
4.4 Extração de inulina do alho por processo em batelada.....	45
4.4.1 Estudo cinético da extração de inulina do alho em diferentes temperaturas....	45
4.4.2 Estudo do esgotamento de inulina do alho.....	46
4.4.3 Caracterização dos extratos obtidos por processo em batelada.....	49
4.5 Extração de inulina do alho pelo processo de maceração.....	50
4.6 Extração de inulina do alho em coluna de leito fixo.....	51
4.6.1 Caracterização do sistema e propriedades do recheio da coluna de extração.....	52
4.6.2 Extração de inulina do alho em coluna com apenas uma passagem de solvente.....	53
4.6.3 Extração de inulina em coluna com recirculação do solvente.....	56
4.7 Comparação entre os processos de extração de inulina do alho.....	57
Capítulo V: Modelagem e Simulação.....	60
5.1 Modelagem e simulação da extração em batelada para partículas esféricas.....	60
5.1.1 Ajuste do modelo de extração em batelada aos dados experimentais.....	64
5.2 Modelagem e simulação da extração em batelada para partículas lamelares.....	69
5.3 Modelagem e simulação da extração em coluna de leito fixo.....	75
5.3.1 Modelagem da extração em coluna com passagem única de solvente.....	76
5.3.1.1 Ajuste do modelo de extração em coluna com passagem única de solvente aos dados experimentais.....	78
5.3.2 Modelagem para a extração em coluna com recirculação do solvente.....	86
5.3.2.1 Ajuste do modelo de extração em coluna com recirculação aos dados experimentais.....	87
Capítulo VI: Conclusões.....	89
Referências Bibliográficas.....	92

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Este trabalho propõe o estudo do processo de extração da inulina do alho (*Allium sativum L.*), seguido da modelagem e simulação dos dados experimentais obtidos. Neste capítulo será apresentada a importância do estudo e objetivos específicos para a realização deste trabalho.

1.1 Importância do estudo

O alho é uma das hortaliças mais cultivadas no Brasil, e tem grande importância sócio-econômica, em especial nas regiões Sul e Centro-Oeste. O uso intensivo de mão-de-obra, tecnologia e capital tem viabilizado a pequena e média propriedade nas regiões frias produtoras de Santa Catarina e Rio Grande do Sul. No Estado de Santa Catarina a cultura está entre as quatro hortaliças mais cultivadas juntamente com a batata, cebola e tomate, sendo o segundo maior produtor no ano de 2001, passando para o quarto lugar no ano seguinte, superado pelos Estados do Rio Grande do Sul, Minas Gerais e Goiás, que também ultrapassaram a produtividade média catarinense. Apesar disso, o Estado de Santa Catarina sempre se destacou no cenário nacional com produtividades expressivas. Este resultado do Estado no cenário nacional pode ser atribuído, principalmente, à adoção de técnicas modernas de cultivo sugeridas pelos órgãos de pesquisa e extensão rural do Estado e das cooperativas de produtores (ICEPA, 2006; VIEIRA, 2004).

Inulina, um carboidrato não digestivo, é um frutano que não somente é encontrado em muitas plantas como carboidrato de reserva, mas também tem feito parte da dieta humana durante vários séculos. Está presente regularmente em muitos vegetais, frutas e cereais consumidos, incluindo alho-poró, cebola, alho, trigo, chicória, alcachofra e banana.

O interesse em inulina e frutooligossacarídeos para o uso em alimentos e também em produtos não alimentícios tem aumentado devido as suas importantes propriedades funcionais. No Brasil ainda não existe produção de inulina, sendo importada a 60U\$ o quilograma.

As importantes propriedades nutricionais e funcionais da inulina e dos produtos de sua hidrólise, permitem diferentes aplicações tecnológicas.

Em indústrias de alimentos, a inulina é considerada um ingrediente alimentício, atualmente integrando os “alimentos funcionais”. Estes além de prover as necessidades nutricionais básicas, podem melhorar algumas funções fisiológicas, eventualmente prevenindo a ocorrência de doenças.

Quando incorporada à dieta, a inulina atua como “prebiótico”, promovendo o desenvolvimento seletivo de microrganismos benéficos. Além dessa ação, apresenta também outras funções na saúde, agindo como fibras dietéticas. Este fato deriva da incapacidade do estômago e das enzimas do intestino delgado em hidrolisar a inulina e seus derivados, essa degradação só ocorre por meio de fermentação por bactérias no cólon.

O consumo de inulina e FOS também contribui para o melhoramento do equilíbrio mineral do cálcio, magnésio e ferro, e, possivelmente, apresenta um efeito anti-carcinogênico, estimulando a flora de *Bifidus* e assim o sistema imunológico.

A inulina também apresenta interesse tecnológico/funcional. Pode ser considerado um ingrediente alternativo que permite substituir gorduras com sucesso, produzindo sensação similar na boca. Também pode ser utilizada como fonte natural e alternativa de açúcar (frutose e FOS) com baixo valor calórico. Possui um alto conteúdo de frutose, o qual constitui uma importante matéria-prima para a produção de xaropes ricos em frutose.

Além das propriedades já referidas, a inulina exibe outras propriedades interessantes como: ação estabilizante de espumas e emulsões. O seu uso como modificador natural de textura é muito proveitoso, pois este é um atributo importante de produtos alimentícios para aceitação do consumidor. Estas características estão relacionadas com o comportamento da inulina em solução aquosa em diferentes concentrações.

Os métodos empregados atualmente para a extração de inulina envolvem processo em batelada, utilizando alho fatiado e água na proporção de 1:5, em temperaturas em torno de 80°C.

Logo, estes fatos justificam a necessidade de se aprofundar o conhecimento de técnicas e fatores atuantes nos processos de extração de inulina, além de apontar fontes alternativas para sua obtenção.

Ao longo deste trabalho identificou-se a temperatura ótima de extração e testou-se diferentes métodos de extração, incluindo o processo em coluna de leito fixo, sendo este um processo inédito para a extração de inulina.

O sistema de extração em coluna de leito fixo apresenta grandes vantagens quando comparado ao processo convencional em batelada. A operação em coluna é mais versátil, apresentando maiores facilidades no controle e na manipulação das condições operacionais e variáveis do processo. São equipamentos compactos, ocupando menor espaço,

permitindo um melhor manuseio das matérias-primas, partículas, solventes e aditivos, que são alimentados de forma contínua no processo. Além das vantagens apresentadas, o extrato obtido via processo em coluna, possui um baixo conteúdo de sólidos suspensos, não havendo a necessidade do processo de filtração, o qual foi utilizado no processo em batelada.

Neste trabalho realizou-se a modelagem e simulação dos dados experimentais provenientes dos processos em batelada e em leito fixo. Este estudo é de grande importância, pois possui a capacidade de prever o comportamento do sistema, além de satisfazer as necessidades de melhorias e melhor condução do processo. Com a determinação dos parâmetros de transporte é possível projetar sistemas mais eficientes de extração, corrigindo as deficiências encontradas nos projetos atuais.

1.2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é o estudo de diferentes condições e alternativas para a extração da inulina do alho (*Allium sativum L. var. Chonan*), apoiado sobre uma abordagem fenomenológica com a modelagem e simulação dos dados experimentais.

1.2.1 Objetivos Específicos

Entre os objetivos específicos deste trabalho, estão:

1. Estudar a extração da inulina a partir do alho fatiado por processo batelada sob diferentes temperaturas;
2. Caracterização dos extratos obtidos via processo batelada para as diferentes temperaturas testadas;
3. Estudar a extração da inulina por processo de maceração seguido de lavagem, em várias etapas;
4. Estudar a extração da inulina a partir do alho fatiado em coluna de leito fixo nas configurações de passagem única de solvente e com recirculação;
5. Simular, mediante a utilização de modelos fenomenológicos, os dados experimentais obtidos dos processos em batelada e em fluxo contínuo.

1.3 Estrutura do Trabalho

Este trabalho está estruturado em seis capítulos, iniciando-se por este, Capítulo I, o qual apresenta uma introdução referente ao assunto abordado e objetivos do estudo.

O Capítulo II apresenta a revisão bibliográfica tratando dos principais conceitos relacionados à matéria-prima utilizada (alho), bem como, das propriedades da inulina.

A metodologia experimental é apresentada no Capítulo III, o qual descreve os processos de extração estudados juntamente com a metodologia de caracterização dos extratos.

No Capítulo IV são apresentados os resultados referentes a todo o estudo experimental, iniciando-se pelos pré-testes realizados em batelada, extração da inulina em batelada em diferentes temperaturas, extração por maceração e por fim operação em coluna sem e com recirculação do solvente.

A descrição da modelagem e simulação dos dados experimentais é apresentada no Capítulo V, o qual trata dos resultados obtidos com o ajuste dos modelos estudados aos dados experimentais referentes aos processos de extração em batelada e em leito fixo com fluxo contínuo de solvente.

E para finalizar, o Capítulo VI apresenta as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresentam-se dados referentes à matéria-prima utilizada no estudo de extração de inulina do alho (*Allium sativum* L.), juntamente com as propriedades da inulina, desde propriedades químicas e físico-químicas até aspectos funcionais, os quais tornam a inulina um importante ingrediente funcional e de grande importância na indústria alimentícia.

2.1 ALHO

2.1.1 Origem Botânica

O alho é uma espécie cultivada há milhares de anos, sendo o seu centro principal de origem as zonas temperadas da Ásia Central, de onde se espalhou para a região do Mediterrâneo, para constituir o centro secundário de expansão, onde suas virtudes são talvez ainda mais consideradas do que em qualquer outra região do mundo.

Allium sativum L. é uma espécie diplóide ($2c = 16$), assexuada e vivípara. Da família *Aliaceae*, é uma planta herbácea que atinge 0,40 – 0,70 m de altura, dependendo da cultivar (Figura 2.1). Possui folhas lanceoladas, com o limbo medindo de 0,20 a 0,30 m de comprimento. O pseudocaulé é formado pelas bainhas das folhas, as quais se implantam em um caule pequeno e achatado. Sob condições climáticas favoráveis, as gemas do caule desenvolvem-se formando cada uma um bulbilho, que em seu conjunto formam o bulbo. O bulbo é arredondado, às vezes levemente periforme, sendo constituído por 5 até 20 bulbilhos, às vezes mais. Estes últimos têm geralmente morfologia ovóide-arqueada, algo faciforme, sendo envoltos por duas (raramente uma ou mais de duas) folhas protetoras (brácteas), de coloração branca ou arroxeadas. Os bulbilhos estão ligados ao caule pela base, estando recobertos por várias folhas, que em seu conjunto constituem a capa (túnica). A capa é delgada, de coloração branca, arroxeadas ou amarronzadas, o que confere uma aparência suja ao conjunto. Estas folhas tornam-se quebradiças, quando secas, possibilitando assim um preparo para a embalagem e a venda. Na porção basal do caule

fica situado o sistema radicular. As raízes formam um sistema radicular do tipo fasciculado, atingindo profundidades desde 40 até 82 cm. As folhas nascem na parte superior do caule, variando de estreitas a largas podendo a superfície apresentar-se lisa ou com maior cerosidade. O escapo floral, quando presente, tem sua origem no centro do bulbo (VIERA, 2004).



Figura 2.1 – Alho (*Allium sativum* L.)

2.1.1.1 Cultivar Chonan

Esta cultivar apresenta um bom vigor vegetativo. As plantas têm folhas largas, de coloração verde-cerosa e o ângulo de inserção no pseudo-caule é intermediário. Demonstra maior exigência de clima frio que as demais cultivares, razão pela qual comporta-se bem nas zonas produtoras de Santa Catarina e ao norte do Rio Grande do Sul. Os bulbos têm base saliente, com túnicas externas brancas. Os bulbilhos são arroxeados e o número destes por bulbo varia de 12 a 17. Possui resistência moderada à ferrugem e ao superbrotamento e o ciclo varia de 150 a 170 dias. Conserva-se bem em armazenamento (GARCIA *et al.*,1984).

2.1.2 Cultivo do alho

Para o cultivo do alho, devem-se separar os dentes do bulbo, enterrando-os a uma profundidade de cerca de 6 cm, com a extremidade em bico voltada para cima. São

semeadas as fileiras (distantes entre si em cerca de 30 a 50 cm), deixando-se aproximadamente 15 cm entre uma planta e outra.

Quanto ao tipo de solo, a planta de alho prefere solos leves, finos, ricos em matéria orgânica e bem drenados. Não suporta terrenos úmidos. Solos pesados e mal drenados não permitem o bom desenvolvimento das raízes, prejudicando a nutrição da planta.

No que diz respeito às condições climáticas, o alho é uma cultura de clima frio, suportando bem baixas temperaturas, sendo, inclusive, resistente a geadas. A planta exige pouco frio no início da cultura, muito no meio do ciclo e dias longos no final. Portanto, temperatura e fotoperíodo são fatores de clima extremamente importantes à cultura do alho, influenciando na fase vegetativa, no bom desenvolvimento e na produtividade. O comprimento do dia, ou fotoperíodo, determina em que região e em que época cada variedade deve ser plantada. No alho, tais fatores têm papel visivelmente mais destacado.

Quanto à colheita, de modo geral, colhe-se a planta quando ela apresenta, no final do ciclo, três a quatro folhas verdes e as demais secas. Após a colheita, os bulbos devem secar ao sol, por três a quatro dias, preferivelmente em gavetas de madeira, evitando que sejam banhados por chuva. O armazenamento pode ser feito em câmaras frias a 0°C, com umidade de 70 a 75%. O alho é uma das poucas hortaliças que deve ser armazenada sob umidade relativa do ar baixa.

Embora o alho possa ser cultivado com sucesso em quase todo o Brasil (exceto na maior parte da Amazônia), nosso país não é auto-suficiente na cultura, realizando importações anuais, principalmente da Argentina, para abastecer o mercado interno. A Tabela 2.1 mostra o período de plantio recomendado para as regiões brasileiras.

Tabela 2.1 - Época de plantio.

Sul	Sudeste	Nordeste	Centro-oeste	Norte
maio/junho	março/abril	maio	março/abril	*

* Não recomendado

2.1.3 Composição química

Na Tabela 2.2 observa-se a composição química do alho. Pode-se constatar-se que o alho apresenta altos níveis de fósforo, potássio, compostos sulfúricos e zinco, baixo conteúdo de cálcio, magnésio, sódio, ferro, manganês e vitaminas do complexo B (AGARWAL, 1996 *apud* ABIB, 2004).

Tabela 2.2 – Composição centesimal do alho.

Umidade (%)	67,5	Fósforo (mg)	149
Energia (kcal)	113	Ferro (mg)	0,8
Proteína (g)	7,0	Sódio (mg)	5,0
Lipídios (g)	0,2	Potássio (mg)	535
Colesterol (mg)	NA	Cobre (mg)	0,15
Carboidratos totais (g)	28,7	Zinco (mg)	0,8
Carboidratos “disponíveis” (g)	23,9	Retinol (mcg)	NA
Fibra alimentar (g)	4,3	Tiamina (mg)	0,18
Cinzas (g)	1,3	Riboflavina (mg)	Tr
Cálcio (mg)	14	Piridoxina (mg)	0,44
Magnésio (mg)	21	Niacina (mg)	*
Manganês (mg)	0,24	Vitamina C (mg)	*

Fonte: Tabela Brasileira de Composição dos Alimentos, 2006 / Tabela de Composição dos Alimentos da USP

Abreviações: NA: não aplicável; Tr: traço; (*) as análises estão sendo reavaliadas.

2.1.4 Propriedades físicas

Haciseferogullari *et al.* (2004) estabelecem a massa de 1000 segmentos, área projetada, volume, densidade, porosidade e dureza. Estas propriedades são mostradas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Algumas propriedades físicas de segmentos de alho à 66,32 % m.c.d.b.

Propriedades	Valores
Área projetada (cm ²)	4,54 ± 0,29
Volume (mm ³)	2245,64 ± 149,16
Densidade mássica (kg/m ³)	478,75 ± 4,67
Densidade do segmento (kg/m ³)	1054 ± 17,08
Porosidade (%)	54,16 ± 1,50
Velocidade terminal (m/s)	7,24 ± 1,14
Dureza (N)	13,78 ± 0,48
Massa de 1000 segmentos (g)	2383,80 ± 67,95

Abreviações: m.c.d.b.: conteúdo de umidade de bulbo seco.

Fonte: HACISEFEROGULLARI *et al.* (2004)

Hacisferogullari *et al.* (2004) também determinou as propriedades físicas de segmentos do alho. A Tabela 2.4 mostra as seguintes propriedades: diâmetro, número de segmentos dos bulbos de alho, comprimento, largura, espessura, massa, média geométrica do diâmetro e esfericidade.

Tabela 2.4 – Propriedades dimensionais do alho (inteiro e segmentos) à 66,32% m.c.d.b.

Propriedades	Valores
Diâmetro do alho inteiro (mm)	46,51 ± 0,57
Peso do alho inteiro (g)	32,81 ± 1,09
Nº de segmentos do alho inteiro	17,56 ± 0,40
Comprimento dos segmentos de alho (mm)	27,24 ± 0,30
Largura dos segmentos de alho (mm)	14,46 ± 0,43
Espessura dos segmentos de alho (mm)	9,25 ± 0,24
Massa dos segmentos de alho (g)	2,25 ± 0,12
Média geométrica do diâmetro dos segmentos de alho (mm)	15,15 ± 0,24
Esfericidade dos segmentos de alho	0,55 ± 0,01

Fonte: HACISEFEROGULLARI *et al.* (2004)

Abreviações: m.c.d.b.: conteúdo de umidade de bulbo seco.

2.1.5 Aspectos fitoterápicos

A utilização de substâncias naturais no tratamento das mais diversas patologias é antiga e vem reflorescendo com grande força no presente. O alho tem efeito multiterapêutico em humanos, sendo que as primeiras evidências descritas pelos antigos sobre sua ação medicinal eram de ser um potente antibiótico. Relatos posteriores demonstraram efeitos benéficos na prevenção de doenças cardiovasculares como a aterosclerose e doenças coronarianas com redução nos níveis de colesterol, triglicérido e pressão arterial, além de possuir atividade anti-trombótica com atuação sobre as plaquetas. Mostrou também que ajuda a diminuir o câncer de mama, pele e pulmão, além de prevenir o câncer do cólon e do esôfago (ALI *et al.*, 2000). A inibição da carcinogênese por constituintes do alho tem sido observada em animais. Acredita-se que a atividade anti-cancerígena do alho deve ocorrer principalmente pela presença de dialil-sulfeto e de seus derivados oxidados dialil-sulfóxido e dialil-sulfona (MONTANARI *et al.*, 2002; SHUKLA & KALRA, 2006)

Benkeblia (2005) destaca que extratos de *Allium* possuem propriedades antioxidantes, as quais estão correlacionadas ao conteúdo total de compostos fenólicos.

Porém, além dos compostos fenólicos, componentes sulfurosos podem estar envolvidos na avaliação destas propriedades. Também ressalta que o cozimento reduz a atividade antioxidante dos extratos.

2.1.6 Conteúdo de Inulina no alho (*Allium sativum* L.)

Darbyshire & Henry (1978) e (1981) demonstraram a presença de 1-kestose e neokestose tipo frutanas com tamanho de cadeia de 2 a 50 monômeros. O conteúdo de carboidratos solúveis nos bulbos do alho é de 25,2%, o qual é cinco vezes superior ao conteúdo da cebola. Asami *et al.* (1989) encontrou 42,9% de sólidos secos (DS) em alho fresco. Em USDA (NDB Nº 11215) Manual de Composição dos alimentos (1984) *apud* Van Loo *et al.* (1995) é mencionado 41,1% de sólidos secos e conteúdo de carboidratos totais de 33,07%. Com base nos dados citados anteriormente, Van Loo *et al.* (1995) concluiu que o conteúdo de inulina no alho fresco pode ser estimado em 16,1%.

Van Loo *et al.* (1995) analisou experimentalmente a quantidade de inulina no alho fresco, por meio de extração em batelada na proporção de 1:5 (amostra : água) à 75°C, e encontrou 12,98% de conteúdo de inulina em alho. Destacou também que 75% da inulina encontrada possui um relativo grau de polimerização (DP), de 5 ou superior. A determinação do DP da inulina foi realizada por meio da completa hidrólise desta. A Tabela 2.5 mostra o conteúdo de inulina e de sólidos secos no alho.

Tabela 2.5 - Conteúdo de inulina e sólidos secos (DS) no alho.

Conteúdo de DS	34,7%
Distribuição do DP	% de carboidratos totais extraídos
DP5 e superior	74,8
DP4	± 1
DP3	± 1
DP2 (incluindo sacarose)	9,1
Glicose	0,6
Frutose	13,5

Abreviações: DS: sólidos secos, DP: grau de polimerização
 Fonte: Van Loo *et al.* (1995)

2.2 INULINA

2.2.1 Definição

A inulina é um importante carboidrato de reserva em plantas. Pertence ao grupo das frutanas, sendo sintetizada por uma grande variedade de plantas (aproximadamente 36.000 espécies, que representam 10 famílias) (ROBERFROID, 1993; GIBSON *et al.*, 1993 e 1995).

A inulina extraída de plantas, após a secagem, apresenta-se como um pó branco, amorfo, higroscópico, com odor e sabor neutros, densidade de aproximadamente 1,35 g/ml e peso molecular de 1600 g/gmol (HAULY, 2002).

Sendo uma frutana polidispersa, é constituída de uma mistura de polímeros e oligômeros superiores lineares de frutose. As unidades de β -D-frutofuranosil são mantidas entre si por ligações do tipo $\beta(2\rightarrow1)$, e possuem uma molécula de glicose na porção inicial de cada cadeia linear de frutose, a qual é unida por uma ligação tipo $(\alpha1 - \beta2)$, como na molécula de sacarose (ROBERFROID, 1993 e 2005; VAN LOO *et al.*, 1995).

Laurenzo *et al.* (1999) e Silva (1996) *apud* Leite (2001), definem a inulina como um frutooligossacarídeos composto por uma mistura de oligômeros de diferentes graus de polimerização (DP) que ocorre naturalmente em produtos vegetais. Segundo os autores, as inulinas produzidas por diferentes tipos de plantas, a diferentes estágios do ciclo de crescimento da planta, ou sob diferentes condições climáticas, irão, geralmente, apresentar diferentes graus médios de polimerização. Os diferentes graus de polimerização da inulina afetam suas propriedades físicas, como viscosidade e capacidade de formação de gel, sendo, portanto, uma importante característica a ser estudada.

O grau de polimerização destas cadeias (em média 30 unidades) pode alcançar 60 unidades de frutose (ROBERFROID, 1993; VAN LOO *et al.*, 1995; QUEMENER *et al.*, 1994).

A hidrólise da inulina por endoglicosidases produz oligômeros lineares. Estes são estruturalmente designados GF_n (onde G representa a molécula de glicose, F a molécula de frutose e n o número de unidades de frutose), e F_m, que é constituída apenas por frutose (onde m representa o número de unidades de frutose). Os valores de n e m variam entre 2 e 9. GF_n e F_m têm propriedades físico-químicas muito semelhantes, embora se verifique a presença de grupo terminal frutose redutor, os produtos tipo F_m são redutores, enquanto os GF_n são não redutores. Oligômeros de frutose são denominados de fruto-açúcar,

frutooligossacarídeos (FOS) ou, de forma simplificada, oligofrutoses (ROBERFROID, 1993). A estrutura química da inulina e da oligofrutose pode ser observada na Figura 2.2.

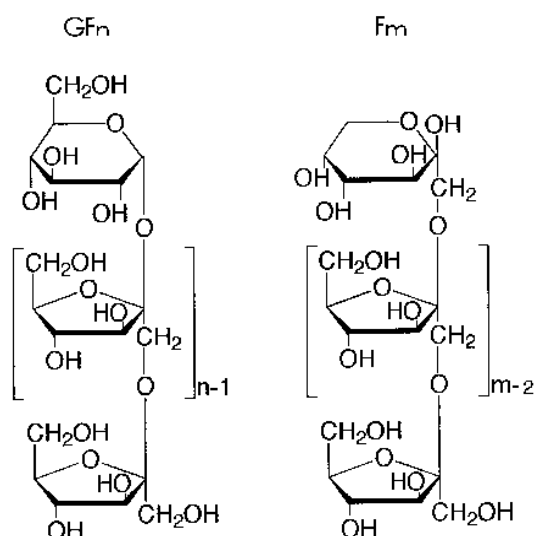


Figura 2.2 - Estrutura química da inulina (esquerda) e oligofrutose (direita).
Fonte: ROBERFROID (1993)

2.2.2 Propriedades químicas e físico-químicas da inulina

2.2.2.1 Solubilidade

A solubilidade da inulina varia de acordo com a temperatura da água. A solubilidade é de aproximadamente 6% a 10°C, enquanto que a 90°C é de 35%, o que dificulta seu emprego a temperatura ambiente. A inclusão de resíduos ainda que lipofílicos altera esta situação e tais derivados têm demonstrado capacidade de induzir enzimas desfragmentadoras de inulina, ou seja, as inulinases (HAULY, 2002).

A inulina é levemente solúvel em água para temperaturas abaixo de 50°C. Para temperaturas mais elevadas, essa solubilidade tende a se elevar substancialmente, sendo, portanto, preferível solubilizar a inulina a temperaturas entre 80 e 90°C. As temperaturas elevadas além de aumentar a taxa de solubilização da inulina, também inativam as enzimas presentes, as quais podem interferir em processos posteriores. Além disso, o uso de altas temperaturas no processo de extração resulta em menores quantidades de compostos nitrogenados no produto final (LEITE, 2001).

Sob condições normais, a inulina é dispersível em água, mas pode ter tendência a precipitar devido às suas características altamente higroscópicas. A dispersibilidade pode ser melhorada através da adição de açúcar ou amido (LEITE, 2001).

A inulina tem uma capacidade de ligação de água de 2:1, ou seja, duas moléculas de água para cada molécula de inulina. Em solução, a inulina reduz o ponto de congelamento da água e aumenta o ponto de fusão (HAULY, 2002).

2.2.2.2 Viscosidade

Por ser um produto com solubilidade variável com a temperatura, a inulina sofre uma separação de fases ao ser resfriada, originando uma fase precipitada mais viscosa, e uma fase sobrenadante, de menor viscosidade (LEITE *et al.*, 2004).

A funcionalidade da inulina está baseada em seu efeito sobre soluções aquosas a vários níveis de sólidos. À medida que a concentração de inulina aumenta, a viscosidade aumenta gradativamente.

Para formar gel, a inulina tem que estar numa concentração em que se apresente em discretas partículas. Assim, quando o nível de inulina alcança 30% de sólidos em solução aquosa, a combinação inulina - água inicia a gelificação. Neste nível, o gel é formado sob resfriamento por 30 a 60 minutos. Quando o nível de inulina aumenta, o gel precisa de menos tempo para ser formado, sendo praticamente instantâneo quando o nível de sólidos em solução está entre 40 – 45%.

O gel de inulina é muito cremoso e assemelha-se à textura da gordura ao toque e sua consistência depende principalmente da concentração de inulina entre outros fatores (GRUHN, 1994).

A disponibilidade de água é o fator que mais afeta as características do gel. Entretanto, o tamanho da cadeia de inulina (grau de polimerização), concentrações de mono e dissacarídeos presentes, tamanho das partículas de inulina, método de preparação, temperatura, adição de outros hidrocolóides e cátions mono e divalentes também podem afetar o gel (HAULY, 2002).

