



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**



**PROCESSOS DE SEPARAÇÃO FÍSICA E SECAGEM DE
INULINA OBTIDA A PARTIR DE RAÍZES DE CHICÓRIA
(*CICHORIUM INTYBUS L.*)**

Campinas

2006

Juliana Tófano de Campos Leite Toneli

Engenheira Agrícola

Mestre em Engenharia Agrícola

**PROCESSOS DE SEPARAÇÃO FÍSICA E SECAGEM DE
INULINA OBTIDA A PARTIR DE RAÍZES DE CHICÓRIA
(*CICHORIUM INTYBUS L.*)**

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia de Alimentos da Universidade
Estadual de Campinas para a obtenção do
Título de Doutor em Engenharia de
Alimentos.

Prof^a. Dra. Fernanda Elizabeth Xidieh Murr

Orientadora

Prof. Dr. Kil Jin Park

Co-orientador

Campinas

2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

T612p Toneli, Juliana Tófano de Campos Leite
Processos de separação física e secagem de inulina obtida a partir de raízes de chicória (*Cichorium intybus* L.) / Juliana Tófano de Campos Leite Toneli. -- Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Fernanda Elizabeth Xidieh Murr
Co-orientador: Kil Jin Park
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Reologia. 2. Secagem por atomizador. 3. Atividade de água. 4. Microestrutura. I. Murr, Fernanda Elizabeth Xidieh. II. Park, Kil Jin. III. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Titulo em inglês: Process of physical separation and drying of inulin obtained from (*Cichorium intybus* L.)

Palavras-chave em inglês (Keywords): Rheology, Spray dryer, Water activity, Microstructure

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Fernanda Elizabeth Xidieh Murr

João Domingos Biagi

Antonio Marsaioli Junior

Pedro Melillo de Magalhães

Fernanda Paula Collares

Inácio Maria Dal Fabro

Programa de Pós-Graduação: Programa de Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Fernanda Elizabeth Xidieh Murr
(Orientadora)

Prof. Dr. João Domingos Biagi
(Membro)

Prof. Dr. Antonio Marsaioli Junior.
(Membro)

Prof. Dr. Pedro Melillo de Magalhães
(Membro)

Prof^a. Dr^a. Fernanda Paula Collares
(Membro)

Prof. Dr. Inácio Maria Dal Fabbro
(Membro)

“No incessante burburinho da vida, há grupos de homens que trabalham e não sonham e, como castigo, não vivem. Há, também, grupos de homens que sonham e não trabalham ou não sabem trabalhar e constituem o grande contingente dos negativos de nossa época: “dos bons que não atuam”. Mas há, todavia, grupos daqueles que sonham e trabalham e, sonhando e trabalhando, vivem.”

Wilson Brandão Toffano

*Dedico esse trabalho àquelas pessoas que sempre me apoiaram e incentivaram de forma incondicional: **a minha família**. Vocês são, sempre foram e sempre serão o meu bem mais valioso, a minha maior riqueza. Agradeço a vocês por todo amor e por toda a confiança.*

*Aos meus pais, **Rubens e Maria Helena**, que sempre colocaram a felicidade das suas filhas em primeiro lugar. Que sempre fizeram dos nossos sonhos, os seus sonhos; dos nossos dias, os seus dias e das nossas vidas, as suas vidas. Que sempre nos incentivaram a lutar por nossos objetivos e deram tudo o que puderam para que nós os atingíssemos. Obrigada por estarem sempre presentes em minha vida. A vocês, que sempre foram e sempre serão o meu espelho, a minha eterna gratidão e todo o meu amor, respeito e admiração.*

*Ao meu marido e eterno namorado, **Paulo**. O meu maior incentivador, a minha fonte de inspiração, o grande homem e o grande amor da minha vida. A pessoa que eu escolhi para ser a minha família. A pessoa que me mostrou como é bom amar profundamente e ser correspondida. Obrigada por ser tão paciente e companheiro e por estar sempre ao meu lado, em todos os momentos, nesses últimos dez anos de nossas vidas. A você, todo o meu amor, respeito e admiração.*

*Às minhas irmãs, **Flávia e Isabela**, por todo companheirismo, amizade, confiança e incentivo. Ah... e, é claro, por terem feito, juntamente com o **Rudolffo** e o **André** (respectivamente), de mim a tia mais coruja do mundo. Obrigada a todos vocês por fazerem a nossa família tão única e especial. Obrigada pelo carinho e dedicação. A vocês, meu amor e minha admiração.*

*Aos meus sobrinhos; **Diogo, Beatriz e Felipe** (que chegou hoje); que fazem os meus dias mais alegres. Que me mostraram que a gente pode rir de graça e me ensinaram a mais pura maneira de amar. Obrigada por me receberem sempre com um enorme sorriso e por fazerem de mim a tia mais boba do mundo. A vocês, muitos abraços, beijinhos, apertões e meu eterno amor.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Profa. Dra. Fernanda Elizabeth Xidieh Murr, pela orientação e pela amizade, e ao Prof. Dr. Kil Jin Park, pelos conhecimentos transmitidos e pela infinita paciência.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. João Domingos Biagi, Prof. Dr. Antonio Marsaioli Junior, Prof. Dr. Pedro Mellilo Magalhães, Profa. Dra. Fernanda Paula Collares e Prof. Dr. Inácio Maria Dal Fabbro, por suas correções e pela valiosa contribuição para o aperfeiçoamento desse trabalho.

À Profa. Dra. Florência Cecília Menegalli e ao Dr. Fernando Pedro Reis Brod pela contribuição na banca de qualificação.

Às alunas de iniciação científica, Paula e Alessandra, pela preciosa ajuda em fases fundamentais desse trabalho. Obrigada pela amizade e por acreditarem no nosso trabalho, mesmo quando parecia que tudo iria dar errado.

Aos meus companheiros de trabalho e queridos amigos, sem os quais a realização desse trabalho teria sido muito mais difícil e muito menos agradável: Rafael, Rosa Helena, Marcos, Duvan e Thiago. Obrigada pela ajuda, pela troca de conhecimentos e, principalmente, pela amizade.

À Faculdade de Engenharia Agrícola/UNICAMP por ter disponibilizado suas instalações para a realização desse trabalho. Em especial, à Profa. Dra. Marlene Rita de Queiroz, ao Prof. Dr. Benedito Carlos Benedetti e ao Prof. Dr. Armando Kazuo Fujii pelo apoio para a realização do meu doutorado.

Aos funcionários da FEAGRI, que muito contribuíram em diversas fases do trabalho, sempre com uma enorme disposição: Chico, Rosália, Zé Benedito, Jurandi, Pequeno, Freire, Túlio, Gelson, André e todos os outros.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos pelo apoio e pelo conhecimento. A todos os professores e funcionários que colaboraram, de forma direta ou indireta, para a realização desse trabalho.

À Profa. Dra. Maria Isabel Rodrigues e a ao Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho por terem disponibilizado o Laboratório de Engenharia de Bioprocessos para realização dos experimentos e à Fifa por sua enorme disposição em ajudar.

À Profa. Dra. Rosiane Lopes Cunha e à aluna Ana Karla Sato pela preciosa colaboração nas análises reológicas.

Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos da FEA/UNICAMP, por ter disponibilizado a planta piloto para a extração da inulina. Em especial, ao Adauto, por toda a sua ajuda.

Ao Prof. Dr. Satoshi Tobinaga por todo o conhecimento e pela grande amizade.

Ao CTAA da EMBRAPA/RJ pelas análises de cromatografia. Em especial, à Dra. Regina Isabel Nogueira, por todo seu apoio e sua amizade, e às pesquisadoras, Dra. Sônia Couri e Flávia Gomes, pela realização das análises.

Ao CPQBA/UNICAMP, por ter disponibilizado as sementes. Em especial, à Dra. Glyn Mara Figueira por toda a contribuição, desde o início desse trabalho.

Ao aluno Marco Barboza por sua disposição em ajudar.

À Louise, pela paciência em ler todo o trabalho e por suas valiosas sugestões.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização desse trabalho.

A Deus, por estar sempre presente em minha vida, guiando meus passos e iluminando o meu caminho.

RESUMO

A inulina é um polissacarídeo presente em diversos produtos vegetais, nos quais ela atua como um carboidrato de reserva. Dentre esses vegetais, as raízes de chicória se destacam para a produção de inulina em escala industrial. A aplicação desse carboidrato na indústria de alimentos está relacionada à sua capacidade de substituir o açúcar e a gordura, com a vantagem de apresentar baixo valor calórico. Além disso, a inulina atua no sistema digestivo de maneira similar às fibras dietéticas, contribuindo para o incremento dos benefícios das bifidobactérias. Por essa razão, ela pode ser aplicada como um ingrediente funcional em uma série de alimentos e formulações. Quimicamente, a inulina é um polissacarídeo formado por uma cadeia de moléculas de frutose com uma molécula de glicose terminal. O número de moléculas de frutose varia em função de uma série de fatores, de modo que o grau de polimerização da inulina pode variar de 2 até 60. Sua solubilidade em água é bastante variável, principalmente em função da temperatura. Nesse trabalho, foi realizado um estudo do processo de separação física de inulina extraída de raízes de chicória por abaixamento de temperatura (16 a -24°C) seguido pela centrifugação e do processo de obtenção de inulina em pó, através da secagem do precipitado em *spray dryer* laboratorial. Os resultados do processo de separação física foram avaliados através da metodologia de superfície de resposta e observou-se que o congelamento do extrato concentrado de inulina à temperatura de -24°C seguido pela centrifugação à velocidade de 10.000rpm durante 15 minutos resultou na precipitação de uma pasta heterogênea, com alta concentração de sólidos solúveis, composta por grumos de tamanhos variados. O precipitado de inulina resultante das melhores condições de separação física foi caracterizado de acordo com a densidade, os sólidos solúveis, os sólidos totais e o comportamento reológico. Os resultados do estudo do comportamento reológico do precipitado de inulina mostraram que ele é um material altamente pseudoplástico, com uma alta resistência ao escoamento sob baixas taxas de deformação seguida por uma quebra na estrutura com o aumento da intensidade do cisalhamento. Por apresentar uma viscosidade aparente muito elevada, principalmente sob baixas taxas de deformação, o precipitado resultante das melhores condições de centrifugação não pode ser levado ao *spray dryer* laboratorial, para obtenção da inulina em pó. O processo de secagem por atomização do

precipitado de inulina foi realizado com o material resultante do congelamento do extrato concentrado de inulina à temperatura de -24°C . Avaliou-se o efeito da temperatura do precipitado na alimentação do *spray dryer*, da temperatura do ar na coluna de secagem e da velocidade de rotação da bomba peristáltica na alimentação do secador sobre o rendimento do processo. Os resultados foram analisados através da metodologia de superfície de respostas e observou-se que, dentro das faixas de valores analisadas, a melhor condição foi a alimentação do secador com o precipitado à temperatura ambiente (25°C), a uma velocidade de rotação da bomba peristáltica de 5% da velocidade máxima e com uma temperatura de secagem de 210°C . O pó obtido sob essas condições possui uma microestrutura formada por partículas esféricas de diâmetro variado e superfície lisa. Foi realizado um estudo da influência da umidade sobre a sua microestrutura, quando armazenado em ambientes com diferentes umidades relativas, à temperatura de 25°C , e verificou-se que, quando o material atinge umidade superior a 8%, sua estrutura é totalmente alterada pela absorção de umidade.

Palavras-chave: Separação física. Reologia. Spray dryer. Atividade de água. Microestrutura.

ABSTRACT

Inulin is a polysaccharide, which can be found in several vegetable products, in which it acts as a reserve carbohydrate. Amongst these vegetables, chicory roots are outlined for inulin production in industrial scale. The application of this carbohydrate at the food industry is related to its ability for substituting sugar and fat, with the advantage of presenting a very low caloric value. Besides this, inulin acts at the human digestive system in a similar way to the dietary fibers, contributing to the bifido bacteria increment. For this reason, it can be applied as a functional ingredient in several foodstuffs and formulations. Chemically, inulin is a polysaccharide consisting in a chain of fructose molecules with a terminal glucose molecule (GF_n). The number of fructose molecules varies with a various factors, in such a way that the polymerization degree can vary from 2 to 60. Inulin solubility in water is strongly dependent of the temperature. In this research work, it has been carried through a study of a process of physical separation of an inulin concentrated solution extracted from chicory roots by means of lowering temperature (16 to -24°C) followed by centrifugation and of the process of obtaining powder inulin by spray drying inulin precipitated in a laboratorial dryer. The results of phases separation process had been evaluated through the response surface method and it was observed that freezing the concentrated inulin extract at -24°C and, after that, centrifuging it at 10,000rpm during 15 minutes of time interval leads to the precipitation of a heterogeneous paste like substance, with high concentration of soluble solids, composed for granules of varied sizes. The precipitated inulin at the best condition of physical separation had been characterized in accordance with its density, soluble solids concentration, total solids concentration and the rheological behavior. It was observed that it is a highly shear thinning material, with a high flowing resistance at low shear rates followed by a breaking of its structure with increasing the intensity of shear. Due to the very high apparent viscosity values of the inulin precipitated obtained under the best physical separation process conditions, mainly at low shear rate conditions, it could not be applied at the feeding of the spray dryer, for obtaining inulin in powder. The spray drying process of inulin precipitated was carried through with the material that resulted from freezing the inulin concentrated extract at -24°C. It had been evaluated the effect of the inulin precipitated at the feeding of the spray dryer, the drying

temperature and the speed of rotation of the peristalsis pump on the mass production rate of the process. The obtained results were evaluated by means of response surface methodology and it was observed that, inside the studied range of values, the best drying condition was the feeding of the inulin precipitated at room temperature (25°C) under 5% of the maximum speed of allowed rotation of peristalsis pump and with a drying temperature of 210°C. The powder obtained under these conditions has a microstructure composed by spherical particles with variable diameters and smooth surfaces. It was studied the influence of the powder moisture on its own microstructure, by storing it under different relative moisture conditions, at 25°C, and it was observed that when the material reaches 8% of moisture level, its structure is totally modified by water absorption.

Keywords: Separação física. Rheology. Spray dryer. Water activity. Microstructure.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Níveis de inulina em vegetais.	18
Tabela 2 – Teores de proteína, fibra detergente neutra, fibra bruta, cinzas e extrato etéreo das raízes de chicória e do precipitado de inulina resultante do congelamento do extrato concentrado à temperatura de -15°C , em porcentagem de matéria seca (Adaptado de LEITE, 2001).....	23
Tabela 3 – Modelos matemáticos usuais para materiais biológicos.....	58
Tabela 4 – Valores reais dos níveis do planejamento experimental.....	68
Tabela 5 – Ensaio de precipitação da inulina, correspondentes a um planejamento experimental fatorial 2^3 , com 6 pontos axiais e 3 pontos centrais.....	68
Tabela 6 – Valores reais dos níveis do planejamento experimental para análise do comportamento reológico.	74
Tabela 7 – Ensaio de determinação do comportamento reológico, correspondentes a um planejamento experimental fatorial 2^2 com 3 pontos centrais.....	75
Tabela 8 – Valores reais dos níveis do planejamento fatorial completo 2^3 , relativos ao processo de secagem de precipitado de inulina por atomização.	79
Tabela 9 – Ensaio de secagem do precipitado de inulina, correspondentes a um planejamento experimental fatorial completo 2^3 , com 3 pontos centrais.	79
Tabela 10 – Valores reais dos níveis dos planejamentos centrais compostos 2^2 com 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, relativos ao processo de secagem de precipitado de inulina por atomização, às temperaturas de 25 e 60°C na alimentação do <i>spray dryer</i>	80
Tabela 11 – Ensaio de secagem do precipitado de inulina em <i>spray dryer</i> , correspondentes a um planejamento central composto 2^2 , com 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, para o precipitado de inulina às temperaturas de 25 e 60°C	81
Tabela 12 – Sais utilizados para o preparo das soluções saturadas e atividade de água correspondente, à temperatura de 25°C (GREENSPAN, 1977).	82
Tabela 13 – Dados da colheita das raízes de chicória.	85
Tabela 14 – Condições de processo e resultados para cada batelada do processo de extração de inulina de raízes de chicória.	86
Tabela 15– Resultados das bateladas do processo de concentração.....	87

Tabela 16 – Concentrações de inulina, sólidos solúveis e totais nos precipitados obtidos nos diferentes ensaios de precipitação de inulina e no extrato concentrado (EC).....	88
Tabela 17 – Densidades médias obtidas para os precipitados de inulina e para o extrato concentrado de inulina.....	91
Tabela 18 – Rendimentos mássicos médios correspondentes aos ensaios de precipitação da inulina.....	93
Tabela 19 – Coeficientes de regressão dos modelos matemáticos codificados correspondentes aos rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina.	94
Tabela 20 – Análises de variância correspondentes aos modelos matemáticos codificados reduzidos dos rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina, avaliados com 95% de confiança.....	94
Tabela 21 – Coeficientes de regressão do modelo matemático codificado correspondente à concentração de sólidos solúveis no precipitado de inulina ($R^2 = 0,946$).	97
Tabela 22 – Análise de variância correspondente ao modelo matemático codificado reduzido da concentração de sólidos solúveis no precipitado (Equação 28), avaliado com 95% de confiança.....	98
Tabela 23 – Rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina e concentrações de sólidos solúveis e totais no precipitado de inulina resultante das melhores condições de separação física ($T_{ppt} = -24^{\circ}\text{C}$, $V = 10.000\text{rpm}$, $t = 15\text{min}$).....	103
Tabela 24 – Cálculo do desvio relativo médio entre os valores experimentais e calculados pela Equação (28), referentes à concentração de sólidos solúveis no precipitado de inulina obtido sob as melhores condições de separação física.	103
Tabela 25 – Densidade do precipitado de inulina obtido sob as melhores condições de separação física, em função da temperatura.	104
Tabela 26– Parâmetros resultantes do ajuste da Equação de Arrhenius à viscosidade aparente do precipitado de inulina à taxa de deformação de 100s^{-1} , para temperaturas entre 25 e 53°C	108
Tabela 27 – Parâmetros referentes ao ajuste dos modelos matemáticos da Lei da Potência, de Herschel-Bulkley, de Casson e de Cross aos dados experimentais do comportamento reológico do precipitado de inulina sem diluição (28°Brix).....	114

Tabela 28 – Parâmetros referentes ao ajuste dos dados experimentais do comportamento reológico do precipitado de inulina diluído à concentração de 12,5°Brix aos modelos matemáticos da Lei da Potência (LP), de Herschel-Bulkley (HB), de Casson (Ca) e de Cross.....	118
Tabela 29– Parâmetros referentes ao ajuste dos dados experimentais do comportamento reológico do precipitado de inulina diluído à concentração de 16°Brix aos modelos matemáticos da Lei da Potência (LP), de Herschel-Bulkley (HB), de Casson (Ca) e de Cross.....	119
Tabela 30 – Parâmetros referentes ao ajuste dos dados experimentais do comportamento reológico do precipitado de inulina diluído à concentração de 19,5°Brix aos modelos matemáticos da Lei da Potência (LP), de Herschel-Bulkley (HB), de Casson (Ca) e de Cross.....	120
Tabela 31 – Ensaio de determinação da influência da temperatura e da concentração de sólidos solúveis sobre o comportamento reológico do precipitado de inulina.	121
Tabela 32 – Coeficientes de regressão dos modelos matemáticos codificados correspondentes ao efeito da temperatura e da concentração de sólidos solúveis sobre os parâmetros K e n do modelo matemático de Lei da Potência ajustado às curvas de escoamento de precipitado de inulina.....	122
Tabela 33 – Análises de variância correspondentes aos modelos matemáticos codificados reduzidos referentes aos parâmetros K e n do modelo de Lei da Potência, avaliados com 95% de confiança.....	122
Tabela 34 – Cálculo do desvio relativo entre os valores experimentais (VE) e calculados (VC) para o índice de consistência do modelo de Lei da Potência de precipitado de inulina às temperaturas de 32 e 53°C para as concentrações de 12,5; 16 e 19,5°Brix.....	123
Tabela 35 – Parâmetros correspondentes ao ajuste da Equação de Arrhenius aos dados do índice de comportamento, para diferentes concentrações de sólidos solúveis no precipitado de inulina.	125
Tabela 36 – Concentrações de sólidos solúveis e sólidos totais no precipitado de inulina utilizado na alimentação do secador.	127

Tabela 37 – Massa de precipitado de inulina utilizada na alimentação, massa e umidade dos pós resultantes e rendimento do processo para os ensaios de secagem correspondentes ao planejamento fatorial completo 2^3 com 2 pontos centrais.....	128
Tabela 38 – Coeficientes de regressão do modelo matemático codificado correspondente ao rendimento de secagem de inulina por atomização em <i>spray dryer</i> laboratorial em função da temperatura de secagem, da velocidade de rotação da bomba peristáltica e da temperatura de alimentação.....	129
Tabela 39 – Análise de variância correspondente ao modelo matemático codificado reduzido do rendimento de secagem do precipitado de inulina (Equação 31), avaliado com 95% de confiança.....	130
Tabela 40 – Dados dos ensaios de secagem de precipitado de inulina correspondentes aos planejamentos centrais compostos 2^2 , com 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, realizados às temperaturas de alimentação de 25 e 60°C - massa de precipitado utilizada na alimentação, massa total e umidade dos pós e rendimento do processo.....	133
Tabela 41 – Coeficientes de regressão dos modelos matemáticos codificados correspondentes aos rendimentos de secagem de inulina por atomização, para o precipitado aquecido às temperaturas de 25 e 60°C.	134
Tabela 42 – Análises de variância correspondentes aos modelos matemáticos codificados reduzidos dos rendimentos de secagem dos precipitados de inulina pré-aquecidos às temperaturas de 25 e 60°C, representados pelas equações (22) e (23), respectivamente e avaliados com 95% de confiança.....	135
Tabela 43– Valores médios de temperaturas de saída, umidade dos pós e rendimento do processo, resultantes dos ensaios de secagem realizados sob as melhores condições operacionais, para os precipitados de inulina mantidos às temperaturas de 25 e 60°C na alimentação do <i>spray dryer</i>	138
Tabela 44 – Cálculo do desvio relativo médio entre os valores de rendimento de secagem preditos pelas Equações (32) e (33) e os valores experimentais.	139
Tabela 45 – Temperaturas de saída resultantes dos ensaios de secagem de precipitado de inulina correspondentes aos planejamentos centrais compostos 2^2 com 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, realizados para os precipitados de inulina mantidos às temperaturas de 25 e 60°C na alimentação do <i>spray dryer</i>	140

Tabela 46 – Umidades de equilíbrio de inulina em pó armazenada sob diferentes condições de atividade de água, à temperatura de 25°C..... 142

Tabela 47 – Parâmetros de ajuste dos dados experimentais da isoterma de sorção da inulina em pó à temperatura de 25°C aos modelos matemáticos de BET, BET linear, GAB, Halsey, Langmuir, Oswin e Peleg, valores de R^2 e de DRM correspondentes. 144

Tabela 48 – Diâmetros máximo, mínimo e médio observados nas imagens microscópicas de precipitado de inulina em pó com diferentes umidades, obtido sob as melhores condições de secagem em *spray dryer* laboratorial ($T_e = 210^\circ\text{C}$; $V_b = 5\% V_{\max}$; $T_a = 25^\circ\text{C}$). 157

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Chicória (<i>Cichorium intybus</i> L).	5
Figura 2 – Estrutura química da inulina.	12
Figura 3 – Processamento básico de tubérculos de alcachofra de Jerusalém para a obtenção de inulina nas formas de farinha integral e farinha integral rica em frutose.	20
Figura 4 – Produção de Raftiline e Raftilose a partir de raízes de chicória.	21
Figura 5 – Processo de obtenção de inulina em pó.....	23
Figura 6 – Diagrama representativo da transição entre os estados vítreo e gomosos para um material amorfo.....	28
Figura 7 – Diagrama de estado de um sistema aquoso binário.	31
Figura 8 – Perfil de velocidade entre placas paralelas.....	33
Figura 9 – Classificação do comportamento reológico de fluidos.	35
Figura 10 – Reogramas típicos de vários tipos de fluidos com comportamento reológico independente do tempo.....	37
Figura 11 – Reograma idealizado para um fluido pseudoplástico.....	38
Figura 12 – Reogramas típicos de vários tipos de fluidos com comportamento reológico dependente do tempo.	39
Figura 13– Esquema de funcionamento do spray dryer.	49
Figura 14 – Etapas do processo de secagem de produtos ricos em açúcar em spray dryer, onde T_{sup} é a temperatura na superfície da gota e T_g é a temperatura de transição vítrea.	52
Figura 15 - Curvas de equilíbrio na secagem (dessorção) e hidratação (adsorção) de um alimento em função da correspondente atividade de água, mostrando o fenômeno da histerese.	57
Figura 16 – Semeadura, desbaste e plantio das mudas de chicória no campo experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola/UNICAMP.	62
Figura 17 – Chicórias no campo experimental.	63
Figura 18 – Limpeza das raízes de chicória com jato d’água pressurizado.	64
Figura 19 – Raízes de chicória limpas e fatiadas.....	64
Figura 20 – Processo de moagem das raízes de chicória.....	64
Figura 21 – Tacho encamisado utilizado no processo de extração de inulina.....	65

Figura 22 – Evaporador utilizado no processo de concentração da inulina.	66
Figura 23 – Spray dryer laboratorial, marca BÜCHI, modelo B-191, utilizado nos ensaios de secagem por atomização.	76
Figura 24 – Bomba peristáltica utilizada para alimentação do spray dryer laboratorial, marca BÜCHI, modelo B-191.	76
Figura 25 – Chicórias colhidas em 28/10/2003.	85
Figura 26- Raízes de chicória doentes.	86
Figura 27 – Correlação entre as concentrações de inulina e sólidos totais nos precipitados resultantes dos ensaios de separação física.	88
Figura 28 – Correlação entre as concentrações de inulina e sólidos solúveis nos precipitados resultantes dos ensaios de separação física.	89
Figura 29 – Comportamento da densidade em função da temperatura dos precipitados de inulina obtidos sob diferentes condições, do extrato concentrado de inulina e da água.	90
Figura 30 – Diagrama de efeitos da temperatura de precipitação, da velocidade e do tempo de centrifugação sobre a densidade do precipitado, a 95% de confiança.	92
Figura 31 – Superfície de resposta e curva de contorno correspondentes ao rendimento mássico de precipitação de inulina em função da temperatura de precipitação e da velocidade de centrifugação, obtidas a partir do modelo codificado reduzido representado pela Equação (27).	96
Figura 32 – Superfície de resposta e curva de contorno correspondentes à concentração de sólidos solúveis no precipitado de inulina em função da temperatura de precipitação e da velocidade de centrifugação, obtidas a partir do modelo matemático codificado reduzido representado pela Equação (28).	98
Figura 33 – Superfície de resposta e curva de contorno correspondentes à concentração de sólidos solúveis nos precipitados de inulina em função da velocidade e do tempo de centrifugação, obtidas a partir do modelo matemático codificado reduzido representado pela Equação (28).	99
Figura 34 – Superfície de resposta e curva de contorno correspondentes à concentração de sólidos solúveis nos precipitados de inulina em função da temperatura de precipitação e do tempo de centrifugação, obtidas a partir do modelo matemático codificado reduzido representado pela Equação (28).	99

Figura 35 – Aspecto do precipitado de inulina obtido sob as melhores condições de separação física.....	102
Figura 36 – Curvas de escoamento para o precipitado de inulina determinadas à temperatura de 25°C.	105
Figura 37 – Curvas de escoamento do precipitado de inulina em função da temperatura.	105
Figura 38 – Viscosidade aparente em função da taxa de deformação e da temperatura de medição para o precipitado de inulina, com $\dot{\gamma}$ variável de 0 a 300s ⁻¹	106
Figura 39 – Viscosidade aparente em função da taxa de deformação e da temperatura de medição para o precipitado de inulina, com $\dot{\gamma}$ variável de 0 a 50 e de 50 a 300s ⁻¹	106
Figura 40 – Viscosidade aparente do precipitado de inulina (28°Brix) à taxa de deformação de 100s ⁻¹ em função da temperatura de medição e ajuste da equação de Arrhenius aos pontos entre 25 e 53°C.	107
Figura 41 – Curvas de escoamento e de viscosidade versus taxa de deformação correspondentes ao precipitado de inulina diluído à concentração de 12,5°Brix, determinadas às temperaturas de 25; 32; 42,5; 53 e 60°C.	110
Figura 42– Curvas de escoamento e de viscosidade versus taxa de deformação correspondentes ao precipitado de inulina diluído à concentração de 16°Brix, determinadas às temperaturas de 25; 32; 42,5; 53 e 60°C.	110
Figura 43 – Curvas de escoamento e de viscosidade versus taxa de deformação correspondentes ao precipitado de inulina diluído à concentração de 19,5°Brix, determinadas às temperaturas de 25; 32; 42,5; 53 e 60°C.	111
Figura 44 – Curvas de escoamento e de viscosidade versus taxa de deformação correspondentes aos precipitados de inulina às concentrações de 12,5; 16, 19 e 28°Brix, determinadas à temperatura de 25°C.	112
Figura 45– Curvas de escoamento e de viscosidade versus taxa de deformação correspondentes aos precipitados de inulina às concentrações de 12,5; 16, 19 e 28°Brix, determinadas à temperatura de 32°C.	112
Figura 46 – Curvas de escoamento e de viscosidade versus taxa de deformação correspondentes aos precipitados de inulina às concentrações de 12,5; 16, 19 e 28°Brix, determinadas à temperatura de 42,5°C.	112

Figura 47 – Curvas de escoamento e de viscosidade versus taxa de deformação correspondentes aos precipitados de inulina às concentrações de 12,5; 16, 19 e 28°Brix, determinadas à temperatura de 53°C.	113
Figura 48– Curvas de escoamento e de viscosidade versus taxa de deformação correspondentes aos precipitados de inulina às concentrações de 12,5; 16, 19 e 28°Brix, determinadas à temperatura de 60°C.	113
Figura 49 – Ajuste dos dados experimentais de tensão versus taxa de deformação ao modelo matemático de Lei da Potência, correspondentes ao precipitado de inulina sem diluição (28°Brix) avaliado à temperatura de 25°C.	116
Figura 50 – Ajuste dos dados experimentais de tensão versus taxa de deformação ao modelo matemático de Herschel-Bulkley, correspondentes ao precipitado de inulina sem diluição (28°Brix) avaliado à temperatura de 25°C.	116
Figura 51– Ajuste dos dados experimentais de tensão versus taxa de deformação ao modelo matemático de Casson, correspondentes ao precipitado de inulina sem diluição (28°Brix) avaliado à temperatura de 25°C.	117
Figura 52 – Ajuste dos dados experimentais de viscosidade aparente versus taxa de deformação ao modelo de Cross, correspondentes ao precipitado de inulina sem diluição (28°Brix) avaliado à temperatura de 25°C.	117
Figura 53– Superfície de resposta e curva de contorno obtidas a partir do modelo codificado reduzido, correspondente ao coeficiente de consistência (K) do modelo de Lei da Potência para o precipitado de inulina em função da temperatura de medição e da concentração de sólidos solúveis.	124
Figura 54 – Comportamento do coeficiente de consistência (K) em função da temperatura para diferentes concentrações de sólidos solúveis no precipitado de inulina.	125
Figura 55 – Superfície de resposta e curva de contorno correspondentes ao rendimento de secagem do precipitado de inulina, em função da temperatura de secagem e da velocidade de rotação da bomba peristáltica.	131
Figura 56 – Superfície de resposta e curva de contorno correspondentes ao rendimento de secagem do precipitado de inulina, mantido à temperatura de 25°C na alimentação.	137
Figura 57 – Superfície de resposta e curva de contorno correspondentes ao rendimento de secagem do precipitado de inulina, mantido a 60°C durante o processo.	137