2.2.2.3 Estabilidade

Os frutooligossacarídeos são bastante estáveis a pH maiores que 3 e temperaturas inclusive superiores a 140°C, da mesma maneira que a sacarose. Mantidas sob refrigeração, as soluções aquosas de FOS são estáveis por vários meses ou mais de um ano.

A maior mudança que poderia sofrer os FOS em soluções aquosas é a hidrólise. Segundo Torrez Quinteros (2000), a pH 3,5 uma solução a 10% tratado a 145°C por 10 segundos hidrolizou-se menos de 10%, o mesmo que ocorreu a 95°C por 5 minutos ou 70°C por 60 minutos. Depois de 2 dias a 30°C, menos de 5% se hidrolisa.

A estabilidade térmica dos FOS foi relatado como sendo superior à da sacarose, na faixa de pH da maior parte dos alimentos (pH 4 - 7).

2.2.3 Propriedades funcionais da inulina

Segundo Roberfroid (1999) e (2002), alimento funcional é aquele que contém, em concentração adequada, um ou mais componentes que afetam as funções no corpo e produzem efeitos celulares e fisiológicos positivos. Estes alimentos desempenham três funções no corpo, sendo função nutricional, organoléptica e função relacionada à prevenção de doenças, à promoção da saúde e a restauração das funções orgânicas.

Segundo Van Loo *et al.* (1999), os FOS, a inulina e muitos oligossacarídeos não digeríveis, após a ingestão, escapam à digestão no intestino delgado e são substratos potenciais para a hidrólise e fermentação por bactérias do intestino. As principais conseqüências da fermentação são as seguintes:

- Aumento da biomassa bacteriana que conduz a um aumento na produção fecal;
- Produção de ácidos graxos de cadeia curta como alguns dos produtos finais do processo de fermentação;
- O efeito prebiótico.

Sendo a inulina e as oligofrutoses resistentes à digestão na porção superior do trato intestinal, ambas alcançam o intestino grosso praticamente intactas, onde são fermentadas pelas bactérias, podem então ser classificadas como fibras alimentares solúveis (ROBERFROID, 1993).

Van Loo *et al.*, (1999) demonstrou que o efeito prebiótico é a promoção do crescimento de bifidobactérias em detrimento de outros microrganismos (potencialmente

patogênicos). No que diz respeito às doses bifidogênicas de frutanos, pode-se afirmar que cerca de 4 g/dia seriam suficientes para um adulto.

Há evidências crescentes que os FOS melhoram a biodisponibilidade de alguns minerais, onde apontam uma maior absorção de cálcio no homem acompanhado de um acréscimo da densidade da massa óssea. Isto poderia indicar que o consumo da inulina reduz o risco da osteoporose (VAN LOO *et al.*, 1999; COXAM, 2005)..

Van Loo *et al.*, (1999) indica que o consumo dos frutanos do tipo inulina aumenta a absorção de cálcio, e possivelmente de magnésio e ferro.

Existem vários estudos que sugerem a administração de inulina como uma forma de diminuir alguns lipídios séricos. Segundo Van Loo *et al.*, (1999) o consumo de inulina e de oligofrutoses pode afetar o metabolismo lipídico humano no sentido de diminuir o colesterol total.

Segundo Reddy (1999), a administração de dietas com prebióticos tais como oligofrutose, inulina e culturas liofilizadas de *B. longum* inibem a formação de lesões pré-neoplásticas no cólon.

Taper & Roberfroid (1999) e (2002) implantaram células tumorais de dois tipos, hepáticas e mamárias em ratos, e na seqüência, os trataram com 150 g/kg de FOS ou inulina. Houve uma redução no crescimento dos tumores com relação ao placebo. Os frutanos agem pela sua ação redutora da glicose e da insulina; sendo assim, as células tumorais aproveitam pouco a glicose e não se desenvolvem. Simultaneamente, haveria uma mudança na sensibilidade à insulina, o que seria parte do mecanismo da inibição do crescimento tumoral.

Com base em diversos estudos, Van Loo *et al.*, (1999) concluíram que os dados obtidos são consistentes e permitem dizer que existe uma redução evidente dos riscos de câncer de cólon em animais, sendo preciso estender as pesquisas a humanos.

2.2.4 Valor calórico

O valor energético dos fosfooligossacarídeos foi estimado por Molis *et al.*, (1996) utilizando a Equação 2.1:

$$\text{Valor energético} = [(1 - A - B) \times 16,7 \text{ kJ/g}] + [(A - C) \times 8,4 \text{ kJ/g}] \quad (2.1)$$

Onde:

A fração não absorvida no intestino delgado

B	fração excretada na urina
C	fração excretada pelo intestino
16,7 kJ/g	conteúdo de energia dos FOS absorvidos no intestino delgado
8,4 kJ/g	energia disponível devido à digestão dos FOS no intestino grosso

O valor energético dos FOS obtido foi de 9,5 kJ/g.

2.2.5 Ocorrência natural

A inulina é um carboidrato largamente encontrado na natureza, funcionando como carboidrato de reserva em muitas plantas. As plantas apresentam hidrólise da inulina endógena em moléculas de menor grau de polimerização, o que permite a sobrevivência destas plantas durante o inverno em regiões frias e moderadamente frias, e atua na osmorregulação (HAULY, 2002).

Dentre as plantas que contém inulina, muitas fazem parte da dieta humana básica há muito tempo, sendo a cebola a mais consumida entre elas. A concentração de inulina em cada planta depende muito da variedade, do tempo decorrido desde a colheita até a utilização desta e das condições de estocagem. Os carboidratos existentes na cebola incluem glicose, frutose e sacarose juntamente com uma série de oligossacarídeos. Estes carboidratos podem chegar a 65% ou mais do peso seco (DARBYSHIRE e HENRY, 1978).

Outros vegetais do mesmo gênero da cebola, que contém inulina são alho-poró e alho, para os quais Van Loo *et al.*, (1995) determinou que o conteúdo de inulina é de 2,9% em folhas frescas de alho-poró e 12,98% em peso fresco de alho.

Van Loo *et al.*, (1995) apresentam outros vegetais que contém quantidades consideráveis de inulina e são bastante consumidos, entre eles, destacam-se a alcachofra de Jerusalém que contém, em base fresca, cerca de 17% de inulina; a chicória com 15,2 a 20,5% de inulina em suas raízes; e dente de leão com cerca de 12,8% em peso fresco.

Além dos vegetais, muitos cereais também contém inulina. Entre eles estão o trigo, a cevada e o centeio, com concentrações variando entre 0,5 – 4%.

Dentre as frutas, Van Loo *et al.*, (1995) apresentam a banana com cerca de 0,3% de inulina em fruta fresca e as raízes do yacon com 3 -10%.

A Tabela 2.6 mostra o conteúdo de inulina, oligofrutose (FOS) e os carboidratos encontrados para várias plantas alimentícias.

Tabela 2.6 - Inulina e oligofrutose (FOS) (% do peso fresco) e carboidratos encontrados em plantas comestíveis.

Plantas	Parte comestível	% inulina	% FOS	Carboidrato encontrado
Cebola	Bulbo	2-6	2-6	Glicose, Frutose e Sacarose
Alcachofra de Jerusalém	Tubérculo	16-20	10-15	1-kestose
Chicória	Raiz	15-20	5-10	ND
Alho-porró	Bulbo	3-10	2-5	ND
Alho	Bulbo	9-16	3-6	1-kestose e Neokestose
Alcachofra	Folhas centrais	3-10	<1	ND
Banana	Fruta	0,3-0,7	0,3-0,7	Glicose, Frutose, Sacarose e Neokestose
Centeio	Cereal	0,5-1	0,5-1	Nistose e Neokestose
Cevada	Cereal	0,5-1,5	0,5-1,5	1-kestose
Trigo	Cereal	1-4	1-4	1-kestose, Nistose e neokestose
Dente de Leão	Folhas	12-15	ND	ND
Yacon	Raiz	3-19	3-19	ND
Barba de bode	Folhas	4-11	4-11	ND
“Murnong”	Raiz	8-13	ND	ND
“Salsify”	Tubérculo	4-11	ND	ND

ND = dado não disponível

Fonte: VAN LOO *et al.*, 1995

2.2.6 Aplicações da inulina

Recentemente a inulina foi identificada como um ingrediente capaz de substituir a gordura ou o açúcar. Devido às diferenças no tamanho das cadeias entre inulina e oligofrutoses, existem diferenças também nos atributos funcionais tecnológicos destes compostos.

Devido ao fato de apresentar cadeia maior, a inulina é menos solúvel que as oligofrutoses e tem a habilidade de formar microcristais de inulina quando misturadas em água ou leite. Estes microcristais não são percebidos na boca, mas interagem para formar uma textura finamente cremosa que promovem na boca uma sensação semelhante à da gordura. Inulina tem sido usada com sucesso como substituto de gordura em vários produtos alimentares como bolos, chocolates, embutidos e produtos lácteos (NINESS, 1999; NARINDER *et al.*, 2002; HAULY, 2002).

As oligofrutoses ou frutooligossacarídeos (FOS) constituem-se de cadeias menores e possuem qualidades funcionais similares aos xaropes de sacarose ou glicose. São mais solúveis que a sacarose e fornecem entre 30 – 50% da doçura desta. As oligofrutoses contribuem para incorporar produtos lácteos e melhorar a umectância de produtos de panificação, diminuir o ponto de congelamento de sobremesas congeladas, fornecer crocância a biscoitos de baixo teor de gordura, e agir como um aglutinante em barras nutricionais de granola. Deste modo, elas exercem o mesmo papel que a sacarose, mas tem as vantagens de apresentar menor valor calórico, enriquecer o teor de fibras e outras propriedades nutricionais em alimentos. Adicionalmente, é utilizada em combinação com adoçantes de alta intensidade em substituição à sacarose, fornecendo um perfil de doçura bem balanceado e mascarando o sabor residual de aspartame (HAULY, 2002; FRANCK, 2002)

A inulina poder ser utilizada em produtos de panificação e produtos de cereais para o controle da umidade e viscosidade (LEITE, 2001; NOGUEIRA, 2002):

A inulina é utilizada para enriquecer com fibras produtos alimentares. Diferentemente de outras fibras, não tem sabores adicionais, e pode enriquecer os alimentos sem contribuir muito com a viscosidade. Estas propriedades permitem a formulação de alimentos com alto teor de fibras mantendo a aparência e o gosto das formulações padrões.

Os produtos comerciais Raftiline[®] e Raftilose[®] são exemplos da aplicação comercial da inulina como ingrediente funcional. A Raftiline[®] age como suplemento de fibra dietética e como substituto de gordura ou açúcar. Esta propriedade tecnológica foi denominada pelo grupo Rhone Poulenc como Raftereming, onde o produto em pó pode ser convertido em um creme com textura semelhante à gordura. Em produtos lácteos, melhora a estabilidade de emulsões, não produzindo sabor residual e suas propriedades físicas são similares às do xarope de glicose; contribui para o abaixamento do ponto de congelamento e elevação do ponto de ebulição. Na Europa, a Raftilose[®] é comumente utilizada como substituto de gordura em sorvetes, sobremesas e produtos lácteos.

A aplicação da inulina, entretanto, não se limita à indústria alimentícia. Existem registros do uso de inulina na indústria farmacêutica e na produção de alimentos funcionais. Taper & Roberfroid (1999) relatam o uso da inulina na produção de alimentos funcionais para prevenção de câncer de mama. COXAM (2005) apresentou um estudo para a prevenção de osteoporose utilizando dieta rica em frutanas do tipo inulina. Taper & Roberfroid (2002) e Reddy (1999) citam que o uso de dieta rica em inulina e oligofrutose reduz a incidência de câncer.

2.2.7 Processo de obtenção da inulina

Leite (2001) realizou um processo para a obtenção do extrato de inulina e posterior separação a partir de raízes de chicória, o qual compreendeu as seguintes etapas:

- Extração: para a extração, adicionou-se água às raízes de chicória trituradas na proporção de 1:2 e levou-se essa mistura a um tacho encamisado a vapor, a 70 e 80° C, com agitação, durante 1 hora.

- Filtração: o extrato obtido foi filtrado para a retirada de pedaços ou partículas de raízes trituradas, primeiramente em uma peneira comum e em seguida em um filtro fino.

- Concentração: o extrato obtido foi levado a um evaporador encamisado a vapor, à 70°C, até que se obtivesse uma concentração de aproximadamente 24° Brix.

- Resfriamento / Congelamento: para a obtenção da separação de fases, o extrato líquido concentrado foi resfriado sob três condições distintas de temperatura: à 8°C, correspondente à temperatura de um refrigerador, à -11°C, correspondente à temperatura de congeladores residenciais, e à -15°C, em freezer horizontal.

As amostras resfriadas à temperatura de 8°C foram mantidas a essa temperatura durante 42 horas. Após esse período, as diferentes fases foram separadas e armazenadas em congelador para evitar sua deterioração. As amostras congeladas, correspondentes às temperaturas de -11°C e -15°C, para a separação de fases, foram primeiramente descongeladas e mantidas em refrigerador, também durante 42 horas, de forma a anular a interferência do fator tempo. Após esse período, as fases também foram separadas e armazenadas em congelador.

A Figura 2.3 mostra as etapas envolvidas na obtenção do extrato líquido de inulina e no abaixamento de temperatura.

- Formulação do material de parede: a fase precipitada das amostras foi formulada com amido modificado (Dextrina 17) e com amido hidrolisado (Lore malt 2002), fornecido pela Cia. Lorenz do Brasil. A proporção de material de parede empregada foi de 15%, dividido igualmente entre os dois tipos de amido. A preparação das suspensões foi realizada por simples mistura.

- Obtenção do extrato de raiz de chicória em pó: as fases precipitadas obtidas para as diferentes temperaturas de resfriamento foram levadas para secagem por atomização no spray dryer, à temperatura entre 186 e 193°C, para obtenção do produto em pó. A secagem foi realizada para cada uma das fases precipitadas em duas condições: fase precipitada pura e formulada com material de parede.

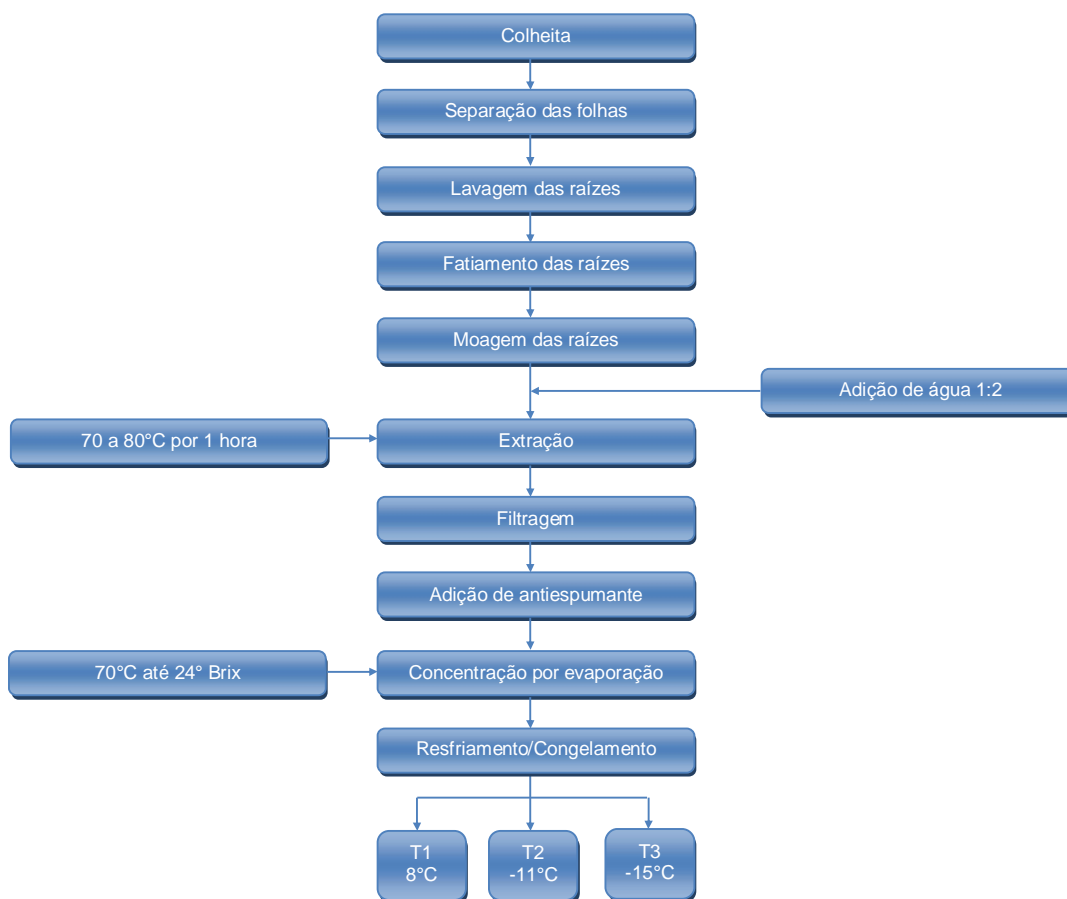


Figura 2.3 - Processos para obtenção do extrato e separação de fases.
Fonte: LEITE (2001)

López-Molina *et al.* (2005) apresentaram um estudo do processo de extração de inulina de alcachofra, o qual foi realizado em solução aquosa. O líquido extraído foi filtrado e concentrado por meio de ultrafiltração; em seguida a maioria dos componentes ácidos e pigmentos foram removidos por cromatografia de troca iônica. O extrato concentrado foi submetido a um processo de precipitação à baixa temperatura (-24 a 16°C), seguido de centrifugação por 15 a 45 minutos. Os resultados mostraram uma tendência no aumento da massa de inulina precipitada com o aumento do tempo de precipitação e decréscimo da temperatura, independente da velocidade e tempo de centrifugação. A precipitação de inulina apresentou rendimento máximo após 12 horas a -24°C.

Franck (2002) apresenta um processo de produção de extrato de inulina a partir de raízes de chicória. A extração é realizada por difusão em água quente, seguido de processos de purificação (como por exemplo cromatografia de troca iônica), e então evaporação e secagem em spray-dryer. Este processo é representado na Figura 2.4.

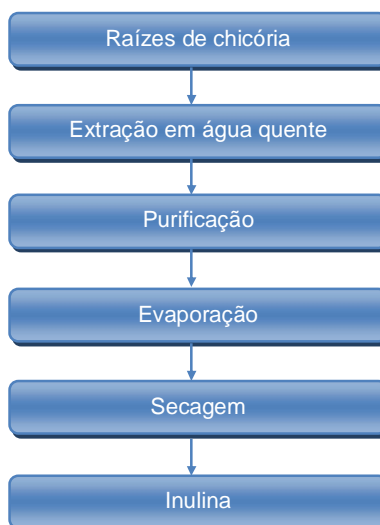


Figura 2.4 - Processo de extração de inulina a partir de raízes de chicória.
Fonte: FRANCK (2002)

Carvalho *et al.*, (1998) extraíram frutanas (inulina) de raízes de *Vernonia herbacea*. Primeiramente, as raízes foram fatiadas e fervidas em solução de etanol 80% por 3 minutos para desnaturação enzimática. Foram então colocadas em água à 80°C por 15 minutos e centrifugadas por 15 minutos. O resíduo foi extraído novamente como descrito acima, e então submetido a duas extrações em água por 30 minutos a 60°C. O sobrenadante foi concentrado, congelado, descongelado e centrifugado por 20 minutos a 5°C. O precipitado contendo frutanas com alto peso molecular foi então diluído em água.

Nogueira (2002) obteve inulina em pó de raízes de chicória. Durante a extração, as raízes foram colocadas em uma autoclave a 120°C por 20 minutos; a fase líquida foi separada da fase sólida por filtração. O extrato foi concentrado num evaporador a vácuo à 55°C, até atingir a concentração de 22° Brix. A este extrato foi lentamente adicionada uma mistura de amido modificado (50%) e amido hidrolisado (50%), até completa dispersão. A secagem em spray dryer foi realizada em temperaturas entre 116°C a 214°C.

No artigo "Converting chicory not just a cup of coffee" da revista Applied Technology (1993), é apresentado um fluxograma de obtenção de dois produtos comerciais a partir das raízes de chicória, por difusão. O extrato passa pela etapa de refino seguida da secagem, originando o produto denominado Raftiline®. Este extrato pode seguir outro processo que consiste na reação de hidrólise enzimática, refino, concentração e secagem por atomização para a obtenção do produto Raftilose®, conforme ilustra a Figura 2.5.

Van Loo *et al.*, (1995), em estudo sobre a presença de inulina em produtos vegetais que fazem parte da dieta do oeste europeu utilizaram a extração por difusão em água

quente. Com a finalidade de prevenir a hidrólise por enzimas vegetais liberadas durante o processo de extração, água destilada fervente foi adicionada a uma amostra de produto vegetal macerada, na proporção mínima de 1:5 (amostra/água). A extração foi realizada em banho-maria a 75°C durante 1 hora, sob agitação constante.

Hoehn *et al.*, (1983) *apud* Leite (2001), descrevem um processo para obtenção de xarope de frutose a partir da inulina extraída de alcachofra de Jerusalém. O processo para a obtenção de inulina inclui a extração em água quente para solubilização da inulina. Os autores relatam a importância de se utilizar temperaturas elevadas (entre 80 e 90°C), uma vez que elas aumentam a solubilização da inulina e produzem um extrato mais puro, pela redução da remoção de compostos nitrogenados.

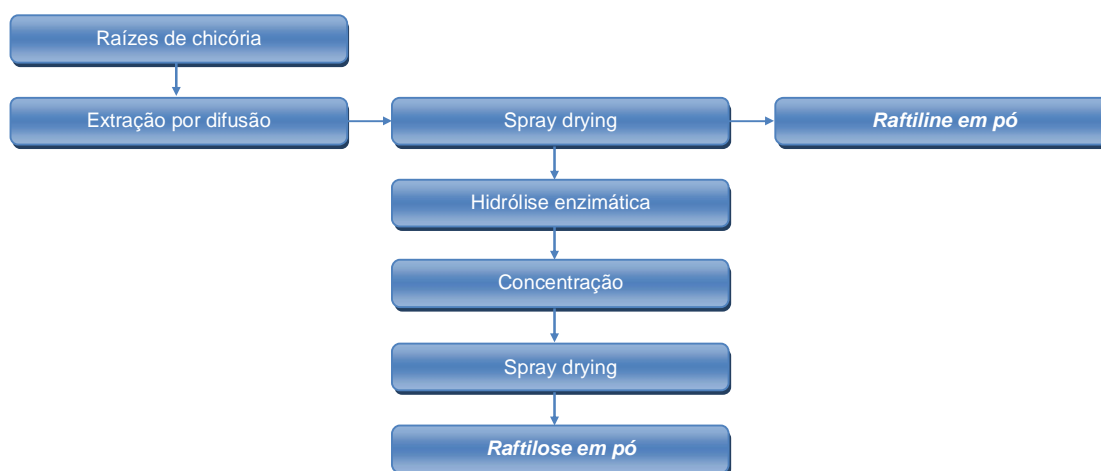


Figura 2.5 - Produção de Raftiline e Raftilose a partir de raízes de chicória.

Fonte: APPLIED TECHNOLOGY (1993)

Park *et al.*, (2003) *apud* Oliveira *et al.*, (2004) propõem um processo de obtenção de inulina e seus subprodutos a partir de tubérculos, descrevendo todas as técnicas envolvidas, desde a colheita da matéria-prima até a obtenção da inulina em pó e seus subprodutos. O processo proposto apresenta as etapas de pré-processamento, separação das folhas sãs, secagem, tratamento das raízes, moagem e peneiramento, extração da inulina das raízes secas, filtração da suspensão obtida, filtração com adoção de filtro de manta, obtenção dos sólidos, ultrafiltração ou separação por membranas, submissão das suspensões a um processo de concentração, secagem ou cristalização do concentrado, submissão do sólido grosso proveniente da etapa da filtração aos processos de obtenção do pó da raiz seca pobre em inulina. Descreve, ainda, as etapas que fornecem concentrado de inulina da raiz, etapa correspondente que obtém pó de inulina de 40 a 98% de concentração com 2 a 8% de

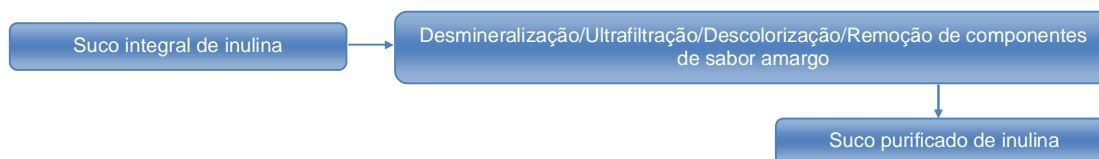
umidade final. Ainda prevê os processos biotecnológicos (processos de fermentação), como por exemplo, um componente em meio de fermentação semi-sólida na indução do crescimento de microrganismos (fungos) produtores de enzimas inulinasas.

Silva (1996) *apud* Leite (2001) descreve um processo de obtenção de inulina em pó conforme ilustra a Figura 2.6, onde são destacadas três etapas: extração, purificação do extrato e secagem em spray dryer.

Etapa 1 – Extração



Etapa 2 – Purificação



Etapa 3 – Secagem

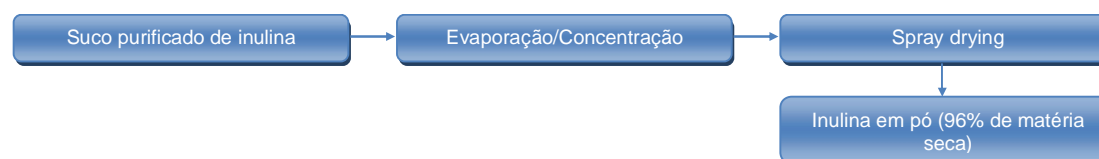


Figura 2.6 - Processo de obtenção de inulina em pó.
Fonte: SILVA (1996) *apud* Leite (2001)

2.2.8 Métodos de identificação e quantificação da inulina

Torrez Quinteros (2000) realizou a determinação do conteúdo de frutanos (glicose, frutose, sacarose e inulina) de raízes de yacon por CLAE. As amostras foram lavadas com água, evitando danificá-las, e a seguir secas com papel. Logo depois, foram cortadas longitudinalmente com uma faca e trituradas com um processador de alimentos. A Figura 2.7 mostra o procedimento utilizado.

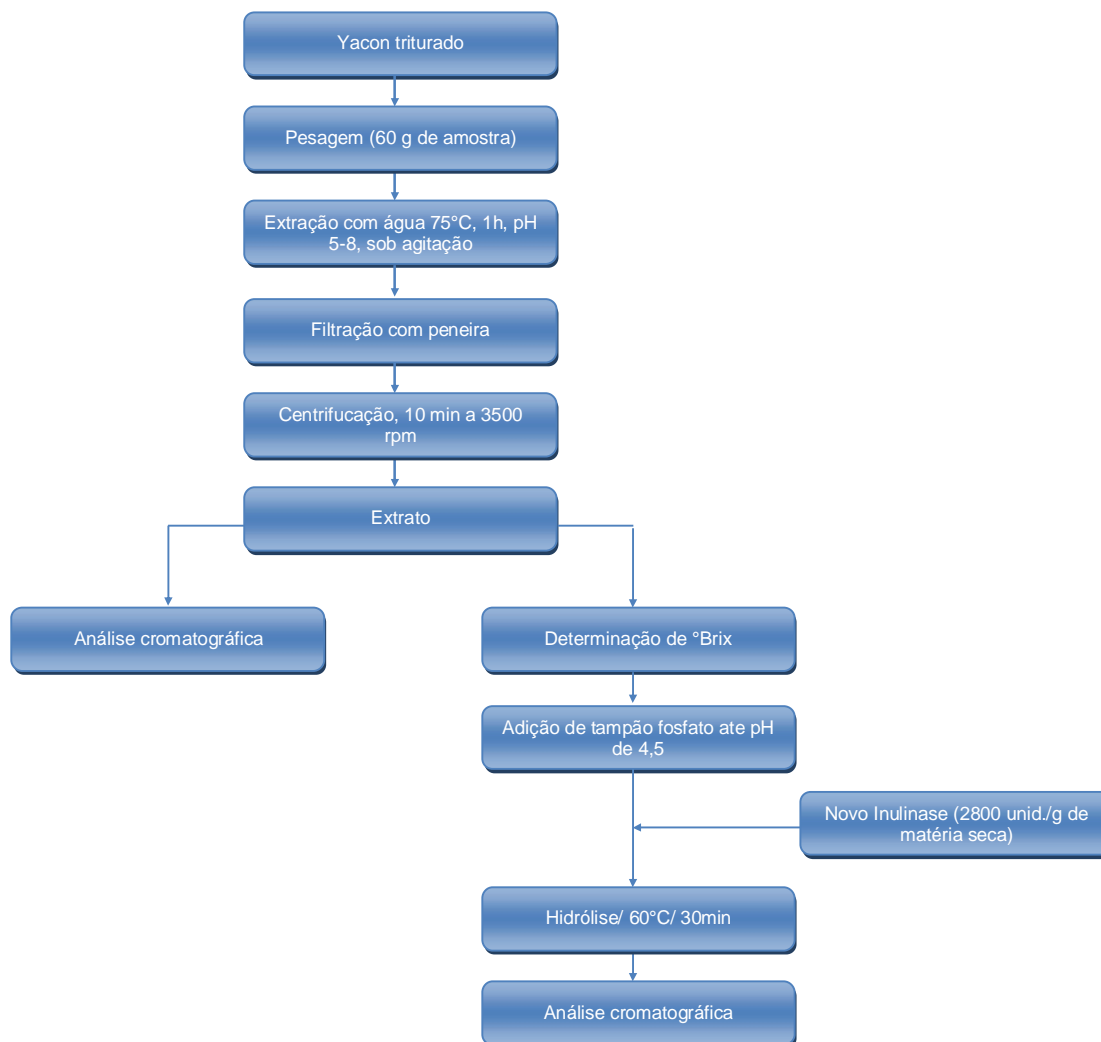


Figura 2.7 - Fluxograma para a determinação de glicose, frutose, sacarose e inulina .
Fonte: TORREZ QUINTEROS (2000)

A extração foi feita a pH > 5 para prevenir a hidrólise dos frutanos e as diferentes operações foram realizadas a temperatura 60°C para evitar riscos de infecções. A hidrólise enzimática dos frutanos foi executada com uso da enzima Novo Inulinase (Novo Nordisk, Dinamarca) para clivar as ligações β (2→1) dos frutanos produzindo frutose e glicose.

Usou-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência Perkin-Elmer, Liquid Chromatograph Series (Norwalk Co.) dotado de bomba e sistema de injeção Rheodyne, de índice de refração (Spectra Physics) e o integrador foi um Spectra Physics SP – 4290. A separação foi conduzida em coluna Aminex HPX87K (forma K⁺), com um tamanho de partícula de 9 μ m, eluindo a 0,55 ml/min com solução aquosa de KOH (pH 9,5). Como padrão interno usou-se Raftilose[®] hidratada, 450 ppm.

O método permitiu a separação da frutose, glicose e sacarose, porém, os frutanos não foram separados eficientemente. Contudo, foi possível avaliar o conteúdo de inulina analisando os carboidratos simples antes e depois da hidrólise. Para tanto, usou-se a Equação 2.3:

$$\text{Inulina (mg/100g)} = \frac{1}{1,1} [\text{fator de diluição 1 (v + w)} - \text{fator de diluição 2 (x + y + 1,05 z)}] \quad (2.3)$$

Onde:

- x mg de glicose no extrato, antes da hidrólise
- y mg de frutose no extrato, antes da hidrólise
- z mg de sacarose no extrato, antes da hidrólise
- v mg de glicose, após a hidrólise
- w mg de frutose, após a hidrólise

Determinação do grau de polimerização médio (DP) da inulina foi estimado pela relação frutose/glicose nos hidrolizados.

Torrez Quinteros (2000) analisou qualitativamente os frutanos por CLAE. O perfil de composição dos frutanos do yacon foi caracterizado pela distribuição do grau de polimerização. Utilizou-se para este propósito um cromatógrafo DIONEX 4500, equipado com um módulo de desgaseificação, um detector amperométrico (PAD), um sistema de auto-amostragem e um integrador Shimadzu C-R4AX. A coluna foi Carbopac PA1 (4 x 250mm, P/N 35391, S/N 3936) precedida por uma coluna protetora íon pac (HPIC AGGA P/N 037141 S/N 2106). O volume de injeção foi 50 µm de uma solução de cerca de 1% de carboidratos, e a separação operou-se através de um gradiente de três eluentes; NaOH 100 mM (A), NaOH 100 mM + Na Ac 400mM (B), NaOH 1M (C). Iniciou-se o gradiente com 96% de (A), 4% de (B) e 0% de C, para logo ir diminuindo (A) e aumentando (B) e (C). Finalmente, voltou-se para o mesmo gradiente inicial, após 96 minutos.

O método de cromatografia gasosa também foi utilizado por Torrez Quinteros (2000), para análise qualitativa de frutanos com grau de polimerização de 2 a 10. A preparação das amostras foi feita de acordo com o fluxograma da Figura 11.1, obtendo-se o extrato aquoso. Alíquotas, contendo aproximadamente 500 mg de carboidratos, foram pesadas e acrescentadas com 20 mg de fenil-β-D-glucopiranosídeo como padrão interno. A seguir, se fez a secagem a vácuo, oximação e silição. A oximação, no caso, evita a formação de mais de um pico para os açúcares não – redutores. Os carboidratos siliados foram extraídos com iso-octano e após centrifugação, 1 µl do sobrenadante de cada amostra foi injetado em

um cromatógrafo gasoso Carlo Erba HRGC 5300 HT, equipado com um injetor, uma coluna capilar (Altech, 6m x 0,53 mm, com espessura da camada de 0,1 µm) e um detector de ionização de chama. O gás transportador foi hélio e o detector foi alimentado com hidrogênio a 60 kPa e ar a 110 kPa. A temperatura do detector foi 460°C. A temperatura inicial da coluna foi de 105°C com aumento de 10 °C/min até atingir 440°C. Os resultados foram processados por um integrador HP 3396.

Leite (2001) e Nogueira (2002), realizaram análises de concentração de inulina através da cromatografia líquida de alta eficiência, em equipamento com coluna Aminex HPX-87C (250mm x 4mm), detector de índice de refração Waters, modelo 410, bomba para CLAE Waters modelo M-45. A fase móvel foi água a 0,3 ml/min, com um volume injetado de 20 µl. A temperatura da coluna foi de 80°C e a do detector de 40°C. A quantificação foi baseada no padrão de inulina preparado com a amostra Fluka (Bio Chemika).

Carvalho *et al.*, (1998) analisaram frutooligossacarídeos por meio da cromatografia de camada delgada (TLC) em sílica gel. Amostras foram preparadas como descrito em Carvalho & Dietrich (1993) *apud* Carvalho *et al.* (1998). Frutanas foram visualizadas borrifando “kestose-specific urea-phosphoric acid”. Inulina de raízes de *H. tuberosus* foi utilizada como material de referência.

Segundo Haully (2002), a inulina e as oligofrutoses podem ser analisadas utilizando o Método de Frutana descrito pela AOAC (Association of Official Analytical Chemistry) número 997.08 e integrada ao Método de Fibra Dietética Total da AOAC. Esse método mede a inulina total mais as oligofrutoses em qualquer produto alimentar, sendo um método bastante específico para ambas as substâncias e tendo se mostrado reprodutível. Podem ainda ser determinadas usando CLAE (cromatografia líquida de alta resolução) ou GLC (cromatografia líquida gasosa).

Lingyun *et al.*, (2000) apresentam a determinação e identificação de inulina extraída de raízes de alcachofra de Jerusalém. Carboidratos totais são determinados pelo método do ácido fenolsulfúrico, utilizando inulina (Raftiline GR[®]) como padrão. Açúcares redutores são identificados por meio do método ácido dinitrosalicílico usando D(-)-Frutose (M=180,16; Fluka) como padrão. O conteúdo de inulina foi determinado pela diferença entre carboidratos totais e açúcares redutores conforme a Equação 2.4.

$$\left(\begin{array}{l} \text{rendimento} \\ \text{de extração} \\ \text{de inulina (\%)} \end{array} \right) = \left[\left(\begin{array}{l} \text{conteúdo} \\ \text{de inulina} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{l} \text{volume} \\ \text{líquido extraído} \end{array} \right) / \left(\begin{array}{l} \text{massa de pó} \\ \text{de alcachofra} \end{array} \right) \right] \times 100 \quad (2.4)$$

A identificação da inulina extraída é realizada por meio da cromatografia de camada delgada usando “GF254 plates”. Utiliza-se butanol-isopropanol-água-ácido acético (7:5:4:2) como solvente. Após duas corridas, os açúcares podem ser visualizados como manchas azuis borrifando anilina-difenilamina-ácido fosfórico-acetona (1:1:5:50) e aquecendo à 85°C por cerca de 10 minutos (LINGYUN *et al.*, 2000).

CAPÍTULO III

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este capítulo apresentará a descrição dos experimentos realizados para a execução da proposta da dissertação. Será relatado o aparato experimental utilizado para a extração de inulina do alho em batelada, maceração e em coluna de leito fixo incluindo os respectivos procedimentos. Por fim, serão apresentados os métodos analíticos usados para a caracterização dos extratos obtidos para cada estudo de extração.

3.1 Matéria-prima

Alho (*Allium sativum L.*), variedade Chonan, tipo especial, classe 5, grupo roxo, sub-grupo nobre (Portaria nº 242, de 17/09/1992, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA), foi escolhido para este trabalho por apresentar propriedades nutricionais superiores a outras variedades, e por estar disponível durante todo o ano no Estado de Santa Catarina, onde foi desenvolvido o projeto.

3.2 Processo de extração em batelada

Com o objetivo de facilitar a remoção da casca dos dentes de alho, foi feito um tratamento prévio com imersão em água a cerca de 80°C por 3 minutos com agitação constante. Posteriormente descascou-se manualmente.

O procedimento de extração de inulina em batelada foi realizado em uma chapa aquecedora (Micro Química – MQAMA 301), utilizando alho fatiado-água na proporção de 1:5 (M/V) por 1 hora a 25, 45, 60, 75 e 90°C, com agitação constante, seguido de filtração em papel filtro.

O estudo do esgotamento da inulina do alho, nas mesmas temperaturas, foi realizado por meio de sucessivas extrações até o equilíbrio, ou seja, após passar por uma extração de 1 hora, o extrato juntamente com os pedaços de alho foram filtrados em papel filtro, a massa restante foi utilizada em uma nova extração de 1 hora, utilizando solvente puro em cada

extração. Repetiu-se este procedimento até a extração completa dos açúcares totais contidos na amostra. A quantificação de inulina foi realizada de forma indireta em triplicata.

Para verificar a evolução da extração de inulina ao longo do tempo, foram realizados ensaios cinéticos de 1 hora nas mesmas temperaturas citadas anteriormente. Os ensaios em batelada foram conduzidos em duplicata e as amostragens realizadas a 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600, 900, 1200, 1500, 1800, 2100, 2400, 2700, 3000, 3300 e 3600 segundos. A quantificação de inulina foi realizada em duplicata.

Os resultados de extração em diferentes temperaturas foram avaliados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e pelo Teste de Duncan, a um nível de significância de 5%.

3.3 Avaliação dos tipos de cortes e banho pré-descascamento

Com o objetivo de avaliar se haveriam perdas no conteúdo de carboidratos extraídos com a utilização do pré-tratamento, foram realizadas extrações em triplicata, a 90°C, com amostras de alho submetidas ao banho pré-descascamento e amostras descascadas diretamente sem a utilização do banho.

Para avaliar se os diferentes tipos de cortes de alho causariam diferença significativa no rendimento de extração da inulina, realizaram-se ensaios de extração em batelada a 90°C em triplicata, utilizando-se 4 diferentes cortes, transversal em fatias grossas e finas, longitudinal e diagonal, conforme esquematizado na Figura 3.1.

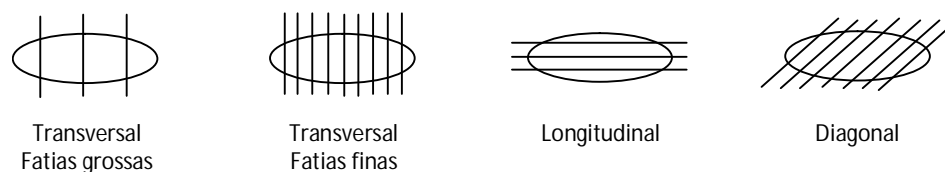


Figura 3.1 - Tipos de cortes utilizados.

Para ambos os estudos, foram analisados açúcares totais e redutores. Os resultados foram avaliados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e pelo Teste de Duncan, a um nível de significância de 5%. A Figura 3.2 mostra a representação esquemática da avaliação do banho pré-descascamento e tipos de cortes.

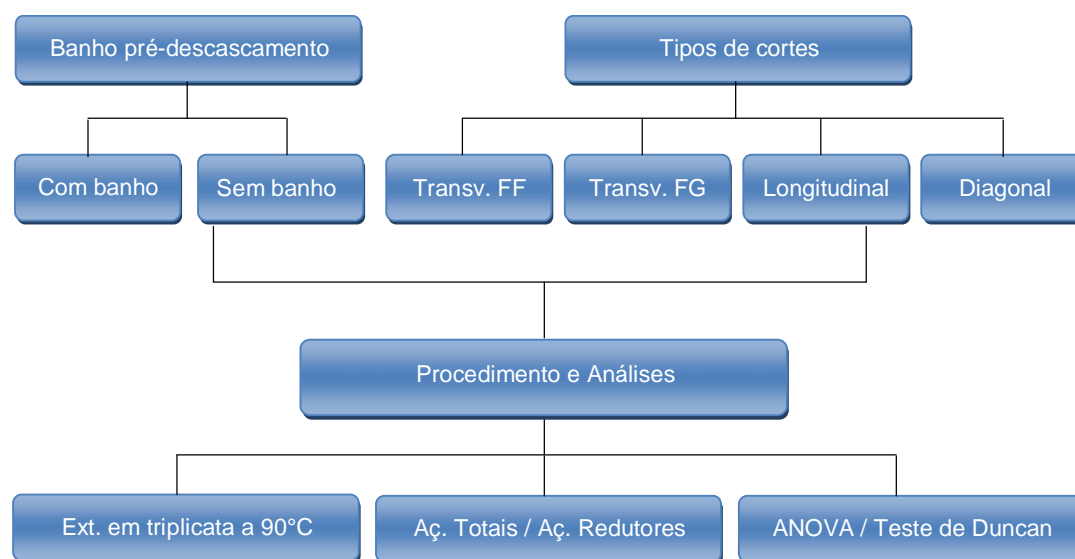


Figura 3.2 – Avaliação do banho pré-descascamento e tipos de cortes.

Para cada tipo de corte testado foi realizada uma análise dimensional com 4 repetições (comprimento, largura e espessura), utilizando-se 4 amostras aleatórias, tendo como referência o miolo (centro) do dente de alho.

3.4 Processo de extração em coluna

O sistema de extração em fluxo contínuo constituiu-se de uma coluna cilíndrica de vidro com capacidade interna de 60 cm³ (1,5 cm de diâmetro interno e 34 cm de comprimento) e uma bomba peristáltica tipo Masterflex Console Drive, modelo 7518-00, fabricada pela Cole-Parmer Instrument Company que foi utilizada para alimentar o solvente de extração na coluna. O dispositivo experimental é mostrado nas Figuras 3.3 e 3.4



Figura 3.3 – Sistema utilizado para extração de inulina do alho a 60°C.

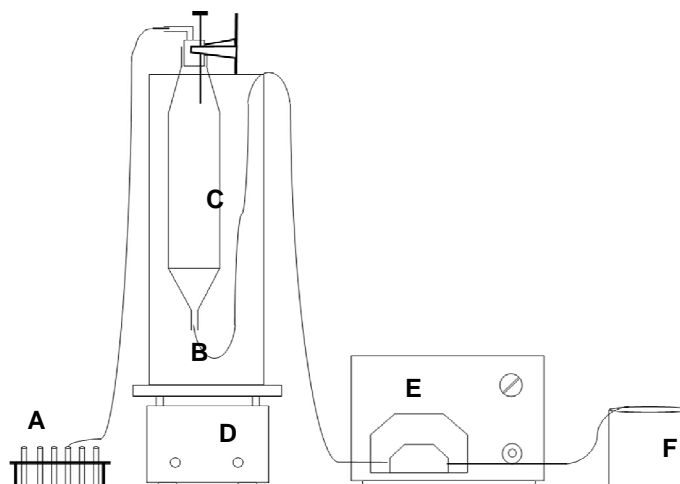


Figura 3.4 - Esquema do sistema de extração.
(A) tubos de ensaios coletores, (B) cilindro de vidro, (C) coluna, (D) chapa aquecedora, (E) bomba peristáltica e (F) reservatório de solvente.

Como os experimentos em coluna foram realizados a 60°C, necessitou-se de um sistema de aquecimento que permitisse manter a temperatura constante no seu interior (banho termostático) e aquecer o solvente de extração antes de entrar na coluna, para que

não houvesse variação de temperatura na entrada. Para isto foi confeccionado um cilindro de vidro de 50 cm de altura e 10 cm de diâmetro, adaptado sobre uma chapa aquecedora (Micro Química – MQAMA 301) com o auxílio de um suporte, e envolvido com manta isolante.

Procedeu-se inicialmente, ao carregamento da coluna com a mistura de alho fatiado e pérolas de vidro (material inerte), na proporção de 2:1 (alho:inerte) em massa. Esse procedimento produziu uma porosidade adequada à permeação do solvente, além de conferir maior estabilidade ao leito e minimizar efeitos de compactação do mesmo.

A adição das pérolas de vidro reduziu em 11,5% a massa de alho na coluna, porém aumentou em 25% a massa do leito e assegurou a estabilidade e uniformidade do mesmo ao longo da extração.

Foram utilizadas camadas de pérolas de vidro (5 gramas, cerca de 1,5 cm de altura) e manta de Bidin[®], inertes à solução, na base e no topo da coluna (Figura 3.5), as quais auxiliaram na distribuição e homogeneização da solução nestes dois pontos, além de manter o leito fixo e evitar sua expansão.

Após o preenchimento do cilindro de vidro com água, a coluna foi alojada dentro do mesmo de forma que a água de aquecimento pudesse atuar em toda a extensão do leito (conforme Figura 3.6). Este procedimento foi realizado no início do aquecimento, para permitir que o vidro da coluna, previamente carregada, fosse aquecido de forma gradativa, evitando assim quebras por choque térmico. Como a entrada da coluna ficou localizada no fundo do cilindro (banho termostático), e as vazões estudadas foram baixas, a utilização do cilindro de vidro permitiu que o solvente fosse aquecido antes de ser injetado na coluna, e também permitiu manter a temperatura constante ao longo de todo o experimento. Um termômetro digital foi adaptado na saída da coluna, para monitoramento da temperatura durante o experimento.

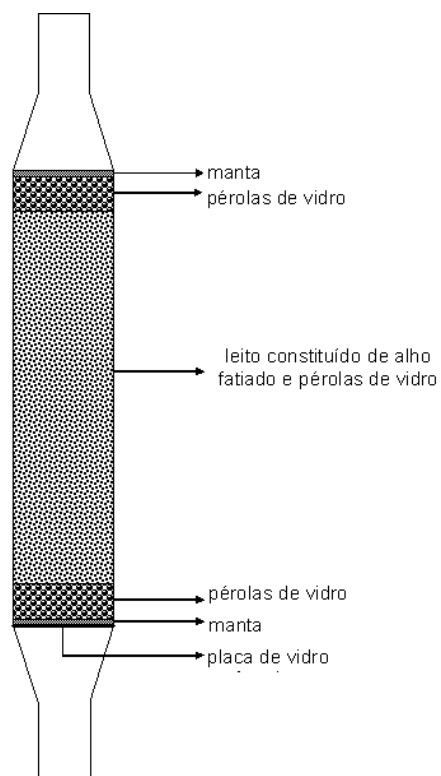


Figura 3.5 – Detalhes da coluna utilizada no processo de extração.

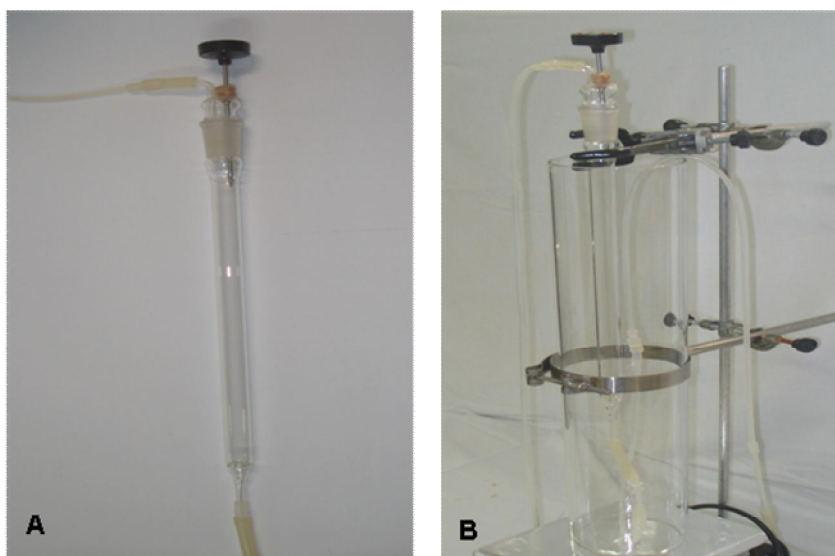


Figura 3.6 – (A) Coluna de vidro; (B) Coluna alojada no interior do cilindro de vidro.

Na configuração com recirculação do solvente foi utilizada uma proporção de extração de 1:20 (M/V), o qual forneceu um volume total de solvente de 520 cm^3 , sendo 35 cm^3 adicionados na coluna no início do processo e 485 cm^3 no tanque de recirculação.

Sendo pequeno o volume das amostras coletado (cerca de 2 cm³), considerou-se que não houve variação de volume total recirculado.

Nas duas configurações estudadas foram realizados ensaios de esgotamento dos açúcares do alho e cinética de extração de inulina em um mesmo experimento.

No estudo de esgotamento o processo de extração foi realizado até que o conteúdo de açúcares totais fosse totalmente extraído. As amostragens foram realizadas a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600, 660, 720, 780, 840, 900, 960 e 1020 minutos no máximo.

3.4.1 Cálculo da porosidade do leito

Porosidade é a medida da fração de volume de espaços vazios em relação ao volume total ocupado por determinado material. Conhecer a porosidade de um material ou leito de recheio em uma coluna de extração é importante, pois é através dos espaços vazios que ocorre o escoamento do solvente.

O procedimento envolve a determinação da massa específica aparente do leito (razão entre a massa de amostra do leito e o volume ocupado pelo mesmo em uma proveta) e da massa específica das partículas sólidas (razão entre a massa das partículas sólidas e o volume ocupado pelas mesmas em um picnômetro). A determinação da porosidade do leito é expressa pela Equação 3.1.

$$\varepsilon_{\text{leito}} = 1 - \frac{\rho_{\text{ap}}}{\rho_s} \quad (3.1)$$

Onde:

$\varepsilon_{\text{leito}}$	porosidade do leito
ρ_{ap}	massa específica aparente do leito [M L ⁻³]
ρ_s	massa específica das partículas sólidas [M L ⁻³]

3.4.1.1 Determinação da massa específica das partículas sólidas

Em um picnômetro seco, de massa e volume previamente determinados, adicionou-se amostra e pesou-se. Em seguida, o picnômetro foi preenchido com água destilada e

tampou-se de forma que o excesso de água escorresse pelo capilar. Enxugou-se e pesou-se novamente. Realizou-se este procedimento para as amostras de alho e para as pérolas de vidro.

Para encontrarmos a proporção adequada de alho fatiado e pérolas para a formação do leito, determinou-se a massa específica para as amostras descritas a seguir:

- 100% de alho fatiado
- 100% de pérolas de vidro (20 unidades)
- 50% de alho fatiado e 50% de pérolas de vidro (1:1)
- 66% de alho fatiado e 34% de pérolas de vidro (2:1)

A massa específica das misturas testadas foi determinada por meio da média ponderal entre as proporções utilizadas. A mistura que apresentou massa específica semelhante à do alho, foi utilizada para compor o leito de recheio da coluna de extração.

Para a determinação da massa específica aparente, adicionou-se amostras de massa pré-determinada em uma proveta e mediu-se o volume ocupado pela mesma. Foi determinada a massa específica aparente para amostras de alho, pérolas de vidro e para a mistura.

A medida do volume de solução contido no interior da coluna para cada experimento ou volume de poro (V_o) é obtida através da Equação 3.2.

$$V_o = V_T \varepsilon \quad (3.2)$$

Onde:

- V_o volume de solução contido no interior da coluna [L^3]
- V_T volume total da coluna [L^3]
- ε porosidade do leito

3.5 Processo de maceração

Uma massa de 125 g de alho fatiado foi macerada até formação de pasta, utilizando-se MIX (Walita RI 3123) e posteriormente coletada amostra de 4g do produto obtido para posterior análise. Em seguida adicionou-se 100 ml de água destilada em temperatura ambiente à pasta de alho restante e macerou-se novamente.

Com o auxílio de uma peneira doméstica, separou-se o extrato da massa de alho e retirou-se uma amostra (cerca de 3 ml) do extrato obtido. O processo de lavagem da torta de alho e maceração foi repetido 4 vezes (Figura 3.7).

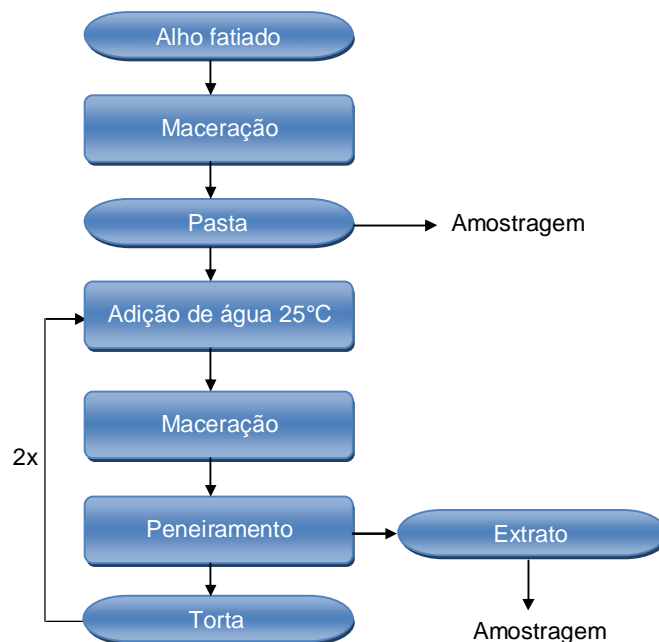


Figura 3.7 – Fluxograma do processo de extração da inulina do alho por maceração.