Figura 58 – Diagramas de efeitos da temperatura de secagem e da velocidade de rotação da bomba peristáltica sobre a temperatura de saída, para os processos de secagem em spray dryer laboratorial realizados com o precipitado de inulina mantido às temperaturas de 25 e 60°C, avaliados a 95% de confiança.....	141
Figura 59 – Amostras de inulina em pó contaminadas por fungos durante as análises de umidade de equilíbrio.	143
Figura 60 – Isoterma de sorção da inulina em pó à temperatura de 25°C.	143
Figura 61 – Ajuste dos dados experimentais da isoterma de sorção de inulina em pó, determinada à temperatura de 25°C, aos modelos matemáticos de BET, BET linear, GAB, Halsey, Langmuir, Oswin e Peleg.	145
Figura 62 – Imagens macroscópicas e microscópicas do pó resultante do processo de secagem de precipitado de inulina em spray dryer laboratorial sob as melhores condições de operação.....	147
Figura 63 – Imagens microscópicas da inulina em pó comercial Frutafit TEX, marca Sensus.....	149
Figura 64 – Imagens macroscópica e microscópicas da inulina em pó mantida em ambiente com $a_w = 0,0823$ até o equilíbrio em 1,78% de umidade média.....	150
Figura 65 - Imagens macroscópica e microscópicas da inulina em pó mantida em ambiente com $a_w = 0,1130$ até o equilíbrio em 2,70% de umidade.	151
Figura 66 - Imagens macroscópica e microscópicas da inulina em pó mantida em ambiente com $a_w = 0,3085$ até o equilíbrio em 6,26% de umidade.	151
Figura 67 - Imagem macroscópica e imagens microscópicas da inulina em pó mantida em ambiente com $a_w = 0,5289$ até o equilíbrio em 8,25% de umidade.....	152
Figura 68 - Imagem macroscópica e imagens microscópicas da inulina em pó mantida em ambiente com $a_w = 0,5757$ até o equilíbrio em 9,68% de umidade média.	154
Figura 69 - Imagem macroscópica e imagens microscópicas da inulina em pó mantida em ambiente com $a_w = 0,6886$ até o equilíbrio em 10,60% de umidade média.	155
Figura 70 - Imagem macroscópica e imagens microscópicas da inulina em pó mantida em ambiente com $a_w = 0,7425$ até o equilíbrio em 11,49% de umidade média.	156

NOMENCLATURA

Símbolo	Descrição	Unidade
A	Constante de Arrhenius	Pas ⁿ
A _H	Constante de ajuste do modelo de Halsey	
A _o	Área de contato inicial	m ²
A _O	Constante de ajuste do modelo de Oswin	
aw	Atividade de água	
b _H	Constante de ajuste do modelo de Halsey	
b _i	Coefficiente de regressão representativo do efeito linear da variável x _i	
b _{ii}	Coefficiente de regressão representativo do efeito quadrático da variável x _i	
b _{ij}	Coefficiente de regressão representativo do efeito da interação entre as variáveis x _i e x _j	
b _o	Coefficiente de regressão representativo do efeito da média	
B _O	Constante de ajuste do modelo de Oswin	
c	Concentração	g/g
c*	Concentração crítica	g/g
Ca	Modelo matemático de Casson	
C _{BET}	Constante de ajuste dos modelos de BET e BET linear	
C _{GAB}	Constante de ajuste do modelo de GAB	
C _L	Constante de ajuste do modelo de Langmuir	
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência	
Cr	Modelo matemático de Cross	
CV	Coefficiente de Variação	
d _o	Diâmetro inicial	m
DP	Desvio Padrão	
DR	Desvio relativo entre valores teóricos e experimentais	
DRM	Desvio relativo médio	
E	Módulo de Young	Pa
E _a	Energia de ativação	Jmol ⁻¹

Nomenclatura

EC	Extrato concentrado	
F	Força de compressão uniaxial	N
FOS	Frotooligossacarídeo	
G	Módulo cisalhante	
GF _n	Estrutura química da inulina, com n = número de moléculas de frutose	
GL	Número de graus de liberdade	
GP	Grau de polimerização	
HB	Modelo matemático de Herschel-Bulkley	
h ₀	Comprimento inicial	m
K	Índice de consistência	Pas ⁿ
K ₁	Constante arbitrária correspondente ao modelo matemático de Cross	s
k ₁	Constante de ajuste do modelo de Peleg	
k ₂	Constante de ajuste do modelo de Peleg	
K _C	Índice de consistência correspondente ao modelo matemático de Casson	(Pas) ^{1/2}
K _{GAB}	Constante de ajuste do modelo de GAB	
K _H	Índice de consistência correspondente ao modelo matemático de Herschel-Bulkley	Pas ⁿ
LP	Modelo matemático de Lei da Potência (Ostwald-de-Waele)	
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
M _{pó}	Massa de pó	g
M _{ppt}	Massa de precipitado	g
MQ	Média quadrática	
MS	Massa de matéria seca	g
n	Índice de comportamento	
n ₁	Constante de ajuste do modelo de Peleg	
n ₂	Constante de ajuste do modelo de Peleg	
n _A	Razão entre o número de moles do solvente e o número de moles da solução	
n _{BET}	Constante de ajuste do modelo de BET	

Nomenclatura

NDO	Oligossacarídeo não-digerível	
n_H	Índice de comportamento correspondente ao modelo matemático de Herschel-Bulkley	
p	Pressão de vapor de água em equilíbrio em um volume de controle	N/m^2
p_0	Pressão de água pura	N/m^2
R	Constante universal dos gases = 8314	$Jmol^{-1} K^{-1}$
RI	Rendimento mássico de precipitação de inulina ($M_{inulina}/M_{solidos}$)	g/g
RP	Rendimento mássico de precipitação de sólidos ($M_{sólidosppt}/M_{solidosEC}$)	g/g
RS	Rendimento de secagem ($MS_{pó}/MS_{ppt}$)	g/g
SQ	Soma quadrática	
SS	Concentração de sólidos solúveis	$^{\circ}Brix$
ST	Sólidos totais	g/g
t	Tempo de centrifugação	min
T	Temperatura	$^{\circ}C$
T_a	Temperatura do precipitado na alimentação do secador	$^{\circ}C$
T_e	Temperatura do ar de secagem	$^{\circ}C$
T_g	Temperatura de transição vítrea	$^{\circ}C$
T_g'	Temperatura de transição vítrea da fase maximamente concentrada	$^{\circ}C$
T_g^*	Temperatura de transição vítrea da fase parcialmente concentrada por congelamento	$^{\circ}C$
$T_{g,c}$	Temperatura de transição vítrea de uma matriz homogênea e amorfa de concentração c	$^{\circ}C$
T_m	Temperatura de fusão	$^{\circ}C$
T_{ppt}	Temperatura de resfriamento/congelamento do extrato concentrado ou temperatura de precipitação	$^{\circ}C$
T_s	Temperatura do ar de saída	$^{\circ}C$
u	Velocidade (m/s)	
URE	Umidade relativa de equilíbrio	
v	Velocidade de centrifugação	rpm
V_b	Velocidade de rotação da bomba peristáltica	$\% V_{max}$
VC	Valor calculado	

VE	Valor experimental	
V_{\max}	Velocidade máxima de rotação da bomba peristáltica	rpm
WMS	Amido de milho ceroso	
XE	Umidade de equilíbrio ($M_{\text{água}}/M_{\text{materia seca}}$)	g/g
x_i	Variável independente codificada	
X_m	Umidade na monocamada ($M_{\text{água}}/M_{\text{materia seca}}$)	g/g
y	Variável dependente	

LETRAS GREGAS

Símbolo	Descrição	Unidade
σ	Tensão de cisalhamento	Pa
σ_0	Tensão Residual	Pa
τ	Tensão Normal	Pa
ϵ_c	Deformação normal	
δh	Variação na altura da amostra	m
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação	s^{-1}
μ	Viscosidade Newtoniana	Pas
η	Viscosidade Aparente	Pas
η_0	Viscosidade aparente sob taxa de deformação zero	Pas
η_∞	Viscosidade limitante sob taxa de deformação infinita	Pas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	CHICÓRIA (<i>CICHORIUM INTYBUS</i>) E SUAS APLICAÇÕES	5
3.2	POLISSACARÍDEOS	7
3.2.1	<i>Definição e aplicações na indústria de alimentos.....</i>	<i>7</i>
3.2.2	<i>Fibras dietéticas e oligossacarídeos</i>	<i>8</i>
3.3	INULINA.....	11
3.3.1	<i>Propriedades físicas e químicas.....</i>	<i>11</i>
3.3.1.1	Estrutura química	11
3.3.1.2	Solubilidade.....	12
3.3.1.3	Capacidade de formação de gel.....	13
3.3.2	<i>Propriedades nutricionais.....</i>	<i>17</i>
3.3.3	<i>Processos de obtenção de inulina</i>	<i>18</i>
3.3.3.1	Fontes de inulina	18
3.3.3.2	Processos de extração.....	20
3.3.4	<i>Aplicações</i>	<i>24</i>
3.4	TRANSIÇÕES DE FASE EM ALIMENTOS	26
3.4.1	<i>Transições de fase</i>	<i>26</i>
3.4.2	<i>Concentração por congelamento</i>	<i>29</i>
3.5	REOLOGIA	32
3.5.1	<i>Definições.....</i>	<i>32</i>
3.5.1.1	Reologia dos sólidos.....	32
3.5.1.2	Reologia dos fluidos.....	33
3.5.1.3	Fluidos não-newtonianos com comportamento reológico independente do tempo.....	36
3.5.1.4	Fluidos não-newtonianos com comportamento reológico dependente do tempo.....	38

3.5.2	<i>Modelos reológicos</i>	39
3.5.3	<i>Reologia de soluções de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos</i>	42
3.5.3.1	Aspectos gerais sobre a reologia de polissacarídeos	42
3.5.3.2	Estudos sobre o comportamento reológico de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos	44
3.6	SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO (<i>SPRAY DRYING</i>).....	48
3.6.1	<i>Processo de secagem por atomização</i>	48
3.6.2	<i>Secagem de produtos ricos em açúcar em spray dryer</i>	51
3.7	ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DE ALIMENTOS.....	53
3.7.1	<i>Importância e metodologias</i>	53
3.7.2	<i>Microestrutura de micropartículas</i>	53
3.8	ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA	55
3.8.1	<i>Atividade de água e umidade de equilíbrio</i>	55
3.8.2	<i>Representação matemática das isotermas</i>	56
4	MATERIAL E MÉTODOS	61
4.1	OBTENÇÃO E PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA.....	61
4.1.1	<i>Plantio</i>	61
4.1.2	<i>Colheita</i>	63
4.1.3	<i>Preparo das raízes</i>	63
4.1.4	<i>Extração</i>	65
4.1.5	<i>Concentração</i>	66
4.1.6	<i>Armazenamento do extrato concentrado</i>	67
4.2	PROCESSO DE SEPARAÇÃO FÍSICA DA INULINA.....	67
4.2.1	<i>Planejamento experimental</i>	67
4.2.2	<i>Separação física da inulina por abaixamento de temperatura e centrifugação</i>	69
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS DE INULINA	69
4.3.1	<i>Densidade</i>	70
4.3.2	<i>Sólidos Solúveis</i>	70
4.3.3	<i>Sólidos Totais</i>	70
4.3.4	<i>Concentração de inulina</i>	70

4.4	PRECIPITAÇÃO DA INULINA.....	71
4.4.1	<i>Precipitação sob melhores condições</i>	71
4.4.2	<i>Caracterização do precipitado de inulina</i>	71
4.5	COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PRECIPITADO DE INULINA	72
4.5.1	<i>Determinação das curvas de escoamento</i>	72
4.5.1.1	Precipitado puro	72
4.5.1.2	Precipitado diluído	73
4.5.2	<i>Análise Matemática</i>	73
4.5.3	<i>Análise do efeito da temperatura e da concentração de sólidos solúveis sobre o comportamento reológico</i>	74
4.6	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO	75
4.6.1	<i>Processo de secagem por atomização</i>	75
4.6.2	<i>Determinação do rendimento de secagem</i>	77
4.6.3	<i>Planejamentos experimentais</i>	78
4.6.4	<i>Determinação da melhor condição de secagem e validação dos modelos</i>	81
4.7	ESTUDO DA ESTABILIDADE DA INULINA EM PÓ	82
4.7.1	<i>Obtenção da inulina em pó</i>	82
4.7.2	<i>Armazenagem da inulina em pó</i>	82
4.7.3	<i>Umidade de equilíbrio</i>	82
4.7.4	<i>Análise da microestrutura</i>	83
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1	RESULTADOS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA INULINA	85
5.1.1	<i>Colheita</i>	85
5.1.2	<i>Extração e concentração</i>	86
5.2	ESTUDO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO FÍSICA DA INULINA	87
5.2.1	<i>Caracterização dos precipitados</i>	87
5.2.1.1	Concentrações de inulina, sólidos solúveis e sólidos totais	87
5.2.1.2	Densidade	89
5.2.2	<i>Análise das superfícies de resposta</i>	92
5.2.2.1	Otimização por rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina.....	92
5.2.2.2	Otimização por concentração de sólidos solúveis.....	96

5.2.2.3	Determinação das condições ótimas de precipitação	100
5.2.2.4	Precipitação sob as melhores condições e validação do modelo.....	102
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO PRECIPITADO OBTIDO SOB MELHORES CONDIÇÕES DE SEPARAÇÃO FÍSICA.....	103
5.3.1	<i>Densidade e concentrações de inulina, sólidos solúveis e sólidos totais.....</i>	<i>103</i>
5.3.2	<i>Comportamento reológico.....</i>	<i>104</i>
5.3.2.1	Determinação das curvas de escoamento	104
5.3.2.1.1	Precipitado puro	104
5.3.2.1.2	Precipitado diluído	110
5.3.2.2	Modelos Matemáticos	114
5.3.2.2.1	Precipitado puro	114
5.3.2.2.2	Precipitado diluído	118
5.3.2.3	Análise do efeito da concentração e da temperatura sobre o comportamento reológico.....	121
5.4	PROCESSO DE SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO.....	126
5.4.1	<i>Caracterização do precipitado de inulina utilizado na alimentação do spray dryer.....</i>	<i>126</i>
5.4.2	<i>Resultados do processo de secagem.....</i>	<i>127</i>
5.4.2.1	Otimização do processo de secagem com base no rendimento.....	128
5.4.2.1.1	Planejamento fatorial completo 2 ³	128
5.4.2.1.2	Planejamentos centrais compostos 2 ² com 4 pontos axiais.....	132
5.4.2.1.3	Determinação das melhores condições de secagem e validação dos modelos.....	138
5.4.2.2	Temperatura de saída.....	140
5.5	ANÁLISE DA ESTABILIDADE DA INULINA EM PÓ À TEMPERATURA AMBIENTE	142
5.5.1	<i>Umidade de equilíbrio.....</i>	<i>142</i>
5.5.2	<i>Análise da microestrutura.....</i>	<i>147</i>
5.5.2.1	Microestrutura do precipitado de inulina em pó	147
5.5.2.2	Influência da umidade sobre a microestrutura	150
5.5.2.3	Diâmetro médio das partículas.....	157
6	CONCLUSÕES.....	159

7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	162
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163

1 INTRODUÇÃO

A inulina é um carboidrato de reserva naturalmente presente em diversos vegetais, formado por uma cadeia de moléculas de frutose e uma molécula de glicose terminal. Dentre esses produtos, as raízes de chicória (*Cichorium intybus*) e de alcachofra de Jerusalém (*Helianthus tuberosus*) se destacam para a sua produção em escala industrial.

A aplicação da inulina na indústria de alimentos deve-se, principalmente, às propriedades que a tornam capaz de substituir o açúcar ou a gordura, com a vantagem de não resultar em incremento calórico. Pode-se, desse modo, empregá-la como ingrediente em uma série de alimentos, tais como chocolates, sorvetes e iogurtes, dentre outros. Sua utilização em produtos com baixas calorias e teor de gordura reduzido já é bastante difundida em países da Europa, nos Estados Unidos e no Canadá.

Uma outra característica importante da inulina está associada às suas propriedades nutricionais, atuando no sistema digestivo de maneira similar às fibras dietéticas, contribuindo para o incremento dos benefícios das bifidobactérias e, conseqüentemente, para a melhoria das condições de todo o sistema gastrointestinal. Devido a essas propriedades, as indústrias alimentícia e farmacêutica têm encontrado aplicações para a inulina na produção de alimentos funcionais, compostos nutritivos e medicamentos.

Apesar de a produção e a aplicação da inulina já serem muito difundidas em alguns países, no Brasil o seu uso ainda é muito restrito. Por se tratar de um produto que não é produzido no mercado nacional, ela precisa ser importada, o que a torna um ingrediente caro e dificulta sua aplicação. Para tornar o seu uso mais acessível às indústrias locais, são necessários estudos sobre o processo de produção no Brasil, visando a obtenção de um produto de qualidade.

Considerando-se a aplicação de inulina na formulação de alimentos com baixos teores de açúcar e gorduras, é desejável que ela tenha características que a tornem capaz de suprir propriedades funcionais, como estabilidade ao calor, emulsificação, espalhamento, textura e sensação tátil bucal (*mouthfeel*). Essas características podem ser avaliadas através de estudos do comportamento reológico do material sob diferentes condições de temperatura e concentração.

A comercialização da inulina é realizada preferencialmente com o produto em pó, obtido através da secagem por atomização (*spray dryer*). Essa escolha está relacionada às facilidades de manipulação, transporte, armazenamento e consumo.

Para que haja um bom rendimento no processo de secagem por atomização, é necessário que o processo de extração resulte em um extrato líquido com alta concentração de inulina. Além disso, é preciso conhecer as propriedades físicas, químicas e térmicas do extrato utilizado na alimentação do secador. Ao final do processo, é preciso conhecer as propriedades do pó resultante, de forma que seja possível avaliar a influência dos parâmetros de secagem sobre as características e sobre a estabilidade do produto final.

Nesse trabalho, foi realizado um estudo do processo de separação física de um extrato concentrado de inulina, através do abaixamento de temperatura seguido pela centrifugação, e do processo de obtenção de inulina em pó, através da secagem do precipitado em *spray dryer* laboratorial.

O estudo do processo de extração da inulina de raízes de chicória foi realizado com a finalidade de se obter inulina em solução altamente concentrada. Essa etapa envolveu a extração da inulina das raízes da chicória através de um processo de difusão em água quente, seguida pela concentração por evaporação do extrato líquido obtido. A partir do extrato concentrado de inulina, realizou-se o estudo do processo de separação física através do abaixamento de temperatura seguido da separação de fases por centrifugação. Foram avaliadas diferentes temperaturas de resfriamento e diferentes condições de velocidade e tempo de centrifugação. As melhores condições de precipitação foram definidas através da metodologia de superfície de respostas e o precipitado obtido sob as melhores condições de precipitação foi caracterizado de acordo com o seu comportamento reológico sob diferentes concentrações e temperaturas.

Em uma segunda fase, foi realizado o estudo do processo de obtenção da inulina em pó através da secagem por atomização. Nessa fase, foi avaliada a influência dos parâmetros de secagem sobre o rendimento do processo, com a finalidade de se determinar as melhores condições de secagem para a obtenção de um produto em pó. Avaliou-se o efeito da temperatura do precipitado na alimentação do *spray dryer*, da temperatura do ar na coluna de secagem e da velocidade de alimentação do secador, através da rotação da bomba peristáltica, sobre o rendimento do processo. Os resultados foram analisados através

da metodologia de superfície de respostas e definiram-se as melhores condições de processo. Para o produto em pó resultante das melhores condições de processo, foi feito um estudo da influência da umidade sobre a sua microestrutura.

Essa pesquisa teve origem no projeto “Desenvolvimento de processos de produção e recuperação de oligômeros de frutose por métodos não-convencionais”, financiado pelo PADCT, envolvendo as instituições: Faculdade de Engenharia Química (FEQ), Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA), Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas (CPQBA), da UNICAMP, e o Centro Biotecnológico, de Santa Catarina. No CPQBA, as pesquisas estão relacionadas à verificação de condições de plantio que propiciem melhor rendimento no campo, aliado à concentração de inulina na raiz de chicória, constituindo o projeto de tese “Desenvolvimento Agrotecnológico da espécie *Cichorium intybus* L” (FIGUEIRA, 2000).

Na FEAGRI e na FEA, em parceria com a EMBRAPA, as pesquisas estão relacionadas à otimização do processo de extração de inulina e do processo de obtenção do produto final, em pó, através da secagem por atomização. As pesquisas realizadas originaram os projetos de tese: “Processo de obtenção de inulina de chicória (*Cichorium intybus*) em pó” (NOGUEIRA, 2001) e “Obtenção de extrato de inulina de chicória (*Cichorium intybus*) por abaixamento de temperatura e secagem por *spray dryer*” (LEITE, 2001), que receberam o apoio da FAPESP, da CAPES e do CNPq.

2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1ª Etapa: Estudo do processo de precipitação de inulina para obtenção de uma solução de inulina altamente concentrada

- ✓ Avaliar a influência da temperatura de precipitação, da velocidade e do tempo de centrifugação sobre o processo de precipitação de inulina, realizando uma otimização do processo através da metodologia de superfície de resposta.
- ✓ Caracterizar os precipitados de inulina obtidos sob diferentes condições de separação física de acordo com a densidade e com as concentrações de inulina, sólidos solúveis e sólidos totais.
- ✓ Caracterizar o precipitado de inulina resultante das melhores condições de precipitação de acordo com a densidade e com as concentrações de inulina, sólidos solúveis e sólidos totais.
- ✓ Estudar o comportamento reológico do precipitado de inulina obtido sob as melhores condições de precipitação em função da temperatura e da concentração de sólidos solúveis.

2ª Etapa: Estudo do processo de secagem de precipitado de inulina em spray dryer laboratorial para obtenção do produto em pó

- ✓ Estudar a influência dos parâmetros de secagem por atomização (temperatura do precipitado na alimentação, temperatura de secagem e velocidade de alimentação, através da rotação da bomba peristáltica) sobre o rendimento de secagem, realizando uma otimização do processo através da metodologia de superfície de resposta.
- ✓ Avaliar a estabilidade da inulina em pó resultante das melhores condições de processo, através da determinação das suas isotermas de sorção à temperatura ambiente e da influência da umidade sobre a sua microestrutura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CHICÓRIA (*CICHORIUM INTYBUS*) E SUAS APLICAÇÕES

De acordo com PIO CORRÊA (1942), a espécie *Cichorium intybus* L. pertence à família Asteraceae tribo Cichorieae. É uma herbácea de altura média, que mede de 0,30m a 1m, vivaz, com folhas lanceoladas e dentadas. Seus talos são pubescentes e suas flores apresentam uma cor azul viva. Suas folhas, assim como as raízes, apresentam sabor amargo, razão pela qual também é conhecida por chicória amarga. Popularmente, a chicória também é conhecida por almeirão ou escarola (PIO CORRÊA, 1942; ALZUGARAY & ALZUGARAY,1983). O aspecto das folhas, da flor e das raízes da chicória pode ser visualizado na Figura 1.



Figura 1 – Chicória (*Cichorium intybus* L.).

De acordo com GALVÃO (1995), a chicória é uma planta nativa da Europa, que pode ser cultivada em praticamente todo o mundo. COLLINS & MCCOY (1997) e KOCH et al. (1999) a classificam como uma planta nativa da Europa, Rússia Central e oeste da Ásia, sendo atualmente cultivada na maior parte das áreas temperadas. De acordo com COLLINS & MCCOY (1997), a espécie normalmente necessita de dois anos para florescer e produzir sementes.

As variedades cultiváveis de chicória se adaptam bem ao clima temperado ou frio. As plantas são colhidas no outono e na primavera (ALZUGARAY & ALZUGARAY, 1983; GALVÃO, 1995). FIGUEIRA (2000), durante estudo agrotecnológico da espécie *Cichorium intybus*, verificou que, no Brasil, a chicória pode ser cultivada tanto na primavera quanto no outono. Entretanto, a produtividade (kg/m^2) é maior no ciclo do outono, quando o período de cultivo é maior.

A espécie *Cichorium intybus* é considerada como invasora em alguns trabalhos científicos, que estudam sua capacidade de sobreviver no inverno, isto é, a capacidade do tubérculo rico em material de reserva brotar na primavera, sendo considerada uma praga persistente (CYR, BEWLEY, DUMBROFF, 1990).

De acordo com VAN LOO et al. (1995), os egípcios antigos (4000 aC), os gregos (450 aC) e os romanos utilizavam a chicória como alimento, sendo consumida crua, cozida ou torrada. Também era considerada como remédio contra diversos males. As raízes de chicória, por apresentarem sabor particularmente amargo, costumavam ser torradas e utilizadas por holandeses e egípcios para a produção de bebidas com propriedades similares ao café. Desde o final do século XVIII, o “café chicória” tem sido preparado em vasta escala industrial, sendo bastante consumido na Europa até os dias de hoje (VAN LOO et al., 1995).

Atualmente, algumas variedades são produzidas como hortaliça de folhas verde e vermelhas, bastante consumidas na Itália (GIANQUINTO & PINPINI, 1989). Seu broto é consumido como uma hortaliça mais fina, a endívia, que é produzida a partir da raiz que é colhida, colocada para brotar em condições especiais, no escuro e com temperatura controlada (TAN & COREY, 1990).

No dias atuais, a chicória passou a ser aplicada industrialmente por seu grande potencial na produção de inulina, um carboidrato de reserva presente em suas raízes. A

inulina foi identificada como um ingrediente capaz de substituir a gordura ou o açúcar, com baixa contribuição calórica (ROBERFROID, GIBSON, DELZENNE, 1993; APPLIED TECHNOLOGY, 1993; KOCH et al., 1999), passando a ser empregada como ingrediente na produção de alimentos conhecidos no mercado como *light*, *no fat* ou *low fat*. Além disso, por atuar junto ao organismo de maneira similar às fibras dietéticas, a inulina pode ainda ser utilizada na produção de alimentos funcionais.

3.2 POLISSACARÍDEOS

3.2.1 Definição e aplicações na indústria de alimentos

Polissacarídeos são biopolímeros muito versáteis, encontrados na natureza sob as mais diversas formas, exercendo diferentes funções. Muitas vezes, são extraídos de raízes, tubérculos, caules e sementes de produtos vegetais, nos quais atuam como reserva de energia – como é o caso do amido, da inulina e dos galactomananos. Outras vezes, podem ser encontrados na estrutura celular de tecidos vegetais, onde contribuem para a integridade estrutural e para a força mecânica, formando redes hidratadas tridimensionais – como é o caso das pectinas, em plantas terrestres, e das carragenanas, agar e alginato, em plantas marinhas (LAPASIN & PRICL, 1995).

Segundo LAPASIN & PRICL (1995), os polímeros de carboidratos possuem grande aplicabilidade na indústria de alimentos. Algumas vezes, estão presentes por razões tecnológicas, como auxiliares no processo, para estabilizar emulsões e suspensões ou para fornecer a estrutura física necessária para o empacotamento e distribuição. No entanto, seu uso mais freqüente está associado à sua capacidade de espessar e gelificar soluções, sendo aplicados para melhorar e padronizar a qualidade dos alimentos processados. De acordo com STEPHEN & CHURMS (1995), os polissacarídeos estão sendo empregados em quantidades crescentes na tecnologia de alimentos como espessantes, estabilizantes, emulsificantes e agentes gelificantes, dentre outras funções.

O uso de polissacarídeos como espessantes está associado à capacidade que eles possuem de aumentar a viscosidade de um líquido, resultando em características organolépticas e texturas desejáveis em alimentos, como corpo e *mouthfeel*. Os polissacarídeos também são freqüentemente utilizados para eliminar efeitos indesejáveis de

liberação de água em alguns alimentos processados e como agentes de corpo na formulação de produtos de baixas calorias.

Devido à sua estrutura química, os polissacarídeos, quando em solução, apresentam a capacidade de formar géis. Esse processo envolve diferentes mecanismos de associação entre cadeias, os quais dependem das características individuais do polímero aplicado. Dessa forma, os géis resultantes de diferentes polímeros irão apresentar formas estruturais e texturas diferentes, podendo ser aplicados em uma grande variedade de alimentos (LAPASIN & PRICL, 1995).

Dentre os polissacarídeos mais utilizados na indústria de alimentos estão os amidos, seus derivados e os polissacarídeos não-amiláceos. Existe ainda o grupo dos hidrocolóides que, juntamente com uma pequena proporção de amidos e de outros produtos que não são carboidratos, como a lignina e a proteína não-digerível, constituem o grupo das chamadas fibras dietéticas (STEPHEN & CHURMS, 1995). A escolha do polissacarídeo mais apropriado depende das suas propriedades físicas e químicas, assim como das características desejáveis no alimento e das condições de processamento, como temperatura e concentração.

3.2.2 Fibras dietéticas e oligossacarídeos

De acordo com ROBERFROID (1993), fibra dietética é um termo utilizado para descrever uma grande variedade de substâncias que resistem à hidrólise pelas enzimas alimentares do sistema digestivo humano, mas são fermentadas pela microflora intestinal. Os principais efeitos fisiológicos das fibras dietéticas ocorrem sobre o tempo de esvaziamento gástrico e de trânsito no intestino delgado, resultando em uma maior tolerância à glicose e uma menor digestão do amido. Quimicamente falando, essas substâncias pertencem ao grupo dos carboidratos e podem ser classificadas como solúveis (gomas e pectinas), insolúveis (celulose) ou mistas.

As chamadas fibras solúveis são fermentadas por uma grande variedade de bactérias anaeróbias, provocando aumento da biomassa bacteriana e da massa fecal, mudança no pH intestinal e produção de ácidos graxos de cadeia curta como produtos metabólicos finais. As fibras insolúveis, por sua vez, são apenas parcialmente fermentadas. Elas atuam quase exclusivamente como agentes formadores de volume, resultando em um menor tempo de trânsito e maior massa fecal.

ROBERFROID & SLAVIN (2000) definem oligossacarídeos como carboidratos com um baixo grau de polimerização (2 a 20) e, conseqüentemente, baixo peso molecular. Esses autores mencionam que, de acordo com a terminologia da “International Union of Biochemistry and International Union of Pure and Applied Chemistry” (IUB-IUPAC), o ponto divisor entre os oligo e os polissacarídeos é o grau de polimerização igual a 10. No entanto, não há razão química ou fisiológica para essa divisão. Além disso, há uma série de substâncias que contêm misturas de polímeros com diferentes comprimentos de cadeia, linear ou ramificada, que geralmente cruzam esse limite artificial entre poli e oligossacarídeos, os quais variam enormemente em composição química e efeitos fisiológicos.

O principal interesse nos oligossacarídeos está naqueles chamados de oligossacarídeos não-digeríveis (*nondigestible oligosaccharides* - NDO). Os NDO apresentam resistência à hidrólise enzimática no processo digestivo. Assim, são resistentes à hidrólise salivar, pancreática e intestinal e também ao suco gástrico. Por essa razão, os NDO chegam ao intestino na sua forma original, intactos, e são fermentados por bactérias naturalmente presentes no intestino, apresentando um efeito prebiótico (ROBERFROID, SLAVIN, 2000; ROBERFROID, GIBSON, DELZENNE, 1993).

O conceito de oligossacarídeos não-digeríveis se origina da observação que o átomo de carbono anomérico (C₁ ou C₂) das unidades de monossacarídeos de alguns oligossacarídeos dietéticos possui uma configuração que torna as suas ligações osídicas não-digeríveis à atividade hidrolítica das enzimas digestivas humanas. As várias categorias de oligossacarídeos não-digeríveis atualmente disponíveis ou em desenvolvimento como ingredientes em alimentos incluem carboidratos em que a unidade de monossacarídeo é frutose, galactose, glicose e/ou xilose. Concomitantemente com o crescimento no interesse do mercado por oligossacarídeos, também ocorreu o aumento no seu oferecimento. Uma vez que polissacarídeos de cadeia longa podem ser hidrolisados em oligossacarídeos, há uma enorme variedade de produtos que podem entrar no mercado como fonte de oligossacarídeos (ROBERFROID & SLAVIN, 2000).