As análises para a quantificação de inulina foram realizadas nas amostras obtidas em cada etapa de maceração. O conteúdo total de inulina obtido no processo foi quantificado a partir da soma das concentrações obtidas em cada etapa de maceração.

Para comparar o rendimento da extração do alho macerado a 25°C, foi realizada uma extração em batelada a 60°C, conforme descrito no item 3.2, utilizando o mesmo lote de alho.

3.6 Caracterização dos extratos

As medidas de concentração de inulina e demais determinações foram efetuadas no mínimo em duplicata nos ensaios em batelada e em coluna conforme procedimentos descritos abaixo. Os métodos colorimétricos empregados envolvem a técnica de

espectrometria na faixa do visível utilizando-se espectrofotômetro modelo SP 1105, marca Tecnal.

3.6.1 Açúcares totais

Este método baseia-se no princípio de que açúcares simples, oligossacarídeos, polissacarídeos e seus derivados formam uma cor amarela-alaranjado estável quando tratados com fenol e ácido sulfúrico concentrado (DUBOIS, 1956).

Reagentes:

- Fenol 5%
- Ácido sulfúrico concentrado.

Teste:

Em um tubo de ensaio foram adicionados 500µl de amostra (previamente diluída), 500µl de fenol 5% e 2,5 ml de ácido sulfúrico, em seguida agitados, incubados a temperatura ambiente por 30 minutos e finalmente lidos a 490 nm. As leituras foram comparadas a uma curva padrão de inulina (Beneo GR - Orafiti) a 0,01% (0,1g/l), nas concentrações de 0; 0,025; 0,05; 0,075 e 0,1 g/l.

3.6.2 Açúcares redutores

Preparação do reagente DNS (3,2 – Dinitro Salicílico):

O conteúdo de 300g de tartarato duplo de sódio e potássio e 16g de hidróxido de sódio foram diluídos em água destilada. Aos poucos foram adicionados 10g de ácido dinitro salicílico. Esta solução pode ser aquecida se necessário. Posteriormente completou-se o volume a 1 litro com água destilada.

Teste:

Em tubos de ensaio um volume de 200µl de amostra foi adicionado a 200µl de reagente DNS e depois colocado em ebulição, durante 15 minutos, em banho-maria. Após o resfriamento em banho de gelo foram adicionados 2 ml de água destilada. Um tempo de 15 minutos foi necessário para que a amostra se estabilizasse a temperatura ambiente. A leitura espectrofotométrica foi realizada a 540 nm contra um branco de água destilada e

comparadas a uma curva padrão de glicose 3%, nas concentrações de 0,75; 0,857; 1,0; 1,2 e 1,5 g/l (MILLER, 1959).

3.6.3 Sacarose

Obtida após conversão em glicose e frutose, com utilização de solução de invertase (LNF - Latino Americana) 2% e solução tampão acetato de sódio pH 4.5, na proporção de 1:2 (invertase : tampão e amostra), incubadas a 55°C por 120 horas. Após a hidrólise, repetiu-se a análise de açúcares redutores e por diferença entre a segunda e a primeira determinação, obteve-se a concentração de sacarose (CRUZ *et al.*, 1998).

3.6.4 Inulina

Obtida pela diferença entre o conteúdo dos açúcares totais e redutores e sacarose segundo Equação 3.3 (LINGYUN *et al.*, 2000).

$$\text{Inulina} = \text{Açúcares totais} - \text{Açúcares redutores} - \text{Sacarose} \quad (3.3)$$

3.6.5 Sólidos totais

Foram pesadas 10g de amostras de extrato de alho. A fase líquida foi evaporada a 40°C sob vácuo de 40kpa, resfriadas em dessecador até temperatura ambiente e posteriormente pesadas. Repetiu-se este procedimento até peso constante (AOAC, Método nº 934.01,1997).

3.6.6 Glicose e Frutose

A concentração de frutose no alho foi obtida por diferença dos conteúdos de açúcares totais e glicose. Glicose foi quantificada por meio do teste enzimático Bioliquid, comercializado por Laborclin - Produtos para Laboratório Ltda.

Reagentes:

- Padrão: contém glicerol equivalente a 200 mg/dl de trioleína
- Reagente de cor

Teste:

- Identificou-se tubos de ensaio como “branco”, “teste” e “padrão” e pipetou-se:

Tubos	Branco	Teste	Padrão
Amostra	---	20 µl	---
Padrão	---	---	20 µl
Reagente de cor	2000 µl	2000 µl	2000 µl

- Agitou-se bem e incubou-se os tubos durante 15 minutos a temperatura ambiente.

- A leitura espectrofotométrica foi realizada a 500 nm contra um branco de água destilada. A cor é estável por 2 horas.

Cálculos:

- Concentração do padrão (Cp)
- Absorbância do padrão (Ap)
- Concentração do teste (Ct) (Equação 3.5)
- Absorbância do teste (At)
- Fator (Fc) (Equação 3.4)

$$F_c = \frac{C_p}{A_p} \quad (3.4)$$

$$C_t = F_c \times A_t \quad (3.5)$$

3.6.7 Proteína

Este método colorimétrico é baseado na interação entre o corante e as macromoléculas de proteínas que contém aminoácidos de cadeias laterais básicas ou aromáticas.

Reagentes:

- Dye Stock: 2000 µl/ml de BSA (Bovine Serum Albumin).
- Assay reagente: 1 volume de Dye Stock com 4 volumes de água.
- Padrão: BSA

Teste:

Colocou-se em cada tubo, 2ml de Assay regente com 40µl de padrão ou amostra. A leitura espectrofotométrica foi realizada a 595 nm contra um branco de água destilada e comparadas a uma curva padrão de BSA nas concentrações de 0, 250, 500, 1000, 1500, 2000 µg/ml (BRADFORD, 1976).

3.6.8 Lipídios

A concentração de lipídios foi determinada pelo método enzimático colorimétrico Analisa, comercializado por Gold Analisa Diagnóstica Ltda.

Reagentes:

- Padrão: contém glicerol equivalente a 200mg/dl de trioleína.
- Reagente de cor

Teste:

- Tubos de ensaio foram identificados como “branco”, “teste” e “padrão” e pipetou-se:

Tubos	Branco	Teste	Padrão
Amostra	---	20 µl	---
Padrão	---	---	20 µl
Reagente de trabalho	2000 µl	2000 µl	2000 µl

- Agitar bem e incubar os tubos durante 15 minutos a temperatura ambiente.
- A leitura espectrofotométrica foi realizada a 500 nm contra um branco de água destilada. A cor é estável por 2 horas.

Cálculos:

- Concentração do padrão (Cp)
- Absorbância do padrão (Ap)
- Concentração do teste (Ct) (Equação 3.5)
- Absorbância do teste (At)
- Fator (Fc) (Equação 3.4)

$$F_c = \frac{C_p}{A_p} \quad (3.4)$$

$$C_t = F_c \times A_t \quad (3.5)$$

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais do estudo de extração de inulina do alho por processo em batelada em diferentes temperaturas, maceração e operação em coluna sem e com recirculação de solvente, juntamente com a caracterização dos extratos obtidos.

4.1 Avaliação do banho pré-descascamento

Para avaliar se haveriam perdas no conteúdo de carboidratos extraídos com a utilização do banho pré-descascamento (80°C / 3min), foram realizadas extrações em batelada a 90°C, em triplicata, com e sem a utilização do pré-tratamento.

Analísaram-se, em triplicata, açúcares totais e redutores. As perdas no conteúdo de açúcares foram avaliadas pelo Teste de Duncan e ANOVA ao nível de significância de 5%. As Tabelas 4.1 e 4.2 mostram o conteúdo obtido para açúcares totais e redutores respectivamente, juntamente com seus respectivos desvios padrão.

Tabela 4.1 – Conteúdo de açúcares totais para o estudo do banho pré-descascamento.

Amostra	Massa média (g / 100g de alho)	Desvio padrão
CB	32,61 ^a	8,48
SB	33,40 ^a	15,45

Abreviações: CB: com banho / SB: sem banho
Sobrescritos diferentes mostram diferenças significativas pelo teste de Duncan a 5% de significância.

Os valores altos de desvio padrão na determinação de açúcares totais são provenientes, provavelmente, de grandes proporções de diluição necessárias para a leitura adequada da amostra por espectrometria. Já para a análise de açúcares redutores, este fato não foi observado, pois os testes foram realizados com amostra pura, devido à baixa concentração de glicose e frutose no alho.

Tabela 4.2 – Conteúdo de açúcares redutores para o estudo do pré-tratamento.

Amostra	Massa média (g / 100g de alho)	Desvio padrão
CB	0,60 ^a	0,05
SB	0,54 ^b	0,05

Abreviações: CB: com banho / SB: sem banho
Sobrescritos diferentes mostram diferenças significativas pelo teste de Duncan a 5% de significância.

As Tabelas 4.3 e 4.4 mostram a análise de variância (ANOVA) para o conteúdo de açúcares totais e redutores respectivamente.

Tabela 4.3 – Análise de variância para o conteúdo de açúcares totais.

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	Nível p
Regressão	8,9860	1	8,9861	0,0514	0,8241
Resíduos	2271,6750	13	174,7443		
Total	2280,6610				

Tabela 4.4 – Análise de variância para o conteúdo de açúcares redutores.

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	Nível p
Regressão	0,01154	1	0,01154	18,7286	0,0008
Resíduos	0,00801	13	0,00062		
Total	0,01956				

Por meio da análise de variância, observou-se que não existe diferença significativa para açúcares totais (nível p superior a 0,05), já para o conteúdo de açúcares redutores apresentou diferença com a utilização do banho pré-descascamento, resultado este representado em negrito na Tabela 4.4. Estes resultados são comprovados com o Teste de Duncan o qual evidencia diferença somente para as concentrações médias de açúcares redutores, conforme representado pelos sobrescritos nas Tabelas 4.1 e 4.2. Este resultado se justifica pela diferença de solubilidade existente entre os açúcares redutores (glicose e frutose) e o restante dos açúcares presentes no alho (ex. inulina, fosfoligossacarídeos), ou seja, quanto maior a cadeia molecular maior a dificuldade de solubilização. Também pelo fato do conteúdo de açúcares redutores ser muito baixo, fazendo com que uma mínima alteração no conteúdo acuse diferença significativa pela análise estatística.

Porém, para realização dos testes posteriores considerou-se que não existe diferença significativa no conteúdo de açúcares com a utilização do pré-tratamento, pois o conteúdo de açúcares totais é o mais relevante para a quantificação de inulina, e também pelo fato do alho possuir uma quantidade pequena de açúcares redutores. Logo, utilizou-se em todos os testes posteriores o banho pré-descascamento, o qual facilita bastante os procedimentos preliminares à realização dos testes.

4.2 Avaliação dos tipos de cortes

Com o objetivo de avaliar se o tipo de corte influencia no rendimento de extração da inulina, foram realizados experimentos em batelada à temperatura de 90°C, com 4 diferentes tipos de cortes. Os ensaios foram realizados em triplicata. A Tabela 4.5 mostra o conteúdo de açúcares totais e redutores, analisados em triplicata, obtidos nas extrações com cada tipo de corte estudado, juntamente com seus respectivos desvios padrão.

Tabela 4.5 – Conteúdo de açúcares para o estudo dos tipos de cortes de alho.

Amostra	Açúcares totais Massa média (g / 100g de alho)	Açúcares redutores Massa média (g / 100g de alho)
FF	29,16 ± 6,97 ^a	0,28 ± 0,04 ^a
FG	28,71 ± 8,88 ^a	0,34 ± 0,09 ^a
LON	27,03 ± 6,23 ^a	0,31 ± 0,15 ^a
DIAG	27,26 ± 11,10 ^a	0,51 ± 0,13 ^b

Abreviações: FF: transversal fatias finas / FG: transversal fatias grossas / LON: longitudinal / DIAG: diagonal
Sobrescritos diferentes mostram diferenças significativas pelo teste de Duncan a 5% de significância.

Por meio da análise estatística, avaliou-se o rendimento de extração dos açúcares. As Tabelas 4.6 e 4.7 mostram a análise de variância para o conteúdo de açúcares totais e redutores respectivamente. Os resultados do Teste de Duncan para ambos os açúcares analisados é mostrado na Tabela 4.5, onde os sobrescritos representam diferenças significativas entre as médias.

Tabela 4.6 – Análise de variância (ANOVA) para o conteúdo de açúcares totais.

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	Nível p
Regressão	98,9210	1	98,92082	1,4861	0,2320
Resíduos	2063,405	31	66,56147		
Total	2163,326				

Tabela 4.7 – Análise de variância (ANOVA) para o conteúdo de açúcares redutores.

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F	Nível p
Regressão	0,6897	1	0,6897	27,8476	0,0001
Resíduos	0,7678	31	0,0247		
Total	1,4575				

No estudo dos tipos de cortes, houve diferença significativa somente para o conteúdo de açúcares redutores, resultado que pode ser observado pela ANOVA (Tabela 4.6 e 4.7) e Teste de Duncan (Tabela 4.5), onde os sobrescritos diferentes entre si mostram qual corte utilizado apresentou diferença no rendimento, ou seja, a extração com corte diagonal obteve concentração superior de açúcares redutores, quando comparado aos outros cortes testados. Já para o conteúdo de açúcares totais não houve diferença significativa entre as médias.

Portando, de maneira geral, determinou-se que os tipos de cortes não influem no conteúdo de açúcares extraídos, não havendo a necessidade de padronizar o tipo de corte utilizado nos testes posteriores.

4.3 Caracterização das dimensões das fatias de alho

Para cada tipo de corte estudado foi feita caracterização dimensional das fatias. Foram utilizadas 4 amostras aleatórias para cada corte, tendo como referência o miolo do alho. A Tabela 4.8 mostra os dados coletados neste procedimento.

Tabela 4.8 – Caracterização dimensional das fatias de alho, para cada tipo de corte estudado.

Tipos de Corte	Média das dimensões (cm)		
	Comprimento	Espessura	Largura
FF	1,3 ± 0,47	0,2 ± 0,22	1,2 ± 0,12
FG	1,6 ± 0,17	0,9 ± 0,12	1,3 ± 0,37
LON	2,3 ± 0,57	0,2 ± 0,06	1,4 ± 0,35
DIAG	1,8 ± 0,12	0,1 ± 0,02	1,0 ± 0,18

Abreviações: FF: transversal fatias finas / FG: transversal fatias grossas / LON: longitudinal / DIAG: diagonal

Observa-se que os cortes possuem dimensões muito distintas. Principalmente o corte transversal em fatias grossas, cuja espessura é cerca de 5 vezes maior do que a espessura dos outros cortes. Já no que se refere ao comprimento, previsivelmente se destaca o corte em fatias longitudinal, possuindo um comprimento superior aos outros cortes.

4.4 Extração de inulina do alho por processo em batelada

O estudo da extração de inulina em batelada foi realizado nas temperaturas de 25, 45, 60, 75 e 90°C em três etapas: estudo da cinética de extração, ensaios de esgotamento de inulina do alho e caracterização dos extratos quanto ao conteúdo de açúcares totais, redutores, sacarose, glicose, frutose, inulina, proteína, lipídios e sólidos totais.

A seguir serão apresentados os respectivos resultados, conforme a ordem mencionada acima.

4.4.1 Estudo cinético da extração de inulina do alho em diferentes temperaturas

Conforme descrito no item 3.2 do Capítulo III, a extração em batelada foi realizada em 5 diferentes temperaturas, por um período de 1 hora, com agitação constante seguido de filtração. A seguir, na Figura 4.1 serão mostradas as cinéticas de extração de inulina para as temperaturas de 25, 45, 60, 75 e 90°C.

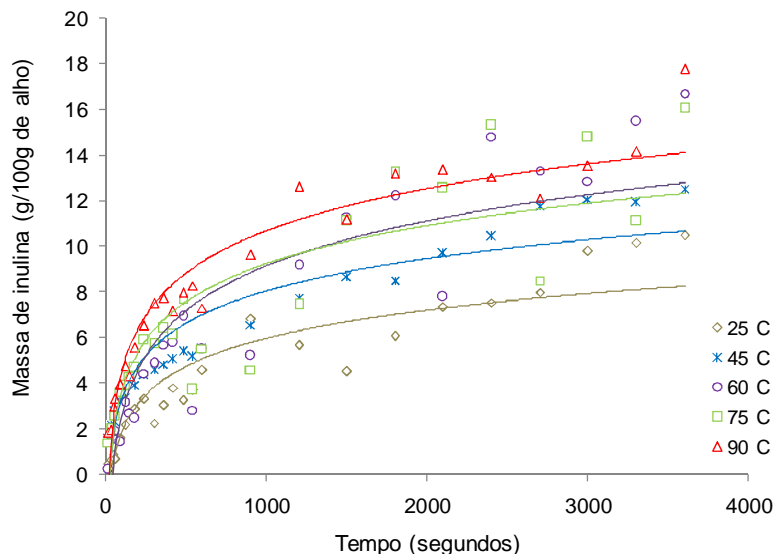


Figura 4.1 – Cinética de extração de inulina nas temperaturas de 25, 45, 60, 75 e 90°C.

A Figura 4.1 mostra a massa de inulina extraída durante o processo de extração nas cinco temperaturas estudadas. Vê-se que o comportamento das curvas é semelhante, porém a concentração de inulina obtida no equilíbrio difere sensivelmente segundo o caso: a 90°C extrai-se, ao final de 60 minutos, praticamente o dobro de inulina (cerca de 13g de inulina/100g de alho) em relação a 25°C (cerca de 7g de inulina/100g de alho), indicando que a solubilidade de inulina aumenta com o incremento de temperatura de extração.

A cinética de extração da inulina segue um comportamento logarítmico, chegando a um equilíbrio a cerca de 60 minutos.

4.4.2 Estudo do esgotamento de inulina do alho

A Figura 4.2 mostra as isotermas de extração da inulina nas cinco temperaturas de estudo, ou seja, as concentrações de equilíbrio no sólido e no líquido. Já a Figura 4.3 mostra a massa extraída e acumulada em cada temperatura.

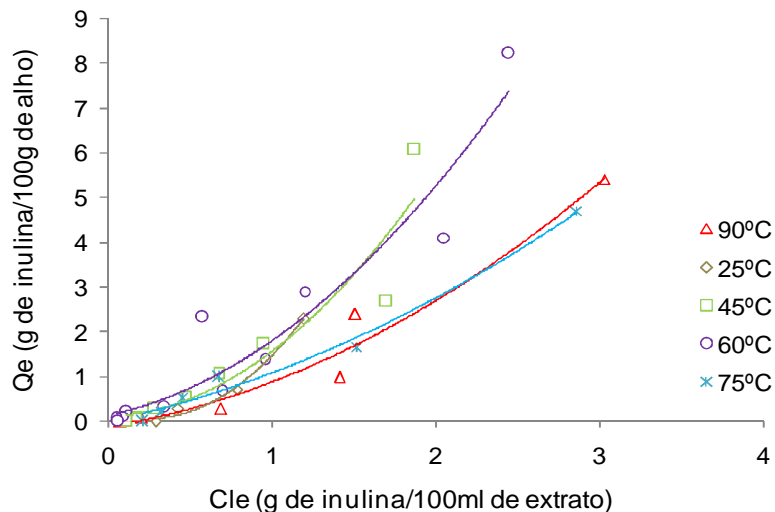


Figura 4.2 – Isotermas de equilíbrio da inulina nas temperaturas de 25, 45, 60, 75 e 90°C.

Por meio de sucessivas extrações com duração de 1 hora cada, foi extraído o conteúdo máximo de açúcares do alho para as temperaturas estudadas, resultando em 8,26% de inulina a 25°C, 15,43% a 45°C, 20,44% a 60°C, 19,00% a 75°C e 20,55% a 90°C.

Na Figura 4.3, cada ponto nos gráficos é resultado de uma extração com duração de 1 hora, sucessiva àquela representada pelo ponto anterior. Os volumes de solvente não foram os mesmos em cada extração, pois como em cada uma delas foi utilizado solvente puro, houve a diluição contínua do soluto ao longo das extrações. Logo, foi necessário reduzir o volume de solvente de extração, mantendo-se constante a massa de alho, pois caso contrário não seria possível detectar inulina na solução devido à alta diluição.

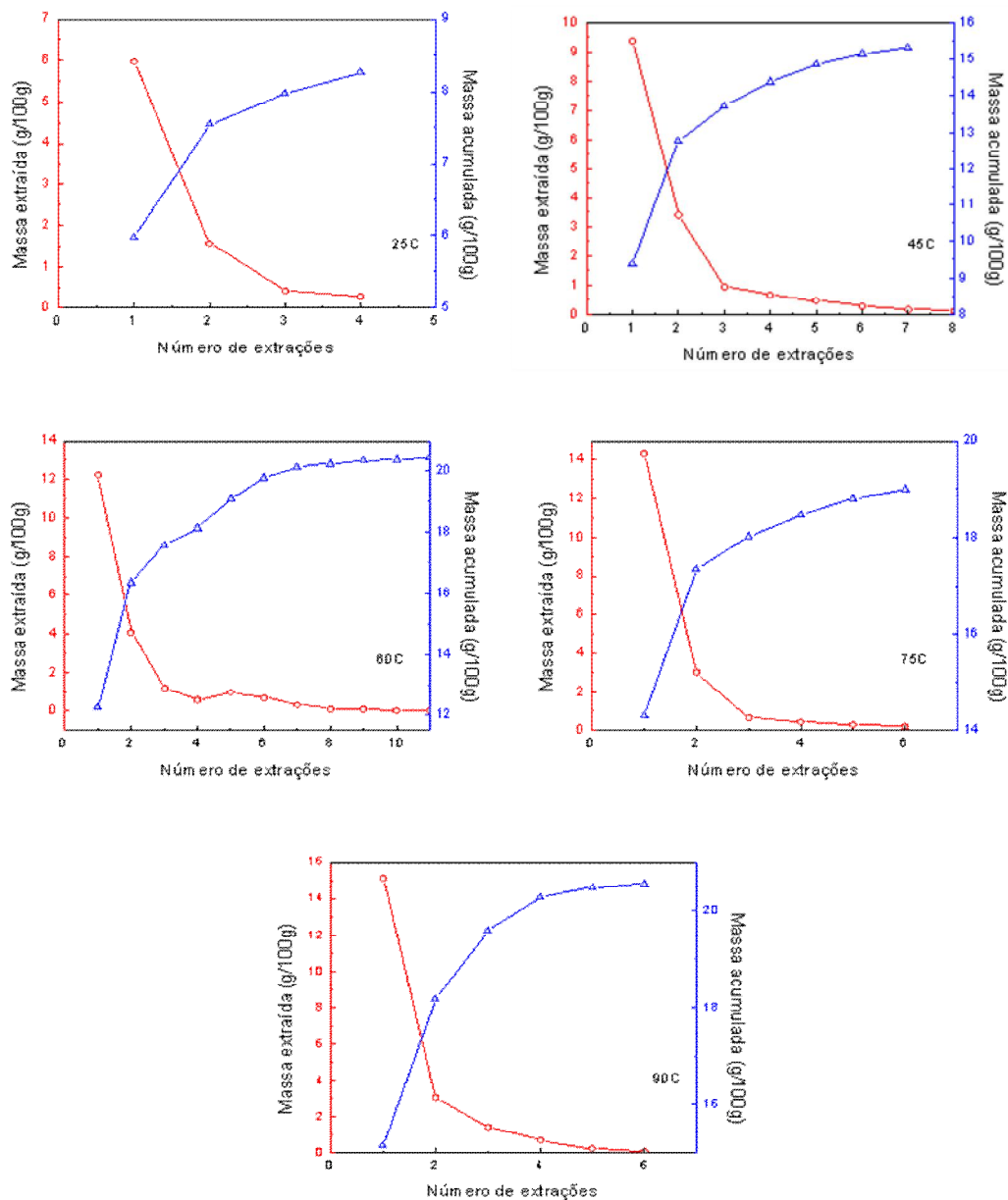


Figura 4.3 – Massa de inulina extraída e acumulada em extrações sucessivas a 25°C, 45°C, 60°C, 75°C e 90°C.

Observou-se que a extração realizada a 90°C (Figura 4.3) permitiu extrair maior quantidade de inulina, devido à maior solubilidade da mesma a altas temperaturas; outro fator a contribuir para a extração seria o possível dano causado pelo calor nas células, o que permite maior liberação de substâncias para o meio.

4.4.3 Caracterização dos extratos obtidos por processo em batelada

Os extratos resultantes da extração em batelada nas temperaturas de 25, 45, 60, 75 e 90°C pelo período de 1 hora, foram caracterizados em triplicata quanto ao teor de açúcares totais, açúcares redutores, sacarose, glicose, frutose, inulina, proteína, lipídios e sólidos totais. As Tabelas 4.9 a 4.11 mostram o conteúdo extraído de cada componente analisado juntamente com seu respectivo desvio padrão. A análise estatística consistiu na realização da análise de variância (ANOVA) e Teste de Duncan a 5% de significância.

Tabela 4.9 – Conteúdo de inulina, açúcares totais e redutores extraído em batelada em diferentes temperaturas

Temperatura	Inulina (g/100g alho)	Açúcares totais (g/100g alho)	Açúcares redutores (g/100g alho)
25°C	5,97 ± 3,50 ^a	9,59 ± 2,66 ^a	0,11 ± 0,01 ^a
45°C	8,29 ± 2,30 ^{a,b}	16,58 ± 1,87 ^b	0,21 ± 0,01 ^b
60°C	12,24 ± 1,06 ^{b,c}	15,99 ± 0,79 ^b	0,15 ± 0,02 ^c
75°C	14,54 ± 3,14 ^{b,c}	20,17 ± 2,89 ^b	0,23 ± 0,01 ^d
90°C	15,15 ± 7,77 ^c	22,34 ± 6,42 ^b	0,32 ± 0,01 ^e

Sobrescritos diferentes mostram diferenças significativas pelo teste de Duncan a 5% de significância.

Tabela 4.10 – Conteúdo médio de glicose, frutose e sacarose obtido nas temperaturas estudadas.

Temperatura	Glicose (g/100g alho)	Frutose (g/100g alho)	Sacarose (g/100g alho)
25°C	0,00 ± 0,00 ^a	0,11 ± 0,01 ^a	3,50 ± 0,83 ^a
45°C	0,01 ± 0,00 ^b	0,19 ± 0,01 ^b	8,08 ± 0,01 ^b
60°C	0,01 ± 0,01 ^c	0,14 ± 0,02 ^c	3,58 ± 0,24 ^a
75°C	0,00 ± 0,00 ^c	0,22 ± 0,01 ^d	5,39 ± 0,24 ^d
90°C	0,02 ± 0,00 ^d	0,29 ± 0,01 ^e	6,86 ± 1,34 ^b

Sobrescritos diferentes mostram diferenças significativas pelo teste de Duncan a 5% de significância.

Tabela 4.11 – Conteúdo médio de lipídios, proteínas e sólidos totais.

Temperatura	Lipídios (g/100g alho)	Proteína (g/100g alho)	Sólidos totais (g/100g alho)
25°C	0,05 ± 0,01 ^a	0,01 ± 0,01 ^a	16,02 ± 0,09 ^a
45°C	0,04 ± 0,01 ^a	0,12 ± 0,01 ^b	19,26 ± 0,03 ^b
60°C	0,05 ± 0,01 ^a	0,09 ± 0,02 ^c	20,19 ± 0,04 ^c
75°C	0,03 ± 0,02 ^a	0,15 ± 0,01 ^d	26,59 ± 0,08 ^d
90°C	0,03 ± 0,02 ^a	0,13 ± 0,01 ^d	31,92 ± 0,06 ^e

Sobrescritos diferentes mostram diferenças significativas pelo teste de Duncan a 5% de significância.