Oligossacarídeos não-digeríveis são solúveis em água e exibem alguma doçura. No entanto, essa doçura diminui com o aumento do comprimento de cadeia. Por exemplo, a inulina com grau de polimerização maior que 10 não possui sabor adocicado. Dependendo

do comprimento de cadeia e da composição, os oligossacarídeos não-digeríveis podem contribuir para as propriedades físico-químicas de alimentos dietéticos como, por exemplo, absorção de água, gelificação e substituição de gordura. Além disso, uma vez que os oligossacarídeos não são digeridos e absorvidos no intestino delgado, eles não possuem valor calórico, no sentido tradicional. Entretanto, devido à fermentação sofrida no cólon, eles possuem uma contribuição energética similar à das fibras dietéticas, da ordem de 1,5kcal/g (ROBERFROID & SLAVIN, 2000).

De acordo com ROBERFROID & SLAVIN (2000), a obtenção de oligossacarídeos pode ser efetuada de três maneiras: extração por difusão em água quente, hidrólise enzimática parcial de oligossacarídeos ou polissacarídeos e a síntese enzimática a partir de uma mistura de dissacarídeos.

INCOLL & BONNETT (1993) definem as frutanas como uma classe de carboidratos oligoméricos e poliméricos solúveis em água, que ocorre em vegetais, dos quais a inulina é apenas um exemplo. As frutanas são predominantemente compostas por frutose e geralmente contêm um único resíduo de glicose por molécula. HOEBREGS (1997) as define como misturas polidispersas de moléculas de frutose ligadas entre si por ligações $\beta(2\rightarrow1)$, sendo que uma molécula de glicose pode estar ligada ao final da cadeia por uma ligação $\alpha(2\rightarrow1)$, como na sacarose. O grau de polimerização (GP) pode variar de 2 até várias centenas. Elas não são digeridas por hidrólise ácida ou por enzimas no estômago, agindo no organismo humano de maneira similar às fibras dietéticas.

A inulina e a oligofrutose são frutanas polidispersas, de origem vegetal, com grau de polimerização 2 a 60 e de 2 a 20, respectivamente. Devido à conformação estrutural das suas ligações osídicas $\beta(2\rightarrow1)$, ambas resistem à hidrólise pelas enzimas digestivas. A fração de baixo grau de polimerização (GP) da inulina (2 a 20) pode ser classificada como oligofrutose ou fruto-oligossacarídeo (INCOLL & BONNETT, 1993; ROBERFROID, 1993; ROBERFROID & SLAVIN, 2000).

As oligofrutoses são um tipo de oligossacarídeos não-digeríveis que possuem importância nutricional. Estruturalmente, podem ser definidas como polímeros formados por cadeias de moléculas de frutose unidas por ligações $\beta(2\rightarrow1)$, com uma molécula de β -D-frutose ou α -D-glicose terminal. Assim como os oligossacarídeos, as oligofrutoses

possuem grau de polimerização entre 2 e 20 (ROBERFROID, GIBSON, DELZENNE, 1993).

3.3 INULINA

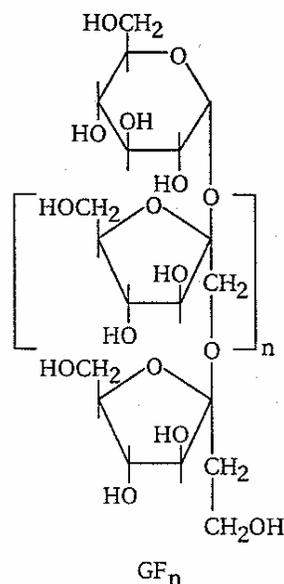
3.3.1 Propriedades físicas e químicas

3.3.1.1 Estrutura química

A inulina é um carboidrato pertencente ao grupo de polissacarídeos chamados frutanas, composto por uma cadeia principal de unidades de frutose, unidas por ligações β -(2,1)-frutofuranosídicas, com uma unidade de glicose terminal. Sua fórmula pode ser descrita como GFn , onde **G** representa a molécula de glicose, **F** a molécula de frutose e **n** o número de unidades de frutose (SILVA, 1996; VAN LOO et al., 1995; ROBINSON, 1995; KOCH et al., 1999). A estrutura química da inulina pode ser observada na Figura 2.

Os frutooligossacarídeos (**FOS**) são definidos como polímeros de D-frutose, terminando com uma molécula de glicose, de forma que a inulina pode ser classificada como um frutooligossacarídeo (SILVA, 1996). ZIMERI & KOKINI (2002) definem a inulina como um frutooligossacarídeo natural não-digerível.

Conforme descrito por LAURENZO, NAVIA, NEIDITCH (1999) e SILVA (1996), a inulina é um FOS composto por uma mistura de oligômeros de diferentes graus de polimerização (GP), que ocorre naturalmente em produtos vegetais. De acordo com 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. Além disso, a época de plantio, a época de colheita, o espaçamento entre plantas e o período de armazenagem são alguns dos fatores que interferem no teor de inulina nos vegetais, assim como no seu grau de polimerização.



Fonte: ROBERFROID, GIBSON, DELZENNE (1993).

Figura 2 – Estrutura química da inulina.

A inulina extraída de raízes de chicória é uma mistura de oligômeros com diferentes graus de polimerização, com um comprimento médio de cadeia de aproximadamente 9, tendo a seguinte formulação média: monossacarídeos (2%), dissacarídeos (5%) e inulina com GF3 a GF60 (93%). PRAZNIK & BECK (1985), citados por VAN LOO et al (1995), demonstraram que 55% da inulina presente nas raízes de chicória apresentam um GP entre 2 e 19; 28% entre 19 e 40 e 17% da inulina possui um GP>40.

Os diferentes graus de polimerização da inulina afetam suas propriedades físicas, como viscosidade e capacidade de formação de gel (SILVA, 1996), sendo, portanto, uma importante característica a ser estudada. De acordo com KOCH et al. (1999), um alto grau de polimerização facilita a formação de géis em baixas concentrações.

3.3.1.2 Solubilidade

SILVA (1996) descreve a inulina como um carboidrato solúvel em água, com solubilidade dependente da temperatura. De acordo com o autor, a solubilidade da inulina à temperatura de 10°C é de 6%, ao passo que, à temperatura de 90°C, ela cresce para aproximadamente 35%. De acordo com HOEHN, MCKAY, MURRAY (1983), a inulina é levemente solúvel em água para temperaturas abaixo de 50°C. Para temperaturas mais

elevadas, essa solubilidade tende a se elevar substancialmente. Por essa razão, torna-se preferível solubilizar a inulina em temperaturas entre 80 e 90°C.

O uso de temperaturas elevadas também possui como vantagem a inativação das enzimas presentes nos alimentos, que 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.

BOT et al. (2004) determinaram a curva de solubilidade da inulina comercial (Raftiline) em solução tampão, em função da temperatura. Os autores avaliaram o efeito da concentração (0,05 a 0,4 em massa de inulina/massa de solução) e observaram que, sob temperaturas inferiores a 50°C, a inulina não se dissolve completamente. Além disso, para concentrações superiores a 0,4, não é possível solubilizá-la sob temperaturas inferiores a 100°C.

KIM, FAQIH, WANG (2001) estudaram a solubilidade da inulina comercial (Raftiline) em água sob diferentes concentrações (5 a 40% - peso/volume) sob temperaturas variáveis de 25 a 90°C, sem especificação do pH, e verificaram que, à 25°C, a inulina é praticamente insolúvel em água. Mesmo à temperatura de 50°C, a solubilidade foi de apenas 1,2% (peso/volume). No entanto, com o aumento da temperatura acima desse valor, a solubilidade cresceu significativamente, atingindo 34% à temperatura de 90°C.

HÉBETTE, DELCOUR, KOCH (1998) mostraram que soluções concentradas de inulina (30-45% em peso), quando resfriadas sob taxas de 0,25°C/min ou 1°C/min de 96°C até 20°C, formam suspensões de material semi-cristalino em água. Os autores observaram que a cristalização da inulina ocorre em duas fases separadas. Na primeira fase, ocorre a cristalização de parte da inulina, sob temperaturas mais elevadas. A segunda fração sofre cristalização quando a solução atinge temperaturas mais baixas. Os autores propõem que esse fracionamento deve-se ao fato de as cadeias longas apresentarem uma solubilidade menor que as curtas e, portanto, cristalizarem mais rápido e também a temperaturas mais elevadas durante a cristalização dinâmica.

3.3.1.3 Capacidade de formação de gel

Carboidratos e proteínas são considerados os principais ingredientes para produção de géis alimentícios. Pode-se definir gel como uma forma semi-rígida insolúvel da dispersão de um sólido em um líquido. Polímeros solúveis se tornam insolúveis para formar

uma estrutura semi-sólida (gel) devido à associação das suas moléculas em uma solução de polímero (sol). A transição sol-gel em sistemas de alimentos é frequentemente observada em géis de carboidratos. A formação de gel a partir de um carboidrato é afetada por uma série de fatores, tais como a concentração do reagente, temperatura de aquecimento, pH e sais. Esses fatores também definem a força do gel e as suas propriedades reológicas (KIM, FAQIH, WANG, 2001).

Os géis de inulina são formados por uma rede de pequenos cristais e suas propriedades reológicas são distintas daquelas dos polissacarídeos que não sofrem cristalização. De acordo com BOT et al. (2004), suas propriedades se assemelham à de uma rede de cristais de gordura em óleo. Devido a essa similaridade, a inulina tem sido identificada como um ingrediente interessante para estruturar alimentos *low fat* ou *no fat* (TEEUWEN, THONÉ, VANDORPE, 1992). Tal aplicação requer uma compreensão da reologia de sistemas compostos por inulina.

BOT et al. (2004) verificaram que a presença de cristais de inulina em solução determina a taxa de cristalização de uma maneira crítica, pois eles atuam como sementes de cristalização. Os autores observaram que a variação da temperatura de formação do gel provocou uma alteração suave na taxa de cristalização, sugerindo que há uma remoção gradual das sementes de cristalização com o aumento da temperatura. A concentração da solução e a temperatura de envelhecimento do gel também tiveram efeito sobre a taxa de cristalização. Para baixas concentrações (0,2 e 0,25g de inulina/g de solução), foram observadas taxas muito baixas de cristalização e uma variação muito abrupta destas com o aumento da temperatura. No entanto, para concentrações de 0,30 e 0,35g de inulina/g de solução, as taxas de cristalização foram maiores e a sua variação com o aumento da temperatura de envelhecimento foi mais suave. Essa mudança no comportamento foi explicada pela presença ou ausência de cristais em solução. Para as soluções com baixas concentrações, a temperatura de preparo é igual ou superior à de fusão dos cristais, de modo que a maior parte dos cristais em solução irá se fundir. Sob concentrações mais elevadas, no entanto, a temperatura de preparo é mais baixa que a de dissolução dos cristais, havendo a presença de sementes de cristais, as quais irão acelerar o processo. Aumentando-se a temperatura, há um aumento na mobilidade molecular, elevando-se a taxa de cristalização até o ponto máximo. Aumentando-se ainda mais essa temperatura, no

entanto, há uma fusão desses cristais e um decréscimo na supersaturação da solução, havendo, conseqüentemente, uma queda na taxa de cristalização.

BOT et al. (2004) concluíram que os mecanismos responsáveis pela gelificação da inulina e pelas propriedades do gel resultante são equivalentes aos da estruturação da gordura em óleo. Em ambos os casos, as partículas primárias são formadas por cristalização, sendo que os detalhes do processo de cristalização determinam a força mecânica que será alcançada pelas partículas cristalizadas. Em ambos os sistemas, as pequenas partículas primárias têm essa função. No processo de gelificação da inulina, a cristalização ocorre pela ação de sementes de cristalização – que são os cristais presentes em solução. O lento processo de cristalização que ocorre após a remoção de qualquer semente de cristalização, provocado pelo aquecimento da solução, resulta em partículas primárias grandes, com poucos pontos de conexão e, conseqüentemente, estruturas muito suaves, porém, plásticas. Por outro lado, géis preparados à temperatura ambiente apresentam partículas com um maior número de conexões, porém, os géis são menos plásticos e mais quebradiços, como conseqüência. Esse comportamento é claramente evidenciado pela presença de picos (*overshoot*) nas curvas de tensão *versus* taxa de deformação dos géis e diferente do normalmente observado na gelificação de polissacarídeos, onde a completa funcionalidade só é alcançada após a sua completa dissolução.

As similaridades entre a gelificação da inulina e a estruturação da gordura em óleo envolvem também a larga faixa de temperaturas de fusão do material cristalizante, provocada principalmente pelas variações na sua massa molecular. O uso de temperaturas elevadas durante os estágios iniciais de formação do gel levam à formação de grandes partículas primárias, o que terá sérias conseqüências no que diz respeito à força do gel. O aquecimento posterior do gel parece causar menos dano, uma vez que a sua estrutura já foi formada (BOT et al., 2004).

HÉBETTE, DELCOUR, KOCH (1998) estudaram os processos dinâmico e isotérmico de cristalização de soluções de inulina em solução tampão (35 a 45%, em peso). Na cristalização dinâmica, as soluções foram preparadas à temperatura de 96°C e resfriadas até 20°C, à taxa de 1°C/min. Na cristalização isotérmica, esse resfriamento ocorreu até as temperaturas de 65 ou 77°C, sob as quais a solução foi mantida durante 12 horas. Os

autores observaram um processo de nucleação térmica em duas etapas – uma primeira nucleação sob temperaturas elevadas, resultando em cristais de inulina com 8 faces e uma segunda nucleação, sob temperaturas menores, resultando em cristais com o mesmo formato, porém, com menores dimensões. O processo de nucleação térmica pode ser parcialmente atribuído ao fracionamento da inulina polidispersa – cadeias longas são menos solúveis que cadeias curtas e, portanto, possuem uma menor temperatura efetiva de cristalização. Independentemente do procedimento de cristalização adotado, os autores observaram que a densa suspensão de cristais se transformou em um gel em um período de 48 horas.

KIM, FAQIH, WANG (2001) estudaram a formação de gel a partir de soluções de inulina em água através de dois mecanismos – indução por cisalhamento e indução térmica. Os autores observaram que os géis produzidos por cisalhamento sob baixas taxas de deformação (250rpm) só ocorreram para concentrações da solução superiores a 25% (peso/volume) e apresentaram textura arenosa devido à agregação das partículas maiores de inulina. No entanto, quando aplicada uma taxa de deformação elevada (5.000rpm), houve uma maior dispersão das partículas de inulina e o gel apresentou uma textura mais suave, similar à da manteiga. Nesse caso, houve formação de gel para soluções com concentrações superiores a 15%.

Quando avaliado o efeito da temperatura sobre a formação de gel em soluções de inulina, KIM, FAQIH, WANG (2001) observaram que há uma concentração crítica para a formação da estrutura de gel. Os autores estudaram concentrações variando de 5 a 40% (peso/volume), sob temperaturas de aquecimento de 25 a 100°C e verificaram que a temperatura é um fator importante na determinação da força do gel. Para uma mesma concentração de inulina, os autores observaram um aumento inicial na formação de gel com o aumento da temperatura, havendo uma subsequente redução nesse valor, para aumentos adicionais. Os autores observaram que o aumento da temperatura a certos níveis, dependendo da concentração, provoca a hidrólise da inulina, reduzindo a sua capacidade de formação de gel, que está diretamente relacionada ao seu grau de polimerização. Para uma concentração de 15% de inulina, por exemplo, a solução de inulina não formou gel às temperaturas de 25 e 30°C, havendo 100% de formação de gel às temperaturas de 40, 50,

60 e 70°C. No entanto, para as temperaturas de 80 e 90°C, esse valor decresceu para os níveis de 75 e 15%, respectivamente.

KIM, FAQIH, WANG (2001) também estudaram a influência do pH (1 a 12, solução a 25% de concentração e temperatura de 80°C com agitação a 150rpm durante 5min) sobre a capacidade da inulina de formar gel. Os autores concluíram que, para a formação de géis de inulina por indução térmica, a melhor faixa de condições para a formação de gel ocorre com a solução preparada sob concentrações de 20 a 30% (peso/volume), aquecida a temperaturas de 80 a 90°C durante 3 a 5 minutos, com pH entre 6 e 8, seguida pelo resfriamento até a temperatura ambiente. Sob temperaturas superiores a 90°C e pHs inferiores a 3, os autores observaram que ocorre a hidrólise das cadeias longas de inulina, reduzindo sua capacidade de formação de gel.

3.3.2 Propriedades nutricionais

A inulina é considerada como um alimento, e não um aditivo, em 12 países, entre os quais estão: EUA, Bélgica, França, Luxemburgo, Dinamarca, Japão e Reino Unido. Por esse motivo, não está sujeita a regulamentação (CÂNDIDO & CAMPOS, 1995).

Conforme relatos de VAN LOO et al. (1995), a dose diária aceitável para inulina é estabelecida em 40 gramas. Entretanto, não existem evidências de toxicidade ou distúrbios gastrintestinais associados ao seu consumo. A média diária de consumo *per capita* varia de 1 a 10 gramas em populações da parte ocidental dos EUA e da Europa.

A inulina apresenta uma série de propriedades nutricionais que fazem com que ela possa ser considerada como um ingrediente funcional, com baixa contribuição calórica. Após a ingestão, a inulina não é quebrada no sistema digestivo humano, devido à resistência à hidrólise oferecida pelas ligações $\beta(2\rightarrow1)$ entre as molécula de frutose (ROBINSON, 1995). Por esse motivo, não resulta em contribuição calórica nesse processo. Apenas no cólon ocorre a degradação de inulina por fermentação via bactérias e, conseqüentemente, ocorre uma baixa contribuição calórica indireta em cerca de 1,0 a 1,5 kcal/g de inulina (ROBERFROID, GIBSON, DELZENNE, 1993; RANHOTRA, GELROTH, GLASER, 1993).

A inulina também afeta os parâmetros fisiológicos do sistema digestivo, como esvaziamento gástrico, tempo de trânsito, pH e massa fecal de forma similar às fibras dietéticas (ROBERFROID, GIBSON, DELZENNE, 1993). Pelo efeito benéfico no sistema

digestivo, a inulina é considerada um “alimento funcional”. Além disso, a ingestão de inulina resulta em um significativo incremento dos benefícios das bifidobactérias. A flora *Bifidus* estimula o sistema imunológico, a absorção de minerais e inibe o crescimento de bactérias nocivas ao organismo (HEWITT, 1994).

3.3.3 Processos de obtenção de inulina

3.3.3.1 Fontes de inulina

De acordo com SILVA (1996), a inulina é um polissacarídeo que pode ser obtido a partir de fungos, bactérias ou vegetais. Dentre esses, os vegetais são as principais fontes de inulina, onde ela atua como um carboidrato de reserva. Existem mais de 30.000 espécies vegetais que a contêm, inclusive algumas consumidas normalmente na dieta humana, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Níveis de inulina em vegetais.

Planta	Nível de inulina (%)
Trigo	1 – 4
Cebola	2 – 6
“Murmong”	8 – 13
Alho porro	10 – 15
Aspargos	10 – 15
Raiz de chicória	13 – 20
“Yacon”	15 – 20
Raiz de barba de bode	15 – 20
Alcachofra de Jerusalem	15 – 20
Tubérculos de Dahlia	15 – 20
Alho	15 – 25

Fonte: SILVA (1996).

LEENHEER & HOEBREGS (1994) mencionam a existência de dois tipos de raízes apropriadas para a exploração comercial de inulina: alcachofra de Jerusalém (*Helianthus tuberosus*) e chicória (*Cichorium intybus*).

De acordo com SILVA (1996) e LAURENZO, NAVIA, NEIDITCH (1999), as raízes de chicória são os produtos vegetais mais aplicados para a produção comercial de inulina. Em países como Bélgica, Holanda e França, a chicória tem sido usada para a produção industrial de inulina devido à estabilidade de produção de cadeias longas do GFn e a uma boa produção, mesmo em condições de clima moderado (LEENHEER & HOEBREGS, 1994).

BAERT (1997) afirma que a Bélgica é o país mais importante no cultivo das raízes de chicória com a finalidade de produção de carboidratos. No ano de 1996, mais de 10.000 ha de chicória foram cultivados para extração da inulina e da frutose.

FIGUEIRA (2000) estudou o desenvolvimento agrotecnológico da espécie *Cichorium intybus* no Brasil e verificou a viabilidade de produção com mais de um cultivo por ano, de modo a fornecer matéria-prima durante duas épocas do ano. Nos países onde é produzida, só ocorre um período de colheita e processamento.

BAERT (1997) afirma que a data de semeadura da chicória afeta os açúcares totais. De acordo com o autor, a semeadura realizada com um mês de antecedência resultou em um incremento de 30% de açúcares totais. A data de colheita, por sua vez, teve influência sobre a fração glicose/frutose. De acordo com o autor, durante o período de colheita das raízes de chicória, ocorre um processo de despolimerização, quando a inulina é quebrada em frutanas com um menor grau de polimerização – sacarose e frutose. Esse processo de degradação é mais rápido em cultivares com baixo teor total de açúcares do que naqueles com elevado teor.

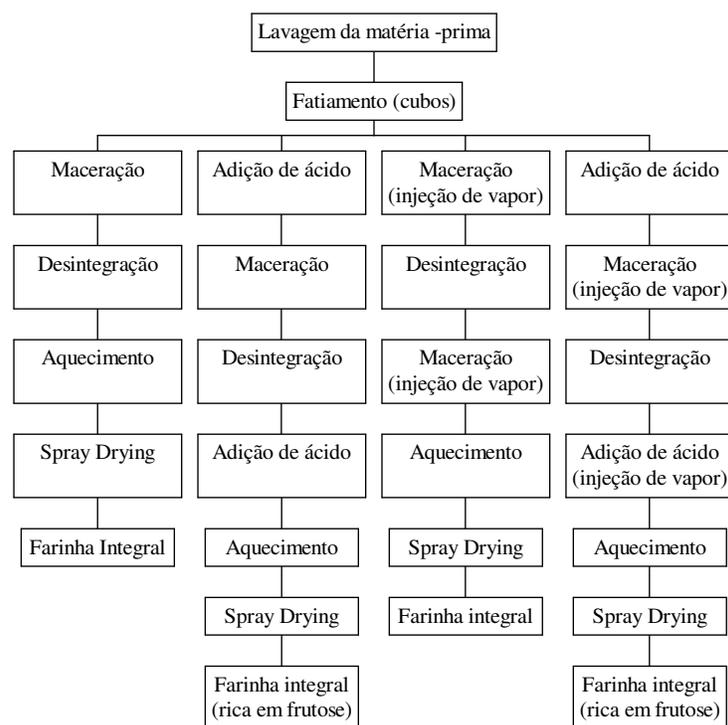
Esses dados também foram observados por FIGUEIRA (2000), que estudou a influência da época de plantio, época de colheita e do espaçamento entre plantas sobre a concentração de inulina nas raízes de chicória (*Cichorium intybus*) cultivadas no Brasil. Este autor observou que a produtividade média em (kg/m^2) aumentou com o período de cultivo, uma vez que a planta passou mais tempo crescendo e acumulando reservas. O autor observou ainda que, nos cultivos realizados no período do outono, a produtividade média variou entre 4 e 5kg/m^2 , com teores de inulina próximos a 15%, sem a incidência de pragas ou doenças, demonstrando a viabilidade técnica do desenvolvimento deste cultivo. A partir de 180 dias de cultivo, o teor de inulina atingiu a faixa de 15%, na qual permaneceu até 270 dias aproximadamente. Aos 300 dias, no entanto, houve a emissão do pendão floral e uma queda do teor de inulina. Foram avaliados espaçamentos de 0,5 x 0,5m e 0,5 x 0,25m e o teor de inulina não variou significativamente entre os espaçamentos testados. No entanto, a produtividade média dobrou em todos os plantios quando se reduziu o espaçamento demonstrando que o desenvolvimento da planta não foi afetado pelo menor espaçamento, isto é, as plantas espaçadas a 0,25m desenvolveram-se tão bem quanto as espaçadas a 0,50m resultando no dobro em produção por área.

3.3.3.2 Processos de extração

De acordo com LAURENZO, NAVIA, NEIDITCH (1999), os métodos convencionalmente utilizados para extrair inulina de produtos vegetais como a alcachofra de Jerusalém e as raízes de chicória, incluem algumas etapas básicas: lavagem dos tubérculos; fatiamento ou moagem dos tubérculos; extração de inulina com água; tratamento do extrato com dióxido de carbono e cal; filtragem e recuperação da inulina por precipitação ou evaporação.

HOEHN, McKAY, MURRAY (1983) relatam a importância de se utilizar temperaturas elevadas (entre 80 e 90°C) na extração, uma vez que elas aumentam a solubilização da inulina e produzem um extrato mais puro, pela redução da remoção de compostos nitrogenados.

YAMAZAKI et al. (1989) descrevem quatro alternativas para a obtenção de dois tipos de produto a partir de tubérculos de alcachofra de Jerusalém: farinha integral e farinha integral rica em frutose (Figura 3).

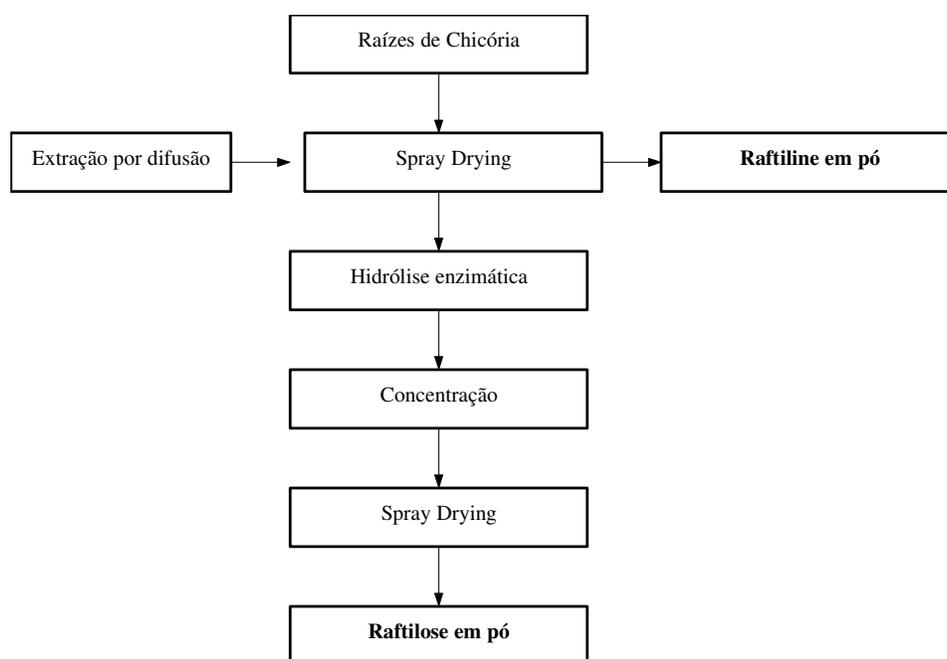


Fonte: YAMAZAKI et al. (1989).

Figura 3 – Processamento básico de tubérculos de alcachofra de Jerusalém para a obtenção de inulina nas formas de farinha integral e farinha integral rica em frutose.

Os autores preconizam, como resultado da invenção, algumas vantagens, tais como: a) transformação da matéria-prima em produtos estáveis (farinha não-hidrolisada e farinha parcialmente hidrolisada); b) possibilidade de aplicação como *starter* na produção de FOS de cadeias curtas ou na produção de xarope de frutose contendo FOS; c) produto substituto do leite na alimentação animal; d) alternativa de plantio para o trigo, batatas e tabaco em países de clima favorável à cultura.

A publicação APPLIED TECHNOLOGY (1993), apresenta um esquema de obtenção dos produtos comerciais Raftiline[®] e Raftilose[®], a partir de raízes de chicória, conforme ilustra a Figura 4.



Fonte: APPLIED TECHNOLOGY (1993).

Figura 4 – Produção de Raftiline e Raftilose a partir de raízes de chicória.

VAN LOO et al. (1995) utilizaram a extração por difusão em água quente para obtenção de inulina a partir de raízes de chicória. 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.

BERGHOFER et al. (1993) estudaram a produção de inulina em escala piloto, a partir de raízes de chicória. A inulina foi isolada das raízes de chicória de duas maneiras distintas – pela produção de um suco e por difusão em água quente. Após a filtração, os extratos foram concentrados por evaporação a vácuo até uma concentração de 40% (em peso). Os extratos concentrados foram submetidos a um lento resfriamento de 95 a 4°C, durante um período de 30 horas, após o qual a inulina se precipitou em uma forma cristalina. O xarope residual do processo de separação física se mostrou rico em carboidratos de baixa massa molecular, que permaneceram em suspensão após o processo de cristalização. O precipitado obtido foi submetido a um processo de secagem em *spray dryer* para obtenção do produto final em pó. Os autores relataram dificuldades na purificação desse material por ultrafiltração, o que impediu a obtenção de um produto puro, em pó.

PARK et al. (2000) propõem um processo semelhante para obtenção de um concentrado de inulina, utilizando a técnica de abaixamento de temperatura e posterior separação física. No processo, as raízes de chicória são lavadas, descascadas e picadas. Em seguida, as raízes sofrem o processo de extração em água quente. O extrato obtido é então filtrado e posteriormente concentrado. O extrato concentrado é levado a uma câmara de congelamento (temperaturas entre -8 e -50°C), onde ocorre decantação dos frutooligossacarídeos de inulina pelo abaixamento de temperatura. Após descongelamento dos extratos, é feita a separação física entre as fases sobrenadante (líquida) e precipitada (semelhante a um creme), obtidas pelo abaixamento de temperatura do extrato. LEITE (2001) estudou o processo proposto por PARK et al.(2000) e verificou que o congelamento do extrato líquido de inulina à temperatura de -15°C originou um precipitado mais rico em inulina do que o resfriamento do extrato a 8°C ou o congelamento do mesmo a -11°C.

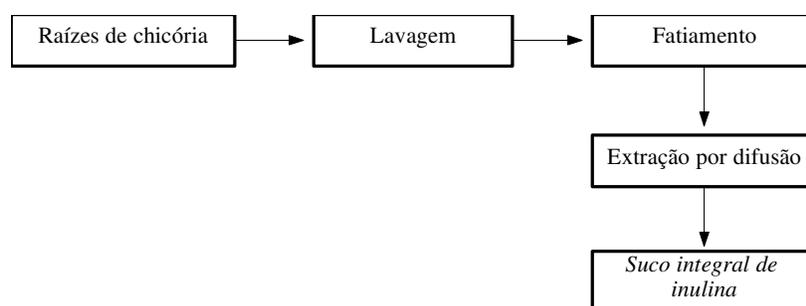
Na Tabela 2, são apresentadas as composições da raiz de chicória e do precipitado de inulina obtido pela separação de fases resultante do congelamento à temperatura de -15°C (LEITE, 2001). Os carboidratos correspondentes ao precipitado foram calculados por diferença, a partir dos dados experimentais.

SILVA (1996) descreve um processo de obtenção de inulina em pó, conforme ilustra a Figura 5, onde são destacadas três etapas: extração, purificação do extrato e secagem em *spray dryer*.