Dentre os componentes analisados, houve diferença significativa entre as temperaturas estudadas exceto para o conteúdo de lipídios, resultados comprovados pela análise de variância (ANOVA) e pelo Teste de Duncan, conforme Tabelas 4.9 a 4.11, cujos sobrescritos diferentes mostram diferenças significativas entre as médias obtidas.

Observa-se que o teor de açúcares, proteínas e sólidos totais extraídos aumentam com o aumento da temperatura de extração, sendo sacarose e inulina os açúcares mais extraídos.

As maiores diferenças significativas foram observadas entre extrações conduzidas a 25 e 45°C e aquelas a 60, 75 e 90°C.

Observou-se que em temperaturas superiores a 60°C, não existe diferença significativa no teor de inulina extraído. Este resultado mostra que é possível extrair quantidades satisfatórias de inulina a 60°C com grande economia de energia e equipamentos em relação ao que seria necessário para a extração a 90°C.

4.5 Extração de inulina do alho pelo processo de maceração

Conforme descrito no item 3.5 do Capítulo III, inulina foi extraída por processo de maceração até formação de pasta, seguido de processos de lavagem e peneiramento em cada etapa. Este procedimento foi realizado com água à temperatura ambiente.

Um experimento em batelada a 60°C foi realizado, utilizando-se o mesmo lote de alho, como forma de comparação dos resultados. A Tabela 4.12 mostra os resultados obtidos com o processo de maceração para cada etapa.

Tabela 4.12 – Conteúdo de inulina resultante para o processo de maceração.

Etapa	Massa de inulina (g/100 de alho)	Desvio padrão
1	0,02	20,25
2	0,54	8,01
3	0,67	1,43
4	0,50	3,77
acúmulo	1,75	33,47
batelada 60°C	12,11	10,57

Observa-se pela Tabela 4.12, que o conteúdo de inulina resultante da primeira etapa é muito baixo quando comparado às etapas seguintes, cerca de 20 vezes menor. Na primeira etapa foi analisado alho puro macerado sem adição de água, já na segunda etapa do processo foi adicionado 100 ml de água à temperatura ambiente e macerado novamente.

Este fato evidencia que o processo de lavagem da massa de alho entre as etapas de maceração é essencial para a extração de açúcares. Demonstra também que a utilização de uma proporção adequada de massa de alho e solvente é essencial para um bom rendimento na obtenção de inulina, ou seja, a não adição do solvente de extração durante o processo de maceração interferiu sensivelmente na solubilização da inulina, prejudicando a extração da mesma.

A massa acumulada de inulina obtida durante todo o processo de maceração é inferior (cerca de 7 vezes) ao obtido pelo processo de extração em batelada a 60°C pelo período de 1 hora, o que indica que o tempo de extração também é um fator relevante no processo, necessitando-se de no mínimo 1 hora para o contato entre o soluto (inulina) e o solvente.

4.6 Extração de inulina do alho em coluna de leito fixo

A extração da inulina em processo de fluxo contínuo foi realizada a 60°C em uma coluna cilíndrica de vidro com capacidade interna de 60 cm³. O recheio constituiu-se de alho e pérolas de vidro (material inerte) na proporção de 2:1 (inerte:alho) em massa e a extração foi realizada segundo as configurações de passagem única e com recirculação do solvente, testando-se vazões de 0,59; 2,4; e 4,7 cm³/min para ambos os casos.

Nas duas configurações estudadas foram realizados ensaios de esgotamento dos açúcares do alho e determinação da cinética de extração de inulina em um mesmo experimento.

4.6.1 Caracterização do sistema e propriedades do recheio da coluna de extração

Para a determinação da porosidade do leito foram preparadas várias proporções, em massa, de alho fatiado e pérolas de vidro (material inerte).

Estas proporções são importantes uma vez que um leito constituído apenas de partículas do vegetal apresenta dificuldade para manter a uniformidade. Em função da vazão de circulação do solvente através do leito, as partículas leves são facilmente arrastadas, modificando a porosidade ao longo do recheio da coluna pelo acúmulo de material no topo e ausência de partículas na região de distribuição do fluxo de líquido na entrada da coluna (XAVIER, 2004). A Tabela 4.13 mostra os valores de porosidade para diferentes composições do leito.

Tabela 4.13 – Composição do leito de partículas em massa e porosidade respectiva.

Composição do leito de partículas (proporção em massa)	Porosidade do leito
100% alho fatiado	0,53 ± 0,01
50% alho fatiado / 50% pérolas de vidro (1:1)	0,61 ± 0,01
66% alho fatiado / 34% pérolas de vidro (2:1)	0,58 ± 0,01
100% pérolas de vidro	0,59 ± 0,03

Observa-se que a porosidade encontrada para a proporção em massa de 2:1 é a que mais se aproxima da porosidade do leito constituído somente por partículas de alho. Logo, foi utilizada a composição de 2:1 (alho fatiado:pérolas de vidro) no recheio da coluna; esta escolha também se deve à boa permeabilidade, estabilidade e aceitável proporção entre as massas.

As características do aparato experimental e algumas propriedades do leito na coluna de extração foram calculadas conforme o item 3.4.1 do Capítulo III, e serão mostradas na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Características do aparato experimental e propriedades do leito na coluna de extração.

Características do aparato experimental
Diâmetro interno da coluna – 1,5 cm
Comprimento da coluna– 34 cm
Volume da coluna – 60 cm ³
Capacidade máxima da bomba peristáltica – 7 cm ³ /min
Temperatura de extração - 60°C
Propriedades do leito de extração
Porosidade do leito – 0,58
Densidade do sólido (100% alho) – 1,0686 g/ cm ³
Densidade do sólido (100% pérolas) – 2,4199 g/ cm ³
Densidade do sólido (66% alho / 34% pérolas) – 1,5280 g/ cm ³
Densidade aparente (100% alho) – 0,4897 g/ cm ³
Densidade aparente (100% pérolas) – 0,9765 g/ cm ³
Densidade aparente (66% alho / 34% pérolas) – 0,6475 g/ cm ³
Volume de solução no interior da coluna – 35 cm ³
Massa do leito em proporção 2:1 – 39,3127 g
Massa de alho no leito – 26 g
Massa de pérolas de vidro no leito – 14 g
Raio da pérola de vidro – 0,0883 cm

4.6.2 Extração de inulina do alho em coluna com apenas uma passagem do solvente

Foram realizados 3 experimentos em coluna sem recirculação do solvente, trabalhando-se com vazões de 0,59 cm³/min; 2,4 cm³/min e 4,7 cm³/min a 60°C.

Em cada experimento foi analisada a evolução da extração de inulina ao longo do tempo até a extração total. Como as medidas de concentração de inulina não foram feitas diretamente, a extração foi acompanhada pela determinação dos açúcares totais. Logo, a operação de extração foi considerada finalizada quando se esgotou todo o conteúdo de açúcares detectável pela técnica analítica empregada.

As amostragens foram realizadas a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600, 660, 720, 780, 840, 900, 960 e 1020 minutos no máximo.

A Tabela 4.15 mostra o conteúdo máximo (total) de inulina extraído em cada experimento, tempo e o volume de solvente necessário para extração.

Tabela 4.15 – Massa de inulina extraída em cada experimento, tempo e o volume de solvente.

Vazão (cm ³ /min)	Massa de inulina acumulada (g/100g de alho)	Volume total (cm ³)	Tempo de extração (minutos)
0,59	11,54	247,4	360
2,40	16,20	323,0	120
4,70	4,82	458,0	90

Observa-se que com o aumento da vazão, o final da extração foi atingido mais rápido, ou seja, o tempo de extração foi reduzido, porém quanto ao conteúdo de inulina extraído, verifica-se que a vazão de 2,4 cm³/min permitiu a máxima extração, enquanto que para a vazão de 4,7 cm³/min, houve um decréscimo bem acentuado na massa extraída de inulina, em cerca 70%. As Figura 4.4 e 4.5 apresentam a evolução da massa de inulina extraída acumulada segundo medidas na saída da coluna para os 3 experimentos com relação ao volume de poro (tempo adimensional) e ao tempo respectivamente.

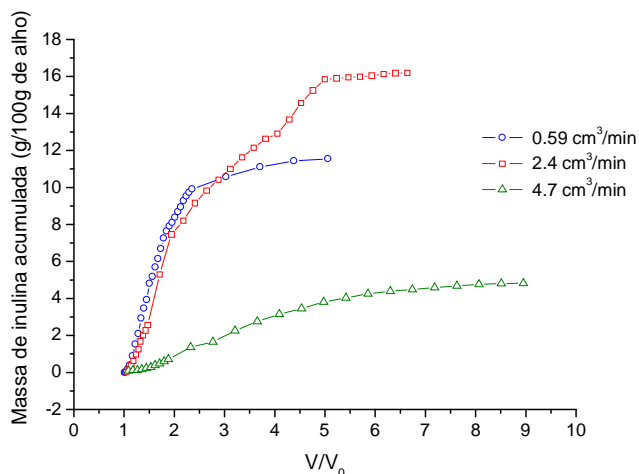


Figura 4.4 – Massa de inulina acumulada para os 3 experimentos com relação ao volume de poro para configuração em passagem única de solvente.

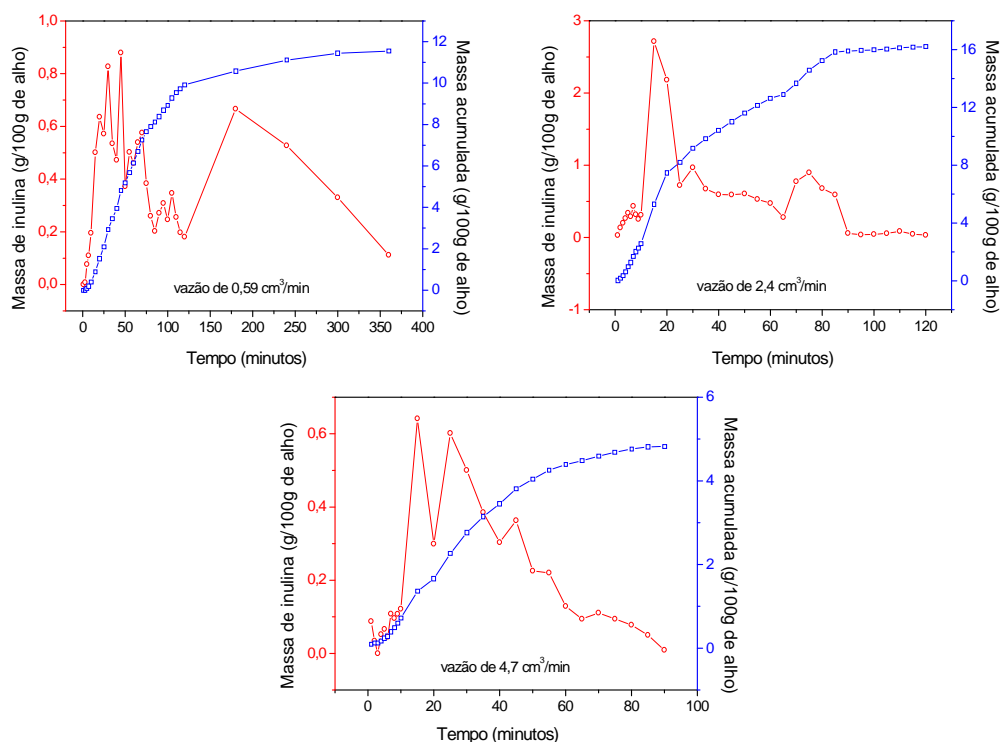


Figura 4.5 – Evolução da massa de inulina extraída e da massa de inulina acumulada ao longo do tempo.

Verifica-se que por se tratar de esgotamento dos açúcares do alho, a massa acumulada em todos os experimentos realizados deveria atingir o mesmo valor, independente da vazão empregada, porém não foi o observado (Figura 4.4). Isso poderia ser justificado, possivelmente, pela formação de caminhos preferenciais ao longo do leito da coluna, fazendo com que parte do recheio (alho) não participasse do processo de extração, reduzindo assim a massa final de inulina.

Na Figura 4.5 verifica-se uma certa oscilação nos valores de massa de inulina ao longo do tempo. Isto se deve a limitações na técnica analítica empregada. Porém, apesar da dispersão nos valores, existe uma tendência evidente nos dados experimentais, permitindo, de modo geral, estabelecer o comportamento do processo de extração.

4.6.3 Extração de inulina em coluna com recirculação do solvente

No estudo da extração de inulina em coluna com recirculação foi utilizado um volume total de solvente de 520 cm³, sendo que 35 cm³ foram utilizados para o preenchimento inicial da coluna e 485 cm³ restantes permaneceram no reservatório.

Da mesma forma como realizado na configuração em passagem única de solvente, foi analisada, de imediato, a concentração de açúcares totais. Considerou-se que o sistema atingiu o equilíbrio quando não houve mais variação no conteúdo de açúcares extraídos medidos na saída da coluna.

A massa total extraída neste processo foi considerada o primeiro valor de massa acumulada encontrada assim que o sistema entrou no equilíbrio, ou seja, no tempo para o equilíbrio conforme apresentado na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Dados de extração para a configuração com recirculação do solvente.

Vazão (cm ³ /min)	Massa de inulina acumulada (g/100g de alho)	Tempo total de extração (min)	Tempo para o equilíbrio (min)
0,59	8,67	660	360
2,40	10,21	540	115
4,70	5,96	480	25

A Figura 4.6 apresenta a massa de inulina extraída acumulada para os 3 experimentos com relação ao volume de poro.

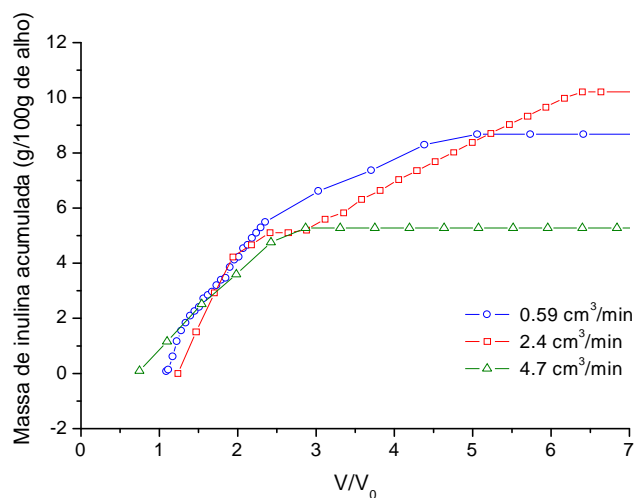


Figura 4.6 – Massa de inulina acumulada para os 3 experimentos em função do número de volumes de poro para a configuração de recirculação de solvente.

Observa-se que na configuração com recirculação, a vazão de 2,4 cm³/min permitiu extrair a maior quantidade de inulina, e a vazão de 4,7 cm³/min levou a um baixo rendimento de extração (Figura 4.6). Este resultado também foi verificado na configuração com passagem única de solvente e justifica-se pelo mesmo motivo exposto no item 4.6.2, ou seja, formação de caminhos preferenciais ao longo do leito da coluna.

4.7 Comparação entre os processos de extração de inulina do alho

Dentre os processos de extração, estudou-se a extração de inulina do alho por processo em batelada em diferentes temperaturas (25, 45, 60, 75 e 90°C), operação contínua em coluna de leito fixo a 60°C, com passagem única de solvente e com recirculação e extração por maceração à temperatura ambiente.

A Tabela 4.17 mostra a máxima quantidade de inulina extraída para cada processo estudado. Pode-se observar que o conteúdo extraído para o processo de maceração a temperatura ambiente teve um baixo rendimento quando comparado aos processos em batelada e operação contínua (Tabela 4.17). O tempo de operação, ou seja, um tempo de contato de no mínimo 1 hora entre o solvente e o soluto é essencial para a boa eficiência da extração; esse período que não foi atingido no processo de maceração, por envolver um procedimento rápido.

Tabela 4.17 – Conteúdo de inulina extraído em cada processo de extração estudado.

Processo de extração	Conteúdo de inulina extraído (g/100g de alho)
Batelada a 25°C	8,26
Batelada a 45°C	15,43
Batelada a 60°C	20,44
Batelada a 75°C	19,00
Batelada a 90°C	20,55
Coluna com passagem única de solvente a 60°C	16,20
Coluna com recirculação do solvente a 60°C	10,21
Maceração a 25°C	1,75

Com relação ao processo em batelada, verificou-se, como demonstrado no item 4.4.3, que em temperaturas acima de 60°C não existe diferença significativa no conteúdo de inulina extraído. Este fato norteou a escolha da temperatura de extração em coluna, evitando assim gastos de energia desnecessários.

Entre as configurações estudadas em coluna verificou-se que a configuração com passagem única de solvente, na vazão de 2,4 cm³/min, permitiu extrair quantidades superiores de inulina (16,20%), enquanto que com recirculação obteve-se 10,21%, sendo que para ambos o equilíbrio foi atingido em cerca de 2 horas.

A diferença entre as duas configurações está no volume necessário para extração: a extração em passagem única utilizou um volume de 323 cm³ de solvente, já para a configuração com recirculação foi necessário um volume de 520 cm³, ambos para a vazão de 2,4 cm³/min. Observa-se que o volume de solvente utilizado na extração com recirculação foi superior, isso se deve a saturação do solvente pelo soluto (inulina) ao longo do tempo, e também pela utilização de um volume de reservatório relativamente grande para o processo.

Logo, conclui-se que a extração em coluna com passagem única de solvente (sem recirculação) foi mais eficiente para a extração de inulina devido à menor diluição e entrada permanente de solvente puro ocorrida nesse processo. Observe-se que essa conclusão é de caráter restrito ao caso estudado. Processos que operem com colunas maiores e volumes de reservatório de recirculação comparativamente menores, podem vir a apresentar desempenho diferente, dependendo dos diferenciais de concentração de soluto ao longo da coluna e da relação de equilíbrio que determina a distribuição desse soluto entre as fases sólida e líquida.

Em relação aos processos em coluna a 2,4 cm³/min e em batelada a 60°C, verifica-se que o processo em coluna apresentou menor quantidade de inulina extraída, quando comparado à operação em batelada. Porém, o tempo necessário para a extração atingir o equilíbrio no processo em batelada é muito superior àquele em coluna; em batelada atingiu-se o equilíbrio em 11 horas de extração, já para a operação em coluna necessitou-se de apenas 2 horas, conforme pode ser observado na Figura 4.7. Logo, conclui-se que o processo de extração em coluna é mais vantajoso do que em batelada, pois apesar da redução de 20% no conteúdo de inulina extraído, obteve-se uma redução de 9 horas no processamento, economizando-se uma grande quantidade de energia.

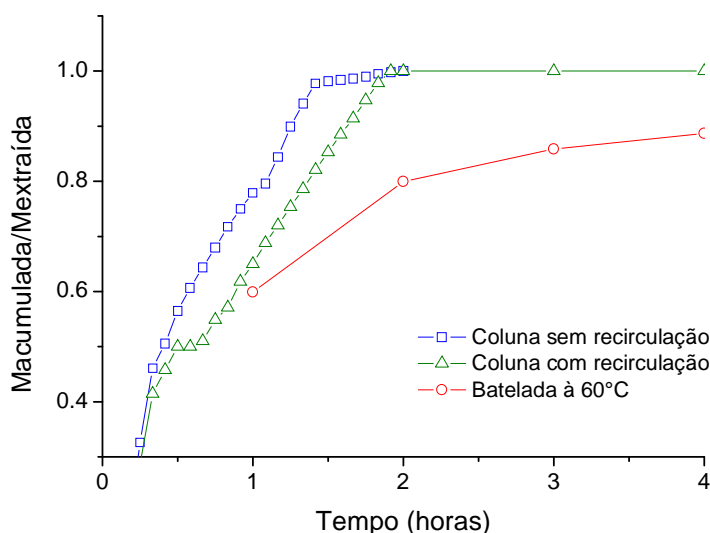


Figura 4.7 – Comparativo da evolução da massa acumulada extraída de inulina entre os processos em coluna e em batelada a 60°C.

Analisando-se o extrato obtido nos dois processos, constata-se que o extrato da coluna, coletado diretamente sem passar por filtragem, possui baixo conteúdo de sólidos suspensos. Já no extrato do processo em batelada, existe um alto conteúdo de sólidos suspensos na solução, necessitando-se de filtragem posterior. Assim, o processo em coluna dispensa uma operação adicional, reduzindo novamente os custos, e produzindo um extrato de fácil manipulação posterior.

Além dos fatores já referidos, a operação em coluna é mais versátil, apresentando maiores facilidades no controle e na manipulação das condições operacionais e variáveis do processo.

Uma grande vantagem dos processos em coluna é o fato de serem compactas, ocupando menor espaço, permitindo um melhor manuseio das matérias-primas, partículas, solventes e aditivos, que são alimentados de forma contínua no processo.

A coluna de leito fixo imobiliza as partículas em um volume compacto e fechado em contato com uma pequena fração do líquido de extração, enquanto que o solvente fica armazenado em um reservatório separado. Esta configuração permite controlar separadamente, se necessário, as condições de processo para as partículas e para o solvente. No processo em batelada, as partículas se encontram imersas no solvente em um reservatório único. Assim, por exemplo, se for desejado controlar a temperatura em que ocorre a extração, a coluna permite operar com temperaturas diferenciadas para o leito e para o reservatório, ao passo que em batelada é necessário fornecer ou retirar energia de todo o reservatório de mistura.

CAPÍTULO V

MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Neste capítulo serão abordados aspectos relacionados à modelagem e simulação dos resultados obtidos experimentalmente para o processo em batelada e em coluna de leito fixo, juntamente com as condições e hipóteses adotadas.

5.1 Modelagem e simulação da extração em batelada para partículas esféricas

No estudo de modelagem da extração em batelada, procurou-se reproduzir os valores experimentais obtidos considerando os mecanismos simultâneos de difusão intraparticular e convecção na superfície externa da mesma. Desta forma, pode ser obtido o perfil de concentração de inulina desde o centro da partícula até o meio aquoso que a circunda, ao longo do tempo.

Utilizou-se o modelo transiente de difusão interna com resistência convectiva externa à partícula, o qual assume as seguintes hipóteses, conforme descrito por Xavier (2004).

- A transferência de massa de inulina a partir da superfície externa das partículas de alho até a solução é governada pelo modelo do filme caracterizado pelo coeficiente convectivo de transferência de massa (k_{conv}).

- O alho é considerado um material poroso, onde ocorre a difusão do soluto, sendo suas partículas rígidas, homogêneas, com porosidade e tamanho uniforme.

- As partículas de alho são consideradas esferas de raio R , calculado segundo a relação de volume/área das placas planas resultantes do processo de corte.

- O coeficiente de difusão efetivo no interior da partícula (D_{ef}) é tomado segundo um valor efetivo considerado constante.

- A fase líquida externa à partícula é considerada uma mistura ideal (soluto + solvente), possuindo uma concentração global (bulk) representativa da mesma.

A concentração de inulina ao longo do tempo na fase líquida externa à partícula é governada pela Equação 5.1. Considera-se que a variação de concentração na fase líquida resulta da diferença de potencial de concentração de inulina entre o líquido de fora e na

superfície externa da partícula, sendo o processo de transferência de massa regulado por uma resistência de natureza convectiva, além de depender da quantidade, tamanho das partículas e volume de líquido presente no sistema.

$$\frac{dC_{le}}{dt} = -\frac{3k_{conv} Mt}{R V_{sol} \rho_{ap}} (C_{le} - C_i)_{r=R} \quad (5.1)$$

Condição inicial:

$$C_{le} = \text{constante e uniforme para } t = 0 \quad (5.2)$$

Onde:

C_{le}	concentração de inulina na fase líquida fora da partícula [$M L^{-3}$]
C_i	concentração de inulina no interior partícula [$M L^{-3}$]
t	tempo [t]
k_{conv}	coeficiente de transferência de massa convectivo no filme [$L t^{-1}$]
Mt	massa total de alho [M]
R	raio da partícula esférica [L]
V_{sol}	volume de solvente [L^3]
ρ_{ap}	massa específica aparente da partícula [$M L^{-3}$]
r	posição radial [L]

A Equação 5.3 representa o balanço diferencial de massa na partícula considerada esférica, incluindo a parcela representativa da extração do soluto, dada pelo segundo termo do membro esquerdo.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ef} \varepsilon_p \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \rho_{ap} \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (5.3)$$

Condição inicial: $t=0$

Concentração de inulina presente inicialmente na fase líquida do alho em equilíbrio com a concentração presente na matriz sólida:

$$C_i = \text{constante para } \forall r \quad (5.3.a)$$

A Equação 5.3.a indica que a concentração na fase líquida do interior do alho (umidade do vegetal) está em equilíbrio com a concentração do sólido.

Concentração de inulina presente na fase sólida:

$$q_i = \text{constante para } \forall r \quad (5.3.b)$$

A constante na Equação 5.3.b para $t=0$ corresponde à concentração na matriz sólida obtida no ensaio do esgotamento do alho para cada temperatura estudada.

Condição de contorno:

- No centro da partícula:

$$r = 0, \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad \text{para } \forall t \quad (5.3.c)$$

- Continuidade de fluxo de massa de soluto na superfície externa da partícula:

$$r = R, \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{k_{conv}}{D_{ef}} (C_{le} - C_i) \quad \text{para } \forall t \quad (5.3.d)$$

Com:

$$q_i = f(C_i) \quad \text{para } \forall r \quad (5.3.e)$$

Onde:

- ε_p porosidade da partícula sólida
- D_{ef} coeficiente de difusão efetiva [$L^2 t^{-1}$]
- q_i quantidade de inulina presente no interior do sólido por massa de alho presente no sistema [$M M^{-1}$]

A condição de contorno descrita na Equação 5.3.c indica que não existe fluxo de massa de inulina através do centro da partícula (condição de simetria). E a segunda condição (Equação 5.3.d) se refere à resistência convectiva para a transferência de massa através do filme que circunda a partícula e estabelece a continuidade de fluxo, ou seja, o fluxo mássico de soluto que chega a superfície externa da partícula por difusão é igual ao fluxo mássico que sai por convecção do sólido para o líquido.

Para a isoterma de extração (curva de equilíbrio entre a concentração na fase líquida e na fase sólida), foram testados dois modelos, Freundlich e Langmuir.

- Modelo de Freundlich:

As Equações 5.4 a 5.6 representam o cálculo das derivadas parciais e concentrações médias para a concentração da inulina no interior da partícula, segundo o Modelo de Freundlich.

$$\text{Equação do Modelo:} \quad q_i = k C_i^n \quad (5.4)$$

$$\text{Derivada parcial temporal:} \quad \frac{\partial q_i}{\partial t} = k n C_i^{n-1} \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (5.5)$$

$$\text{Concentração média:} \quad \bar{C}_I = C_0^\infty + N_p \frac{3}{R_3} \int_0^R (\varepsilon_p + \rho_{ap} k n C_i^{n-1}(r, t)) C_i(r, t) r^2 dr \quad (5.6)$$

Onde:

- C_0^∞ Concentração global na fase externa à partícula no tempo $t=0$ [$M L^{-3}$]
 \bar{C}_I Concentração média na solução em certo tempo t , dada pela soma entre a concentração inicial na fase líquida e a quantidade acumulada de inulina extraída no tempo t [$M L^{-3}$]
 N_p Número de partículas

- Modelo de Langmuir:

As Equações 5.7 a 5.9 representam o Modelo de Langmuir:

$$\text{Equação do Modelo:} \quad q_i = \frac{q_0 b C_i}{1 + b C_i} \quad (5.7)$$

$$\text{Derivada parcial temporal:} \quad \frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{q_0 b}{(1 + b C_i)^2} \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (5.8)$$

$$\text{Concentração média:} \quad \bar{C}_I = C_0^\infty + N_p \frac{3}{R_3} \int_0^R \left(\varepsilon_p + \frac{q_0 b}{(1 + b C_i)^2} \right) C_i r^2 dr \quad (5.9)$$

Onde:

- q_0 quantidade máxima de inulina na fase sólida [M]
 $\frac{1}{b}$ constante de equilíbrio

Como os dados experimentais de concentração ao longo do tempo são obtidos como uma média na fase líquida fora da partícula, os resultados para os dois modelos devem ser expressos segundo uma concentração média calculada a partir da integração dos perfis de concentração no interior da partícula (Equações 5.6 e 5.9).

O Biot de massa relativo ao processo de extração é definido por:

$$\text{Biot} = \frac{k_{\text{conv}} R}{D_{\text{ef}}} \quad (5.10)$$

A Equação 5.10 estabelece a razão entre as resistências à transferência de massa nas regiões interna e externa à partícula.

As equações e condições que compõem os modelos foram resolvidas pelo método de diferenças finitas, observando-se critérios de unicidade de solução, convergência numérica e fechamento de balanço de massa, considerando as hipóteses descritas anteriormente. Toda implementação computacional foi realizada por Quadri (2001).

5.1.1 Ajuste do modelo de extração em batelada aos dados experimentais

Nas Tabelas 5.1 e 5.2 são apresentados os valores obtidos na modelagem dos dados experimentais para a extração de inulina em batelada nas temperaturas de 25, 45, 60, 75, e 90°C. Nesses ensaios utilizou-se água como solvente.

Tabela 5.1 – Condições experimentais e parâmetros ajustados para o processo de extração em batelada.

Parâmetros	Temperatura de extração				
	25°C	45°C	60°C	75°C	90°C
R (cm)	0,157	0,157	0,157	0,157	0,157
\bar{C}_I (mg/cm ³)	1,0.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁵
C _i (mg/cm ³)	19,015	28,872	65,636	65,679	57,138
ρ_{ap} (g/cm ³)	1,068	1,068	1,068	1,068	1,068
ϵ_p	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
V _{sol} (cm ³)	350	250	250	250	250
M _{sol} (g)	70	50	50	50	50
Parâmetros ajustados para a cinética do processo em batelada					
K _{conv} (cm/s)	2,0.10 ⁻³	2,0.10 ⁻³	2,0.10 ⁻³	2,0.10 ⁻³	2,0.10 ⁻³
D _{ef} (cm ² /s)	4,5.10 ⁻⁶	5,1.10 ⁻⁷	1,0.10 ⁻⁶	1,4.10 ⁻⁶	2,0.10 ⁻⁶
Biot	69,77	615,68	31,00	224,28	157,00
Erro (%)	0,716	0,719	0,716	0,715	0,716

Onde:

R	raio da partícula considerada esférica, calculada de forma a manter a mesma relação volume/área das partículas laminares [L]
C _i	concentração de inulina no interior da partícula, considerou-se uma pequena concentração inicial na partícula devido à singularidade apresentada pelo Modelo de Freundlich em concentração zero [M L ⁻³]
\bar{C}_i	concentração média de inulina na fase líquida fora da partícula [M L ⁻³]
ρ_{ap}	massa específica aparente da partícula de alho [M L ⁻³]
ϵ_p	porosidade do alho, considerada igual à umidade do alho
V _{sol}	volume de solvente [L ³]
M _{sol}	massa de sólido [M]
k _{conv}	coeficiente de transferência de massa convectivo no filme [L t ⁻¹]
D _{ef}	coeficiente de difusão efetiva [L ² t ⁻¹]
Biot	número de Biot
Erro	erro percentual acumulado no balanço de massa (%)

Tabela 5.2 – Parâmetros ajustados pelo modelo para cada temperatura estudada.

Temperatura de extração	Modelo utilizado*	Parâmetros ajustados	Variância	Correlação
25°C	Freundlich	k: 1,44975 n: 1,83012	67,1282	0,99399
45°C	Freundlich	k: 1,64459 n: 1,76487	1013,56	0,96745
60°C	Langmuir	q _o : 364,964 b: 2,6.10 ⁻⁵	2374,45	0,92170
75°C	Freundlich	k: 3,98317 n: 1,20666	133,574	0,99264
90°C	Freundlich	k: 1,57043 n: 1,51243	680,587	0,97572

* Utilizou-se o modelo que apresentou melhor ajuste dentre os dois testados.

Observa-se pela Tabela 5.1 que foram obtidos valores elevados para o número de Biot (que pode ser considerado infinito) significando que o transporte de inulina é controlado pela resistência interna à partícula, ou seja, é governado pelo mecanismo de difusão no

interior da fase sólida. Por isso, nos experimentos realizados, a extração da inulina, de forma geral, envolveu um período de tempo longo. Sendo assim, a redução da resistência interna poderia ser obtida mediante o emprego de partículas menores do que as utilizadas nesses ensaios, diminuindo-se a distância a ser percorrida pela inulina durante a difusão no interior da partícula.

O valor do coeficiente convectivo de massa (k_{conv}) foi considerado o mesmo para todas as temperaturas, pois utilizou-se a mesma agitação em todos os casos estudados. Já o valor do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) se manteve na ordem de 10^{-6} cm²/s com tendência a aumentar com a elevação da temperatura, confirmando a facilidade de extração da inulina em temperaturas mais elevadas.

Durante os experimentos, com o aumento da temperatura, as fatias de alho se desmanchavam durante a extração, devido ao cozimento, sendo isso mais evidente na temperatura de 90°C.

Na Figura 5.1 são apresentadas as isotermas de extração ajustadas aos dados experimentais. Foram testados dois modelos para a simulação: Freundlich e Langmuir, assumindo-se o modelo que apresentou o melhor ajuste.

Na determinação experimental das isotermas de extração, não foi possível manter constante a razão entre a massa de alho e o volume de solvente para cada extração, pois foi utilizado solvente puro em cada extração; isso acarretou a diluição contínua do soluto ao longo das extrações. Logo, foi necessário reduzir o volume de solvente de extração, mantendo-se constante a massa de alho, pois caso contrário não haveria concentração suficiente de inulina para se fazer leitura espectrofotométrica, ou seja, não seria possível detectar inulina na solução devido à alta diluição.

Este fato poderia justificar a tendência desfavorável das isotermas no ajuste do modelo aos dados experimentais. Isto porque, segundo Costa (2005), a manutenção do mesmo valor da razão entre a massa de sólidos e o volume de solução para os ensaios de uma mesma isoterma é importante, pois preserva a força iônica do meio, evitando resultados contraditórios.

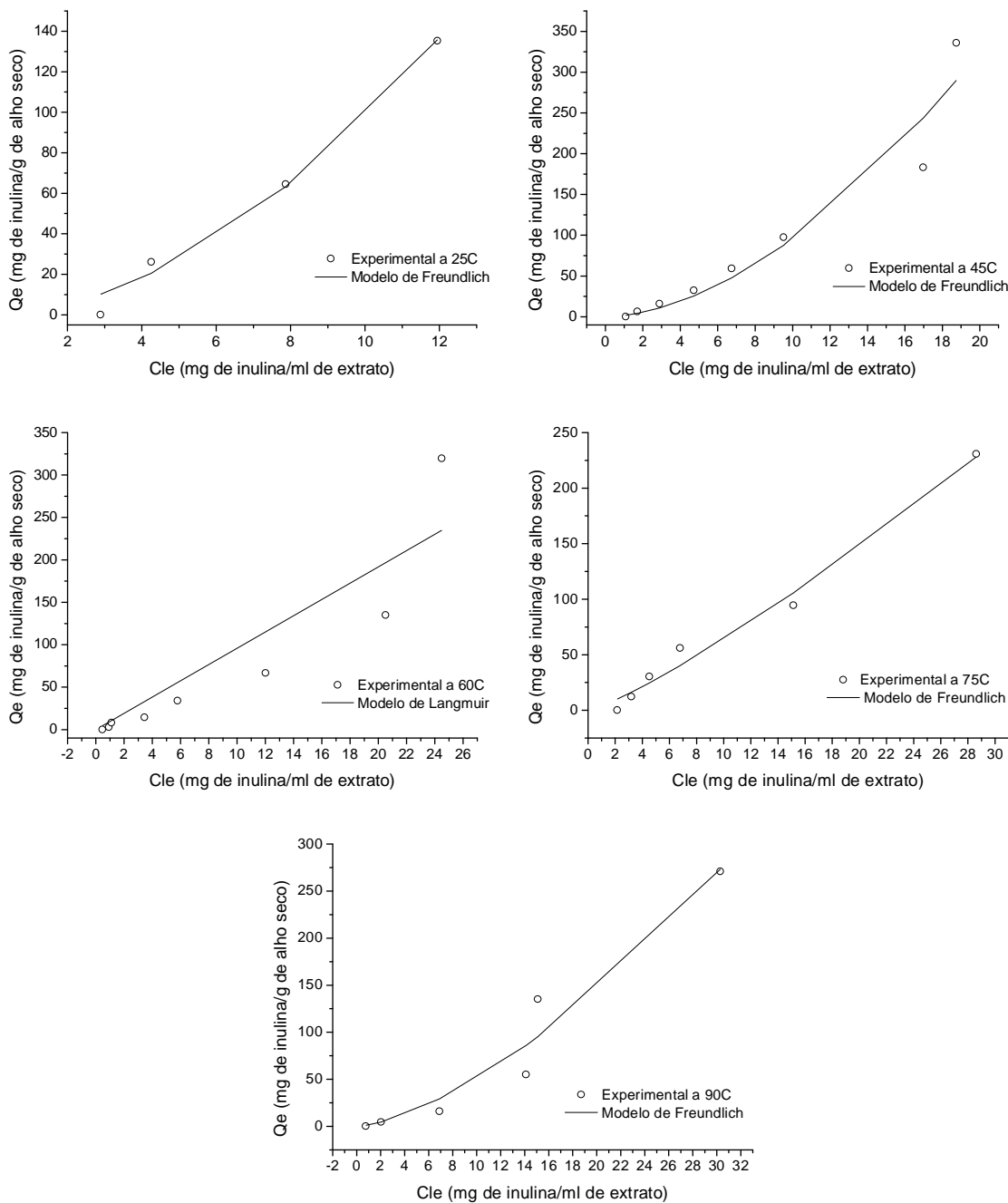


Figura 5.1 – Isotherma de equilíbrio da inulina distribuída entre as fases sólida e líquida para diferentes temperaturas.

Na Figura 5.2 é apresentada a cinética de extração experimental e simulada para as temperaturas de 25, 45, 60, 75 e 90°C.

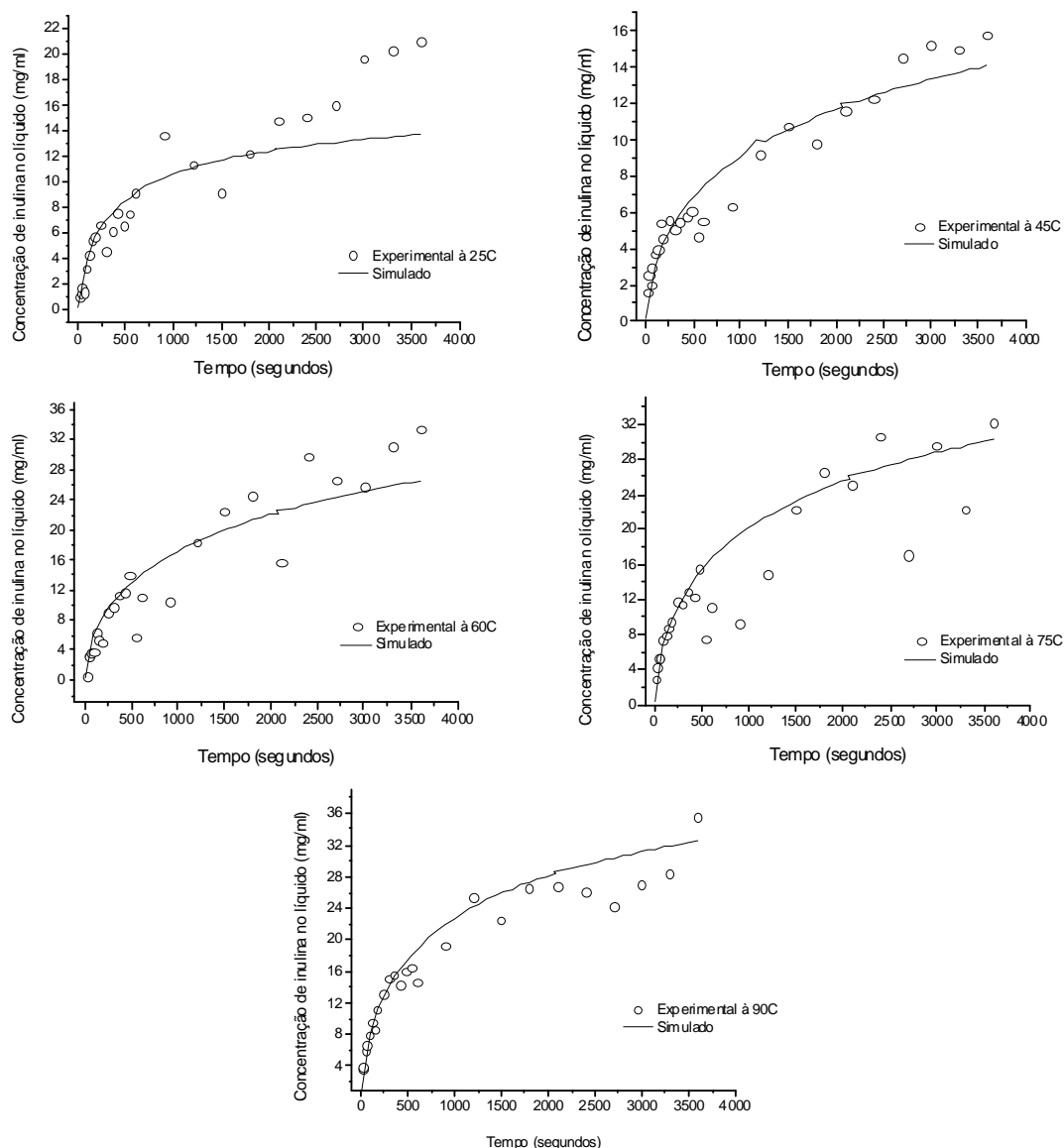


Figura 5.2 – Cinéticas de extração da inulina para as diferentes temperaturas testadas.

Observa-se que para todas as temperaturas estudadas o equilíbrio não foi atingido, significando que seria necessário um tempo de extração superior à 1 hora para o equilíbrio tendo em vista os dados experimentais.

Para o ajuste das curvas de cinética, valorizou-se o início da curva onde os pontos estão menos dispersos, possuindo um comportamento mais definido. Essa dispersão é explicada pelo aumento da concentração de inulina ao longo da extração, o que acarreta maiores diluições nas alíquotas de extrato a serem examinadas, aumentando significativamente os erros associados à técnica analítica. Possivelmente, também pode ser

explicada pela solubilização ou degradação de compostos do alho ao longo do tempo de extração, interferindo na quantificação da inulina.

Neste trabalho o melhor seria utilizar um modelo em coordenadas cartesianas, já que as partículas de alho utilizadas se encontram na forma de fatias, ou seja, de lâminas. Porém, em razão do emprego de um modelo já implementado pré-existente, procurou-se conciliar essa diferença, considerando-se esferas de mesma razão de volume/área das lâminas.

Apesar de se ter considerado geometria esférica para as simulações, o modelo consegue descrever satisfatoriamente a extração de inulina do alho em batelada com agitação constante, para diferentes temperaturas.

5.2 Modelagem e simulação da extração em batelada para partículas lamelares

Como forma de analisar a variação da difusividade da inulina no interior da partícula ao longo do processo de extração, utilizou-se um modelo em coordenada cartesiana implementado na forma de um programa, o qual permite verificar a variação do Biot de massa ao longo do tempo de extração. Nesse modelo, diferentemente daquele em coordenadas esféricas, considera-se que a inulina difunde através da fase sólida considerada homogênea, não levando-se em conta o fato de o soluto não ser inerte em relação à matriz sólida do vegetal.

Toda implementação matemática foi realizada por Quadri (2001).

O modelo utilizado segue as seguintes considerações:

- Difusão em regime transiente no interior das partículas com resistência convectiva externa à transferência de massa;

- As fatias de alho são consideradas nas três dimensões segundo um paralelepípedo;

- A origem dos eixos coordenados encontra-se no centro da fatia;

A equação da continuidade que descreve a distribuição de concentração de inulina no interior da lâmina de alho é dada pela Equação 5.11.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \text{Def} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) \quad (5.11)$$

$$\text{Condição inicial: } t = 0; \quad C_A = C_{A0}, \quad \forall (x, y, z) \quad (5.12)$$

Condições de contorno:

$$t > 0; \quad \text{em } x = 0, \quad \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad y = 0, \quad \left. \frac{\partial C_A}{\partial y} \right|_{y=0} = 0; \quad z = 0, \quad \left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (5.13)$$

$$t > 0; \quad \text{em } x = a; \quad y = b; \quad z = c; \quad C_A = C_A^* \quad (5.14)$$

Onde a, b e c são as meias espessuras da partícula nas três dimensões consideradas.

Define-se uma concentração adimensional para a inulina (soluto A), visando obter uma nova expressão para a Equação 5.11.

$$\theta = \frac{C_A - C_A^*}{C_{A0} - C_A^*} \quad (5.15)$$

As Equações 5.11 a 5.14 são retomadas como:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \text{Def} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right) \quad (5.16)$$

$$\text{Condição inicial: } t = 0; \quad \theta = 1, \quad \forall (x, y, z) \quad (5.17)$$

Condições de contorno:

$$t > 0; \quad \text{em } x = 0, \quad \left. \frac{\partial \theta}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad y = 0, \quad \left. \frac{\partial \theta}{\partial y} \right|_{y=0} = 0; \quad z = 0, \quad \left. \frac{\partial \theta}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (5.18)$$

$$t > 0; \quad \text{em } x = a; \quad y = b; \quad z = c; \quad \theta_a = 0 \quad (5.19)$$

Onde:

C_{A0} Concentração de inulina inicial e uniforme no interior da partícula de alho [M L⁻³]

- C_A Concentração de inulina no interior da partícula [$M L^{-3}$]
 C_A^* Concentração de inulina em equilíbrio com a concentração de inulina presente na fase solvente [$M L^{-3}$]

Seguindo a descrição apresentada por Cremasco (2002) para difusão em regime transiente com resistência externa para uma placa plana infinita, e combinando-se as soluções para direções x, y e z de modo a se ter uma partícula com dimensões finitas, obtém-se a concentração média adimensional de inulina na partícula:

$$\bar{\theta} = 8 \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{Bi_{Mx}^2}{\gamma_{nx}^2 (\gamma_{nx}^2 + Bi_{Mx}^2 + Bi_{Mx})} e^{-\gamma_{nx}^2 Fo_{Mx}} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Bi_{My}^2}{\gamma_{ny}^2 (\gamma_{ny}^2 + Bi_{My}^2 + Bi_{My})} e^{-\gamma_{ny}^2 Fo_{My}} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Bi_{Mz}^2}{\gamma_{nz}^2 (\gamma_{nz}^2 + Bi_{Mz}^2 + Bi_{Mz})} e^{-\gamma_{nz}^2 Fo_{Mz}} \right) \quad (5.20)$$

Onde:

- Bi_{Mx} número de Biot mássico definido como: $Bi_{Mx} = \frac{a k_{conv}}{Def}$;
 Fo_{Mx} número de Fourier mássico definido como: $Fo_{Mx} = \frac{Def t}{a}$;
 γ_x raízes da equação: $tg(\gamma) = \frac{1}{\gamma} Bi_{Mx}$.

e semelhantemente para as direções y e z, trocando-se a por b e c, respectivamente.

Para a simulação do processo de extração em batelada com partículas lamelares, os dados de entrada foram calculados em base úmida de alho, ou seja, os valores referentes à cinética de extração para cada temperatura estudada foram calculados em massa de inulina por massa de alho úmido, diferentemente do modelo para partículas esféricas, onde se utilizou dados em base seca. A Tabela 5.3 mostra os dados de entrada utilizados na simulação da extração em batelada considerando partículas lamelares, para cada temperatura testada.

Tabela 5.3 – Dados de entrada para as simulações considerando partículas lamelares.

Dados de entrada	Temperatura				
	25°C	45°C	60°C	75°C	90°C
meia espessura	0,0312	0,0312	0,0312	0,0312	0,0312
meia largura	0,4562	0,4562	0,4562	0,4562	0,4562
meio comprimento	0,2500	0,2500	0,2500	0,2500	0,2500
C _o (mg/g alho úmido)	164,3200	292,0641	377,9616	376,8450	405,137 0
C _{eq} (mg/g alho úmido)	83,0060	165,5291	157,5766	150,5740	180,358 0
Parâmetro ajustado					
D _{ef} (cm ² /s)	1,8.10 ⁻⁶	5,3.10 ⁻⁷	3,9.10 ⁻⁷	5,7.10 ⁻⁷	8,4.10 ⁻⁷

Onde:

- D_{ef} Difusividade efetiva [L² t⁻¹];
- C_o Concentração de inulina inicial na partícula de alho [M M⁻¹];
- C_{eq} Concentração de inulina no equilíbrio na partícula de alho [M M⁻¹].

O número de Biot utilizado nessa simulação foi o mesmo encontrado na simulação da extração em batelada em coordenada esférica (Tabela 5.1). Logo, ajustou-se o valor da difusividade de forma que os dados experimentais se ajustassem sobre a linha do Biot respectivo, para cada temperatura estudada. Com isso, verificou-se a variação do número de Biot ao longo do processo de extração da inulina. Este comportamento pode ser visualizado nas Figuras 5.3 a 5.7, para cada temperatura estudada.

Nas Figuras 5.3 a 5.7 a última linha em ciano, mais abaixo corresponde ao Biot de massa infinito. Os pontos experimentais correspondentes ao início da extração foram alinhados sobre essa linha mediante a escolha de um coeficiente de difusão efetivo apropriado. Em todos os casos, o coeficiente convectivo de transferência de massa foi assumido igual a 2,0.10⁻³ cm/s, como no modelo para partículas esféricas. Os pontos seguintes se afastam da linha de Biot infinito, em geral, para Biots menores, sugerindo redução no valor do coeficiente de difusão, ao longo do tempo. Todavia, em função das limitações da técnica analítica empregada nas determinações de concentração de inulina, esse resultado não é ainda conclusivo. Em todos os experimentos em batelada, observou-se esse tipo de variação no número de Biot, o que aponta para a necessidade de se aprofundar esse aspecto do estudo.

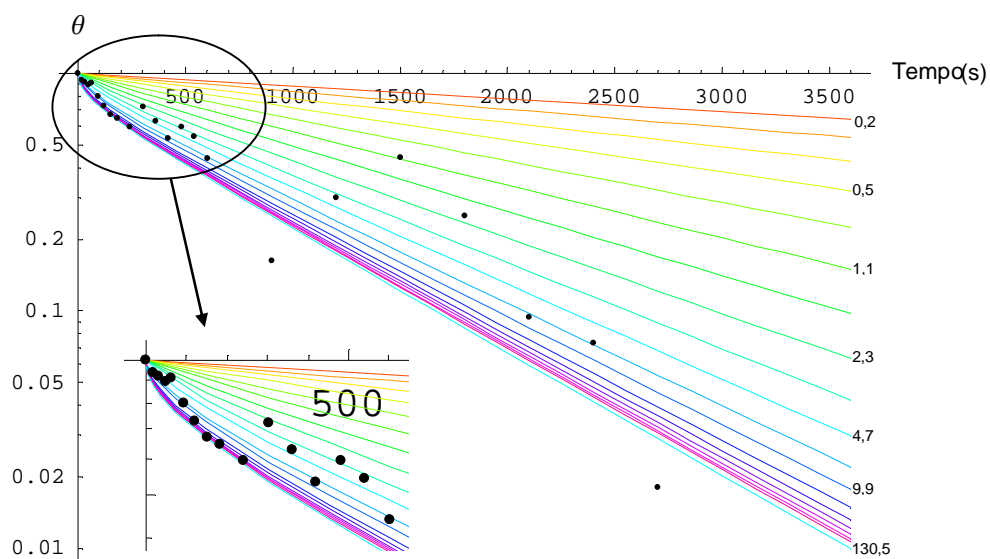


Figura 5.3 – Evolução da concentração de inulina (θ) ao longo do tempo com indicação do número de Biot de massa na temperatura de 25°C.

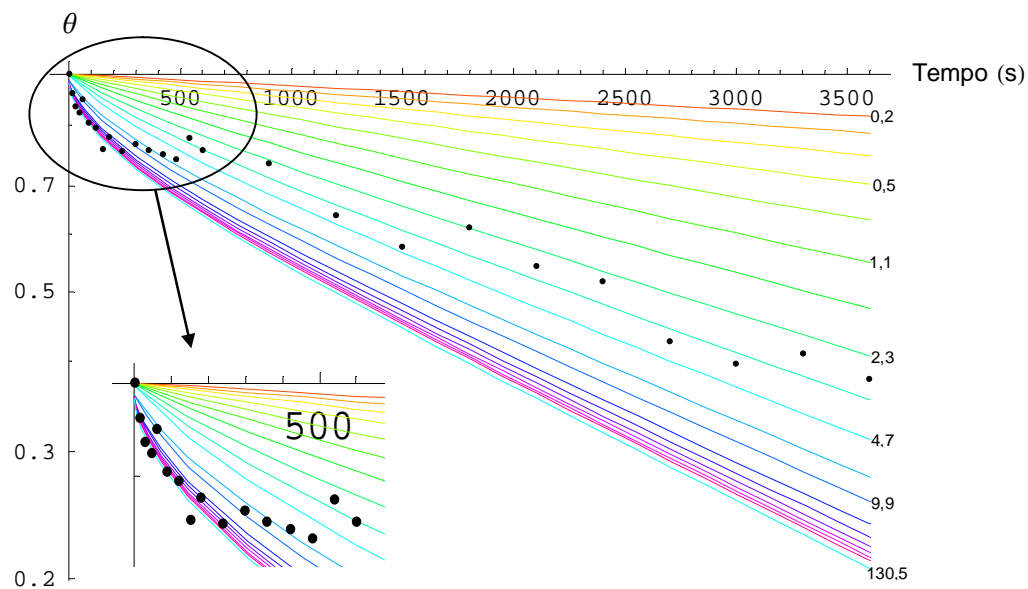


Figura 5.4 – Evolução da concentração de inulina (θ) ao longo do tempo com indicação do número de Biot de massa na temperatura de 45°C.