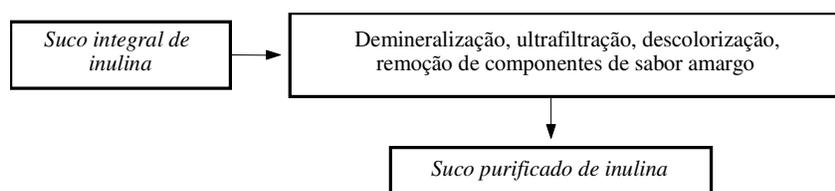
Tabela 2 – Teores de proteína, fibra detergente neutra, fibra bruta, cinzas e extrato etéreo das raízes de chicória e do precipitado de inulina resultante do congelamento do extrato concentrado à temperatura de -15°C , em porcentagem de matéria seca (Adaptado de LEITE, 2001).

Amostra	Proteína (%)	Fibra detergente e neutra (%)	Fibra bruta (%)	Extrato etéreo (%)	cinzas (%)	Carboidratos (%)	Inulina (%)
Raiz	3,36-3,42	8,69-9,25	4,87-4,92	0,15-0,20	4,00-4,02	-	-
Precipitado	2,63-2,64	0,23-0,29	0,04-0,11	0,01-0,08	2,89-2,93	15,69-15,94	78,26

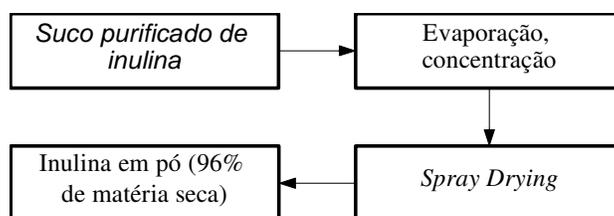
Etapa 1 – Extração



Etapa 2 – Purificação



Etapa 3 – Secagem



Fonte: Adaptado de SILVA (1996)

Figura 5 – Processo de obtenção de inulina em pó.

3.3.4 Aplicações

Normalmente, ao se referir a processos de transformação da chicória, tem-se como primeira imagem uma bebida com propriedades similares ao café, devido ao antigo hábito de se produzir bebidas de sabor amargo a partir das raízes desse vegetal. Entretanto, recentemente a inulina foi identificada como um ingrediente capaz de substituir a gordura ou o açúcar (APPLIED TECHNOLOGY, 1993), com a vantagem de apresentar baixo valor calórico.

Um ingrediente classificado como substituto de gordura deve não apenas resultar em produto de baixas calorias, mas, simultaneamente, suprir propriedades funcionais como estabilidade ao calor, emulsificação, espalhamento, textura e *mouthfeel* (SILVA, 1996). A inulina é um modificador reológico que pode ser utilizado para otimizar a textura em sistemas de alimentos. Ela tem a propriedade de formar um creme quando dissolvida em água, semelhante ao produzido por uma gordura. As propriedades de um gel podem ser aumentadas e otimizadas através da adição de outros ingredientes como gomas e surfactantes (CÂNDIDO & CAMPOS, 1995; SILVA, 1996).

Conforme relatos de ROBINSON (1995), as interações entre inulina e hidrocolóides podem resultar em sistemas com um sinergismo de viscosidade combinada com escoabilidade que é ausente em sistemas puros de hidrocolóides/água. Devido a essa propriedade, as aplicações da inulina têm sido utilizadas para aumentar a viscosidade, dar corpo e otimizar a textura em bebidas de baixas calorias, fornecer espalhamento em produtos *low fat* ou *no fat* como iogurtes, sorvetes, mousses, molhos de salada, chocolate, queijos processados, e substituir gorduras em carnes. De acordo com SILVA (1996), o uso de inulina em processos de produção de margarina pode reduzir para 20-40% de gordura em substituição ao padrão de 80% de gordura.

Os produtos comerciais Raftiline[®] e Raftilose[®] são exemplos da aplicação comercial da inulina como ingrediente funcional (APPLIED TECHNOLOGY, 1993). A Raftiline age como suplemento de fibra dietética e como substituto de gordura ou açúcar. Esta propriedade tecnológica foi denominada pelo grupo Rhône Poulenc como *Raftcreming*, 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 quando aplicado. A Raftilose é moderadamente doce, não produz

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 na indústria alimentícia, no entanto, não se restringe apenas a substituir a gordura ou o açúcar. Existe, hoje, uma série de produtos patenteados onde a inulina é utilizada como ingrediente, seja por sua propriedade de substituir a gordura e o açúcar ou por suas propriedades funcionais, atuando no organismo de maneira similar às fibras dietéticas. BRASSART et al. (1999) e GREEN et al. (1998) produziram uma composição nutritiva baseada em fibras, contendo a inulina como ingrediente. GREEN et al. (1998) mencionam que o produto pode ser ministrado como um alimento completo ou um suplemento alimentar para pacientes clínicos ou crianças. ANANTHARAMAN, BALLEVRE, ROCHAT (1999) patentearam o processo de obtenção de um produto de cereal gelatinizado contendo uma parte de planta que contenha inulina, como as raízes de chicória. Esse produto pode ser utilizado tanto na produção de ração para animais como no preparo de cereais matinais.

THEUER & COOL (1998) desenvolveram composições para alimentos de bebês, onde a inulina faz parte dos componentes nutricionais, tendo a função de estimular seletivamente a colônia de bifidobactérias na infância. KRISHNAMURTHY & WITTE (1998) e JAMES (1998) criaram um método para produção de molhos emulsificantes ou viscosos com teor de gordura reduzido, utilizando inulina. YATKA, RICHEY, MEYERS (1995) aplicaram a inulina na fabricação de gomas de mascar, conferindo-lhes melhores propriedades de absorção de umidade e maior vida útil.

Observa-se ainda a existência de patentes onde a inulina é aplicada para produção de coberturas de sorvetes (LESENS et al., 2000); de pastas de nozes (MEADE, 2000) e chocolates (ZUMBE & SANDERS, 1999) com baixas calorias e teor de gordura reduzido; produtos similares às manteigas e margarinas, com alto poder de espalhamento e baixo teor de gordura (BULIGA et al., 1996) e produtos que venham a atuar como substitutos de gordura em sistemas de alimentos (MILLER et al. 2000; MILLER, 2000; YOUNG & CROSBY, 2000).

Há ainda uma série de patentes de processos para produção de produtos à base de frutose a partir da inulina proveniente de diferentes produtos vegetais, conforme relatam FAN (1988); PARTIDA, LOPEZ, GOMES (1988) e KERKHOFFS, (1981).

A aplicação de inulina, entretanto, não se limita à indústria alimentícia. Existem registros do seu uso na indústria farmacêutica e na produção de alimentos funcionais. ROBERFROID et al. (1998) relataram o uso da inulina na produção de alimentos funcionais para prevenção de câncer de mama e tratamento de câncer nos seios. MANN (1996) utilizou inulina na formação de compostos usados como reguladores da composição de açúcar no sangue de animais de sangue quente. COOPER (1990) empregou a inulina para produzir uma composição farmacêutica a ser utilizada em tratamentos contra tumores. PAUL (1998) aplicou a inulina na produção de composições contendo fibras para a saúde gastrointestinal. O autor menciona que a vantagem de utilizá-la encontra-se no fato dela não afetar os níveis de glicose e insulina, sendo prontamente fermentada pela microflora intestinal, promovendo o crescimento de certos microorganismos benéficos. LISKA et al. (2000) também aplicaram a inulina para formular uma composição com a finalidade de melhorar a integridade da microflora intestinal, a ser utilizada como suplemento alimentar.

3.4 TRANSIÇÕES DE FASE EM ALIMENTOS

3.4.1 Transições de fase

Transições de fase são alterações no estado físico dos materiais que têm efeito significativo sobre as suas propriedades físicas. Existem três estados físicos básicos: sólido, líquido e gasoso. O termo transição refere-se à mudança no estado, provocada por uma alteração de temperatura ou pressão. As transições de fase em alimentos ocorrem geralmente como um resultado de mudanças na composição ou na temperatura, durante as etapas de processamento ou armazenagem (ROOS, 1995a).

Termodinamicamente, um material estável é aquele que se encontra em equilíbrio com as condições de pressão e temperatura do ambiente, isto é, que não apresenta mudanças em seu estado físico em função do tempo. No equilíbrio, a estrutura molecular desses materiais se encontra organizada da melhor forma possível, de modo que se obtenha o menor nível de energia para o sistema. Em geral, materiais em equilíbrio são compostos puros, a uma determinada temperatura e pressão (ROOS, 1995a).

Alimentos são sistemas complexos, pois não são compostos puros, mas sim uma combinação de uma grande variedade de componentes, tais como carboidratos, lipídeos, proteínas, fibras e água. De acordo com ROOS (1995a), o estado físico dos alimentos geralmente é governado pela transição de fase dos seus principais componentes. Uma vez que a água é o principal componente e diluente na grande maioria dos alimentos, ela deve afetar significativamente o estado físico e as propriedades dos demais compostos.

A maior parte dos alimentos, assim como uma grande quantidade de polímeros sintéticos, existe em um estado de não-equilíbrio amorfo, que pode ser definido como uma falta de organização das moléculas, sendo o oposto ao estado cristalino, o qual caracteriza-se pelo melhor arranjo da estrutura. Esses materiais são geralmente metaestáveis, de modo que seu estado físico e suas propriedades físico-químicas mudam de comportamento durante as etapas de processamento, estocagem, distribuição e consumo (ROOS, 1995a; SLADE & LEVINE, 1991).

De acordo com ROOS (1995a), materiais amorfos podem ser obtidos como resultado de diversos processos. Sua formação ocorre através de uma mudança no material, a qual deve ocorrer em uma velocidade suficientemente alta, de maneira que não haja tempo para que o produto se ajuste às mudanças que ocorreram na vizinhança e, portanto, saia do estado de não-equilíbrio para o estado de equilíbrio.

Materiais amorfos podem ser formados em processos onde a temperatura é reduzida abaixo do ponto de fusão ou quando ocorre remoção de água por evaporação ou por congelamento (SLADE & LEVINE, 1991). O resfriamento rápido de alimentos com alto teor de umidade também resulta na formação de materiais amorfos através de uma diminuição na mobilidade molecular do material, evitando a cristalização da água. Materiais amorfos também são obtidos da fusão de polímeros cristalinos, podendo ser resfriados para um estado viscoelástico (gomoso) ou para um estado sólido (vítreo) (ROOS, 1995b).

Em alimentos, a mudança de fase mais importante, que é característica de materiais amorfos, é a transição vítrea, que consiste em uma transição de fase de segunda ordem de um estado sólido-vítreo para um estado semilíquido gomoso (ROOS, 1995a). A transição vítrea ocorre numa faixa de temperatura, embora seja freqüentemente referida a uma única temperatura. A temperatura, a uma dada umidade, à qual é atribuída essa

transição é denominada temperatura de transição vítrea – T_g (KAUZMANN, 1948; SPERLING, 1992).

Quando materiais amorfos se encontram sob baixas temperaturas (estado vítreo) eles são duros e quebradiços, com características vítreas, similares às observadas em plásticos duros, lãs de vidro ou biscoitos crocantes (*crisp crackers*) (LABUZA et al., 2004; SPERLING, 1992). Um aumento na temperatura pode causar nesses materiais uma transformação para o estado gomoso, um estado menos viscoso, acima da temperatura de transição vítrea (T_g).

A teoria da transição vítrea da ciência dos polímeros pode ajudar na compreensão das propriedades texturais de alimentos e explicar as alterações que ocorrem durante o processamento e a armazenagem tais como pegajosidade (*stickness*), empelotamento (*caking*), amolecimento (*softening*) e endurecimento (*hardening*) (LABUZA et al., 2004; ROOS & KAREL, 1991a, 1991b, 1991c, 1991d, 1991e; SLADE & LEVINE, 1989; SPERLING, 1992). O fenômeno da pegajosidade, por exemplo, é freqüentemente encontrado durante a produção ou na estocagem de pós desidratados, devido ao aumento da umidade relativa ocorrendo simultaneamente ao aumento da temperatura ($T > T_g$).

Uma vez que a maior parte dos polímeros é termoplástica e sujeita à plastificação pela água, suas propriedades físicas são governadas pela temperatura e pela quantidade de água (SLADE & LEVINE, 1991). Na Figura 6, pode-se observar um diagrama representativo da transição entre os estados vítreo e gomoso.



Fonte: Adaptado de LABUZA et al. (2004).

Figura 6 – Diagrama representativo da transição entre os estados vítreo e gomosos para um material amorfo.

A partir da observação da Figura 6, percebe-se que a transição do estado vítreo para o gomoso pode ocorrer tanto pelo aumento da temperatura (C) como pelo aumento na concentração do plasticizante (B), no caso, a concentração de água (umidade). À temperatura de transição vítrea, ocorre uma mudança drástica no movimento local das cadeias de polímeros, resultando em inúmeras diferenças entre as propriedades dos estados vítreo e gomoso.

Dentre as transformações observadas, aquelas que mais afetam o comportamento dos alimentos estão relacionadas ao aumento exponencial da mobilidade molecular e ao decréscimo de viscosidade (ROOS & KAREL, 1991a; SLADE & LEVINE, 1991). Esses fatores governam uma série de transformações estruturais dependentes do tempo e, muitas vezes, relacionadas à viscosidade, tais como: pegajosidade, colapso (perda de estrutura, escoamento sob a força da gravidade) e cristalização durante o processamento e a armazenagem.

O estado físico e as propriedades físico-químicas dos alimentos mudam seu comportamento durante as etapas de processamento, de distribuição e de armazenagem. A remoção de água por evaporação e a desidratação por imersão/impregnação ou congelamento geralmente resultam na formação de produtos no estado amorfo (SLADE & LEVINE, 1991).

3.4.2 Concentração por congelamento

Uma das operações unitárias mais importantes na indústria de alimentos é a concentração de soluções aquosas. Os processos de concentração podem ser amplamente classificados de acordo com a forma de remoção de água, ou seja, se ela envolve ou não uma mudança de fase. Dentre os processos que envolvem mudança de fase, pode-se citar a concentração por congelamento, que envolve a remoção da água no estado sólido (DESHPANDE, BOLIN, SALUNKHE, 1982).

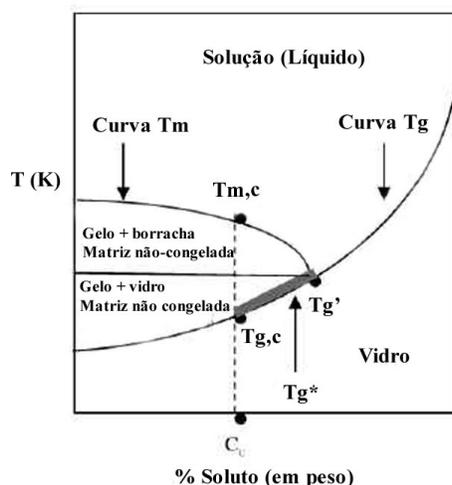
Um líquido puro pode estar em equilíbrio com a sua fase sólida somente a uma temperatura: o ponto de congelamento. O congelamento de alimentos ocorre a uma temperatura que é controlada por sua composição (MAHMUTOGLU & ESIN, 1996). Durante o processo, a parte congelada rejeita alguns dos solutos antes da interface sólido-líquido, de forma a aumentar a concentração local do soluto acima do nível inicial na fase líquida, ocorrendo o processo de concentração. A separação por congelamento é baseada no

equilíbrio entre as fases sólida e líquida e a solução a ser concentrada é considerada como um componente único.

De acordo com HARTEL & ESPINEL (1993), esse processo é aplicado principalmente em sucos cítricos e também em chás, café, cerveja e vinho. Segundo KAREL (1975) citado por DESHPANDE, BOLIN, SALUNKHE (1982), a concentração de sucos por congelamento envolve a concentração do suco fresco por congelamento parcial e separação dos cristais puros resultantes, preferencialmente por centrifugação da massa de suco congelada. Esse concentrado possui uma parte substancial dos açúcares do suco fresco e ainda praticamente todo o seu *flavor* volátil.

Em sistemas com grande quantidade de água, a temperatura de transição vítrea de uma matriz homogênea e amorfa ($T_{g,c}$) é inferior à temperatura de congelamento do sistema. Dessa forma, durante o resfriamento, a cristalização do gelo pode ocorrer antes que o sistema atinja essa temperatura. O sistema é então separado em uma fase gelo e uma fase não-congelada. Conforme a temperatura decresce, mais gelo é formado, com um conseqüente aumento na concentração da matriz não-congelada. Sob uma temperatura suficientemente baixa, essa fase não-congelada concentrada por congelamento se solidifica no estado vítreo e a formação de gelo é interrompida, devido a restrições cinéticas (LEVINE & SLADE, 1988; ROOS & KAREL, 1991a; TANANUWONG & REID, 2004).

Em um sistema em que a máxima quantidade de gelo é formada, a transição vítrea dessa fase maximamente concentrada ocorre sob uma temperatura denominada $T_{g'}$, que é independente da concentração inicial do soluto (FRANKS, 1982). Se a máxima quantidade de gelo não é formada no sistema, a matriz descongelada resultante será mais diluída. A temperatura de transição vítrea dessa fase parcialmente concentrada por congelamento (T_{g^*}), é menor do que $T_{g'}$. Ao longo da curva de transição vítrea, T_{g^*} irá localizar-se entre $T_{g,c}$ e $T_{g'}$ (área sombreada na Figura 7), dependendo da concentração da fase não-congelada. O valor exato de T_{g^*} irá depender das condições impostas (CHAMPION, BLOND, SIMATOS, 1997).



Fonte: Adaptado de TANANUWONG & REID, 2004

Figura 7 – Diagrama de estado de um sistema aquoso binário.

TANANUWONG & REID (2004) relatam que em géis de amido amorfos de alto teor de umidade, onde o gelo se forma, os valores de Tg^* e Tg' têm sido relatados na faixa de -3 a -10°C , sendo que essa variação pode ser devida às diferentes condições experimentais adotadas. Tanto o conteúdo de água quanto a máxima temperatura de aquecimento afetam a extensão da ruptura dos grânulos de amido durante a gelificação (JENKINS & DONALD, 1998).

TANANUWONG & REID (2004) avaliaram a transição vítrea em géis de amido congelados, preparados com amidos de diferentes origens botânicas, submetidos a diferentes condições de gelificação através da variação dos conteúdos de água e de temperaturas de aquecimento. De acordo com os autores, em um sistema congelado, a formação de uma matriz amorfa não-congelada é dependente do tempo. Para várias soluções de carboidratos, incluindo açúcares e maltodextrina, a transição vítrea ocorre bem abaixo do início da fusão do gelo e tal fenômeno pode ser observado separadamente. ROOS & KAREL (1991e) recomendam o congelamento de tais sistemas sob temperaturas inferiores à Tg' estimada, porém, suficientemente abaixo da temperatura de fusão (Tm'), que é a temperatura do início do equilíbrio de fusão do gelo. Entretanto, a diferença de temperatura entre Tg' e Tm' decresce com o aumento da massa molecular do soluto. Logo, para compostos de alta massa molecular, incluindo amidos, a transição vítrea se inicia com a fusão do gelo e os valores de Tg' e Tm' são preditos como similares (ROOS & KAREL, 1991e).

3.5 REOLOGIA

3.5.1 Definições

A palavra reologia foi primeiramente empregada por Eugene C. Bingham ao definir que “tudo escoar” (STEFFE, 1996). Hoje, a reologia pode ser vista como a ciência da deformação e do escoamento da matéria, ou seja, é o estudo da maneira segundo a qual os materiais respondem à aplicação de uma determinada tensão ou deformação.

Todos os materiais possuem propriedades reológicas, de modo que a reologia é uma ciência que pode ser aplicada em diversas áreas de estudo. O estudo dessas propriedades em alimentos, segundo RAO (1977, 1986), é essencial para várias aplicações que incluem desde os projetos e avaliação de processos até o controle de qualidade, a correlação com a avaliação sensorial e a compreensão da estrutura de materiais.

A Reologia Clássica considera dois tipos de materiais ideais: o sólido elástico e o líquido viscoso. O sólido elástico é um material com forma definida que, quando deformado por uma força externa dentro de certos limites, irá retornar à sua forma e dimensões originais após a remoção dessa força. O líquido viscoso, por sua vez, não tem forma definida e irá escoar irreversivelmente com a aplicação de uma força externa (STANLEY, GOFF, SMITH, 1996).

Na reologia de sólidos, a propriedade de maior interesse é a elasticidade enquanto que nos líquidos, a viscosidade. A viscosidade de um material pode ser definida como a propriedade física dos fluidos que caracteriza a sua resistência ao escoamento (PARK & LEITE, 2001).

3.5.1.1 Reologia dos sólidos

Quando uma força é aplicada a um material sólido e a curva resultante de tensão *versus* deformação é uma linha reta, passando pela origem, diz-se que o sólido é ideal ou *hookeano*. Esses materiais não escoam e são linearmente elásticos. A tensão permanece constante até que a deformação seja removida e, uma vez que isso ocorra, o material retorna à sua forma original. A Lei de Hooke pode ser utilizada para descrever o comportamento de muitos sólidos quando submetidos a pequenas deformações, tipicamente inferiores a 1%. Grandes deformações normalmente produzem a ruptura do material ou um comportamento não-linear.

O comportamento de um sólido *hookeano* pode ser investigado através de ensaios de compressão uniaxial de uma amostra cilíndrica. Se o material é comprimido de uma forma tal que ele experimente uma mudança no comprimento inicial e no diâmetro, a tensão e a deformação normais podem ser calculadas segundo a Equação (1) (STEFFE, 1996).

$$\tau = \frac{F}{A_o} = \frac{F}{\pi d_o^2 / 4}; \quad (1)$$

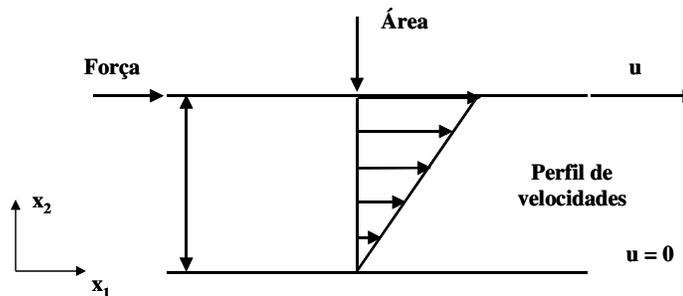
$$\varepsilon_c = \frac{\delta h}{h_o}$$

Essas informações podem ser utilizadas para a determinação do módulo de Young (E), de acordo com a Equação (2), ou, analogamente, do módulo cisalhante (G), quando a tensão aplicada for de cisalhamento.

$$E = \frac{\tau}{\varepsilon_c} \quad (2)$$

3.5.1.2 Reologia dos fluidos

O estudo da deformação em fluidos pode ser realizado submetendo-os a uma deformação contínua, a uma taxa constante. Essa condição pode ser idealizada com a utilização de duas placas paralelas com o fluido colocado no espaço entre elas (*gap*), como mostra a Figura 8. O prato inferior é fixo ($u = 0$) e o superior se move a uma velocidade constante (u), gerando um perfil de velocidades ao longo do fluido que, por sua vez, é igual à taxa de deformação ($\dot{\gamma}$).



FONTE: Adaptado de STEFFE (1996)

Figura 8 – Perfil de velocidade entre placas paralelas.

O escoamento de cisalhamento simples também pode ser chamado de escoamento viscosimétrico. Ele inclui o escoamento axial em uma tubulação e o escoamento rotacional entre cilindros concêntricos, entre cone e placa e entre placas paralelas.

De uma maneira geral, é possível classificar o comportamento reológico dos materiais através de dois extremos idealizados: sólidos perfeitos (*hookeanos*) e fluidos perfeitos (newtonianos). Enquanto os sólidos perfeitos se deformam elasticamente e a energia de deformação é completamente recuperada quando cessa o estado de tensão, fluidos perfeitos escoam, ou seja, se deformam de forma irreversível e a energia de deformação é dissipada na forma de calor. Dessa maneira, em fluidos, a energia de deformação não é recuperada após o alívio da tensão (PASQUEL, 1999).

Quando fluidos newtonianos são deformados, a tensão de cisalhamento gerada é diretamente proporcional à taxa de deformação. A resistência que ele oferece ao escoamento é caracterizada como a sua viscosidade newtoniana, como mostra a Equação (3). Os fluidos newtonianos, por definição, possuem uma relação estritamente linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação, com a linha passando pela origem (STEFFE, 1996).

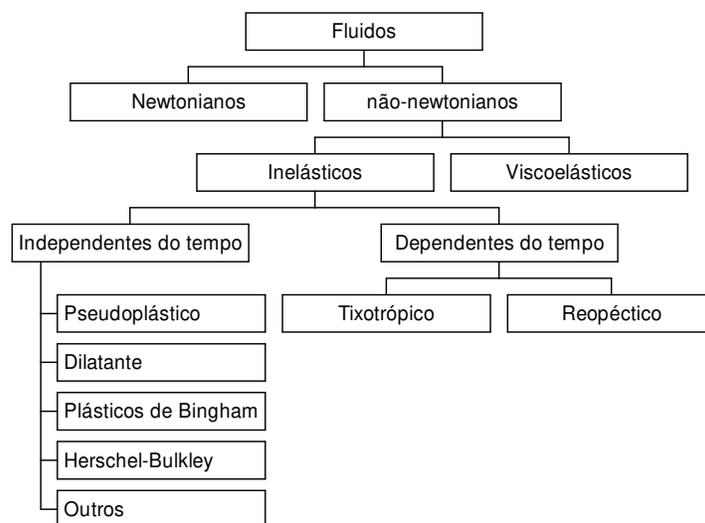
$$\sigma = \mu \dot{\gamma} \quad (3)$$

Não existem, naturalmente, fluidos ideais (sem viscosidade), mas somente fluidos cujo comportamento é newtoniano, como é o caso de líquidos puros, soluções verdadeiras diluídas e poucos sistemas coloidais. Todos os fluidos cujo comportamento não pode ser descrito pela Equação (3) podem ser chamados de não-newtonianos. O coeficiente de viscosidade, nesse caso, é chamado de viscosidade aparente.

Define-se a viscosidade aparente como a viscosidade dependente da taxa de deformação, de acordo com a Equação (4).

$$\sigma = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (4)$$

A Figura 9 apresenta uma classificação geral do comportamento reológico de fluidos:



Fonte: VIDAL-BEZERRA, 2000

Figura 9 – Classificação do comportamento reológico de fluidos.

Fluidos não-newtonianos viscoelásticos podem ser descritos como aqueles que apresentam, simultaneamente, propriedades de fluidos (viscosas) e de sólidos (elásticas), sendo que as características viscosas podem ser não-newtonianas e dependentes do tempo. As propriedades elásticas, por sua vez, manifestam-se através da presença de tensões perpendiculares à direção de cisalhamento com magnitude diferente daquelas apresentadas pelas tensões paralelas à direção de cisalhamento (TORREST, 1982). Segundo STEFFE (1996), manifestações dessa natureza podem ser muito fortes e criar problemas durante o processamento de alimentos. Porém, em muitos alimentos fluidos, o comportamento elástico é pequeno ou pode ser desprezado, fazendo com que a função viscosidade torne-se a principal área de interesse.

Os fluidos que, de alguma maneira, não se comportam de acordo com a relação descrita pela Equação (3) quando submetidos a uma deformação são classificados como não-newtonianos inelásticos. Eles podem ainda ser classificados como dependentes ou independentes do tempo. Fluidos com comportamento reológico independente do tempo, sob condições de temperatura e composição constantes, apresentam viscosidade aparente dependente somente da taxa de deformação ou da tensão de cisalhamento. Para o caso de fluidos com comportamento dependente do tempo, a viscosidade aparente também depende da duração dessa taxa de deformação (RAO, 1977 e RAO, 1986).

3.5.1.3 Fluidos não-newtonianos com comportamento reológico independente do tempo

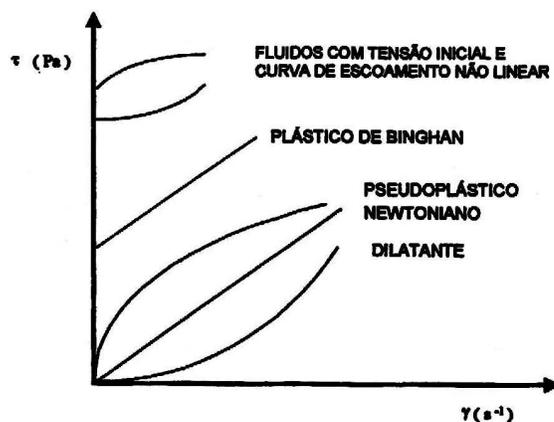
Uma das possíveis características de fluidos não-newtonianos é a existência de uma tensão residual que, segundo STEFFE (1996) é uma tensão finita necessária para que o fluido comece a escoar. Quando submetido a tensões inferiores a σ_0 , o material comporta-se como um sólido, ou seja, armazena energia sob pequenas deformações e não se nivela sob a ação da gravidade, de maneira a formar uma superfície lisa. De acordo com STEFFE (1996), a tensão residual é um conceito prático e muito importante na determinação das condições de processo e na análise de qualidade de produtos como manteiga e iogurte, porém, trata-se de um conceito idealizado.

Vários estudos são desenvolvidos envolvendo o conceito de tensão residual, sendo que alguns questionam a sua existência, ao passo que outros desenvolvem métodos precisos para determiná-la corretamente. BARNES & WALTERS (1985) desafiaram a existência da tensão residual ao afirmarem que tudo escoar, dado tempo suficiente ou utilizando equipamentos com alta sensibilidade. Segundo BARNES (1999), com o passar do tempo e com o aumento da sensibilidade dos equipamentos, tornou-se claro que, apesar de haver uma pequena faixa de tensão através da qual as propriedades mecânicas dos materiais sofrem alterações dramáticas (uma tensão residual aparente), esses materiais sempre apresentaram uma deformação lenta, porém contínua, quando submetidos a tensões inferiores a σ_0 , mostrando uma resposta elástica linear à tensão aplicada.

Existem dois tipos de tensão residual: estática e dinâmica. A tensão residual estática é aquela medida em uma amostra que ainda não sofreu qualquer tipo de deformação, ou seja, que se encontra completamente não-perturbada e estruturada. A tensão residual dinâmica é medida em uma amostra completamente desestruturada e geralmente é determinada por extrapolação de uma curva de escoamento de equilíbrio. Em geral, a tensão residual estática é significativamente maior do que a dinâmica, a menos que o material recupere a sua estrutura dentro de um curto período de tempo, o que é incomum em alimentos (STEFFE, 1996).

Os fluidos não-newtonianos podem ainda ser classificados de acordo com a maneira com que a viscosidade aparente varia com a taxa de deformação, ou seja, se ela aumenta ou diminui com o aumento da taxa de deformação.

A Figura 10 ilustra os diferentes tipos de comportamento reológico para fluidos não-newtonianos independentes do tempo.



Fonte: VIDAL- BEZERRA, 2000

Figura 10 – Reogramas típicos de vários tipos de fluidos com comportamento reológico independente do tempo.

Plásticos de Bingham: apresentam uma tensão inicial ou residual, a partir da qual o fluido observa-se uma relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação.

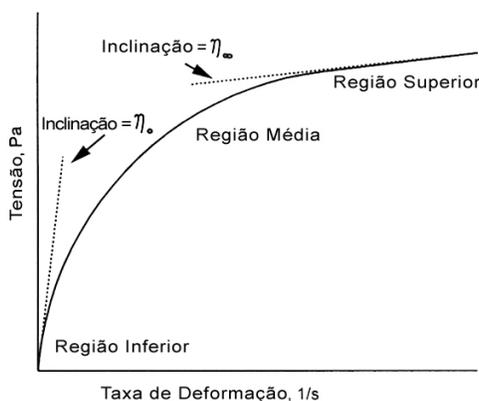
Fluidos pseudoplásticos: apresentam uma diminuição na viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação. Geralmente, começam a escoar sob a ação de tensões de cisalhamento infinitesimais, não havendo a presença de uma tensão residual. No entanto, alguns fluidos podem apresentar uma tensão inicial, a partir da qual o comportamento reológico passa a ser semelhante ao dos pseudoplásticos.

Fluidos Dilatantes: apresentam um aumento na viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação. Analogamente ao mencionado para os pseudoplásticos, em alguns casos é possível observar a presença de uma tensão residual, a partir da qual o fluido começa a escoar, apresentando comportamento análogo ao dos fluidos dilatantes.

Os pseudoplásticos representam a maior parte dos fluidos que apresenta comportamento não-newtoniano. De acordo com VIDAL-BEZERRA (2000), esse comportamento pode ser explicado pela modificação da estrutura de cadeias longas de moléculas com o aumento do gradiente de velocidade. Essas cadeias tendem a se alinhar paralelamente às linhas de corrente, diminuindo a resistência ao escoamento. Os produtos que se comportam como fluidos pseudoplásticos tendem a apresentar um comportamento

linear quando submetidos a grandes gradientes de velocidade, provocado pelo total alinhamento molecular. Por outro lado, sob baixas taxas de deformação, a distribuição completamente casual das partículas também induz a esse tipo de comportamento.

Os fluidos pseudoplásticos, durante o escoamento, podem apresentar três regiões distintas: regiões de baixas, médias e altas taxas de deformação, como mostra a Figura 11. Na região newtoniana de baixas taxas de deformação, a viscosidade aparente (η_0), chamada de viscosidade limitante à taxa de deformação zero, não varia com a taxa de deformação aplicada. Na região de taxas de deformação médias, a viscosidade aparente (η) diminui com o aumento da taxa de deformação (comportamento pseudoplástico) e, na região de altas taxas de deformação, a viscosidade aparente (η_∞) volta a ficar constante e é chamada de viscosidade limitante a taxas de deformação infinitas. Segundo STEFFE (1996), a região de taxas de deformação médias é a mais importante para a consideração da performance de equipamentos para processamento de alimentos, sendo que a região newtoniana de baixas taxas de deformação pode ser importante em problemas que envolvam baixas deformações, como é o caso de sedimentação de partículas em fluidos.



Fonte: Adaptado de STEFFE (1996)

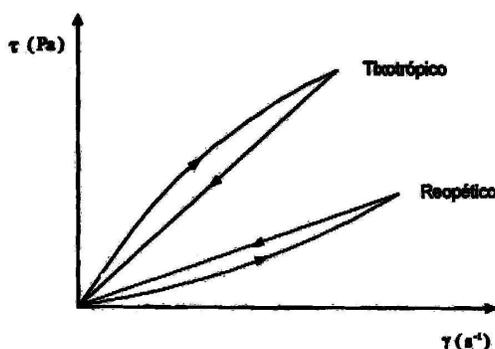
Figura 11 – Reograma idealizado para um fluido pseudoplástico.

3.5.1.4 Fluidos não-newtonianos com comportamento reológico dependente do tempo

A dependência do tempo em fluidos não-newtonianos é observada com certa frequência. Como se poderia esperar, o tempo, variável adicional, condiciona a análise. Um indício do comportamento reológico dependente do tempo de um fluido é a observação da chamada curva de histerese.

Para que seja possível verificar se o fluido apresenta ou não viscosidade aparente dependente do tempo, deve ser realizado um estudo reológico onde a substância em análise deve ser submetida a um aumento na variação de tensão (ida) e, quando essa atingir um valor máximo, ser reduzida até retornar ao valor inicial (volta). Se a substância não apresenta comportamento reológico dependente do tempo, as curvas de tensão *versus* taxa de deformações obtidas (ida e volta) devem ser coincidentes. Entretanto, se a viscosidade aparente muda com o tempo, as curvas de ida e volta não seguem o mesmo caminho, formando uma histerese.

As curvas típicas de tensão *versus* taxa de deformação dos fluidos que apresentam comportamento reológico dependente do tempo podem ser observadas na Figura 12.



Fonte: VIDAL-BEZERRA (2000)

Figura 12 – Reogramas típicos de vários tipos de fluidos com comportamento reológico dependente do tempo.

Fluidos tixotrópicos: são aqueles que apresentam um decréscimo na viscosidade aparente com o tempo de aplicação da tensão. No entanto, após o repouso, tendem a retornar à condição inicial de viscosidade. Os fluidos reopéticos, por sua vez, são aqueles que apresentam um acréscimo na viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação. Assim como os fluidos tixotrópicos, após o repouso, o fluido tende a retornar ao seu comportamento reológico inicial.

3.5.2 Modelos reológicos

A descrição do comportamento reológico dos materiais é feita através de modelos matemáticos que relacionam como a tensão de cisalhamento varia com a taxa de deformação. Dentre os modelos matemáticos existentes, alguns dos mais aplicados para

sistemas de alimentos são: Lei da Potência (Ostwald-De-Waelle), Herschel-Bulkley e Casson.

Modelo de Lei da Potência (Ostwald-de Waele):

A Equação (5) representa a chamada Lei da Potência. Para $n = 1$, essa equação se reduz à lei da viscosidade de Newton com $K = \mu$. Assim, o desvio de “n” da unidade indica o grau de desvio do comportamento newtoniano, sendo que, se $n < 1$ o comportamento é pseudoplástico e, se $n > 1$, dilatante.

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

Modelo de Herschel-Bulkley:

Esse modelo é uma forma modificada da equação proposta por Ostwald-de-Waele, conforme ilustra a Equação (6). Observa-se que esse modelo difere da Lei da Potência apenas pela existência de uma tensão residual (σ_0), ou seja, uma vez que a tensão aplicada ao fluido ultrapasse o valor da tensão residual, o material passa a se comportar de acordo com o modelo da Lei da Potência.

$$\sigma - \sigma_0 = K_H \dot{\gamma}^n \quad (6)$$

Modelo de Casson:

CASSON (1959) elaborou esse modelo para uma suspensão de partículas interagindo num meio newtoniano, obtendo expressão matemática correspondente à Equação (7).

$$\sigma^{1/2} = \sigma_0^{1/2} + K_C \dot{\gamma}^{1/2} \quad (7)$$

Essa equação é adotada como método oficial para analisar o comportamento do chocolate pelo “International Office of Cocoa and Chocolate” (RAO & RIZVI, 1986).

Os modelos de Herschel-Bulkley e Casson prevêm a existência de uma tensão residual em materiais altamente estruturados como uma forma de caracterizar a sua resistência inicial ao escoamento. O modelo matemático de Cross (Equação 8), por sua vez, também pode ser utilizado para caracterizar materiais altamente estruturados, porém, sem a atribuição de uma tensão residual. Esse é o modelo mais simples que pode prever o escoamento abaixo de uma tensão residual, atribuindo extremos apropriados às

viscosidades às taxas de deformação infinitesimal e infinita, como mostra a Equação (8) (ROBERTS, BARNES, CAREW, 2001).

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{1 + (K_1 \dot{\gamma})^n} \quad (8)$$

As viscosidades limitantes às taxas de deformação zero e infinitas estão ilustradas na Figura 11.

Os modelos matemáticos podem também relacionar as propriedades reológicas de um fluido com grandezas práticas como concentração, temperatura, índice de maturação, etc. Esse conhecimento é indispensável no controle de qualidade, no controle intermediário em linhas de produção, no projeto e dimensionamento dos processos. Nesses casos, as equações que relacionam a viscosidade do material a essas grandezas podem assumir muitas formas e não há um único modelo que seja aplicável a todas as situações. Para fluidos não-newtonianos, os modelos existentes são todos empíricos e representam o ajuste mais conveniente do reograma correspondente ao produto analisado (BRANCO, 1995; STEFFE, 1996).

A influência da temperatura sobre a viscosidade de fluidos newtonianos pode ser expressa segundo a equação de Arrhenius, envolvendo a temperatura absoluta, a constante universal dos gases e a energia de ativação para a viscosidade, conforme mostra a Equação (9).

$$\mu = f(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

Os valores de E_a e da constante A são determinados a partir de dados experimentais. Valores elevados de energia de ativação indicam uma mudança mais rápida da viscosidade com a temperatura.

STEFFE (1996) apresenta uma série de outros modelos que podem prever o comportamento da viscosidade de um fluido com a temperatura, com a concentração ou com a umidade.

3.5.3 Reologia de soluções de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos

3.5.3.1 Aspectos gerais sobre a reologia de polissacarídeos

A grande maioria das aplicações de polissacarídeos na indústria alimentícia está associada à capacidade que eles possuem de alterar drasticamente as suas propriedades físicas quando em solução, resultando em soluções de alta viscosidade ou criando redes intermoleculares coesivas. Nesses casos, o conhecimento do comportamento reológico das soluções de polissacarídeos é de fundamental importância no projeto, na avaliação e na modelagem de processos. Além disso, as propriedades reológicas também são um indicador da qualidade do produto e desempenham um papel fundamental na análise das condições de escoamento em processos de alimentos como pasteurização, evaporação e secagem (MARCOTTE, TAHERIAN HOSHAHILI, RAMASWAMY, 2001; MORRIS, 1995; LAPASIN & PRICL, 1995).

LAPASIN & PRICL (1995), em seu estudo sobre reologia de polissacarídeos industriais, ressaltam que o comportamento reológico dos materiais, especialmente de sistemas de polissacarídeos, pode ser afetado por uma série de fatores, principalmente aqueles relacionados às características moleculares.

Os polissacarídeos em soluções diluídas encontram-se na forma de espirais desordenadas e aleatórias, cuja forma flutua continuamente através do movimento *browniano*. As propriedades apresentadas por essas soluções estão associadas ao grau de ocupação do espaço pelo polímero. Sob baixas concentrações, a solução é formada por espirais isoladas e completamente livres para se movimentarem de forma independente. Com o aumento da concentração, entretanto, as espirais começam a se tocar e pode haver a formação de moléculas adicionais pela sobreposição ou pela acomodação de uma espiral na outra. Com a formação dessas sobreposições, as cadeias individuais poderão se movimentar somente pelo processo de contorção através da rede emaranhada de cadeias vizinhas. O início do processo de sobreposição das espirais é determinado por dois fatores: o número de cadeias presentes (proporcional à concentração) e o volume que cada uma ocupa (associado ao peso molecular) (MORRIS, 1995; LAPASIN & PRICL, 1995). A transição de uma solução diluída para uma rede emaranhada é acompanhada por uma mudança muito marcada na dependência da viscosidade da solução com a concentração. (MORRIS, 1995).

A concentração em que a sobreposição das espirais começa a ocorrer é referida como concentração crítica (c^*). O volume das espirais pode variar largamente de uma amostra para outra, havendo uma variação correspondente no valor de c^* . Em soluções diluídas, abaixo do início da sobreposição ($c < c^*$), as viscosidades mostram apenas uma pequena dependência com a taxa de deformação, devido ao fato de as espirais individuais estarem sendo esticadas pelo escoamento e oferecendo menor resistência ao movimento. No entanto, quando $c > c^*$, em geral, as soluções começam a apresentar características pseudoplásticas.

MORRIS (1995) estabelece que, para que a solução de polissacarídeos comece a escoar, os emaranhados intermoleculares devem ser separados. Quando as soluções são cisalhadas por baixas taxas de deformação, há tempo suficiente para que novos emaranhados se formem entre diferentes pares de cadeias. Dessa maneira, a densidade de interligação global da rede permanece constante e a viscosidade da solução também permanece constante em um valor máximo fixo – a viscosidade de cisalhamento zero (η_0). Sob taxas de deformação mais elevadas, entretanto, onde a taxa de re-agrupamento cai através da taxa de separação dos emaranhados existentes, a extensão de agrupamento-desagrupamento diminui progressivamente com o aumento da taxa de deformação e a viscosidade cai, tipicamente por duas ou três ordens de magnitude através da faixa de taxa de deformação de importância prática.

Apesar de diferentes soluções de polissacarídeos apresentarem diferentes valores de viscosidade máxima à taxa de deformação zero, e diferentes valores de taxa de deformação para a qual a solução começa a escoar, todas elas apresentam uma forma geral de comportamento pseudoplástico (MORRIS, 1995).

Além da concentração, a viscosidade de soluções de polissacarídeos também é significativamente afetada por outras variáveis, tais como taxa de deformação, temperatura, tensão e tempo de cisalhamento.

A temperatura possui uma importante influência sobre o comportamento de escoamento de soluções de hidrocolóides. Uma vez que diferentes temperaturas são encontradas durante o processamento de hidrocolóides, suas propriedades reológicas devem ser estudadas em função da temperatura. O efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente, sob uma taxa de deformação específica, geralmente é descrito pelo modelo de

Arrhenius (Equação 9) (RAO & KENNY, 1975; SPEERS & TUNG, 1986, MARCOTTE, TAHERIAN HOSHAHILI, RAMASWAMY, 2001).

Diversos modelos são aplicados para descrever o comportamento reológico de soluções de hidrocolóides, por exemplo, modelos lineares (newtoniano ou Bingham), lei da potência (Ostwald-de-Waele), lei da potência com tensão residual (Herschel-Bulkley) e o modelo de Casson. Dentre esses, o da Lei da Potência é talvez o mais utilizado para fluidos não-newtonianos para descrever as propriedades de escoamento de líquidos, tanto em análises teóricas quanto em aplicações práticas da engenharia (KAYACIER & DOGAN, 2006; BARNES, HUTTON, WALTERS, 1989). As soluções de hidrocolóides também podem apresentar propriedades reológicas dependentes do tempo, principalmente a tixotropia.

GRAY & BONNECAZE (1998) ressaltam que a viscosidade de suspensões densas é fortemente influenciada pelo arranjo das partículas em grandes frações volumétricas. A maior parte dessas suspensões só escoam quando a sua estrutura, que consiste de uma rede que previne o escoamento, tiver sido degradada por uma tensão elevada o suficiente – a tensão residual (ZHU et al., 2001). De acordo com BONNECAZE & BRADY (1992), em uma curva de tensão *versus* taxa de deformação de um material que apresenta tensão residual, a tensão aumenta, inicialmente, de uma maneira quase linear (tensão proporcional à deformação), confirmando a natureza elástica do material abaixo da tensão residual. A inclinação da curva começa a decrescer no limite de reversibilidade do material (tensão residual limite elástica), na qual o comportamento plástico ou não-linear é observado, até atingir um máximo (tensão residual estática), após a qual a resposta do material passa a ser como a de um líquido. O platô de tensão para altas deformações é referido como tensão residual dinâmica, que é equivalente à tensão à taxa de deformação zero extrapolada nas curvas de tensão *versus* taxa de deformação, assim como a tensão residual, que aparece como um parâmetro do material em modelos constitutivos.

3.5.3.2 *Estudos sobre o comportamento reológico de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos*

MARCOTTE, TAHERIAN HOSHAHILI, RAMASWAMY (2001) realizaram um estudo da influência da concentração e da temperatura sobre as propriedades reológicas de diversos hidrocolóides (carragena, pectina, amido e xantana) e observaram que elevadas

concentrações de gomas resultam em um aumento na viscosidade aparente, ao passo que elevadas temperaturas provocam redução nas mesmas. Os polissacarídeos estudados apresentaram comportamento reológico não-newtoniano de fluidos pseudoplásticos. Para todos os hidrocolóides, a pseudoplasticidade aumentou com a concentração, caracterizada por um decréscimo no índice de comportamento. Contrariamente, os hidrocolóides apresentaram uma redução na pseudoplasticidade com o aumento da temperatura. O índice de consistência, por sua vez, aumentou com a concentração e com a redução da temperatura, indicando um aumento na viscosidade aparente.

MARCOTTE, TAHERIAN HOSHAHLI, RAMASWAMY (2001) observaram ainda a existência de uma tensão residual nas soluções de goma xantana, em todas as condições experimentais, e nas de goma carragenana, para as concentrações de 2 e 3% à temperatura de 20°C. Por essa razão, o comportamento reológico dessas soluções foi representado pelo modelo de Herschel-Bulkley. O aumento da concentração das soluções e a redução da temperatura de medida provocaram o aumento da tensão residual.

RAO & KENNY (1975) e MARCOTTE, TAHERIAN HOSHAHLI, RAMASWAMY (2001) ressaltam que a tensão residual é uma propriedade desejável em gomas por auxiliar na manutenção de diversos ingredientes, utilizados na formulação de alimentos, em seus devidos lugares. CHRISTIANSON & BAGELEY (1984) avaliaram as tensões residuais em dispersões de grãos de amido intumescidos e deformáveis e observaram que o valor determinado experimentalmente para a tensão residual depende do método de avaliação e das condições experimentais.

Soluções de goma com valores n muito menores que 1, ou seja, com comportamento altamente pseudoplástico, tendem a apresentar uma sensação de viscosidade na boca. Desse modo, quando características de elevada viscosidade e um bom *mouthfeel* são desejáveis em uma formulação, a escolha deve ser de um sistema de gomas que possua um comportamento altamente pseudoplástico. RAO & KENNY (1975) e SPEERS & TUNG (1986) reportaram que, para um dado tipo de goma, o valor do índice de comportamento e suas alterações com a concentração são altamente dependentes do tamanho molecular.

GARCIA-OCHOA & CASAS (1992) estudaram a viscosidade de soluções de goma locusta em função da taxa de deformação, da concentração da solução, da

temperatura de solubilização e da temperatura de medida. De acordo com os autores, as soluções apresentaram comportamento pseudoplástico e um decréscimo na viscosidade com o aumento da temperatura de medida. A temperatura de solubilização teve forte influência sobre a viscosidade aparente das soluções, havendo um aumento na viscosidade aparente com o aumento da temperatura de dissolução. Os autores atribuíram esse comportamento à diferença no peso molecular e na extensão e/ou regularidade de ramificação das moléculas que se dissolvem em diferentes temperaturas, provocando uma variação na razão galactose/manose da solução. O aumento da temperatura de solubilização provoca a dissolução de moléculas de peso molecular mais elevado e uma menor razão entre galactose e manose, o que provoca um aumento na viscosidade da solução. No entanto, os autores observaram que quando a temperatura de dissolução atingiu 80°C, houve uma inversão no comportamento da viscosidade, atribuída à degradação térmica das moléculas em solução ou a um enfraquecimento ou quebra das ligações intermoleculares.

LEITE (2001) estudou a reologia de precipitado de inulina obtido a partir do abaixamento de temperatura do extrato concentrado de raízes de chicória e observou que a temperatura de resfriamento do extrato teve influência sobre a viscosidade das amostras. As amostras que foram congeladas resultaram em soluções com maior concentração de inulina e, portanto, apresentaram maiores viscosidades. O precipitado de inulina apresentou comportamento reológico não-newtoniano de fluido pseudoplástico, representado segundo o modelo de Lei da Potência.

ZIMERI & KOKINI (2003) observaram que géis puros de inulina em água com concentrações inferiores a 20% apresentaram comportamento newtoniano. PAOLETTI et al. (2001) observaram um comportamento semelhante para géis preparados à concentração de 25%. No entanto, para concentrações de 30 e 40%, ZIMERI & KOKINI (2003) verificaram que os géis apresentaram tensões residuais estática e dinâmica. A tensão residual estática foi identificada como um máximo na curva, provocada pela estrutura cristalina não perturbada da inulina. Os autores concluíram que géis concentrados de inulina seguiram um comportamento reológico de Herschel-Bulkley.

Muitos estudos têm sido desenvolvidos sobre a interação entre diferentes polissacarídeos, avaliando o sinergismo das misturas, o aumento provocado na viscosidade das soluções e a habilidade de formação de géis.

CASAS & GARCIA-OCHOA (1999) estudaram a viscosidade da mistura de gomas xantana e locusta e observaram que, quando as soluções são misturadas, observa-se um aumento dramático na viscosidade, muito maior do que a viscosidade combinada das soluções individuais dos polissacarídeos. Os autores avaliaram a influência da concentração total de polissacarídeos, da razão entre gomas xantana e locusta e da temperatura de dissolução sobre o comportamento reológico da mistura. O aumento na viscosidade da solução foi atribuído à interação entre as moléculas das gomas xantana e locusta, que ocorre entre as cadeias laterais das moléculas de goma xantana e a cadeia principal da goma locusta. A estrutura das moléculas das gomas em solução possui grande influência sobre a viscosidade final da solução. A conformação da molécula da goma xantana muda com o aumento da temperatura, passando de uma estrutura ordenada para uma desordenada. A composição da goma locusta, por sua vez, muda com a temperatura de dissolução, havendo uma redução na razão galactose/manose com o aumento da temperatura, de modo que regiões mais lisas (sem os radicais de galactose) estão predominantemente dissolvidas. Essas condições favorecem a interação entre as gomas, provocando o aumento na viscosidade.

ZIMERI & KOKINI (2003) avaliaram as propriedades reológicas de sistemas combinados de inulina e amido de milho ceroso como um modelo de interação entre carboidratos em alimentos. Os autores observaram uma forte dependência da viscosidade com o comportamento de fases e da microestrutura dos sistemas. Todas as amostras apresentaram um comportamento pseudoplástico, sendo que as misturas com elevadas concentrações de inulina (30 a 40%) mostraram uma tensão residual, caracterizada pelo ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Herschel-Bulkley. As curvas de escoamento também tiveram um bom ajuste pelo modelo de Carreau, que foi utilizado para estimar a viscosidade η_0 (ZIMERI & KOKINI, 2003).

Em sistemas combinados de inulina e amido de milho ceroso (WMS), a concentração de inulina teve forte influência sobre as propriedades reológicas da mistura. ZIMERI & KOKINI (2003) observaram a existência de uma concentração crítica de inulina (c^*), abaixo da qual o sistema se comporta como um sistema contínuo de WMS com a inulina sendo a fase dispersa. Para valores acima de c^* , no entanto, o sistema passa a se comportar como um sistema contínuo de inulina, com o WMS como fase dispersa.

PAOLETTI et al. (2001) estudaram o comportamento reológico de misturas de inulina e gomas locusta, carragenana, guar e com alginato, preparadas com 25% de inulina e 1% das gomas e analisadas à temperatura de 20°C. A mistura de inulina com goma locusta foi a que apresentou o maior sinergismo entre os componentes, caracterizado por uma alteração no comportamento reológico de newtoniano para pseudoplástico e por um aumento na tensão residual de 0,41 para 3,27Pa. Por outro lado, a mistura de inulina com goma carragenana não alterou o comportamento reológico do gel.

A influência da adição de amidos hidrolisados e modificados, em diferentes concentrações, sobre o comportamento reológico de soluções de inulina foi estudado por NOGUEIRA (2001) e LEITE (2001). Os autores observaram que a adição dos amidos provocou um aumento na viscosidade aparente das soluções, porém, não alterou o comportamento reológico das soluções, que foi de fluido não-newtoniano pseudoplástico, representado pelo modelo de Lei da Potência. NOGUEIRA (2001) observou que a adição dos amidos provocou uma redução no índice de consistência da solução de inulina, resultando em uma redução na pseudoplasticidade.

3.6 SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO (*SPRAY DRYING*)

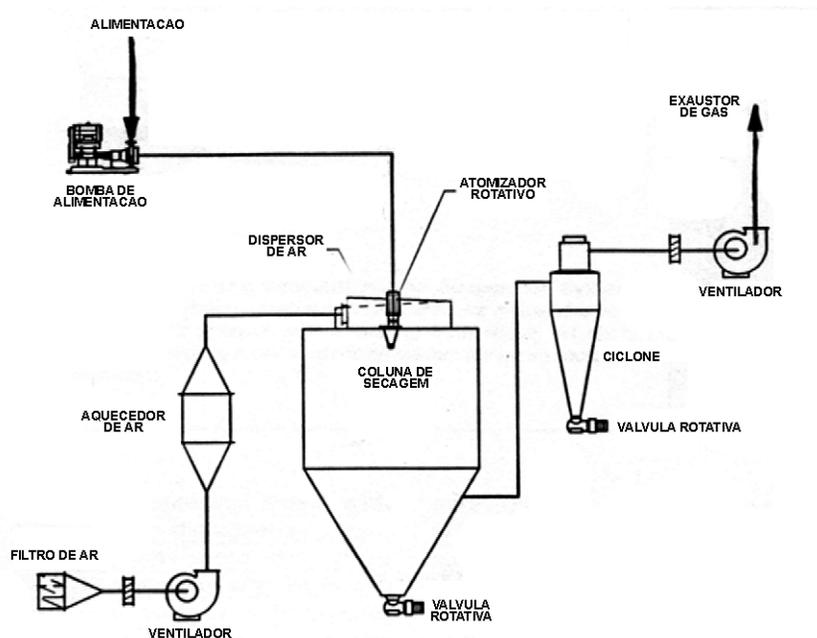
3.6.1 Processo de secagem por atomização

Pode-se definir secagem como um processo de remoção de umidade de um material por evaporação, através dos processos simultâneos de transferência de calor e massa.

A secagem por atomização (*spray drying*), segundo MASTERS (1979), é a transformação de um produto no estado fluido para o estado sólido em forma de pó. Esse processo é realizado pela dispersão de gotículas do material fluido dentro de uma câmara, contatando com ar aquecido. De acordo com o autor, o termo atomização relacionado à secagem em *spray dryer* deve-se à divisão do líquido em milhões de partículas individuais formando uma nuvem ou *spray*. A secagem de 1m³ de líquido origina aproximadamente 2x10¹² partículas uniformes de diâmetro 100 µm, o que equivale a uma área superficial de 60.000 m².

A atomização é resultante da aplicação de uma energia, de forma a agir sobre o líquido até o ponto que ocorre o seu rompimento e desintegração, criando um *spray* de

gotículas. Esta nuvem ou *spray* entra em contato com o ar quente sob temperaturas elevadas e ocorre a secagem, resultando na coleta do produto em pó. Na Figura 13, pode ser observado o esquema de um *spray dryer*, com as diferentes partes que o compõem.



Fonte: Adaptado de DZIEZAK (1988).

Figura 13– Esquema de funcionamento do *spray dryer*.

Existem diferentes técnicas de atomização concebidas a partir de diferentes formas de energia aplicadas sobre o líquido, sendo comum em todos os atomizadores o uso de energia para romper o líquido. A classificação dos atomizadores está relacionada às energias centrífuga, devido à pressão e cinética. Existem também os atomizadores ultrassônicos e vibratórios, porém, são menos comuns.

O material a ser desidratado pode se encontrar na forma de solução, suspensão ou pasta e o produto final, resultante da secagem, pode ser obtido na forma de partículas isoladas, de grânulos ou aglomerados. Suas características estão relacionadas com as propriedades físicas e químicas do material utilizado para alimentação do secador, bem como com os parâmetros operacionais adotados durante a secagem e com o projeto do secador. O controle da umidade do produto final é feito através da regulagem das variáveis de processo, como o fluxo e a temperatura do ar de secagem.

A qualidade dos produtos obtidos por atomização depende das características do secador e da transferência de calor e massa entre o ar aquecido e as gotículas da câmara de

secagem. O líquido é disperso utilizando-se alta pressão ou força centrífuga, de modo a aumentar a área superficial e expor as gotículas de pequeno diâmetro ao ar de secagem, sob temperaturas elevadas. O tamanho das partículas do líquido atomizado situa-se ao redor de 10 a 200 μm e o tempo de secagem é de 5 a 30 segundos (FURUTA, HAYASHI, OHASHI, 1994). De acordo com relatos desses autores, FURUTA, HAYASHI, OHASHI (1994), a área superficial do material a ser atomizado aumenta com o aumento da velocidade de secagem e o diâmetro das partículas desidratadas em *spray dryer* é afetado pelas condições de secagem. NONHEBEL & MOSS (1971) citam tamanho de partículas na faixa de 1 a 300 μm e mencionam que, quando o produto está na forma de esferas ocas, a densidade é baixa.

DUFFIE & MARSHALL, Jr. (1953) preconizam os seguintes parâmetros que afetam as propriedades dos produtos obtidos em *spray dryer*:

- concentração de alimentação;
- temperatura de alimentação;
- temperatura do ar;
- métodos e condições de atomização;
- propriedades físicas e químicas do material de alimentação.

MASTERS (1979) reporta a relação do tamanho das gotículas e variáveis operacionais de atomizadores centrífugos. De acordo com o autor, partículas de menores diâmetros são produzidas para maiores velocidades de rotação do disco de atomização. Por outro lado, um aumento no diâmetro das partículas é observado quando se aumentam a taxa de alimentação e as propriedades físicas, como a viscosidade e a densidade da solução na alimentação.

Equações empíricas para estimar a média do tamanho das gotículas foram citadas por MASTERS (1979), que relatou a existência de grande diferença entre os valores teóricos e os valores experimentais. Dependendo do tipo de atomizador utilizado no processo de secagem em *spray dryer*, a estimativa do tamanho das partículas segue princípios teóricos específicos relativos a cada um, devido à geometria do atomizador, formação do *spray* e conseqüente área superficial das gotículas.

A viscosidade do material a ser utilizado na alimentação é uma propriedade que afeta as condições de secagem e a qualidade do produto final. Uma vez que a viscosidade

varia em função da temperatura, o pré-aquecimento do fluido a ser utilizado na alimentação do atomizador é um parâmetro que deve ser avaliado. MUJUMDAR (1987) recomenda o pré-aquecimento da solução na alimentação, pois esse processo reduz a viscosidade do produto e torna possível o aumento da concentração de sólidos no fluido. Como consequência, o pré-aquecimento aumenta a capacidade do processo de secagem, promove a economia de tempo e tem uma influência positiva na qualidade final do pó. Na produção de leite em pó, essa etapa anterior a secagem por atomização (pré-aquecimento) deve ser realizada entre 60°C e 80°C.

3.6.2 Secagem de produtos ricos em açúcar em *spray dryer*

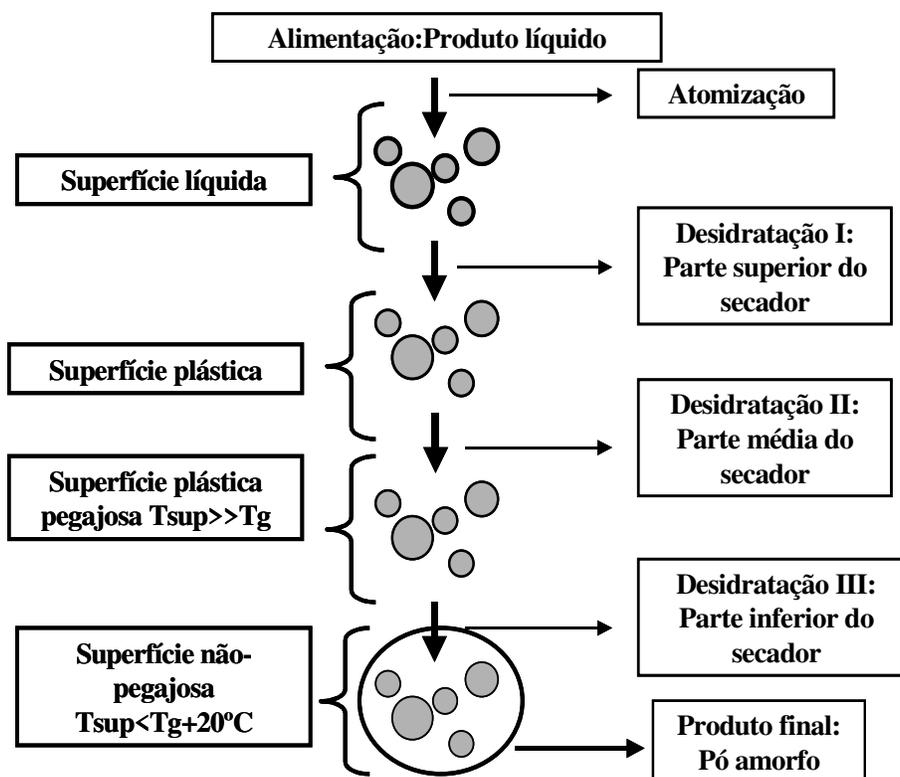
Segundo BHANDARI, DATTA, HOWEST (1997), as dificuldades técnicas da secagem em alimentos ricos em açúcar estão associadas com as características físicas básicas da mistura de açúcares de baixa massa molecular presentes. De acordo com os autores, a rápida remoção de umidade que ocorre durante a atomização resulta em um produto completamente amorfo, ou ainda em um produto com algumas regiões microcristalinas dispersas na massa amorfa.