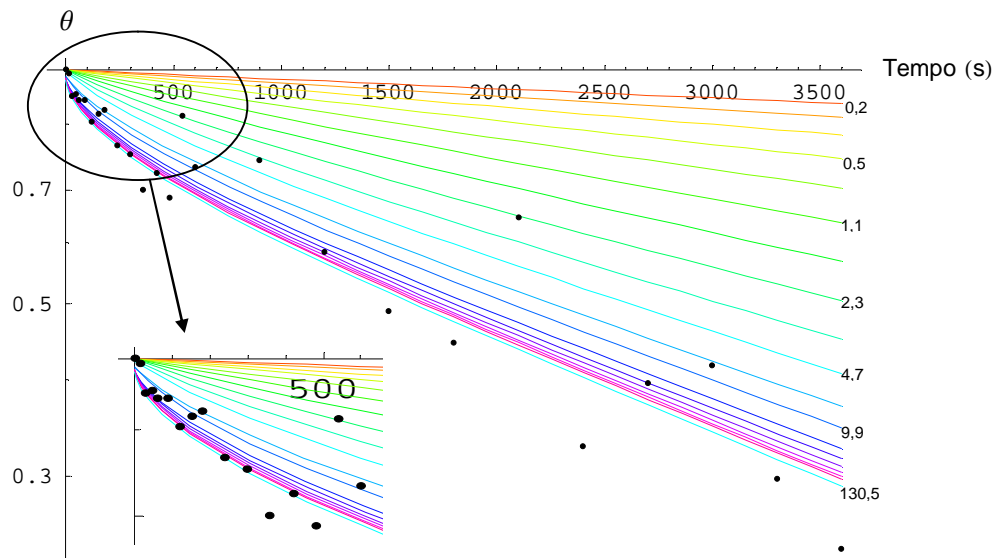


Figura 5.5 – Evolução da concentração de inulina (θ) ao longo do tempo com indicação do número de Biot de massa na temperatura de 60°C.

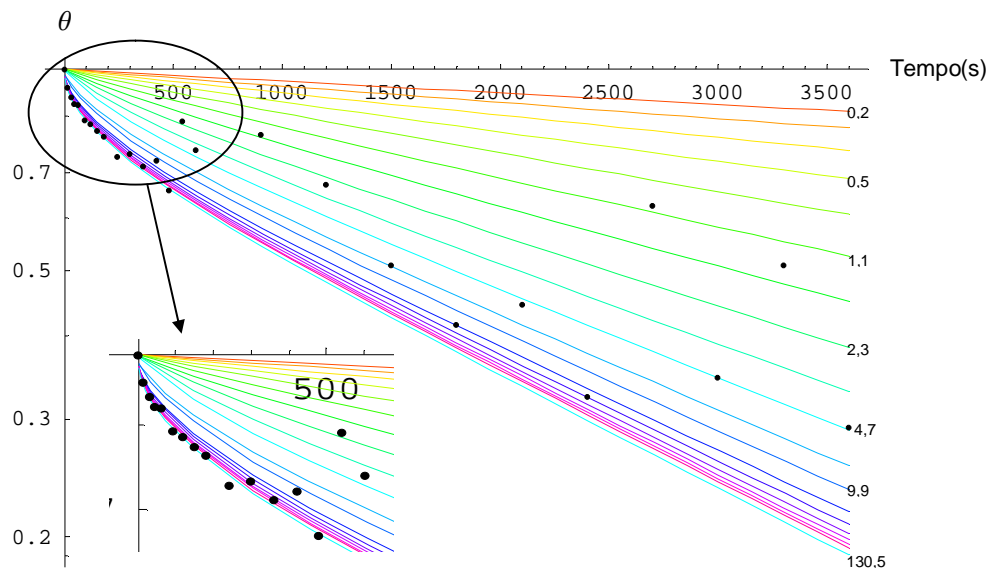


Figura 5.6 – Evolução da concentração de inulina (θ) ao longo do tempo com indicação do número de Biot de massa na temperatura de 75°C.

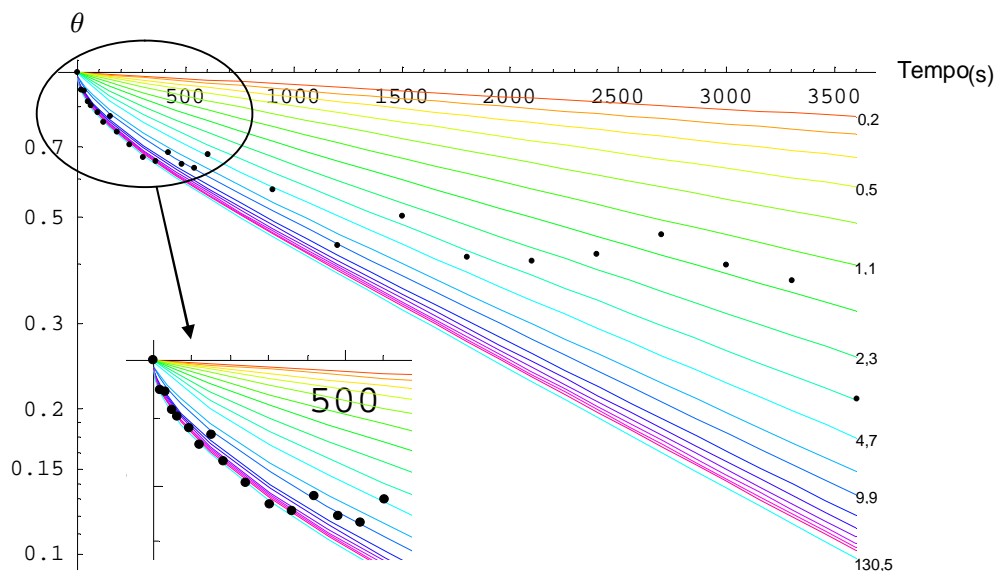


Figura 5.7 – Evolução da concentração de inulina (θ) ao longo do tempo com indicação do número de Biot de massa na temperatura de 90°C.

Para todos os experimentos, o modelo difusivo de duas resistências para partículas lamelares consegue descrever a etapa inicial da cinética de extração de inulina do alho para as diferentes temperaturas testadas. A partir de aproximadamente 300 segundos os dados tornam-se dispersos.

5.3 Modelagem e simulação da extração em coluna de leito fixo

A seguir será descrita a modelagem matemática do processo de extração em coluna, a qual foi estudada nas configurações com passagem única e com recirculação de solvente.

O modelo utilizado para simular o processo em coluna descreve a transferência de solutos em leitos porosos submetidos a um escoamento uniforme em condições de saturação de umidade.

5.3.1 Modelagem da extração em coluna com passagem única de solvente

O princípio da conservação da massa descrito por um balanço diferencial foi utilizado para descrever o processo macroscópico de transferência unidirecional de um soluto submetido a um escoamento uniforme e em regime permanente no interior de um meio poroso (coluna recheada). O ponto de partida para criação do modelo foi o trabalho apresentado por Coats e Smith (1964) *apud* Lopes (2002), que divide a fase líquida em duas frações: uma móvel, que escoar ao longo do leito e outra imóvel, composta por líquido estagnado que não participa do escoamento. Em seguida, foi incluído no modelo o fenômeno de partição do soluto presente inicialmente na fase sólida, através de isothermas de Freundlich:

$$s_m = k C_m^n; \quad s_{im} = k C_{im}^{in} \quad (5.21)$$

onde, k e n são constantes da isoterma (consideradas as mesmas para as frações móvel e imóvel de líquido); C_m e C_{im} representam as concentrações de soluto [$M L^{-3}$] nas frações móvel e imóvel, respectivamente; s_m e s_{im} são as concentrações mássicas de soluto remanescentes [massa de soluto/massa de sólido], em contato com líquido móvel e imóvel, respectivamente. Considerando desprezível a parcela difusiva associada à fração imóvel no balanço diferencial de massa de soluto e incluindo as parcelas relativas ao transiente de extração, pode-se escrever:

$$\rho_{ap} f \frac{\partial s_m}{\partial t} + \rho_{ap} (1-f) \frac{\partial s_{im}}{\partial t} + \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D_m \theta_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (5.22)$$

Onde:

ρ_{ap}	densidade aparente do leito seco [$M L^{-3}$];
f	fração de sítios de retenção do soluto sobre a fase sólida em contato com a fração de líquido móvel;
t	tempo [t];
θ_m e θ_{im}	frações volumétricas de água móvel e imóvel respectivamente;
D_m	coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$L^2 t^{-1}$];
z	coordenada espacial [L];
q	velocidade de Darcy [$L t^{-1}$].

No caso de troca de soluto entre as frações móvel e imóvel do líquido, assume-se uma cinética de primeira ordem e descreve-se a relação entre C_m e C_{im} dada por:

$$\left[\theta_{im} + \rho_{ap} (1-f) k_n C_{im}^{n-1} \right] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \frac{3k_{conv} \theta_{im}}{R} (C_m - C_{im}) \quad (5.23)$$

Sendo k_{conv} o coeficiente convectivo de transferência de massa [$L.t^{-1}$] e R o raio das partículas, consideradas esféricas. Introduzindo a Equação 5.23 e as derivadas em relação ao tempo da Equação 5.21 na Equação 5.22 e reagrupando os termos, levando em conta que $q = \theta_m \cdot v$, sendo v a velocidade média intersticial nos poros [$L.t^{-1}$], escreve-se:

$$\left(\theta_m + \rho_{ap} f k_n C_{im}^{n-1} \right) \frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{3k_{conv} \theta_{im}}{R} (C_m - C_{im}) = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (5.24)$$

Na construção do modelo que descreve a situação física de injeção de solvente em uma coluna finita de comprimento L , para escoamento permanente, são aplicáveis à Equação 5.24, as seguintes condições:

Condição inicial:

Concentração de inulina presente na coluna, uniforme, constante e igual à C_{ini} :

$$C_m = C_{im} = C_{ini} \quad \text{para } t = 0 \text{ e } \forall z \quad (5.25)$$

Condições de contorno:

- Na entrada: a solução de solvente entra com concentração C_0 e velocidade v , para tempos maiores do que zero.

$$v C_m - D_m \left. \frac{\partial C_m}{\partial z} \right|_{z \rightarrow 0^-} = v C_0 \quad \text{para } t > 0 \text{ e } z = 0 \quad (5.26)$$

- Na saída: desconsiderando qualquer efeito de dispersão na saída da coluna e atendendo-se à condição de continuidade da variável C_m têm-se:

$$\left. \frac{\partial C_m}{\partial z} \right|_{z \rightarrow L^+} = 0 \quad \text{para } t > 0 \text{ e } z = L \quad (5.27)$$

O modelo matemático descrito é resolvido utilizando-se o método numérico de volumes finitos (PATANKAR,1980). Todas as equações diferenciais são discretizadas, obtendo-se um sistema de equações algébricas lineares, as quais são resolvidas através do método clássico de solução de matrizes. A formulação implementada é totalmente implícita, com funções lineares de interpolação (QUADRI, 2001).

5.3.1.1 Ajuste do modelo de extração em coluna com passagem única de solvente aos dados experimentais

Todos os ensaios em coluna foram conduzidos a temperatura de 60°C, e as vazões utilizadas de 0,59 cm³/min, 2,4 cm³/min e 4,7 cm³/min, conforme o item 3.4 do Capítulo III.

A Figura 5.8 mostra o formulário de entrada de dados do programa desenvolvido por Novy Quadri e Quadri (1996) para a plataforma Windows PC.

Conforme descrito por Lopes (2002), o campo relativo a “Dados Dimensionais” permite ao usuário estabelecer valores dimensionais para os diferentes itens relacionados à simulação do processo em estudo. A utilização do campo “Parâmetros Adimensionais” é exclusiva ao caso de isoterma de adsorção linear, e em ausência de reação química, e uma vez selecionada elimina o acesso aos campos de dados dimensionais.

Os “Dados Adicionais” se referem ao número total de volumes de poros injetados no processo estudado, as constantes de velocidade de reação de primeira ordem e de ordem zero (m_i e γ , respectivamente) e entre outros aspectos, permite determinar o local de armazenamento dos dados de saída e indicar os dados experimentais, para que o programa possa fazer uma comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os dados simulados.

Após a entrada dos dados necessários, inicia-se a simulação e o programa apresenta uma janela de visualização (Figura 5.9), para que o usuário possa acompanhar a evolução das concentrações de extrato em função do tempo adimensional, dado em número de volumes de poro, juntamente com a evolução dos dados experimentais apresentados.

Os perfis de concentração dentro da coluna são apresentados durante a simulação, facilitando a detecção de oscilações e/ou a não convergência do modelo utilizado.

O balanço de massa do soluto é testado a cada passo de tempo, verificando-se a grandeza do erro. Normalmente o método permite trabalhar com erros estimados a menos de 1%.

Para a extração em coluna sem recirculação (passagem única) do solvente, foram analisados 3 ensaios no total, sendo um ensaio para cada vazão estudada (0,59; 2,4 e 4,7 cm³/min). Para esses casos a Tabela 5.4 apresenta as condições experimentais utilizadas, juntamente com os parâmetros ajustados na simulação.

Dados Dimensionais

Freundlich

Atenção: unidades coerentes !!!

Comprimento do meio: 34
 Difusividade: 8.2E-03
 Velocidade de fluxo: 0.0096
 Densidade aparente seca: 0.5620
 Unidade do meio: 0.8065
 Concentração de soluto na fonte: 1.0E-00
 Concentração inicial de soluto na fase móvel: 1.0E-08
 Fração de água móvel (0C_{fm}): 0.4
 Coeficiente convectivo de transferência de massa: 0.8E-05
 Duração do pulso: 200000.00
 Fração de sítios de adsorção em contato com a água móvel (0C_{cl}): 0.10
 Raio das partículas: 0.1336
 Concentração inicial de soluto na fase imóvel: 0.1650

Reciclo do efluente.

Lançamento

Atenção! Verifique cuidadosamente se os dados estão corretos. Utilize o mouse e/ou o teclado se necessário.

Lançar

Parâmetros Adimensionais
 (Somente para isotermas lineares)

Assinalar, se for o caso.

Peclet: 23.7 Omega: 0.416
 Altraso: 4.28 Pulso: 6.49
 Beta: 0.597 Tempo: 20.0

Dados Adicionais

Tempo total da simulação: 7.00
 (em volumes de poro)

Valor de mi: 0
 Valor de gama: 0
 Fixação irreversível (MIL3): 0.0
 Número de pontos no domínio: 120
 Número de perfis a memorizar: 0
 Nome de extensão dos arquivos: .tst
 Onde armazenar os arquivos?: c:\temp
 Parâmetro de distr. da malha (1-15): 1.0001

Dados Experimentais

Assinalar, se existem dados disponíveis.

Nome do arquivo: c:\temp\coless.tst

Figura 5.8 – Formulário de entrada de dados do programa para simulação do processo de extração em coluna.

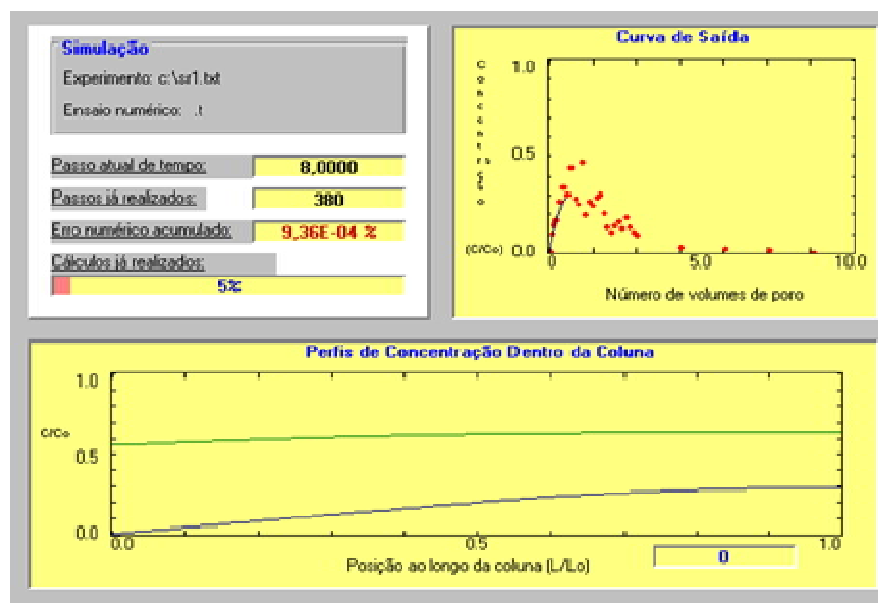


Figura 5.9 – Janela de visualização dos diferentes aspectos da simulação.

Tabela 5.4 – Condições experimentais para a extração em coluna e os parâmetros ajustados nas simulações.

Dados experimentais
Temperatura de extração - 60°C
$n - 1$ (parâmetro da isoterma de equilíbrio)
$k - 0,0268$ (parâmetro da isoterma de equilíbrio)
Raio da pérola de vidro (R_{esf}) – 0,0883 cm
Raio das partículas do leite (R_{leito}) – 0,1336 cm
Raio das partículas de alho (R_{alho}) – 0,157 cm
Umidade do alho (X_{alho}) [$M M^{-1}$] – 0,7
Umidade do alho (X_{alhoV}) [$V V^{-1}$] – 0,748
Proporção utilizada no leite – 34% pérolas de vidro / 66% alho fatiado
Massa de alho úmido no leite (M_{alho}) – 26g
Massa de pérolas de vidro no leite (M_{esf}) – 14g
Massa do leite (M_{leito}) – 39,3127g (34% pérolas / 66% alho)
Vazões estudadas – 0,59; 2,4 e 4,7 cm^3/min
Volume de solvente no reservatório – 485 cm^3
Densidade do sólido (66% alho / 34% pérolas) (ρ_s) – 1,5280 g/cm^3 (item 3.4.1.1 Capítulo III)
Densidade aparente (66% alho / 34% pérolas) (ρ_{ap}) – 0,6475 g/cm^3 (item 3.4.1.2 Capítulo III)
Porosidade do leite (ϵ_{leito}) – 0,5800 (item 3.4.1 Capítulo III)
Volume de solução no interior da coluna (V_0) – 35 cm^3 (item 3.4.1.3 Capítulo III)
Diâmetro interno da coluna (D) – 1,5 cm
Comprimento da coluna (L) – 34 cm
Volume da coluna (V) – 60 cm^3
Área transversal da coluna (A) – 1,7671 cm^2
Coefficiente de difusividade molecular – $2,048 \cdot 10^{-6}$ (cm^2/seg) (BUNIM <i>et al.</i> , 1937)
Umidade do meio (X_{∞}) – 0,8220
Densidade aparente seca (ρ_{aps}) – 0,3628 g/cm^3
Velocidade intersticial (v) – 0,0096 cm/seg (0,59 cm^3/min) 0,0390 cm/seg (2,40 cm^3/min) 0,0764 cm/seg (4,70 cm^3/min)

Coeficiente de dispersão hidrodinâmico (D_{ap}) –	
	0,0082 cm ² /seg (0,59 cm ³ /min)
	0,0184 cm ² /seg (2,40 cm ³ /min)
	0,0922 cm ² /seg (4,70 cm ³ /min)
Concentração inicial de soluto na fase imóvel –	
	0,1650 g/ml (0,59 cm ³ /min)
	0,2315 g/ml (2,40 cm ³ /min)
	0,0689 g/ml (4,70 cm ³ /min)
<hr/> Parâmetros ajustados na simulação <hr/>	
Fração de água móvel (θ_m) ajustado –	
	0,55 (0,59 cm ³ /min)
	0,55 (2,40 cm ³ /min)
	0,55 (4,70 cm ³ /min)
Coeficiente convectivo de transferência de massa (k_{conv}) –	
	$1,0 \cdot 10^{-5}$ cm/seg (0,59 cm ³ /min)
	$1,4 \cdot 10^{-5}$ cm/seg (2,40 cm ³ /min)
	$2,2 \cdot 10^{-5}$ cm/seg (4,70 cm ³ /min)
Erro no balanço de massa (%) –	
	$6,29 \cdot 10^{-3}$ (0,59 cm ³ /min)
	$8,06 \cdot 10^{-3}$ (2,40 cm ³ /min)
	$6,44 \cdot 10^{-3}$ (4,70 cm ³ /min)

A partícula de alho foi admitida esférica, sendo o raio considerado como a razão entre o volume e a área da fatia de alho, multiplicado por 3 para manter a mesma relação com o volume e área da esfera. Já o raio das partículas do leite foi recalculado levando em conta as pérolas de vidro utilizadas, ou seja, considerando as proporções utilizadas de cada material na composição do leite, conforme apresentado pela Equação 5.28.

$$R_{leito} = 0,66 R_{alho} + 0,34 R_{esf} \quad (5.28)$$

As condições operacionais (Tabela 5.4) foram corrigidas segundo as Equações 5.29 a 5.32 de modo a se levar em conta a presença das pérolas de vidro no leite. As correções introduzidas preservaram a massa inicial de inulina contida no alho e o volume ocupado pelo leite de partículas.

$$v = \frac{Q}{A \varepsilon_{\text{leito}}} \quad (5.29)$$

$$\rho_{\text{aps}} = \frac{[m_{\text{alho}}(1 - X_{\text{alho}}) + m_{\text{esf}}]}{A L_{\text{leito}}} \quad (5.30)$$

$$X_{\infty} = \varepsilon_{\text{leito}} + X_{\text{alhoV}} \left(1 - \varepsilon_{\text{leito}} - \frac{V_{\text{esf}}}{V_{\text{leito}}} \right) \quad (5.31)$$

$$\theta_m = \frac{\varepsilon_{\text{leito}}}{X_{\infty}} \quad (5.32)$$

Onde:

$\varepsilon_{\text{leito}}$	porosidade do leito
v	velocidade intersticial [$L \ t^{-1}$]
Q	vazão [$L^3 \ t^{-1}$]
ρ_{aps}	densidade aparente seca [$M \ L^{-3}$]
m_{alho}	massa de alho [M]
m_{esf}	massa de esferas [M]
X_{alhoV}	umidade do alho (em termos volumétricos)
X_{∞}	umidade do meio
V_{esf}	volume ocupado pelas esferas [L^3]
V_{leito}	volume do leito [L^3]
θ_m	fração de água móvel

Calculou-se a densidade aparente seca (Equação 5.30) somando-se a massa de alho seco e a massa de pérolas de vidro e dividindo-se pelo volume do leito fixo de partículas.

A umidade do leito (Equação 5.31) representa o volume ocupado pela água em condição de saturação de líquido no leito, ou seja, sem espaços vazios para serem ocupados por moléculas gasosas. Foi utilizado para este cálculo a umidade do alho em termos de volume, encontrada pela Equação 5.33.

$$X_{\text{alhoV}} = \frac{M_{\text{água}} \rho_{\text{alho}}}{M_{\text{alho}} \rho_{\text{água}}} \quad (5.33)$$

A Equação 5.32 representa a fração de vazios do leito, mais a fração de volume ocupado pelo líquido intraparticular do alho, ou seja, a água que flui pelo leito mais a umidade do alho.

Para o coeficiente de difusão molecular (D_0) foi utilizado o valor apresentado por Bunim *et al.*, (1937), o qual considera a difusividade da inulina no meio líquido, no caso água, diferentemente do coeficiente de difusão molecular estimado para o ensaio em batelada que considera a difusividade da inulina dentro da partícula sólida (alho).

O valor do coeficiente de dispersão hidrodinâmico (D_{ap}), utilizado como dado de entrada no programa, foi estimado pelo gráfico da Figura 5.10, que relaciona a variação do coeficiente de dispersão aparente em função do número de Peclet molecular (PFANNKUCH, 1963). O coeficiente de dispersão aparente no interior da coluna representa o efeito de mistura que ocorre devido ao fluxo do solvente externo às partículas, sendo uma variável sensível à geometria do leito poroso e ao tipo de escoamento no espaço entre as partículas.

O eixo horizontal (Figura 5.10) é composto pelo número de Peclet molecular, calculado pela razão entre o produto do diâmetro da partícula, pela velocidade intersticial e a difusividade molecular. No eixo vertical lê-se o valor da razão entre o coeficiente de dispersão aparente e a difusividade molecular.

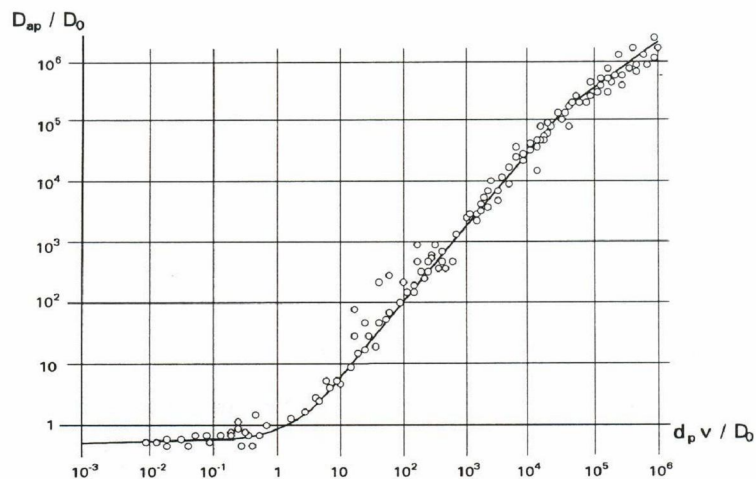


Figura 5.10 – Avaliação do coeficiente de dispersão hidrodinâmico.
Fonte: PFANNKUCH (1963)

Nas simulações do processo em coluna, os parâmetros ajustados foram o coeficiente convectivo de transferência de massa (k_{conv}) e fração de água móvel (θ_m).

A fração de água móvel, apesar de ter sido estimada pela Equação 5.32, foi alterada segundo a necessidade dos ajustes aos dados experimentais. Isto se deve ao fato de que a fração de água que fica estagnada depende do arranjo do leito e do regime de escoamento.

Os parâmetros do modelo (k e n) foram obtidos por meio da isoterma de equilíbrio, mostrada na Figura 5.11.

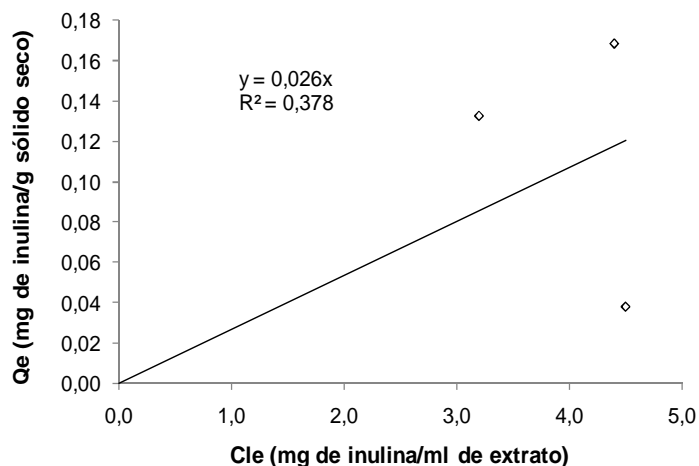


Figura 5.11 – Isotherma de equilíbrio para o processo de extração de inulina em coluna.

Para a determinação da isoterma de equilíbrio seguiu-se o procedimento descrito a seguir:

- Por meio dos experimentos sem recirculação do solvente encontrou-se a massa total de inulina extraída (M_t) juntamente com a concentração inicial de inulina no alho, considerando leite seco (alho seco juntamente com pérolas de vidro), para cada vazão estudada;

- Nos experimentos com recirculação do solvente obteve-se a concentração (C_{le}) e a massa de equilíbrio (M_e), as quais foram consideradas as médias dos últimos pontos experimentais que estavam em equilíbrio, para cada vazão estudada, ou seja, média dos valores referentes aos últimos tempos de extração, os quais estavam com baixa variabilidade;

- A concentração de equilíbrio no sólido (Q_e) foi obtida pela massa de inulina em equilíbrio no sólido dividida pela massa de leite seco (alho seco juntamente com pérolas de vidro). Sendo que a massa de inulina em equilíbrio no sólido foi obtida pela diferença entre a massa total extraída (M_t) e a massa de equilíbrio (M_e);

- Para cada vazão estudada obteve-se um ponto, chegando-se ao total de 3 pontos, pois foram 3 vazões estudadas. Estes, juntamente com a intersecção na origem, definem uma reta descrita dada por:

$$y = 0,026 x \quad (5.34)$$

sendo o coeficiente linear obtido, o valor de k , aquele presente no modelo de Freundlich. A isoterma foi assumida linear e, portanto, o valor de n foi considerado como igual a 1.

Ao longo das simulações, verificou-se a capacidade do modelo de ajustar-se aos dados experimentais. A Figura 5.12 mostra os resultados para as simulações realizadas juntamente com os dados experimentais para as vazões de 0,59; 2,4 e 4,7 cm^3/min . O eixo das abscissas apresenta a razão entre o volume de solvente injetado na coluna e o volume de poro (espaços vazios), já o eixo das ordenadas representa a razão entre a concentração do soluto na saída da coluna e a concentração inicial de soluto na fase imóvel, ou seja, a concentração de inulina na fase líquida interna ao alho.

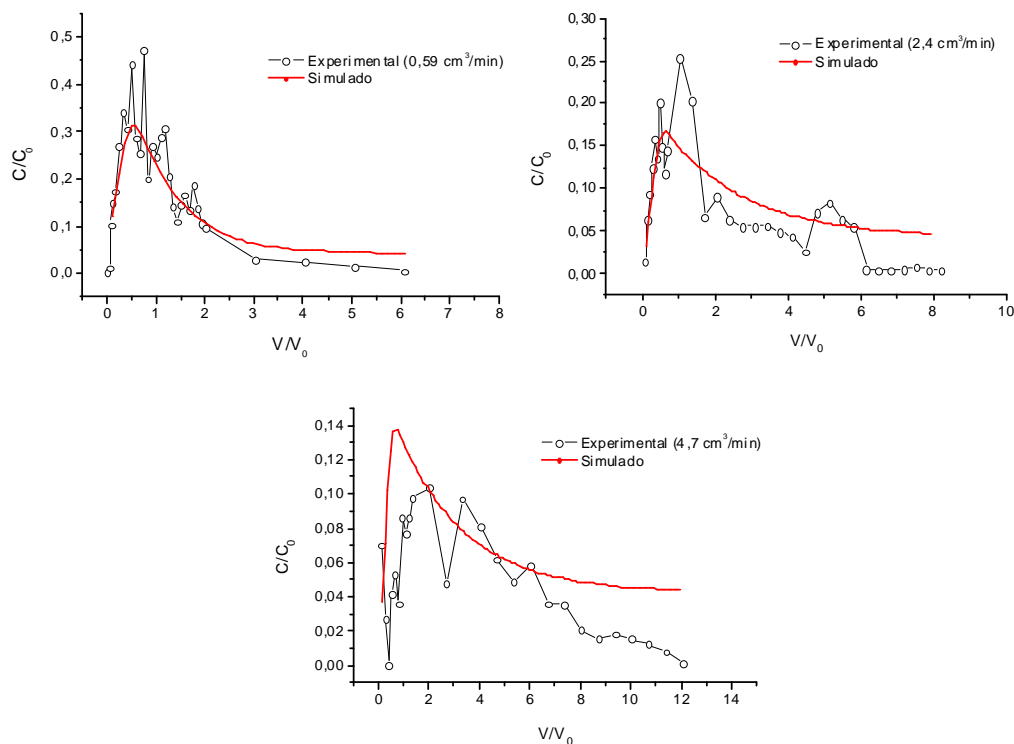


Figura 5.12 – Simulações dos experimentos em coluna com passagem única de solvente.

Observam-se na Figura 5.12 desvios entre a curva ajustada pelo modelo e dos dados experimentais, sendo mais evidente na vazão de 4,7 cm^3/min . Salienta-se que, no

ajuste dos parâmetros, por uma questão de coerência, foram utilizados os mesmos valores para ambas as configurações de extração em coluna (passagem única e com recirculação). Logo, esses desvios poderiam ser melhorados se cada caso tivesse sido analisado individualmente. Mas, de um modo geral, o modelo descreve adequadamente o comportamento de extração da inulina do alho.

5.3.2 Modelagem para a extração em coluna com recirculação do solvente

Para a simulação da extração de inulina em coluna com recirculação do solvente, o modelo sofre alteração na condição de contorno na entrada da coluna (Equação 5.26). Para a nova situação, a concentração na entrada da coluna passa a ser igual a do reservatório de solvente ($C_{\text{reserv.inst}}$) (Equação 5.35).

Condição de contorno na entrada:

$$v C_m - D_m \left. \frac{\partial C_m}{\partial z} \right|_{z \rightarrow 0^+} = v C_{\text{reserv.inst}} \quad \text{para } t > 0 \text{ e } z = 0 \quad (5.35)$$

É incluída no modelo uma equação relativa ao balanço de massa no reservatório de recirculação do solvente (Equação 5.36).

$$A v C_m|_{z=L} - A v C_{\text{reserv.}} = V_{\text{reserv.}} \frac{dC_{\text{reserv.}}}{dt} \quad (5.36)$$

Para obtenção da variação da concentração da inulina presente no reservatório a cada passo de tempo, é necessário separar as variáveis e integrar:

$$A.v \int_{t=0}^{t=t_{\text{inst}}} dt = V_{\text{reserv.}} \int_{C_{\text{reserv.}}=C_{\text{ini}}}^{C_{\text{reserv.}}=C_{\text{reserv.inst}}} \frac{dC_{\text{reserv.}}}{(C_m|_{z=L} - C_{\text{reserv.}})} \quad (5.37)$$

$$\frac{A.v}{V_{\text{reserv.}}} t_{\text{inst}} = \int_{C_{\text{reserv.}}=C_{\text{ini}}}^{C_{\text{reserv.}}=C_{\text{reserv.inst}}} \frac{dC_{\text{reserv.}}}{(C_m|_{z=L} - C_{\text{reserv.}})} \quad (5.38)$$

Onde:

A	Área da seção transversal da coluna [L ²]
v	velocidade intersticial [L t ⁻¹]
C _{reserv}	Concentração no reservatório de recirculação [M L ⁻³]
C _{ini}	Concentração inicial na fase móvel e no reservatório [M L ⁻³]
C _{reserv. inst}	Concentração no reservatório de recirculação para um certo tempo t _{inst} [M L ⁻³]
V _{reserv}	Volume de líquido acumulado no reservatório de recirculação em regime permanente [L ³]

5.3.2.1 Ajuste do modelo de extração em coluna com recirculação aos dados experimentais

Para a configuração com recirculação do solvente, deve-se selecionar no formulário inicial do programa (Figura 5.8) a opção “reciclo do solvente”. Os dados de entrada foram os mesmo utilizados na configuração de passagem única, apresentados na Tabela 5.4. Os parâmetros ajustados são mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Parâmetros ajustados para a simulação da extração em coluna com recirculação do solvente.

Parâmetros ajustados na simulação	
Fração de água móvel (θ_m) ajustado –	
	0,55 (0,59 cm ³ /min)
	0,55 (2,40 cm ³ /min)
	0,55 (4,70 cm ³ /min)
Coeficiente convectivo de transferência de massa (k_{conv}) –	
	1,0.10 ⁻⁵ cm/seg (0,59 cm ³ /min)
	1,4.10 ⁻⁵ cm/seg (2,40 cm ³ /min)
	2,2.10 ⁻⁵ cm/seg (4,70 cm ³ /min)
Erro no balanço de massa (%) –	
	1,08.10 ⁻² (0,59 cm ³ /min)
	6,60.10 ⁻³ (2,40 cm ³ /min)
	3,95.10 ⁻³ (4,70 cm ³ /min)

A Figura 5.13 apresenta os resultados para as simulações realizadas juntamente com os dados experimentais referentes à extração em coluna com recirculação do solvente nas vazões de 0,59; 2,4 e 4,7 cm³/min.

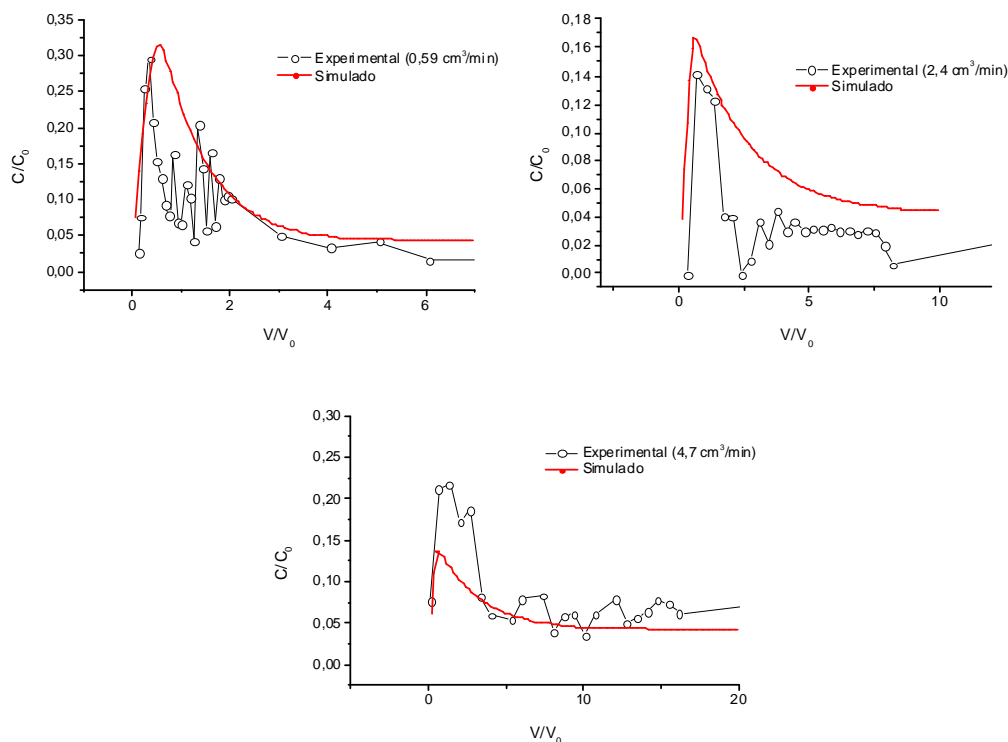


Figura 5.13 – Simulações dos experimentos em coluna com recirculação do solvente.

Como já mencionado, no ajuste dos parâmetros, procurou-se preservar os valores para ambas as configurações, com e sem recirculação. Logo a simulação dos dados experimentais representa um esforço no sentido de atender o conjunto de resultados através de um único modelo e com parâmetros abrangentes à totalidade dos ensaios. Em geral, o modelo apresentou boa concordância com os dados experimentais, reproduzindo adequadamente a tendência de extração da inulina ao longo do processo.

Os valores encontrados para o número de Peclet da coluna foram próximos de 40, 72 e 28 para as vazões de 0,59 cm³/min; 2,4 cm³/min e 4,7 cm³/min respectivamente. O número de Peclet da coluna relaciona os mecanismos de dispersão hidrodinâmica e convecção no deslocamento do soluto, levando em conta ainda o comprimento do leito. Estes valores são considerados baixos e indicam a importância do caráter dispersivo do leito (meio poroso) durante a realização desses experimentos.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Anteriormente à realização dos experimentos de extração de inulina, foram realizados pré-testes para verificar se a utilização do banho pré-descascamento e tipos de cortes causariam influência no rendimento de extração. Por meio da análise de variância, verificou-se que o banho pré-descascamento não interferiu na quantidade de açúcares totais extraídos; já para açúcares redutores houve diferença significativa. Estes resultados foram comprovados pelo Teste de Duncan a um nível de significância de 5%.

No que se refere aos tipos de cortes, foram testados quatro diferentes tipos, e pela análise estatística (ANOVA e Teste de Duncan), verificou-se que o corte em diagonal produziu maior quantidade de açúcares redutores extraídos; já para açúcares totais não houve diferença entre os tratamentos estudados.

Verifica-se que para os dois estudos preliminares, obtiveram-se diferenças significativas somente para a quantidade de açúcares redutores extraídos. Porém, para a quantificação de inulina o resultado de açúcares totais é o mais relevante, pois o conteúdo de açúcares redutores no alho é muito baixo, cerca de 0,3%. Logo, para a realização dos estudos posteriores, considerou-se que a utilização do banho pré-descascamento não reduz o conteúdo de açúcares extraídos, sendo utilizado como procedimento preliminar em todos os estudos de extração realizados. A justificativa é válida também para os diferentes tipos de cortes, não havendo a necessidade de padronizar o corte utilizado no processo.

Quanto ao processo de extração de inulina do alho em batelada, foram estudadas 5 diferentes temperaturas. Observou-se que as curvas de cinética de extração possuem um comportamento semelhante, apresentando comportamento logarítmico.

Quanto ao estudo do esgotamento, obteve-se 8,26% de inulina a 25°C, 15,43% a 45°C, 20,44% a 60°C, 19,00% a 75°C e 20,55% a 90°C, mostrando que o conteúdo de inulina extraído em diferentes temperaturas difere grandemente; a 90°C tem-se um aumento de 60% no conteúdo de inulina extraído quando comparado a 25°C. Este resultado mostra que com o incremento da temperatura é possível ter um grande aumento no rendimento de extração de inulina, devido à sua maior solubilidade a temperaturas mais elevadas; outro possível fator é o dano causado nas células pelo calor, o que permitiria maior liberação de substâncias para o meio.

Foi realizada a caracterização dos extratos obtidos em batelada para todas as temperaturas quanto ao conteúdo de açúcares totais, redutores, glicose, frutose, sacarose,

inulina, proteína, lipídios e sólidos totais. Por meio da análise estatística, verificou-se que existe diferença significativa entre as temperaturas estudadas, exceto para o conteúdo de lipídios. Para os outros constituintes analisados, o conteúdo extraído aumenta com o incremento da temperatura.

Foram observadas grandes diferenças entre as extrações a 25 e 45°C e àquelas feitas a 60, 75 e 90°C.

Concluiu-se dos experimentos em batelada que, para temperaturas a partir de 60°C, não existe diferença no teor de inulina extraído. Isso demonstra que é possível extrair quantidades satisfatórias de inulina a 60°C com grande economia de energia e equipamentos, que seriam necessários para a extração a 90°C.

Quanto ao processo de extração por maceração à temperatura ambiente, não se verificou um rendimento satisfatório. Neste estudo evidenciou-se: a importância do processo de lavagem, o qual foi essencial para a extração dos açúcares; a necessidade de uma proporção adequada entre a massa de alho e solvente de extração e a importância do tempo de extração de no mínimo uma hora.

Para o processo de extração em fluxo contínuo através de leito fixo (coluna) foram testadas as configurações em passagem única de solvente e com recirculação, em três diferentes vazões. Verificou-se que o processo sem recirculação na vazão de 2,4 cm³/min permitiu a máxima extração de inulina com valor de 16,2 g/100g de alho em um período de 120 minutos, já para o estudo com recirculação do solvente obteve-se inulina a 10,2 g/100g de alho em 115 minutos. Logo, dentre as configurações estudadas, a extração em passagem única demonstrou-se mais vantajosa, no que se refere ao conteúdo inulina extraído. Isso se deve, possivelmente, aos menores potenciais para a transferência de massa ao longo da coluna devido à reintrodução de soluto (inulina) no interior da coluna com o procedimento de recirculação. Este problema poderia ser contornado, fazendo-se a extração em coluna com recirculação em etapas, ou seja, após um pequeno período de extração com recirculação, inicia-se outra etapa com solvente puro. Isto evitaria a redução dos potenciais para transferência de massa devido ao aumento da concentração de soluto na fase líquida e permitiria maiores taxas de remoção da inulina presente nas partículas de alho.

O tempo necessário para o processo em coluna atingir o equilíbrio foi inferior em cerca de 82% àquele em batelada, ou seja, com apenas 20% de redução na quantidade de inulina extraída, obteve-se uma redução de 9 horas no processamento, economizando-se uma grande quantidade de energia.

Para a simulação do processo de extração em batelada, verificou-se, pelos altos valores de Biot encontrados, que o transporte de inulina é controlado pelo mecanismo de difusão no interior da partícula. Isto justifica os longos tempos de extração da inulina observados experimentalmente.

Na simulação do processo em coluna, obtiveram-se valores baixos para o número de Peclet, indicando o caráter dispersivo do leito. De forma geral, o modelo representou de forma satisfatória a tendência de extração de inulina, pelo ajuste aos dados experimentais.

Como sugestão para trabalhos futuros, seria de grande importância a realização das análises de caracterização dos extratos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), pois como observado nos dados experimentais, houve grande variabilidade nos resultados, devido aos altos valores de desvio das três análises necessárias para a quantificação de inulina. Logo, com a utilização do CLAE, se poderia obter dados mais precisos e com menor dispersão nos valores. Contudo, apesar dessas dificuldades, o método empregado para a quantificação da inulina (por diferença entre açúcares) foi de grande valia, pois forneceu dados coerentes para os diferentes processos de extração de inulina estudados, com baixo custo, quando comparado ao CLAE, e satisfazendo os objetivos do trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIB JUNIOR, E. **Estudo clínico do alho fresco em voluntários sadios: avaliação da agregação plaquetária in vitro e in vivo e comportamento da pressão arterial através da MAPA in vivo.** 2004. 91p. Tese (Doutorado em Ciências Médicas) - Faculdade de Ciências Médica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY (AOAC). **Official methods of analysis of A.O.A.C. international.** 16 ed., Arlington, Virgínia, VA, 1997, 2v.

ALI, M.; THOMSON, M.; AFZAL, M. Garlic and onions: their effect on eicosanoid metabolism and its clinical relevance. **Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids.** v. 62, n. 2, p. 55-73, 2000.

APPLIED TECHNOLOGY. Converting chicory – not just a cup of coffee, **Dairy Foods**, Chicago, Cahners, v.94, n.11, p.112, October 1993.

ASAMI, T.; OHYAMA, T.; MINAMISAWA, K. TSUKIHASHI, T. New tuber Yacon containing large amounts of fructooligosaccharides. **Nogyo Oyobi Engei**, v.64, n.9, p.1033, 1989.

BENKEBLIA, N. Free-Radical Scavenging Capacity and Antioxidant Properties of Some Selected Onions (*Allium cepa L.*) and Garlic (*Allium sativum L.*) Extracts. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, n.5, p.753-759, September 2005.

BUNIM, J. J., SMITH, W. W., SMITH, H. W. The diffusion coefficient of inulin and other substances of interest in renal physiology. **The Journal of Biological Chemistry.** p.667-677, 1937.

BRADFORD, M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Analytical Biochemistry**, v. 72, p. 248-254, 1976.

BRASIL. Portaria n. 242, de 17 de setembro de 1992. Dispõem sobre Aprovação a Norma de Identidade, Qualidade, Acondicionamento, Embalagem e Apresentação do Alho. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Diário Oficial da União de 24/09/1992, Brasília, Seção 1, Página 13421, 1992.

CARVALHO, M.A.M. *et al.* Inulin production by *Vernonia herbacea* as influenced by mineral fertilization and time of harvest. **Revista Brasileira de Botânica**, v.21, n.3, 1998.

COSTA, A. E. **Adsorção e purificação de corantes naturais com sílica amorfa.** 2005. 81p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

COXAM, V. Inulin-type fructans and bone health: state of the art and perspectives in the management of osteoporosis. **British Journal of Nutrition**, v.93, n. 1, p.111-123, 2005.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de massa.** 2 ed. Campinas: Editora Unicamp, 2002. 728p.

CRUZ, V. D., BELOTE, J.G., BELLINE, M. Z. Produção e mecanismo de ação de inulinase de *Aspergillus niger*-245: hidrólise de inulinas de diferentes origens. **Rev. Microbiol**, v.29, 1998.

DARBYSHIRE, B.; HENRY, R. J. Differences in fructan content and synthesis in some *Allium* species. **New Phytol**, v.87, p. 549-256, 1981.

DARBYSHIRE, B.; HENRY, R.J. The distribution of fructans in onions. **New Phytol**, v.81, p.29-34, 1978.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v.28, p. 350-356, 1956.

FRANCK, A. Technological functionality of inulin and oligofructose. **British Journal of Nutrition**, v.87, n.2, p.287-291, 2002.

GARCIA, A.; MORAES, E. C.; MEDEIROS MADAIL, J.C.; FIGUEIREDO FORTES, J.; BENINCÁ DE SALLES, L. A. **A cultura do Alho**. Circular Técnica, ISSN 0100-8110, n.8, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Fruteiras de Clima Temperado – CNPFT, Pelotas, Novembro, 1984.

GIBSON, G.R.; ROBERFROID, M.B. Dietary modulation of the human colonic microbiota – introducing the concept of prebiotics. **J. Nutr**, v. 125, p.1401-1412, 1993.

GIBSON, G.R. *et al.* Selective stimulation of bifidobacteria in the human colon by oligofructose and inulin. **Gastroenterology**, v.108, p.975-982, 1995.

GRUHN, E. Inulin-dietary fiber from chicory and fructose syrups processed thereof. **Food Process**, v.6, p.7, 1994.

HAULY, M.C.O.; MOSCATTO, J.A. Inulina e Oligofrutoses: uma revisão sobre propriedades funcionais, efeito prebiótico e importância na indústria de alimentos. **Semina: Ciências Exatas e Tecnologia**, v.23, p.105-118, Dezembro 2002.

HACISEFEROGULLARI, H.; ÖZCAN, M.; DEMIR, F.; ÇALIŞIR, S. Some nutritional and technological properties of garlic (*Allium sativum* L.). **Journal of Food Engineering**, v.68, p.463-469, 2005.

INSTITUTO CEPA / SC. **Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina**. Florianópolis, SEDRA, 2006.

LEITE, J.T.C. **Obtenção de extrato de inulina de chicória (*Cichorium intybus*) por abaixamento de temperatura e secagem por spray dryer**. 2001. 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campina, Campinas.

LEITE, J.T.C.; PARK, K.J.; RAMALHO, J.R.P.; FURLAN, D.M. Caracterização reológica das diferentes fases de extrato de inulina de raízes de chicória, obtidas por abaixamento de temperatura. **Engenharia Agrícola**, v.24, n.1, p.202-210, jan./abr.2004.

LINGYUN, W. *et al.* Studies on the extracting technical conditions of inulin from Jerusalem artichoke tubers. **Journal of Food Engineering**, 2000.

LÓPEZ-MOLINA, D. *et al.* Molecular properties and prebiotic effect of inulin obtained from artichoke (*Cynara scolymus* L.). **Phytochemistry**, v.66, p.1476-1484, 2005.

LOPES, T. J. **Adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas**, 2002. 121p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MILLER, G. L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. **Analytical Chemistry**, v.31, p. 426-428, 1959.

MOLIS, C. *et al.* Digestion, excretion, and energy value of fructooligosaccharides in healthy humans. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.64, n.3, p.324-328, 1996.

MONTANARI, C. A.; CARMEN BARRETT REINA, L.; DONNICI, C. L.; CIRINO NOGUEIRA DIÓGENES, I. SOUZA MOREIRA, I. Interação de compostos organossulfurados derivados do alho como o Citocromo-C: um estudo eletroquímico. **Química Nova**, v.25, n.1, p.5-9, 2002.

NARINDER, K.; GUPTA, A.K. Applications of inulin and oligofructose in health and nutrition. **J. Biosci.**, v.27, n.7, p.703-714, 2002.

NINESS, K.R. Inulin and oligofructose: what are they. **J. Nutr.**, v.129, p.1402-1406, 1999.

NOGUEIRA, R.I. **Processo de obtenção de inulina de chicória (*Cichorium intybus*) em pó**. 2002. 113p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

NOVY QUADRI, M. G., QUADRI, M. B. Um modelo para o transporte de solutos através de meios porosos tendo em vista diferentes tipos de interação com a matriz sólida. **Anais do 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, pg. 267-274. Imprensa Universitária UFC – Fortaleza – CE, 1996.

OLIVEIRA, R.A. *et al.* Otimização de extração de inulina de raízes de chicória. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.6, n.2, p.131-140, 2004.

PATANKAR, S. V. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. **Hemisphere Publishing Corporation**, New York, 1980.

PFANNKUCH, H. O. Contribution à l'étude des déplacements des fluides miscibles dans um milieu poreux. **Revue de l'Institut Français du Pétrole**, v.18, n.2, pg. 1-54, 1963.

QUADRI, M.B., **Comunicação pessoal**. Email: m-quadri@enq.ufsc.br, 2001.

QUEMENER, B.; THIBAUT, J.F.; COUSSEMENT, P. Determination of inulin and oligofructose in food products, and integration in the AOAC method for measurement of total dietary fibre. **LWT**, v.27, p.125-132, 1994.

REDDY, B.S. Possible mechanisms by which pro- and prebiotics influence colon carcinogenesis and tumor growth. **The Journal of Nutrition**, v.129, n.7, p.1478-1482, 1999.

ROBERFROID, M.B. *et al.* The biochemistry of oligofructose, a nondigestible fiber: an approach to calculate its caloric value. **Nutrition Reviews**, v.51, n.5, p.137-146, 1993.

ROBERFROID, M. Dietary fiber, inulin and oligofructose: a review comparing their physiological effects. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.33, p.103-148, 1993.

ROBERFROID, M.B. Caloric value of inulin and oligofructose. **The Journal of Nutrition**, v.129, n.7, p.1436-1437, 1999.

ROBERFROID, M.B. Concept in functional foods: the case of inulin and oligofructose. **J. Nutr.** v.129, p.1398-1401, 1999.

ROBERFROID, M.B. Functional foods: concepts and application to inulin and oligofructose. **British Journal of Nutrition**, v.87, n. 2, p.139-143, 2002.

ROBERFROID, M.B. Introducing inulin-type fructans. **British Journal of Nutrition**, v.93, n.1, p.13-25, 2005.

SHUKLA, Y.; KALRA, N. Cancer chemoprevention with garlic and its constituents. **Cancer Letters**, 2006.

TAPER, H.S.; ROBERFROID, M. Influence of inulin and oligofructose on breast cancer and tumor growth. **The Journal of Nutrition**, v.129, n.7, p.1488-1491, 1999.

TAPER, H.S.; ROBERFROID, M. Inulin/oligofructose and anticancer therapy. **British Journal of Nutrition**, v.87, n.2, p.283-286, 2002.

TORRES QUINTEROS, E. **Produção com tratamento enzimático e avaliação do suco de yacon**. 2000. 147p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

VAN LOO, J. *et al.* On the presence of inulin and oligofructose as natural ingredients in the western diet. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.35, n.6, p.525-552, 1995.

VAN LOO, J. *et al.* Funcional food properties of non-digestible oligosaccharides: a consensus report from the ENDO project. **British Journal of Nutrition**, v.81, p.121-132, 1999.

VIEIRA, R. L. **Caracterização genética dos acessos do banco ativo de germoplasma de alho (*Allium sativum* L.) de Santa Catarina**. 2004. Dissertação (Mestrado em Recursos Genéticos Vegetais) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

XAVIER, M.F. **Estudo da extração de antocianinas em colunas recheadas**, 2004. 119p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.