BHANDARI, DATTA, HOWEST (1997) descrevem que, em uma primeira etapa da secagem por atomização, uma solução concentrada é pulverizada sob a forma de gotículas finas. Conforme a água evapora, os solutos presentes nas gotículas se tornam mais concentrados e o estado físico do produto vai se alterando conforme ele atravessa a coluna de secagem, iniciando sob a forma de solução, passando pela forma de xarope e chegando ao final do processo sob a forma de um sólido em pó, como pode ser observado na Figura 14.

No início do processo de secagem, as gotículas estão dispersas individualmente em um grande volume do secador, o que evita que haja aglomeração, apesar da alta umidade. Mesmo ao atingirem o coletor, quando há um aumento repentino da quantidade de partículas por unidade de volume, essa aglomeração não deveria ocorrer. No entanto, quando a secagem é realizada com produtos que contêm altos teores de açúcar, esses podem permanecer como um xarope, mesmo com baixos teores de umidade, nesse ponto do secador.

A superfície das partículas pode permanecer plástica devido às altas temperaturas sob baixos teores de umidade. Desse modo, o produto obtido ao final do processo pode ser

tanto um xarope quanto um pó pegajoso, ou ainda um pó com escoamento relativamente livre.



FONTE: Adaptado de BHANDARI, DATTA, HOWEST (1997)

Figura 14 – Etapas do processo de secagem de produtos ricos em açúcar em *spray dryer*, onde T_{sup} é a temperatura na superfície da gota e T_g é a temperatura de transição vítrea.

Durante a secagem por atomização, a temperatura de transição vítrea do produto (T_g) aumenta conforme o teor de água é reduzido. Nos estágios iniciais da secagem, a temperatura da partícula está próxima à temperatura de bulbo úmido (saturação) do ar de secagem. Na etapa final do processo de secagem, as partículas devem atingir uma temperatura próxima à do ar de saída. De acordo com BHANDARI, DATTA, HOWEST (1997), para evitar que o pó resultante do processo apresente características de pegajosidade, a temperatura do ar na saída do secador não deve ultrapassar a temperatura de transição vítrea do produto em mais de 20°C .

3.7 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DE ALIMENTOS

3.7.1 Importância e metodologias

AGUILERA & STANLEY (1990) definem a microestrutura de alimentos como a organização dos componentes de um alimento e suas interações. Ao sofrer processamento, a microestrutura do alimento é destruída e reconstruída, o que poderia ser entendido como uma série de operações de reestruturação e reorganização.

O conhecimento da microestrutura de alimentos está agora sendo reconhecido como um pré-requisito necessário para entender suas propriedades. Os métodos para processamento de alimentos podem ser baseados na constatação de que mudanças na microestrutura afetam as propriedades do produto. Desse modo, técnicas de análise de microestrutura são necessárias para entender as relações estrutura-propriedades.

Dentre as técnicas existentes para análise de microestrutura de alimentos, destacam-se as microscopias óptica, eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão. Na maior parte dos trabalhos publicados, a técnica mais indicada para análise da microestrutura de produtos alimentícios em pó é a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

De acordo com AGUILERA & STANLEY (1990), a MEV combina as melhores características da microscopia óptica e da microscopia eletrônica de transmissão. A preparação das amostras é mais simples e introduz menos artefatos. Além disso, permite avaliar tanto as características da superfície como as internas, dependendo das técnicas de preparação utilizadas. Permite utilizar uma ampla faixa de aumentos (20 a 100.000 vezes) e pode alcançar uma profundidade de campo aproximadamente 500 vezes maior que a microscopia óptica.

A microscopia eletrônica de varredura, através das imagens geradas por elétrons secundários, permite analisar a estrutura interna e externa de microcápsulas com um alto grau de profundidade e com resoluções suficientemente grandes (ROSENBERG, KOPELMAN, TALMON, 1985).

3.7.2 Microestrutura de micropartículas

Muitas propriedades de um sistema de micropartículas resultam de sua estrutura. A retenção de materiais voláteis e a sua proteção em um produto microencapsulado estão

relacionadas à porosidade e ao grau de integridade das microcápsulas. As propriedades de escoamento dos pós estão ligadas à estrutura e à topografia externa das partículas (ROSENBERG, KOPELMAN, TALMON, 1985)

A microestrutura de micropartículas está relacionada a propriedades tais como funcionalidade, estabilidade e escoabilidade, afetando, por exemplo, a capacidade de liberação ou de retenção do material de preenchimento (SHAHIDI & HAN, 1993; DZIEZAK, 1988; JACKSON & LEE, 1991; SHEU & ROSENBERG, 1998).

Diferentes condições do processo de secagem por atomização resultam em pós com microestruturas diferentes. ASCHERI (1997); BERTOLINI (1999); McNAMEE, O'RIORDAN, O'SULLIVAN (1998), FÄLDT & BERGENSTAHL (1996); SHEU & ROSENBERG (1995); SHEU & ROSENBERG (1998); ROSENBERG, KOPELMAN, TALMON (1985); ONWULATA et al. (1995) e ALEXANDER & KING (1985) observaram variações na estrutura superficial de microcápsulas obtidas por secagem por atomização. Foram observadas variações na distribuição de tamanho e formação de dobras na superfície, o que prejudica o escoamento dos pós. Também foi observada a formação de fissuras ou buracos na superfície externa.

De acordo com ALEXANDER & KING (1985), a solução de alimentação de um *spray dryer* é atomizada na forma de gotas, mas essas variam em tamanho, forma e aparência durante a secagem. De acordo com os autores, a aparência das partículas formadas após a atomização é afetada pela formação de cristais na emulsão atomizada após a secagem. Porém, existem emulsões que permanecem amorfas devido ao tempo de secagem insuficiente para que haja formação de cristais ou ainda devido à sua composição. Entre esses materiais encontram-se os açúcares, os carboidratos de cadeia longa, proteínas e gomas.

NOGUEIRA (2001) realizou um estudo da microestrutura de inulina em pó obtida por secagem em *spray dryer*, com e sem adição amidos hidrolisados e modificados, com a função de encapsulantes (material de parede), através da microscopia eletrônica de varredura. A autora observou que a temperatura de atomização e a presença de material de parede tiveram influência sobre a microestrutura das partículas.

LEITE, PARK, RAMALHO (2002b) avaliaram a microestrutura de um precipitado de inulina em pó obtido por secagem em *spray dryer*, com e sem a adição de

agentes encapsulantes (amidos hidrolisados e modificados), sob temperaturas de secagem de 186 a 193°C. Os autores observaram que a adição de material de parede resultou em partículas de maior diâmetro médio.

3.8 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE ÁGUA

3.8.1 Atividade de água e umidade de equilíbrio

Em alimentos frescos, o constituinte em maior concentração é a água. Assim, sua influência é considerável nos aspectos de palatabilidade, estrutura física e conservação dos alimentos. Praticamente todos os processos deteriorativos que ocorrem nos alimentos são influenciados pela sua concentração e sua mobilidade. A intensidade e a taxa desta deterioração podem ser caracterizadas pela atividade de água (WOLF, SPIESS, JUNG, 1985).

De acordo com BOBBIO & BOBBIO (1992), em um mesmo alimento existem moléculas de água com diferentes propriedades e distribuições. Isto é, uma porcentagem de água que permite o crescimento de microorganismos, pode ser usada como meio de reações e é congelável, chamada de *água livre*, e outra que não possui essas capacidades, chamada de *água combinada*. Assim, a *água livre* é a água fracamente ligada ao substrato, que funciona como solvente e que é facilmente eliminada. A *água combinada*, por sua vez, é fortemente ligada ao substrato, mais dificilmente eliminada e não é utilizável como solvente.

A disponibilidade de água para diversas reações em alimentos é expressa através da atividade de água (a_w), que representa a pressão de vapor de água do alimento em relação à pressão da água pura, sob a mesma condição de temperatura, como mostra a Equação (10).

$$\text{atividade de água} = a_w = \frac{p}{p_0} = n_A \quad (10)$$

Pela lei de Raoult, em soluções ideais, a razão p/p_0 é igual à razão entre o número de moles do solvente e o número de moles da solução (Equação 11):

$$\frac{p}{p_0} = n_A = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de solvente}}{\text{n}^\circ \text{ de moles do solvente} + \text{de moles do soluto}} \quad (11)$$

Ao entrar em contato com uma atmosfera em que as condições de temperatura e umidade relativa sejam constantes, um material higroscópico atinge uma umidade conhecida como umidade de equilíbrio. No equilíbrio, a atividade da água é igual à umidade relativa de equilíbrio (URE) e é pode ser expressa pela Equação (12):

$$a_w = \frac{URE}{100} \quad (12)$$

A relação existente entre a água e os outros componentes de um produto definem a sua higroscopicidade. Essa é uma propriedade muito marcante nos produtos alimentícios, que pode influenciar os processos de manuseio, processamento, estocagem e consumo de materiais biológicos (LABUZA, 1968).

O conhecimento da umidade de equilíbrio de um material é de grande importância na indústria de alimentos devido à sua relação com a armazenagem, o manuseio e a secagem. Se um alimento desidratado é seco a uma umidade inferior àquela que ele normalmente possui quando em equilíbrio com o ambiente, ela irá retornar ao valor da umidade de equilíbrio durante a armazenagem ou manuseio, a menos que sejam tomadas precauções especiais (KUMAR, 1974).

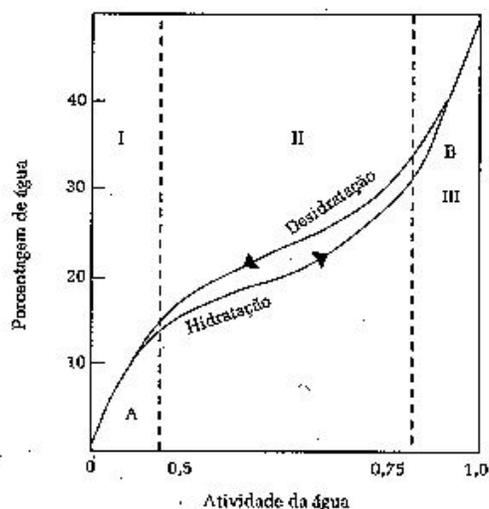
3.8.2 Representação matemática das isotermas

A representação gráfica da relação entre a umidade de equilíbrio de um material e a umidade relativa (atividade de água), com temperatura constante, fornece as curvas de umidade de equilíbrio ou isotermas de sorção de água. Uma isoterma de sorção pode ser obtida em duas direções: durante a hidratação do material (adsorção) ou durante a sua secagem (dessorção). As duas isotermas teóricas apresentadas na Figura 15 mostram que, para cada valor de a_w , entre os pontos A e B, há dois valores a umidade do material: um maior, para a fase de dessorção, e outro menor, para a fase de adsorção. Esse fenômeno é denominado histerese.

Na Figura 15, é possível distinguir três zonas - assinaladas como I, II e III - que correspondem às seguintes situações:

- ✓ zona I: água que constitui a camada primária, unida a grupos ionizáveis ou fortemente polares;
- ✓ zona II: a água pode atuar como solvente e sua pressão de vapor varia conforme a lei de Raoult; e,

- ✓ zona III: água retida em capilares, onde pode formar soluções (corresponde também à água livre).



Fonte: Adaptado de BOBBIO & BOBBIO (1992)

Figura 15 - Curvas de equilíbrio na secagem (dessorção) e hidratação (adsorção) de um alimento em função da correspondente atividade de água, mostrando o fenômeno da histerese.

As curvas de sorção de umidade são expressas matematicamente através de equações de isotermas de equilíbrio. Na literatura, existem diversas equações empíricas (modelos matemáticos) que são utilizadas para representar as curvas experimentais de sorção em alimentos.

A representação matemática da curva é conhecida como equação de isoterma (KUMAR, 1974). Na Tabela 2, são apresentados alguns dos modelos matemáticos mais aplicados para representar isotermas de sorção em alimentos.

PARK & NOGUEIRA (1992) apresentaram uma conceituação do modelo de BET, chegando até a sua extensão, o modelo de GAB. Concluíram que por apresentar três parâmetros a serem estimados (X_m , C_{BET} , n_{BET}) e sendo uma equação polinomial de grau maior que 2, dependendo do valor numérico de n estimado, o modelo de BET na sua forma original possivelmente apresentará um melhor ajuste dos dados experimentais.

IGLESIAS & CHIRIFE (1976) calcularam o conteúdo de umidade na monocamada de BET (X_m) a partir de dados de literatura de isotermas de sorção de umidade para uma grande variedade de alimentos, através do modelo linearizado de BET. Concluíram que o valor de X_m diminuiu significativamente com o aumento da temperatura e

que isto pode ser atribuído à redução do número de zonas ativas como resultado de mudanças físicas e/ou químicas induzidas pela temperatura.

Tabela 3 – Modelos matemáticos usuais para materiais biológicos.

Nome do modelo	Equação	Nº
BET	$\frac{XE}{X_m} = \left(\frac{1 - (n_{BET} + 1)a_w^{n_{BET}} + n_{BET} a_w^{n_{BET}+1}}{1 - (1 - C_{BET})a_w - C_{BET} a_w^{n_{BET}+1}} \right)$	(13)
BET linearizado	$\frac{a_w}{(1 - a_w)XE} = \frac{1}{X_m C_{BET}} + \frac{a_w (C_{BET} - 1)}{X_m C_{BET}}$	(14)
GAB	$XE = \frac{X_m C_{GAB} K_{GAB} a_w}{(1 - K_{GAB} a_w)(1 - K_{GAB} a_w + C_{GAB} K_{GAB} a_w)}$	(15)
HALSEY	$a_w = \exp\left(\frac{A_H}{XE^{b_H}}\right)$	(16)
LANGMUIR	$\frac{XE}{X_m} = \frac{C_L + a_w}{1 + C_L + a_w}$	(17)
OSWIN	$XE = A_O \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^{B_O}$	(18)
PELEG	$XE = k_1 a_w^{n_1} + k_2 a_w^{n_2}$	(19)

LOMAURO, BASKI, LABUZA (1985) verificaram que a equação de GAB pode representar com grande precisão mais que 50% das isotermas de frutas, vegetais e carnes, quando comparada com equações de dois parâmetros.

Na maior parte dos alimentos, as isotermas de sorção apresentam formato sigmoidal. No entanto, uma vez que o comportamento da sorção de água de um material varia em função de suas propriedades físicas e químicas, as isotermas dos produtos alimentícios diferem consideravelmente, de acordo com a composição dos materiais. Açúcares, em geral, representam um grupo de materiais que exibem dois comportamentos na sorção. No estado amorfo, são mais higroscópicos que no estado cristalino (WOLF, SPIESS e JUNG, 1985).

BRUNAUER, EMMETT, TELLER (1938) (B.E.T.) citados por ASCHERI (1997), consideram a existência de cinco tipos de isotermas de sorção, de acordo com a forma das curvas obtidas. Materiais como farinha de trigo, amidos, amidos modificados, etc. apresentam isotermas de sorção do tipo II, cuja forma é sigmoidal. A forma dessas curvas

indica o tipo de forças existentes na ligação de água com a superfície do material higroscópico e permite avaliar a estrutura superficial do material.

GREGG & SING (1967) afirmam que alimentos que possuem elevadas concentrações de açúcar, como a maior parte das frutas, apresentam isotermas de sorção que se assemelham tanto a isotermas do tipo II, com baixo valor da constante C_{BET} , quanto a isotermas tipo III. Nas isotermas do tipo II, a primeira inflexão da curva depende do valor numérico de C_{BET} , e o ângulo se torna menos agudo quando o valor da constante diminui. Quando C_{BET} tem um valor positivo menor que 2, o resultado é uma curva com formato de isoterma tipo III (GREGG & SING, 1967); a curva agora é inteiramente convexa em relação ao eixo de atividade de água. De acordo com NOGUEIRA (2001), nestes alimentos, os sólidos solúveis (na maioria açúcares) adsorvem pouca água sob baixas umidades relativas e a sorção é principalmente devida aos polímeros que geralmente acompanham os açúcares. Com o aumento da umidade relativa, a sorção aumenta consideravelmente levando à dissolução dos açúcares.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA

4.1.1 Plantio

A chicória (*Cichorium intybus* L.) foi cultivada no campo experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI/UNICAMP). Foram utilizadas sementes da espécie *Cichorium intybus* var. Orchies fornecidas pelo CPQBA/UNICAMP.

As épocas de plantio e colheita e o espaçamento entre plantas foram estabelecidos de acordo com recomendações de FIGUEIRA (2000), que estudou a influência desses fatores sobre a concentração de inulina em raízes de chicória (*Cichorium intybus*) cultivadas sob condições climáticas semelhantes. Esses estudos foram desenvolvidos no CPQBA/UNICAMP.

A semeadura foi realizada no dia 10/03/2003. Optou-se pela semeadura em bandejas de isopor com posterior transplante das mudas para o campo experimental. As bandejas foram mantidas no viveiro do campo experimental da FEAGRI até a data do transplante. Nesse período, a irrigação das plantas foi realizada através de um difusor, conforme se mostrou necessária. O desbaste das mudas foi efetuado no dia 26/03/03.

Um mês após a semeadura (10/04/03), as mudas foram transplantadas para uma área localizada no campo experimental da FEAGRI. O plantio foi realizado em canteiros, com um espaçamento de 50 cm entre linhas e 25 cm entre plantas, de acordo com recomendações de FIGUEIRA (2000), que verificou que espaçamentos maiores resultaram em menor rendimento, sem melhora na concentração de inulina nas raízes. A Figura 16 ilustra diversas etapas, desde a semeadura até o transplante das mudas.

No campo experimental, foi adotado um sistema de irrigação por aspersão, formado por quatro aspersores igualmente espaçados, dispostos no centro da área de plantio. Inicialmente, a irrigação foi feita diariamente, no início e no final da tarde. Após cerca de um mês de plantio, a irrigação passou a ser realizada em intervalos maiores, de acordo com a necessidade. O controle do mato foi efetuado através de capinas. Na Figura 17, tem-se uma visão das chicórias no campo e do sistema de irrigação utilizado.

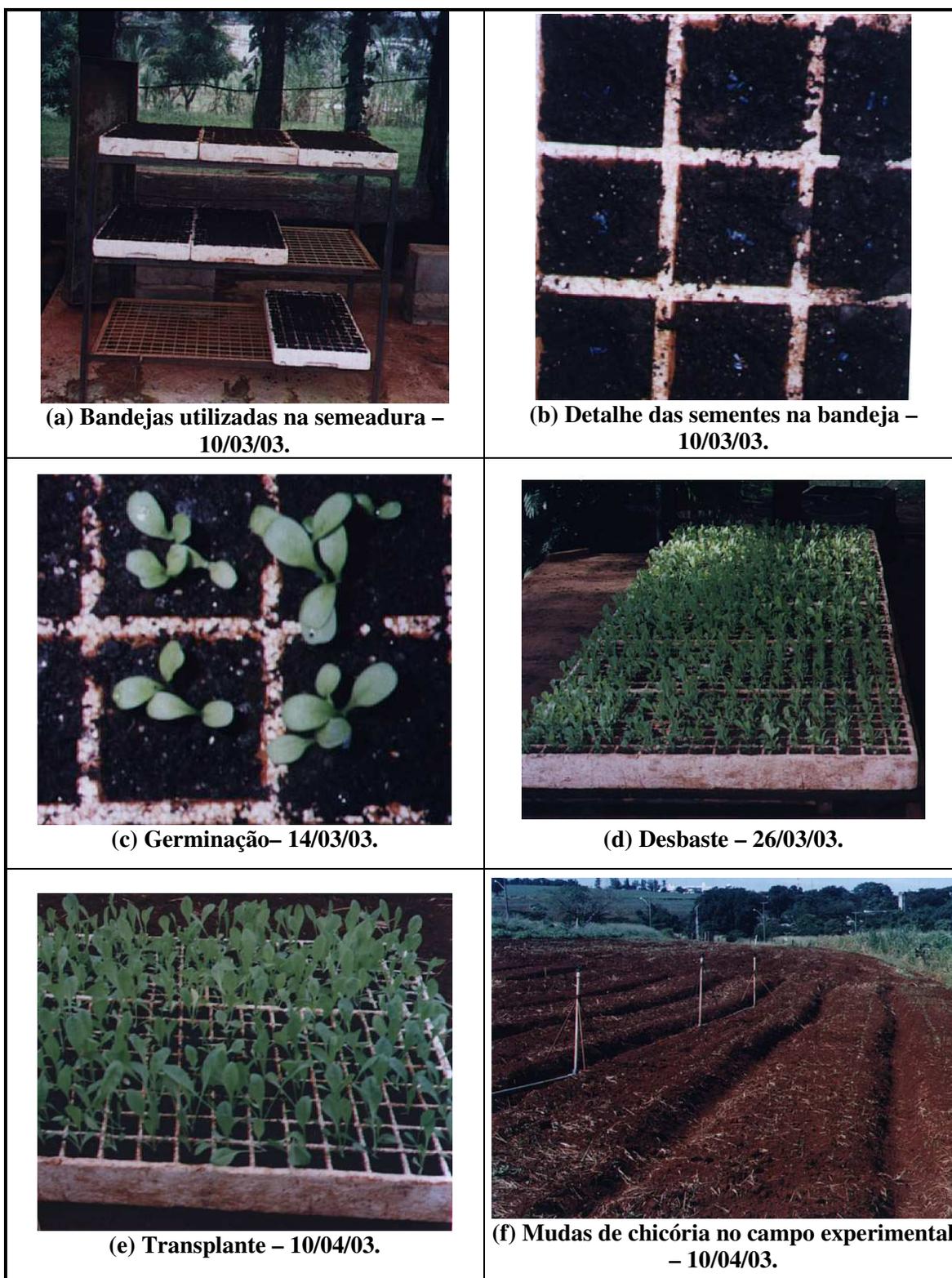


Figura 16 – Sementeira, desbaste e plantio das mudas de chicória no campo experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola/UNICAMP.

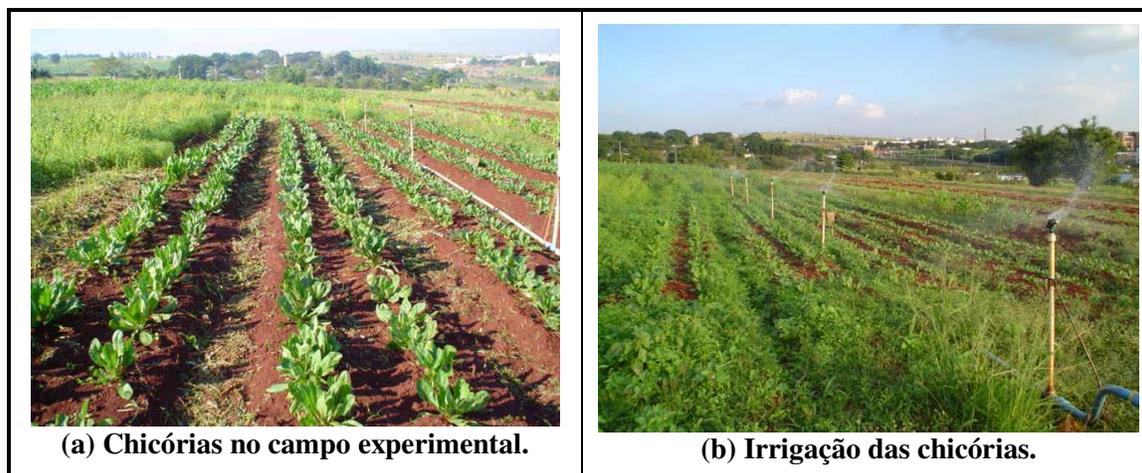


Figura 17 – Chicórias no campo experimental.

4.1.2 Colheita

A colheita das chicórias foi realizada durante a primavera, no dia 28/10/2003, antes que ocorresse a floração. De acordo com FIGUEIRA (2000), esse é o período de maior concentração de inulina nas raízes. Após a floração, a inulina presente nas raízes passa a ser quebrada em frutose para ser consumida pela planta, acarretando em um decréscimo na sua concentração.

4.1.3 Preparo das raízes

Após a colheita, as folhas foram separadas das raízes e essas últimas foram lavadas com jato d'água pressurizado, para remoção da terra aderida à superfície. A Figura 18 ilustra a etapa da limpeza das raízes.

Após a limpeza, as raízes foram preparadas para a extração. Primeiramente, removeram-se as partes que se apresentaram apodrecidas, escurecidas ou com terra aderida. Em seguida, as raízes foram fatiadas, moídas e levadas para a etapa de extração. Na Figura 19, pode-se observar as raízes limpas e fatiadas, antes de serem moídas.

A trituração das raízes foi executada em um multiprocessador, marca Stephani, disponível na Planta Piloto Geral do Departamento de Tecnologia de Alimentos/FEA/UNICAMP. Na Figura 20, é possível observar o processo de moagem das raízes.



Figura 18 – Limpeza das raízes de chicória com jato d'água pressurizado.



Figura 19 – Raízes de chicória limpas e fatiadas.



Figura 20 – Processo de moagem das raízes de chicória.

4.1.4 Extração

Imediatamente após a moagem, iniciou-se o processo de extração de inulina das raízes de chicória. A extração foi realizada em um tacho encamisado a vapor ICMA, equipado com mecanismo de agitação, disponível na Planta Piloto Geral do Departamento de Tecnologia de Alimentos/FEA/UNICAMP.

O processo de extração foi realizado adicionando-se as raízes moídas à água quente, na proporção de 2kg de água para cada 1kg de raiz. A mistura foi mantida à temperatura média de $80 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 1 hora, com agitação constante. Na Figura 21, pode-se visualizar o tacho encamisado a vapor utilizado no processo de extração de inulina.

A extração foi efetuada em quatro etapas, de acordo com a capacidade do tacho e a disponibilidade de raízes. Os extratos líquidos de inulina obtidos ao final de cada etapa foram filtrados em um pano esterilizado, para remoção dos maiores pedaços de raiz e, em seguida, filtrados em coadores de café para remoção das partículas menores.

Como o tacho utilizado não possui um sistema preciso de controle de temperatura, realizou-se um monitoramento da temperatura da solução em intervalos de 5 min, de forma a mantê-la dentro da faixa desejada. A única forma de controle da temperatura do sistema utilizado é através de um registro, por onde se varia a pressão do vapor nas paredes do tacho encamisado variando-se, por conseqüência, a temperatura na solução.



Figura 21 – Tacho encamisado utilizado no processo de extração de inulina.

4.1.5 Concentração

Os extratos líquidos de inulina filtrados, correspondentes a cada uma das etapas de extração, foram levados a um evaporador a vácuo Flender Himmel, disponível na Planta Piloto Geral do Departamento de Tecnologia de Alimentos/FEA/UNICAMP, para o processo de concentração. Para evitar a formação de espuma, adicionou-se um antiespumante à base de silicone ao extrato filtrado antes da concentração, na proporção de 300 ppm. A concentração por evaporação foi realizada a uma temperatura média de $70 \pm 3^\circ\text{C}$, até que os extratos apresentassem uma concentração de sólidos solúveis de aproximadamente 24°Brix . Utilizou-se um vácuo de 15 ± 2 pol de Hg e um fluxo de água na bomba de 250 l/h.

Os extratos líquidos concentrados obtidos em cada uma das etapas de concentração foram misturados e homogeneizados à temperatura de 80°C , com agitação constante, durante 1 hora.

Na Figura 22, pode-se observar o evaporador utilizado no processo de concentração do extrato de inulina.

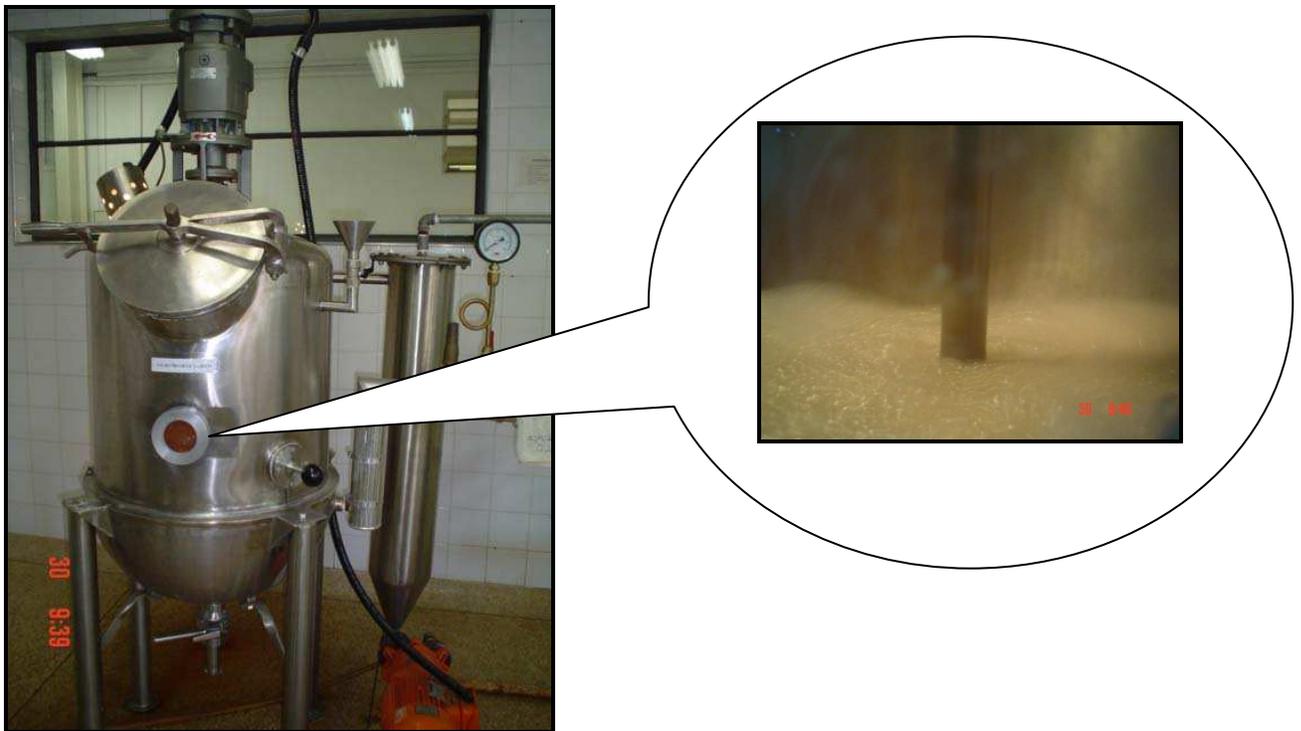


Figura 22 – Evaporador utilizado no processo de concentração da inulina.

4.1.6 Armazenamento do extrato concentrado

Uma vez que a colheita das raízes de chicória em diferentes períodos resultaria em variações na concentração de inulina, optou-se por realizar uma única colheita, um único processo de extração e um único processo de armazenamento para todo o estudo experimental. Dessa forma, para a precipitação da inulina sob as melhores condições, utilizou-se o mesmo extrato concentrado empregado nas análises envolvidas na determinação dessas condições, com a finalidade de manter as características do material o mais uniforme possível durante todas as análises.

Após os processos de extração e concentração por evaporação, as amostras referentes ao estudo do processo de separação física foram separadas e armazenadas em ambientes com diferentes temperaturas, conforme será descrito no item 4.2.1. O restante do extrato concentrado de inulina foi armazenado em freezer horizontal, à temperatura de -16°C . Essa condição de congelamento foi escolhida de acordo com a disponibilidade de espaço, considerando-se que todas as amostras deveriam ser congeladas em iguais condições.

Para minimizar os possíveis efeitos decorrentes das condições de armazenagem, antes de serem utilizadas, as amostras foram descongeladas e homogeneizadas à temperatura ambiente.

4.2 PROCESSO DE SEPARAÇÃO FÍSICA DA INULINA

4.2.1 Planejamento experimental

Foi realizada uma otimização do processo de separação física da inulina (precipitação) através do abaixamento de temperatura seguido da separação de fases por centrifugação. A otimização do processo foi realizada através da metodologia de superfície de respostas para um planejamento fatorial completo 2^3 , com 6 pontos axiais e 3 pontos centrais, totalizando 17 ensaios, onde as variáveis independentes analisadas foram:

- **variável 1:** temperatura de resfriamento/congelamento do extrato concentrado (temperatura de precipitação) – $T_{ppt} = x_1$;
- **variável 2:** velocidade de centrifugação – $v = x_2$;
- **variável 3:** tempo de centrifugação – $t = x_3$.

As respostas analisadas foram os rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina e a concentração de sólidos solúveis no precipitado de inulina, em °Brix.

A análise dos efeitos da temperatura de precipitação, da velocidade e do tempo de centrifugação sobre as respostas foi realizada por um modelo matemático de segunda ordem, utilizando-se o *software* Statistica 6.0, de acordo com a Equação (20), onde y representa as respostas analisadas.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (20)$$

Na Tabela 4, são apresentados os valores reais correspondentes aos níveis codificados do planejamento experimental. Na Tabela 5, são apresentados os 17 ensaios correspondentes ao planejamento experimental.

Tabela 4 – Valores reais dos níveis do planejamento experimental.

Variáveis	Níveis Codificados				
	-1,68	-1,0	0	1	1,68
Temperatura de precipitação (°C)	-24	-16	-4	8	16
Velocidade de centrifugação (rpm)	6.000	6.810	8.000	9.190	10.000
Tempo de centrifugação (min)	15	21	30	39	45

Tabela 5 – Ensaios de precipitação da inulina, correspondentes a um planejamento experimental fatorial 2^3 , com 6 pontos axiais e 3 pontos centrais.

Ensaio	Variáveis		
	Tppt	v	t
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

4.2.2 Separação física da inulina por abaixamento de temperatura e centrifugação

Para realização do processo de separação física da inulina, primeiramente foi realizado o abaixamento de temperatura. Para tal, foram retiradas amostras de aproximadamente 600g do extrato concentrado de inulina e colocadas em recipientes plásticos. Esses recipientes foram armazenados em refrigeradores e congeladores ajustados com diferentes temperaturas, variáveis entre 16 e -24°C , de acordo com os níveis definidos no planejamento experimental (Tabela 4).

Após o abaixamento de temperatura, foi realizado o processo de centrifugação para obtenção do precipitado de inulina. As amostras que foram simplesmente resfriadas foram levadas diretamente à centrífuga. As amostras congeladas foram primeiramente descongeladas à temperatura ambiente e, em seguida, centrifugadas.

O processo de centrifugação foi realizado a uma temperatura de 5°C , em uma centrífuga Sorvall RC 26 Plus, utilizando-se o rotor Sorvall, superlite GSA, modelo SLA1500, com tubos de 250ml, com velocidade e tempo de centrifugação variáveis de acordo com os níveis do planejamento experimental (Tabela 4). Para a centrifugação, pesaram-se 540g de extrato concentrado de inulina previamente resfriado/congelado, igualmente divididos em 3 tubos com 180g cada um. As análises foram realizadas em duplicata.

O rendimento mássico da precipitação de sólidos foi calculado como a razão entre a massa total de sólidos contida no precipitado e a massa total de sólidos no extrato concentrado que foi levado à centrífuga. Analogamente, o rendimento mássico de precipitação de inulina foi obtido a partir da razão entre a massa de inulina no precipitado e a massa de inulina no extrato concentrado. Os valores médios foram calculados como a média entre as repetições dos ensaios.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS DE INULINA

Os precipitados de inulina obtidos nos diversos ensaios de separação física, assim como o extrato concentrado, foram caracterizados de acordo a densidade e com as concentrações de inulina, sólidos solúveis e sólidos totais.

4.3.1 Densidade

As análises de densidade das amostras líquidas foram realizadas por picnometria conforme o método 4.4 do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976), para as temperaturas de 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C e 50°C. As temperaturas para determinação da densidade foram definidas de acordo com as limitações dos picnômetros disponíveis. As medições foram realizadas em duplicata.

4.3.2 Sólidos Solúveis

O teor de sólidos solúveis foi determinado em refratômetro de bancada Abbé, segundo o método nº 13.6.1 (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1976). As medições foram realizadas em duplicata.

4.3.3 Sólidos Totais

A determinação dos sólidos totais foi realizada de acordo com a ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (1995) para determinação de umidade de frutas e produtos de frutas (método nº 22.018). Os sólidos totais foram calculados por diferença, conforme a Equação (21).

$$ST (\%) = 100\% - \text{Umidade } (\%) \quad (21)$$

Primeiramente, as amostras foram levadas à estufa de ar forçado, a uma temperatura de 70°C por 24 horas, para que houvesse evaporação da água. Em seguida, foram levadas à estufa a vácuo a uma temperatura de 70°C, com vácuo de 25 pol de Hg durante 48 horas. As análises foram realizadas em triplicata.

4.3.4 Concentração de inulina

As análises de concentração de inulina foram realizadas na EMBRAPA Agroindústria de Alimentos, através da cromatografia líquida a alta eficiência (CLAE), em sistema cromatográfico Waters, com coluna Aminex HPX-87C (250mm X 4mm), detector de índice de refração Waters, modelo 600E, bomba para CLAE Waters modelo M-45. A fase móvel utilizada foi água a 0,3ml/min, com um volume injetado de 20µl. A temperatura da coluna foi de 80°C e a do detector de 40°C. As análises foram realizadas em duplicata.

A quantificação foi baseada no padrão de inulina preparado com a amostra Fluka (Bio Chemika), lote N° 359490/1.

De acordo com informações fornecidas pela EMBRAPA, a precisão do método de determinação da concentração de inulina nos precipitados foi afetada por problemas enfrentados com a diluição da amostra. Dessa maneira, os resultados obtidos não puderam ser considerados para a quantificação exata da concentração de inulina nas amostras, mas somente para fins de comparação entre os resultados das diferentes condições experimentais.

4.4 PRECIPITAÇÃO DA INULINA

4.4.1 Precipitação sob melhores condições

Uma vez determinadas as melhores condições do processo de separação física, realizou-se a precipitação da inulina sob essas condições de temperatura de precipitação, velocidade e tempo de centrifugação.

Para a centrifugação, as amostras foram descongeladas à temperatura ambiente, homogeneizadas e centrifugadas à temperatura de 5°C, em centrífuga Sorvall RC 26 Plus, utilizando-se o rotor Sorvall, superlite GSA, modelo SLA1500, com tubos de 250 ml, com velocidade de 10.000rpm durante um tempo de 15 min, definidos na otimização do processo.

O rendimento mássico de precipitação na condição ótima foi calculado como a razão entre a massa total de sólidos no precipitado e a massa total de sólidos no extrato concentrado que foi levado à centrífuga.

4.4.2 Caracterização do precipitado de inulina

O precipitado de inulina obtido sob as melhores condições de separação física foi analisado de acordo com a densidade e com as concentrações de sólidos solúveis, sólidos totais e inulina, de acordo com as metodologias descritas nos itens 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3 e 4.3.4.

4.5 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PRECIPITADO DE INULINA

4.5.1 Determinação das curvas de escoamento

O comportamento reológico do precipitado de inulina obtido sob as melhores condições de precipitação foi analisado através da determinação das curvas de escoamento, as quais foram avaliadas sob as seguintes condições:

- ✓ precipitado de inulina puro, obtido sob as melhores condições de precipitação;
- ✓ precipitado de inulina obtido sob as melhores condições de precipitação diluído com água destilada às concentrações de 12,5; 16 e 19,5°Brix.

As curvas de escoamento foram determinadas sob 5 diferentes temperaturas: 25, 32, 42,5, 53 e 60°C. Os valores de temperatura para as análises reológicas foram definidos entre 25 e 60°C, que serão as temperaturas adotadas no aquecimento do precipitado na alimentação do *spray dryer*, no processo de secagem.

4.5.1.1 Precipitado puro

As curvas de escoamento do precipitado puro foram determinadas em reômetro CSL² 500-Carri Med, disponível no Laboratório de Engenharia de Processos da Faculdade de Engenharia de Alimentos/UNICAMP. Foi adotada uma geometria lisa de placas planas paralelas, com diâmetro de 2cm e *gap* de 1mm. Durante os ensaios preliminares, a amostra se mostrou altamente estruturada e com comportamento tixotrópico, o que impediu a determinação das curvas de escoamento, por limitações do equipamento. Para evitar esse comportamento, realizou-se um pré-cisalhamento do material durante 7min, à taxa de deformação de 50s⁻¹, com a finalidade de eliminar os efeitos tixotrópicos e possibilitar a determinação das curvas de escoamento.

Uma vez que o material analisado é altamente estruturado e com características tixotrópicas, adotou-se o mecanismo de taxa de deformação controlada do equipamento, que se mostrou mais adequado às condições experimentais. Foram coletados três conjuntos de dados de tensão de cisalhamento, de acordo com a variação da taxa de deformação. Primeiramente, adotou-se a taxa de deformação crescente de 0 a 300s⁻¹ (subida 1) seguida pela taxa de deformação decrescente de 300 a 0s⁻¹ (descida). Por fim, realizou-se uma nova subida de 0 a 300s⁻¹ (subida 2), para garantir a eliminação dos efeitos tixotrópicos. As curvas de escoamento avaliadas foram as correspondentes à subida 2 (BARNES, 1997).

Uma vez que o comportamento reológico do precipitado puro se mostrou altamente variável, dentro de uma mesma condição experimental, foram realizadas diversas repetições (mais de 10) para cada condição. As três curvas de escoamento que mais se aproximaram umas das outras foram escolhidas para análise dos resultados.

4.5.1.2 *Precipitado diluído*

Com a finalidade de se verificar o efeito da concentração de sólidos solúveis sobre o comportamento reológico, determinaram-se as curvas de escoamento do precipitado de inulina diluído em água destilada às concentrações de 12,5; 16 e 19,5°Brix. Para essas amostras, não houve necessidade de se realizar pré-cisalhamento para eliminação dos efeitos tixotrópicos, devido à diluição que elas sofreram.

As curvas de escoamento foram determinadas em um reômetro Brookfield modelo LVDV III, utilizando-se o escoamento entre cilindros concêntricos rotacionais, com velocidades de rotação variáveis de 1 a 200 rpm (taxa crescente) e de 200 a 0rpm (taxa decrescente). Foi adotado o modelo de spindle SC4-25, correspondendo a taxas de deformação de 0 a 44s^{-1} . O procedimento adotado para a determinação das curvas de escoamento foi igual ao descrito para o precipitado puro: primeiramente, adotou-se a taxa de deformação crescente de 0 a 44s^{-1} (subida 1) seguida pela taxa de deformação decrescente de 44 a 0s^{-1} (descida). Por fim, realizou-se uma nova subida de 0 a 44s^{-1} (subida 2), para garantir a eliminação dos efeitos tixotrópicos. As curvas de escoamento avaliadas foram as correspondentes à subida 2. As análises foram realizadas em triplicata.

A escolha do modelo de spindle e das velocidades de rotação adequados foi efetuada em testes preliminares, considerando-se que o conjunto spindle-taxa de deformação escolhido deve resultar em medidas feitas entre 10 e 100% da escala de torque do equipamento.

4.5.2 **Análise Matemática**

As curvas de escoamento correspondentes ao precipitado de inulina puro e diluído, obtidas sob diferentes condições experimentais, foram analisadas de acordo com os modelos matemáticos da Lei da Potência, Herschel-Bulkley, Casson e Cross (Equações (5), (6), (7) e (8), respectivamente). Para o ajuste das curvas de escoamento aos modelos

matemáticos, analisaram-se as curvas com taxa de deformação crescente, correspondentes à segunda subida, após a eliminação dos efeitos tixotrópicos.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos através do software Statistica 6.0, utilizando-se uma estimativa não-linear e o método Quasi-Newton. Nesse ajuste, foram obtidos os parâmetros matemáticos correspondentes aos modelos e as curvas teóricas relacionando a taxa de deformação aplicada à tensão de cisalhamento estimada.

Após o ajuste ao modelo matemático, calculou-se o desvio relativo entre os dados experimentais e teóricos da tensão de cisalhamento, de acordo com a Equação (22). Foram estimadas as diferenças entre os valores teóricos (ou calculados) e os valores experimentais de tensão de cisalhamento ou viscosidade, de acordo com o modelo aplicado.

$$DR = \frac{|VE - VC|}{VE} 100 \quad (22)$$

A partir dos valores obtidos para os desvios relativos, foram calculados os desvios relativos médios (DRM) para cada condição experimental.

4.5.3 Análise do efeito da temperatura e da concentração de sólidos solúveis sobre o comportamento reológico

O efeito da temperatura e da concentração de sólidos solúveis sobre o comportamento reológico do precipitado de inulina foi avaliado de acordo com a metodologia de superfície de respostas, a partir de um planejamento experimental fatorial completo 2^2 , com três pontos centrais. As variáveis independentes consideradas foram a temperatura de análise e a concentração de sólidos solúveis, com os níveis definidos conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Valores reais dos níveis do planejamento experimental para análise do comportamento reológico.

Variável	Níveis		
	-1	0	1
Temperatura da análise reológica (°C) – x_1	25	42,5	60
Concentração de sólidos solúveis (°Brix) – x_2	12,5	16	19,5

As respostas analisadas foram os índices de consistência e comportamento referentes ao ajuste do modelo matemático de Lei da Potência aos dados experimentais.

A análise dos efeitos das variáveis independentes sobre as respostas foi realizada por um modelo matemático de primeira ordem, utilizando-se o *software* Statistica 5.0, de acordo com a Equação (23).

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 \quad (23)$$

Onde y representa as respostas consideradas, ou seja, os índices de consistência e comportamento. Na Tabela 7, são apresentados os 7 ensaios correspondentes ao planejamento experimental.

Tabela 7 – Ensaios de determinação do comportamento reológico, correspondentes a um planejamento experimental fatorial 2^2 com 3 pontos centrais.

Ensaio	Variáveis	
	Temperatura	Concentração
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

4.6 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO

4.6.1 Processo de secagem por atomização

Para o processo de secagem, foi utilizado o precipitado de inulina resultante da separação física por abaixamento de temperatura, de acordo com a metodologia descrita por LEITE (2001). O extrato concentrado de inulina foi congelado à temperatura de -24°C e, em seguida, descongelado à temperatura ambiente (25°C). Após o degelo, a separação física foi realizada manualmente, despejando-se cuidadosamente o sobrenadante em outro recipiente, sem o auxílio de qualquer material.

A secagem do precipitado de inulina foi realizada em um secador laboratorial com sistema de atomização em bicos (*mini spray dryer*), marca BÜCHI, modelo B191, disponível no Laboratório de Tecnologia Pós-colheita/Secagem, da Faculdade de Engenharia Agrícola/UNICAMP (Figura 23). A alimentação do secador é realizada através

de uma bomba peristáltica (Figura 24), cuja velocidade de rotação pode ser ajustada em função da velocidade máxima, que corresponde a uma taxa de secagem 1,5kg de água/hora.



Figura 23 – *Spray dryer* laboratorial, marca BÜCHI, modelo B-191, utilizado nos ensaios de secagem por atomização.

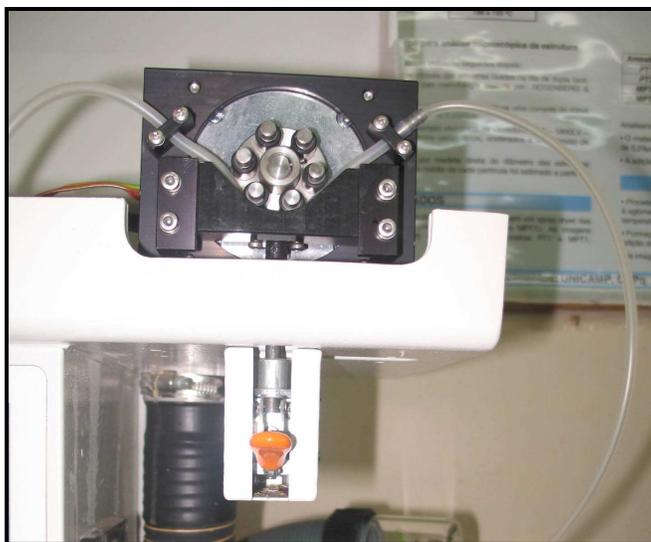


Figura 24 – Bomba peristáltica utilizada para alimentação do *spray dryer* laboratorial, marca BÜCHI, modelo B-191.

O processo de secagem foi realizado com um fluxo de ar comprimido constante de 600l/h e 70% da capacidade máxima do aspirador. A temperatura de saída do ar não pode ser controlada, pois ela varia em função dos parâmetros adotados na alimentação do secador e das características do produto.

Os parâmetros considerados para avaliação do processo de secagem foram a temperatura do ar na entrada do secador (temperatura de secagem), a velocidade de rotação da bomba peristáltica (fluxo de alimentação) e a temperatura do precipitado de inulina na alimentação do secador (temperatura de alimentação). A velocidade de rotação da bomba está relacionada à taxa com que o produto é atomizado e interfere diretamente no rendimento do processo e na qualidade do produto final. A temperatura de alimentação, por sua vez, está relacionada às propriedades físicas do precipitado de inulina na alimentação, interferindo na vazão mássica e no rendimento do processo.

A avaliação da influência desses parâmetros na secagem de precipitado de inulina por atomização foi realizada através de um planejamento fatorial completo, onde esses três fatores foram considerados como variáveis independentes. A resposta analisada foi o rendimento mássico do processo de secagem.

A partir dos resultados obtidos no primeiro planejamento experimental, foram realizados dois planejamentos centrais compostos, nos quais a temperatura do precipitado na alimentação foi mantida constante durante todo o processo a 25 e a 60°C. A temperatura de secagem e a velocidade de rotação da bomba peristáltica foram estabelecidas como variáveis independentes, de acordo com os níveis definidos no planejamento experimental.

4.6.2 Determinação do rendimento de secagem

A determinação do rendimento de secagem em termos da concentração de inulina não foi possível devido a problemas referentes às análises de cromatografia líquida de alta eficiência. No entanto, como foi obtida uma boa correlação entre as concentrações de sólidos totais e de inulina, bem como dos seus rendimentos de precipitação e, considerando-se que os resultados das análises de CLAE realizados nos ensaios de precipitação não permitiram quantificar a concentração de inulina nas amostras, o rendimento de secagem foi estimado por massa de sólidos.

Dessa maneira, em cada um dos ensaios de secagem, o rendimento foi calculado como a razão entre a massa de sólidos no produto em pó e a massa de sólidos no precipitado utilizado na alimentação do secador.

A determinação da umidade da inulina em pó foi realizada de acordo com o método nº 44.1.01 da ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (1995) para determinação de umidade de açúcares e produtos do açúcar. As amostras foram levadas à estufa a vácuo, a uma temperatura de 70°C por 72 horas, com vácuo de 25 pol de Hg.

Os sólidos totais do precipitado utilizado na alimentação do secador foram determinados de acordo com a metodologia descrita no subitem 4.3.3.

4.6.3 Planejamentos experimentais

A determinação das melhores condições para obtenção de precipitado de inulina em pó foi realizada através de uma otimização do processo de secagem por atomização em *spray dryer* laboratorial. Com a finalidade de avaliar o efeito da temperatura de secagem, da velocidade de rotação da bomba peristáltica e da temperatura do precipitado na alimentação do secador sobre o rendimento do processo, foi realizado um planejamento experimental fatorial completo 2^3 , com 3 pontos centrais, considerando-se as seguintes variáveis independentes:

- **variável 1**: temperatura de secagem ($T_e = x_1$);
- **variável 2**: velocidade de rotação da bomba peristáltica ($V_b = x_2$);
- **variável 3**: temperatura do precipitado de inulina na alimentação do secador ($T_a = x_3$).

A análise dos efeitos das variáveis independentes sobre o rendimento de secagem foi realizada através de um modelo matemático de primeira ordem, utilizando-se o *software* Statistica 6.0, de acordo com a Equação (24), onde o rendimento é representado pela variável y .

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (24)$$

Nas Tabelas 8 e 9, são apresentados, respectivamente, os valores reais correspondentes aos níveis codificados do planejamento experimental e os 11 ensaios resultantes da combinação desses níveis.

Tabela 8 – Valores reais dos níveis do planejamento fatorial completo 2^3 , relativos ao processo de secagem de precipitado de inulina por atomização.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Temperatura de secagem (°C)	141,6	170	198,4
Velocidade de rotação da bomba peristáltica (% $V_{máx}$)	9,4	20	31,6
Temperatura do Precipitado (°C)	25	42,5	60

Tabela 9 – Ensaio de secagem do precipitado de inulina, correspondentes a um planejamento experimental fatorial completo 2^3 , com 3 pontos centrais.

Ensaio	Variáveis		
	T_e	V_b	T_a
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

A partir da análise dos efeitos das variáveis independentes sobre o rendimento de secagem, foram definidos os parâmetros estatisticamente significativos e o modelo matemático representativo dos dados experimentais. A validade do modelo foi verificada através da análise de variância, do valor de R^2 e do cálculo do desvio relativo médio. A superfície de resposta resultante do modelo foi analisada.

Considerando-se os parâmetros significativos do planejamento fatorial completo 2^3 , conjuntamente com a tendência observada na superfície de resposta, foram estabelecidos dois novos planejamentos experimentais, nos quais a temperatura do precipitado de inulina na alimentação do *spray dryer* foi mantida constante nos níveis -1 e +1, correspondendo a 25 e 60°C, respectivamente. Para cada uma dessas temperaturas, foi realizada uma otimização do processo de secagem por atomização do precipitado de inulina através da metodologia de superfície de respostas para um planejamento central composto 2^2 , com 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, totalizando 11 ensaios, onde as variáveis independentes analisadas foram:

- **variável 1:** temperatura de secagem ($T_e = x_1$);
- **variável 2:** velocidade de rotação da bomba peristáltica ($V_b = x_2$).

As respostas consideradas foram o rendimento de secagem e a temperatura de saída do produto. A temperatura de saída foi analisada por ser um importante parâmetro do processo, pois está relacionada ao gasto energético e à qualidade do produto final. Temperaturas de saída superiores à temperatura de transição vítrea da inulina podem resultar em um produto pegajoso e na formação de aglomerados.

A análise dos efeitos das variáveis independentes foi realizada através de um modelo matemático de segunda ordem, utilizando-se o *software* Statistica 6.0, de acordo com a Equação (25). Nessa equação, a variável y representa o rendimento de secagem, que foi a resposta considerada para otimização do processo.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (25)$$

Nas Tabelas 10 e 11, são apresentados, respectivamente, os valores reais correspondentes aos níveis codificados do planejamento experimental e os 11 ensaios resultantes da combinação dos níveis. Para os ensaios de 1 a 4, foram utilizados os resultados obtidos no planejamento anterior (Tabela 9). Para $T_a = 25^\circ\text{C}$, foram utilizados os resultados correspondentes aos ensaios de 1 a 4, que equivalem ao nível -1 da temperatura de alimentação. Analogamente, para $T_a = 60^\circ\text{C}$, foram utilizados os resultados dos ensaios de 5 a 8, correspondentes ao nível $+1$ da temperatura de alimentação.

Tabela 10 – Valores reais dos níveis dos planejamentos centrais compostos 2^2 com 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, relativos ao processo de secagem de precipitado de inulina por atomização, às temperaturas de 25 e 60°C na alimentação do *spray dryer*.

Variáveis	Níveis Codificados				
	-1,41	-1,0	0	1	1,41
Temperatura de secagem ($^\circ\text{C}$)	130	141,6	170	198,4	210
Velocidade de rotação da bomba peristáltica ($\%V_{\text{máx}}$)	5	9,4	20	31	35,5

Tabela 11 – Ensaio de secagem do precipitado de inulina em *spray dryer*, correspondentes a um planejamento central composto 2^2 , com 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, para o precipitado de inulina às temperaturas de 25 e 60°C.

Ensaio	Variáveis	
	T _e	V _b
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

A partir da análise do efeito das variáveis independentes sobre o rendimento de secagem, foram definidos os modelos matemáticos representativos dos dados experimentais, para cada uma das temperaturas de alimentação. A validade dos modelos foi verificada através da análise de variância, do valor de R^2 e do cálculo do desvio relativo médio. As superfícies de resposta correspondentes foram avaliadas.

4.6.4 Determinação da melhor condição de secagem e validação dos modelos

Após a análise das superfícies de resposta, foram realizados os processos de secagem do precipitado de inulina sob as melhores condições, para cada uma das temperaturas na alimentação (25 e 60°C). Os ensaios foram realizados em duplicata, à temperatura de secagem de 210°C e a uma velocidade de rotação da bomba peristáltica de 5% da velocidade máxima. O aspirador foi mantido a 70% de sua capacidade máxima e o fluxo de ar comprimido foi mantido a 600 l/h.

Para cada uma das temperaturas do precipitado de inulina na alimentação, foram calculados os valores médios dos rendimentos de secagem correspondentes. Para validação dos modelos e determinação da melhor condição de secagem, os valores médios de rendimento de secagem foram comparados entre si e com os valores calculados pelos modelos matemáticos correspondentes aos processos, através do cálculo do desvio relativo médio.

4.7 ESTUDO DA ESTABILIDADE DA INULINA EM PÓ

4.7.1 Obtenção da inulina em pó

Para o estudo da estabilidade da inulina em pó, realizou-se a secagem do precipitado sob as melhores condições, definidas a partir da análise das superfícies de resposta. A secagem foi realizada com o precipitado à temperatura ambiente (25°C), sob as mesmas condições descritas no subitem 4.6.1, fixando-se a temperatura de secagem em 210°C e a velocidade de rotação da bomba peristáltica em 5% da velocidade máxima.

4.7.2 Armazenagem da inulina em pó

A análise da estabilidade da inulina em pó resultante das melhores condições de secagem foi realizada com base na absorção de umidade e alterações na microestrutura, quando armazenada sob diferentes condições de umidade relativa. Com essa finalidade, amostras do produto em pó foram armazenadas em nove diferentes ambientes, com atividades de água variáveis entre 0,08 e 0,95, à temperatura de 25°C.

As diferentes condições de atividade de água foram obtidas através do preparo de soluções saturadas de sais, conforme pode ser observado na Tabela 12.

Tabela 12 – Sais utilizados para o preparo das soluções saturadas e atividade de água correspondente, à temperatura de 25°C (GREENSPAN, 1977).

Sal	KOH	LiCl	KF	Mg(NO ₃) ₂	NaBr	KI	Na(NO ₃)	KCl	KNO ₃
a _w	0,0823	0,1130	0,3085	0,5289	0,5757	0,6886	0,7425	0,8099	0,9358

As amostras de inulina foram colocadas em pequenos copos plásticos, os quais foram armazenados dentro de frascos herméticos contendo as soluções de sais correspondentes às respectivas atividades de água.

4.7.3 Umidade de equilíbrio

A umidade de equilíbrio da inulina em pó foi determinada através do método estático gravimétrico, utilizando-se as soluções saturadas de sais apresentadas na Tabela 12, para a temperatura de 25°C.

Para determinação da umidade de equilíbrio, três amostras de cerca de 1g de inulina em pó foram colocadas nos recipientes herméticos contendo diferentes soluções saturadas de sais. Esses frascos foram levados a uma estufa, a qual foi mantida à temperatura de 25°C até que as amostras atingissem o equilíbrio.

O ponto de equilíbrio foi determinado através da realização de pesagens sucessivas das amostras em balança analítica, até que houvesse uma estabilização da massa das amostras na quarta casa decimal. Uma vez atingido o equilíbrio, as amostras foram levadas a uma estufa a vácuo para determinação da umidade, de acordo com o método descrito no subitem 4.6.2.

A isoterma de sorção da inulina em pó foi analisada de acordo com os modelos matemáticos de BET, BET linear, GAB, Halsey, Langmuir, Oswin e Peleg, correspondentes às Equações 13 a 19, respectivamente, apresentadas na Tabela 3. O ajuste dos dados aos modelos matemáticos foi realizado através do pacote de estimativa não-linear (Statistica 6.0). O critério utilizado para avaliação do ajuste dos dados aos modelos foi o desvio relativo médio (Equação 22). Geralmente, considera-se que valores de DRM abaixo de 10% indicam um ajuste adequado, para aplicações práticas (AGUERRE, GABITTO, CHIRIFE, 1985).

4.7.4 Análise da microestrutura

Para análise da influência da umidade sobre a microestrutura da inulina em pó, uma amostra de 4g do material obtido sob a melhor condição de secagem foi armazenada em cada um dos recipientes contendo diferentes soluções saturadas de sais, e mantida à temperatura de 25°C. Após o equilíbrio ter sido atingido, uma pequena porção do material foi retirada e levada ao microscópio eletrônico de varredura para análise da microestrutura.

As diferentes amostras do extrato de chicória em pó foram fixadas em porta-espécimens metálicos (*stubs*) de 12 mm de diâmetro e 10 mm de altura. A fixação foi realizada através do uso de uma fita adesiva de dupla face convencional, a qual foi previamente aplicada no *stub* e pressionada para eliminar as rugosidades. Em seguida, as amostras foram coladas na parte superior da fita. Por se tratar de produto em pó, houve necessidade de se remover o excesso de amostra, para evitar que parte dela se soltasse durante a visualização no MEV. Para remoção do excesso, utilizou-se uma pipeta automática.

Uma vez que as amostras analisadas não eram metálicas, houve necessidade de se realizar uma metalização (*sputtering*), cobrindo-as com uma camada fina de metal para evitar o efeito de *charging up* durante a observação no microscópio eletrônico. Com essa finalidade, realizou-se uma cobertura com ouro, utilizando-se o processo de evaporação de

ouro a vácuo no metalizador *Sputter Coater* Balzers SCD050, disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia (IB/UNICAMP). Para a metalização, foi aplicada uma corrente de 40mA durante 180 segundos, tendo como gás de arraste o argônio a um vácuo de 0,05mbar.

As amostras metalizadas foram mantidas em um suporte fechado, dentro de um dessecador, até o momento da análise no microscópio eletrônico de varredura.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado para visualização das amostras foi o MEV JSM – 5800LV – JEOL, disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia (IB/UNICAMP). Foram avaliadas as imagens geradas pelos elétrons secundários, acelerados a uma tensão de 5kV. As imagens foram capturadas na forma digital.

O tamanho das partículas foi determinado através de medida direta do diâmetro das estruturas esféricas fornecidas pelo microscópio com um paquímetro, utilizando-se a escala das figuras. O diâmetro médio de cada partícula foi estimado tomando-se a média entre duas medidas perpendiculares. Foram tomadas as medidas das esferas de menor e maior diâmetro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA INULINA

5.1.1 Colheita

Na Tabela 13, são apresentados alguns resultados observados na colheita das chicórias para o processo de extração de inulina.

Tabela 13 – Dados da colheita das raízes de chicória.

Quantidade de raízes	Raízes Sadias	Raízes Doentes	Massa Total (kg)
369	281	88	172,13

Conforme apresentado na Tabela 13, foram colhidas 369 plantas, equivalendo a 172,13kg de raiz. Das raízes colhidas, 76,15% se apresentaram sadias, com superfície esbranquiçada (Figura 25).



Figura 25 – Chicórias colhidas em 28/10/2003.

Em 88 raízes, o que corresponde a 23,85% do total colhido, observou-se um escurecimento de algumas partes da superfície externa e também da área interna, além de um odor extremamente desagradável. Em algumas plantas, observou-se uma deterioração de 100% das raízes, havendo perda total das plantas no próprio campo experimental. Em

outras, a região afetada foi menor, sendo possível o aproveitamento da área não contaminada. O aspecto das raízes doentes pode ser observado na Figura 26.

FIGUEIRA (2000) estudou o cultivo da espécie *Cichorium intybus* e observou problemas fitossanitários (fungos e bactérias patogênicas) nas raízes quando a cultura permaneceu no campo durante o verão. No entanto, não foi um ataque generalizado, de forma que apenas algumas raízes apresentaram danos superficiais.



Figura 26- Raízes de chicória doentes.

5.1.2 Extração e concentração

Na Tabela 14, são apresentadas as massas de água e de raiz utilizadas em cada uma das quatro bateladas de extração, bem como a massa e a concentração de sólidos solúveis do extrato filtrado resultante. A massa do resíduo do extrato filtrado e a temperatura média também foram determinadas.

Tabela 14 – Condições de processo e resultados para cada batelada do processo de extração de inulina de raízes de chicória.

Dados do processo de extração					
Etapas do processo	1	2	3	4	Total
Massa raiz (kg)	31,56	34,50	33,80	28,00	127,86
Massa água (kg)	63,12	69,00	67,60	56,00	255,72
Massa extrato filtrado (kg)	51,20	58,08	64,84	47,45	221,57
Massa resíduo filtragem (kg)	31,08	33,50	27,08	37,98	129,64
Sólidos Solúveis (° Brix)	8,50	8,30	8,20	8,00	8,25
Temperatura média do processo(°C)	77,92	82,36	78,69	81,31	80,07
Desvio Padrão da temperatura	4,17	7,74	2,84	2,90	2,30
Coefficiente de variação da temperatura	5,35%	9,39%	3,61%	3,56%	2,87%

Observou-se uma variação na temperatura de até 9,4% em torno da média, durante os processos de extração. A mínima temperatura observada nas quatro etapas da extração foi de 66°C e a máxima, de 96°C.

Na Tabela 15, estão apresentados os resultados correspondentes a cada uma das bateladas de concentração. Como pode ser observado, devido a problemas operacionais, o extrato concentrado resultante da terceira batelada apresentou uma concentração de sólidos solúveis de 16°Brix. No entanto, a concentração média do extrato final resultante da homogeneização dos extratos concentrados foi de 22,07 °Brix.

Tabela 15– Resultados das bateladas do processo de concentração.

Etapas do Processo	1	2	3	4	Total
Massa extrato filtrado (kg)	51,20	58,08	64,84	47,45	221,57
Massa extrato concentrado (kg)	15,56	17,88	30,00	12,00	75,44
Rendimento de concentração (%)	30,39	30,79	46,27	25,29	34,05
Perda de água por evaporação (%)	69,61	69,21	53,73	74,71	65,95
Sólidos Solúveis (°Brix)	27	26	16	25	22,07

5.2 ESTUDO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO FÍSICA DA INULINA

5.2.1 Caracterização dos precipitados

5.2.1.1 Concentrações de inulina, sólidos solúveis e sólidos totais

Na Tabela 16, estão apresentados os resultados obtidos nas análises de concentração de inulina, sólidos solúveis e sólidos totais dos precipitados obtidos em cada um dos 17 ensaios descritos na Tabela 5, assim como do extrato concentrado de inulina, levado para a centrifugação.

A concentração de inulina foi graficada em função das concentrações de sólidos totais e de sólidos solúveis, com o objetivo de verificar a correlação entre os seus valores, como pode ser observado nas Figuras 27 e 28, respectivamente.

Tabela 16 – Concentrações de inulina, sólidos solúveis e totais nos precipitados obtidos nos diferentes ensaios de precipitação de inulina e no extrato concentrado (EC).

Ensaio	Concentração de inulina (mg de inulina/g de solução)			Sólidos Totais (%)			Sólidos Solúveis (°Brix)		
	Média	DP	CV (%)	Média	DP	CV (%)	Média	DP	CV (%)
1	632,11	8,04	1,27%	44,29	0,13	0,29	21,0	0,000	0,00
2	584,35	2,90	0,50%	44,13	0,83	1,88	22,5	0,707	3,14
3	571,80	0,00 ^a	0,00%	45,99	0,11	0,24	23,5	0,707	3,01
4	582,96	0,73	0,12%	46,41	0,44	0,94	20,5	2,121	10,35
5	554,20	12,33	2,22%	43,15	0,04	0,10	16,8	1,061	6,33
6	563,25	12,32	2,19%	42,98	0,18	0,41	16,5	0,707	4,29
7	643,63	17,39	2,70%	45,71	0,28	0,62	18,0	1,414	7,86
8	716,53	13,05	1,82%	44,71	0,78	1,75	18,0	1,414	7,86
9	709,33	2,90	0,41%	43,75	0,23	0,52	23,0	0,000	0,00
10	649,94	5,80	0,89%	44,27	0,16	0,35	18,3	0,354	1,94
11	627,12	5,80	0,92%	43,88	0,11	0,24	18,0	0,707	3,93
12	710,05	15,94	2,24%	46,60	0,33	0,71	20,3	3,182	15,71
13	665,14	47,83	7,19%	48,41	0,48	0,98	18,0	1,414	7,86
14	535,65	10,87	2,03%	44,82	0,34	0,76	17,3	0,354	2,05
15	569,42	3,62	0,64%	47,25	0,84	1,77	19,3	2,475	12,86
16	547,69	10,87	1,98%	44,61	0,34	0,76	18,8	1,768	9,43
17	579,66	12,79	2,21%	47,45	0,24	0,50	19,0	0,000	0,00
EC	356,21	27,58	7,74%	26,34%	0,04%	0,15%	22,07	-	-

Legenda: a) desvio padrão igual a zero porque a repetição foi perdida.

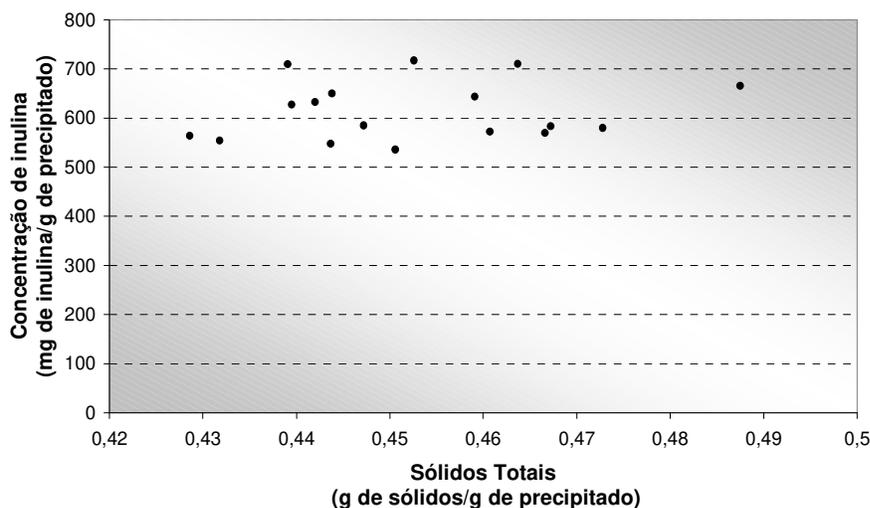


Figura 27 – Correlação entre as concentrações de inulina e sólidos totais nos precipitados resultantes dos ensaios de separação física.

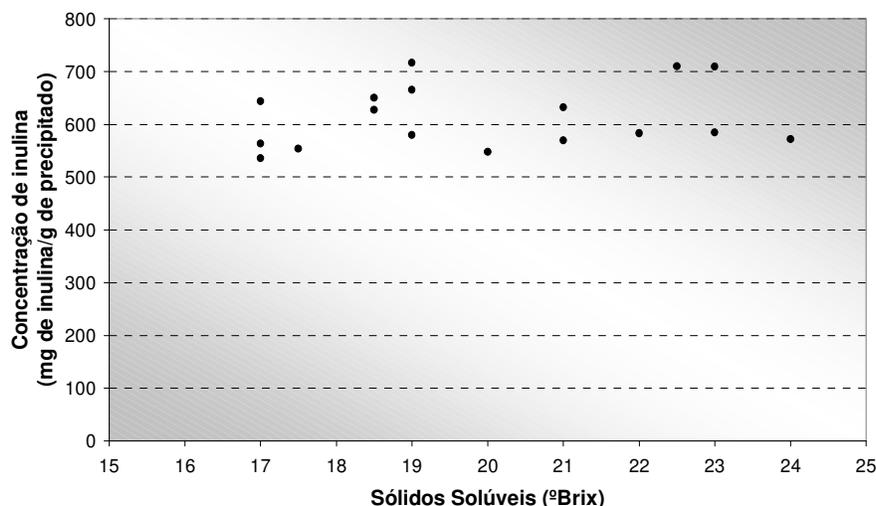


Figura 28 – Correlação entre as concentrações de inulina e sólidos solúveis nos precipitados resultantes dos ensaios de separação física.

De acordo com as Figuras 27 e 28, observa-se uma dispersão dos valores de concentração de inulina em torno de uma linha reta, tanto para a concentração de sólidos totais quanto para a concentração de sólidos solúveis. Considerando que as análises cromatográficas não forneceram valores exatos da concentração de inulina, pode-se admitir que houve certa correlação entre os valores.

As concentrações de inulina, sólidos solúveis e sólidos totais foram avaliadas de acordo com a metodologia de superfície de resposta e os resultados correspondentes a essas análises serão apresentados nos itens 5.2.2.1 e 5.2.2.2, sendo que os sólidos totais e a concentração de inulina foram considerados através dos rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina, respectivamente.

5.2.1.2 Densidade.

Na Tabela 17, são apresentados os valores médios obtidos para a densidade dos precipitados de inulina resultantes de cada um dos 17 ensaios de separação física (Tabela 3), assim como os valores obtidos para a densidade do extrato de inulina concentrado, para as temperaturas de 25, 30, 35, 40, 45 e 50°C.

Os comportamentos da densidade em função da temperatura, correspondentes a cada um dos precipitados de inulina obtidos nos diferentes ensaios de precipitação e ao extrato concentrado, estão ilustrados na Figura 29, comparativamente ao comportamento apresentado pela água.

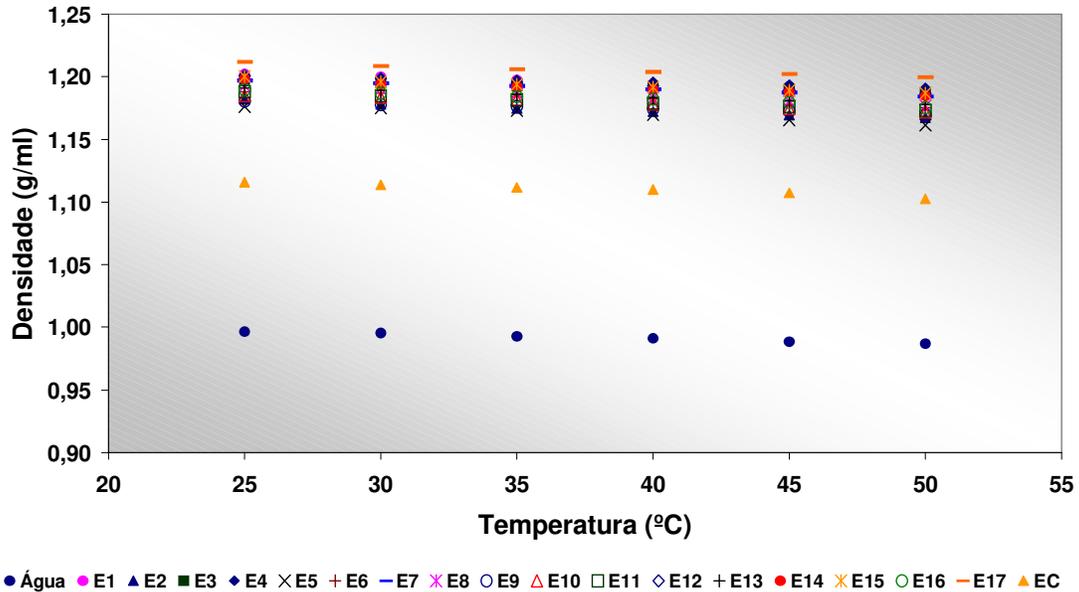


Figura 29 – Comportamento da densidade em função da temperatura dos precipitados de inulina obtidos sob diferentes condições, do extrato concentrado de inulina e da água.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 17 e na Figura 29, observa-se que os precipitados de inulina e o extrato concentrado apresentaram valores de densidade superiores ao da água, variando entre 1,10 e 1,22g/ml. Todas as amostras de precipitado de inulina apresentaram densidades variáveis entre 1,16 e 1,22g/ml. O extrato concentrado de inulina, por sua vez, apresentou densidade variável entre 1,10 e 1,11g/ml, em função da temperatura.

Todas as amostras tiveram o mesmo comportamento da densidade em função da temperatura, havendo uma leve tendência à redução da densidade com o aumento da temperatura.

Tabela 17 – Densidades médias obtidas para os precipitados de inulina e para o extrato concentrado de inulina.

Amostra	Densidade Média (g/ml)						
	Temperatura	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
Ensaio 1	Média	1,2023	1,2000	1,1974	1,1945	1,1920	1,1886
	DP	0,0307	0,0302	0,0299	0,0304	0,0306	0,0305
	CV	2,55%	2,51%	2,50%	2,54%	2,57%	2,57%
Ensaio 2	Média	1,1823	1,1778	1,1748	1,1718	1,1693	1,1670
	DP	0,0094	0,0124	0,0136	0,0135	0,0142	0,0143
	CV	0,80%	1,06%	1,16%	1,15%	1,22%	1,23%
Ensaio 3	Média	1,1977	1,1955	1,1928	1,1911	1,1891	1,1875
	DP	0,0091	0,0098	0,0093	0,0090	0,0086	0,0085
	CV	0,76%	0,82%	0,78%	0,75%	0,73%	0,72%
Ensaio 4	Média	1,2013	1,1988	1,1975	1,1959	1,1939	1,1913
	DP	0,0272	0,0278	0,0276	0,0279	0,0285	0,0272
	CV	2,26%	2,32%	2,31%	2,33%	2,39%	2,29%
Ensaio 5	Média	1,1764	1,1751	1,1733	1,1701	1,1658	1,1613
	DP	0,0054	0,0049	0,0054	0,0057	0,0058	0,0066
	CV	0,46%	0,42%	0,46%	0,49%	0,50%	0,56%
Ensaio 6	Média	1,1880	1,1868	1,1843	1,1819	1,1781	1,1751
	DP	0,0052	0,0059	0,0054	0,0050	0,0056	0,0058
	CV	0,44%	0,49%	0,45%	0,43%	0,48%	0,50%
Ensaio 7	Média	1,1968	1,1947	1,1928	1,1902	1,1872	1,1842
	DP	0,0190	0,0189	0,0187	0,0183	0,0187	0,0185
	CV	1,59%	1,58%	1,57%	1,54%	1,57%	1,57%
Ensaio 8	Média	1,1927	1,1905	1,1862	1,1833	1,1803	1,1770
	DP	0,0080	0,0076	0,0073	0,0074	0,0070	0,0065
	CV	0,67%	0,64%	0,62%	0,63%	0,59%	0,55%
Ensaio 9	Média	1,1806	1,1778	1,1763	1,1744	1,1724	1,1694
	DP	0,0189	0,0195	0,0191	0,0195	0,0189	0,0196
	CV	1,60%	1,66%	1,63%	1,66%	1,61%	1,67%
Ensaio 10	Média	1,1846	1,1835	1,1820	1,1782	1,1746	1,1718
	DP	0,0104	0,0110	0,0120	0,0121	0,0120	0,0122
	CV	0,88%	0,93%	1,01%	1,02%	1,02%	1,04%
Ensaio 11	Média	1,1881	1,1848	1,1817	1,1791	1,1761	1,1729
	DP	0,0277	0,0273	0,0266	0,0268	0,0267	0,0274
	CV	2,33%	2,31%	2,25%	2,27%	2,27%	2,33%
Ensaio 12	Média	1,2006	1,1983	1,1952	1,1925	1,1896	1,1863
	DP	0,0318	0,0325	0,0326	0,0329	0,0333	0,0333
	CV	2,65%	2,71%	2,73%	2,76%	2,80%	2,81%
Ensaio 13	Média	1,1912	1,1889	1,1856	1,1834	1,1804	1,1779
	DP	0,0181	0,0184	0,0198	0,0207	0,0216	0,0215
	CV	1,52%	1,55%	1,67%	1,75%	1,83%	1,82%
Ensaio 14	Média	1,1984	1,1944	1,1923	1,1900	1,1880	1,1848
	DP	0,0340	0,0338	0,0334	0,0332	0,0329	0,0335
	CV	2,84%	2,83%	2,80%	2,79%	2,77%	2,82%
Ensaio 15	Média	1,2001	1,1960	1,1940	1,1919	1,1891	1,1871
	DP	0,0368	0,0365	0,0366	0,0366	0,0371	0,0367
	CV	3,07%	3,05%	3,07%	3,07%	3,12%	3,09%
Ensaio 16	Média	1,1897	1,1869	1,1841	1,1821	1,1792	1,1753
	DP	0,0288	0,0281	0,0287	0,0285	0,0292	0,0296
	CV	2,42%	2,37%	2,42%	2,42%	2,48%	2,52%
Ensaio 17	Média	1,2119	1,2088	1,2062	1,2041	1,2020	1,1996
	DP	0,0307	0,0306	0,0307	0,0304	0,0305	0,0305
	CV	2,53%	2,53%	2,54%	2,53%	2,54%	2,54%
EC	Média	1,1160	1,1136	1,1116	1,1098	1,1072	1,1027
	DP	0,0046	0,0048	0,0060	0,0058	0,0061	0,0087
	CV	0,41%	0,43%	0,54%	0,53%	0,55%	0,79%

Com a finalidade de se verificar a influência das condições experimentais de separação física sobre a densidade das amostras, foi realizada uma análise de superfície de resposta dos resultados correspondentes à temperatura de 25°C, utilizando-se o *software* Statistica 6.0. A análise dos dados mostrou que não houve diferença significativa entre as densidades dos precipitados obtidos sob diferentes condições experimentais a um nível de confiança de 95%, para a faixa de valores analisada. Esse resultado pode ser observado no diagrama de efeitos apresentado na Figura 30, onde são mostrados os efeitos de cada uma das variáveis independentes, em relação ao limite de confiança estabelecido, representado pela linha tracejada ($p = 0,05$).

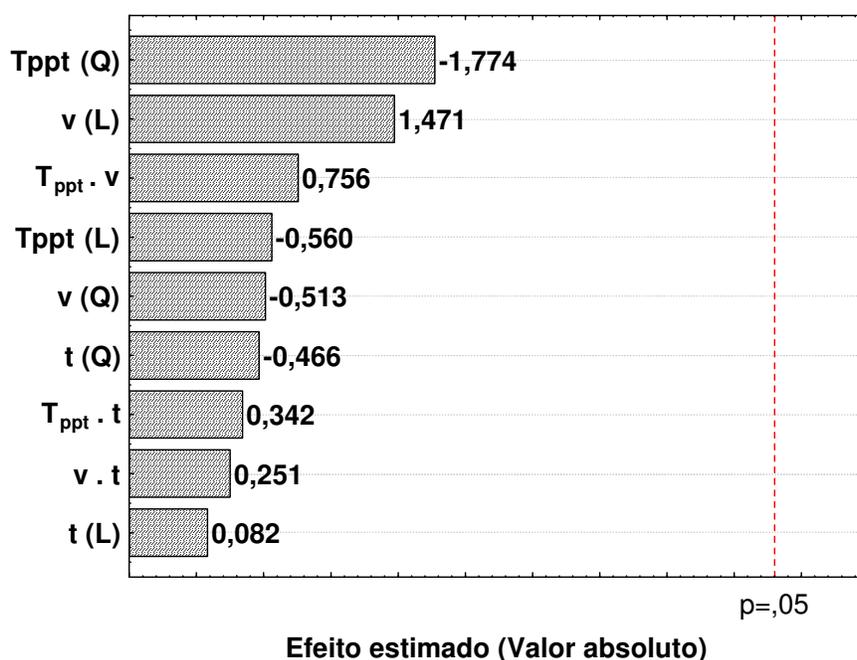


Figura 30 – Diagrama de efeitos da temperatura de precipitação, da velocidade e do tempo de centrifugação sobre a densidade do precipitado, a 95% de confiança.

Observando-se a Figura 30, percebe-se que nenhuma das variáveis independentes consideradas apresentou efeito significativo sobre a densidade dos precipitados de inulina.

5.2.2 Análise das superfícies de resposta

5.2.2.1 Otimização por rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina

Na Tabela 18, são apresentados os valores médios dos rendimentos mássicos de precipitação de sólidos (massa de sólidos no precipitado/massa de sólidos no extrato concentrado) e de inulina (massa de inulina no precipitado/massa de inulina no extrato

concentrado) observados em cada um dos ensaios de separação física. Para o cálculo desses rendimentos, foram utilizados os dados apresentados na Tabela 16, referentes às análises de concentração de inulina e de sólidos totais dos precipitados e do extrato concentrado.

Tabela 18 – Rendimentos mássicos médios correspondentes aos ensaios de precipitação da inulina.

Ensaio	Rendimento mássico de precipitação de inulina (%)			Rendimento mássico de precipitação de sólidos (%)		
	Média	DP	CV (%)	Média	DP	CV (%)
1	66,46	4,30	6,47	64,58	2,67	4,14
2	66,82	5,50	8,24	67,53	1,99	2,95
3	57,97	0,00	0,00	67,25	0,89	1,33
4	60,25	4,74	7,87	65,00	0,14	0,22
5	39,65	3,95%	9,96	41,59	0,05	0,11
6	41,06	4,07	9,92	42,36	0,38	0,90
7	41,85	4,37	10,43	40,65	0,61	1,51
8	46,68	4,46	9,56	39,19	0,77	1,96
9	79,53	5,83	7,34	67,84	2,04	3,01
10	42,41	2,91	6,85	39,30	0,35	0,88
11	57,63	4,99	8,66	54,87	0,60	1,09
12	60,62	3,34	5,50	52,24	1,68	3,21
13	57,78	8,60	14,89	58,98	2,88	4,88
14	49,97	4,88	9,77	57,59	1,35	2,34
15	63,18	5,29	8,38	64,90	6,92	10,67
16	52,18	3,01	5,76	64,58	2,67	4,14
17	50,64	5,03	9,94	67,53	1,99	2,95

A partir dos valores médios dos rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina correspondentes a cada ensaio, realizou-se um estudo estatístico do processo de precipitação da inulina utilizando o *software* Statistica 6.0. Na Tabela 19, são apresentados os resultados fornecidos pelo *software* na análise dos coeficientes de regressão dos modelos codificados.

A análise dos resultados apresentados na Tabela 19 mostra que, para um nível de confiança de 95%, apenas os coeficientes b_0 e b_1 foram estatisticamente significativos, ou seja, apenas o efeito linear da temperatura de precipitação sobre os rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina foi significativo, dentro do intervalo analisado.

Tabela 19 – Coeficientes de regressão dos modelos matemáticos codificados correspondentes aos rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina.

Coeficientes	Rendimento mássico de precipitação de sólidos $R^2 = 0,945$				Rendimento mássico de precipitação de inulina $R^2 = 0,914$			
	Coef. Regressão	DP	Teste t (7)	Teste p	Coef. Regressão	DP	Teste t (7)	Teste p
b_0	0,600	0,022	27,445	0,000	0,557	0,039	14,137	0,005
b_1	-0,109	0,010	-10,603	0,000	-0,106	0,019	-5,724	0,029
b_{11}	-0,025	0,011	-2,235	0,060	0,008	0,020	0,370	0,747
b_2	-0,006	0,010	-0,599	0,568	-0,002	0,019	-0,088	0,938
b_{22}	-0,025	0,011	-2,240	0,060	0,001	0,020	0,050	0,965
b_3	-0,002	0,010	-0,165	0,874	-0,003	0,019	-0,168	0,882
b_{33}	-0,009	0,011	-0,759	0,473	-0,018	0,020	-0,862	0,479
b_{12}	-0,005	0,013	-0,396	0,704	0,029	0,024	1,183	0,358
b_{13}	-0,002	0,013	-0,130	0,900	0,004	0,024	0,186	0,870
b_{23}	-0,551	0,633	-0,871	0,412	0,007	0,024	0,277	0,808

Para esses resultados, os modelos matemáticos codificados que representam os rendimentos mássicos de precipitação, inicialmente descritos pela Equação (20), foram reduzidos a modelos lineares de apenas dois parâmetros, de acordo com as Equações (26) e (27), correspondentes à precipitação de sólidos e de inulina, respectivamente.

$$RP = 0,552 - 0,109 \times T_{ppt} \quad (26)$$

$$RI = 0,550 - 0,106 \times T_{ppt} \quad (27)$$

Para verificar a validade dos modelos representados pelas Equações (26) e (27), foram calculadas as análises de variância (ANOVA) correspondentes, as quais são apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20 – Análises de variância correspondentes aos modelos matemáticos codificados reduzidos dos rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina, avaliados com 95% de confiança.

Fonte de Variação	Rendimento mássico de precipitação de sólidos (Equação 26) $R^2 = 0,876$					Rendimento mássico de precipitação de inulina (Equação 27) $R^2 = 0,839$				
	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab
Regressão	0,162	1	0,162	106,36	4,54	0,153	1	0,153	61,76	4,54
Resíduos	0,023	15	0,002			0,037	15	0,003		
Falta de ajuste	0,019	13	0,002	0,77	19,42	0,028	13	0,002	0,46	3,63
Erro Puro	0,004	2	0,002			0,009	2	0,005		
Total	0,185	16	0,012			0,191	16	0,012		

Observando-se os valores apresentados na análise de variância dos dados de rendimento de precipitação de sólidos, nota-se que, para uma confiança de 95%, o valor de F calculado entre a regressão e os resíduos é mais de 20 vezes superior ao valor de F tabelado e que o valor de F calculado entre a falta de ajuste e o erro puro é cerca de 25 vezes inferior ao valor de F tabelado. Para os dados relativos ao rendimento de precipitação de inulina, o valor de F calculado entre a regressão e os resíduos é mais de 13 vezes superior ao valor de F tabelado e o valor de F calculado entre a falta de ajuste e o erro puro é cerca de 8 vezes inferior ao valor de F tabelado.

O desvio relativo médio, calculado entre os valores do rendimento mássico de precipitação de sólidos resultantes da Equação (26) e os valores experimentais, foi de 5,58%. Considerando-se o rendimento mássico de precipitação de inulina, o desvio relativo médio calculado foi de 7,8%.

Esses resultados, aliados aos valores de R^2 de 0,876 e 0,839, correspondentes aos rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina, respectivamente, indicam que os modelos propostos representam bem os dados experimentais.

A partir do modelo codificado reduzido correspondente ao rendimento mássico de precipitação de inulina, representado pela Equação (27), foram construídas a superfície de resposta e a curva de contorno apresentadas na Figura 31. A superfície de resposta e a curva de contorno resultantes do comportamento do rendimento mássico de precipitação de sólidos em função da temperatura de precipitação, da velocidade e do tempo de centrifugação (Equação 28) exibiram as mesmas características das resultantes do rendimento mássico de precipitação de inulina (Figura 31), e, por essa razão, não foram apresentadas no texto.

As curvas apresentadas na Figura 31 mostram que a temperatura de precipitação teve efeito negativo sobre o rendimento mássico de precipitação de inulina, dentro das faixas de valores estudadas. Isso indica que quanto menor a temperatura de armazenamento do extrato concentrado de inulina, maior o rendimento mássico de precipitação de inulina. Como se pode observar na Figura 31, o máximo rendimento de precipitação de inulina foi obtido quando o extrato concentrado de inulina foi congelado à temperatura de -24° , independentemente da velocidade e do tempo de centrifugação utilizados.

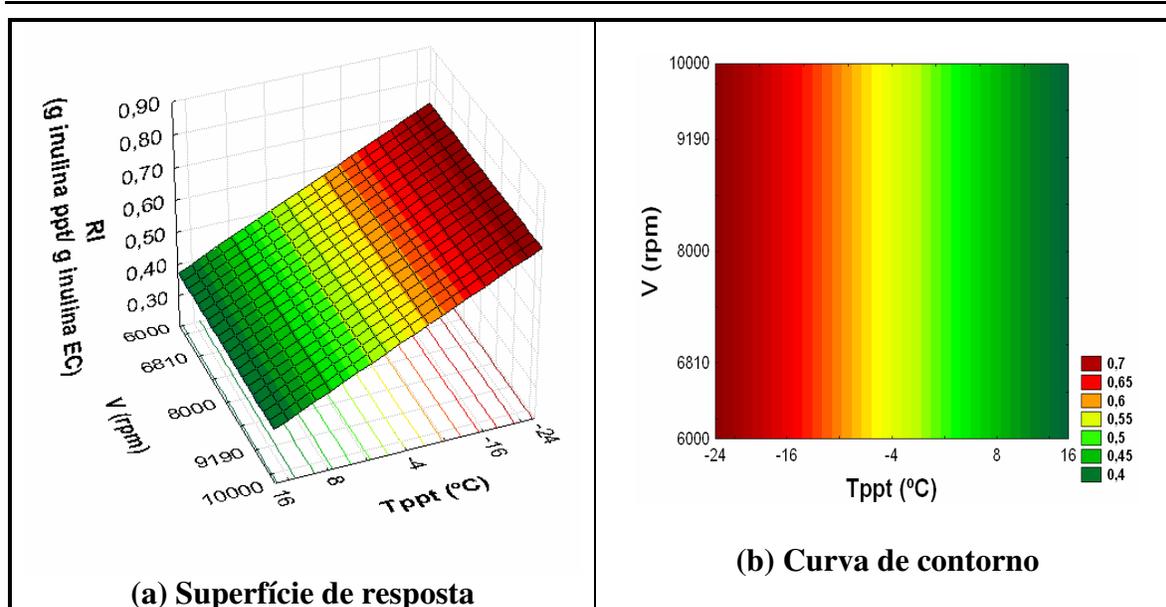


Figura 31 – Superfície de resposta e curva de contorno correspondentes ao rendimento mássico de precipitação de inulina em função da temperatura de precipitação e da velocidade de centrifugação, obtidas a partir do modelo codificado reduzido representado pela Equação (27).

Esse resultado está de acordo com o que foi relatado por LEITE (2001), que estudou o processo de precipitação de inulina por abaixamento de temperatura e observou que o congelamento dos extratos concentrados de raiz de chicória à temperatura de -18°C resultou em uma maior precipitação de inulina do que o resfriamento do mesmo à temperatura de 8°C ou o congelamento à temperatura de -11°C .

Como mostra a superfície de resposta apresentada na Figura 31, não foi possível encontrar um ponto de máximo para a precipitação de inulina, dentro da faixa de valores estudada, considerando-se os rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina como respostas. De acordo com a tendência da superfície de resposta, uma maior redução na temperatura de precipitação levaria a um rendimento mássico de precipitação ainda maior. No entanto, devido à não disponibilidade de equipamentos que atinjam tais temperaturas, não foi possível avaliar o processo em regiões de temperaturas inferiores a -24°C e, portanto, esta temperatura é o ponto ótimo de precipitação da inulina, dentro da faixa de valores considerada para as variáveis independentes.

5.2.2.2 Otimização por concentração de sólidos solúveis.

A partir dos resultados obtidos para a concentração de sólidos solúveis nos precipitados resultantes dos diferentes ensaios de precipitação (Tabela 16), realizou-se um

estudo estatístico do processo de precipitação da inulina utilizando-se o *software* Statistica 6.0. Na Tabela 21, são apresentados os resultados fornecidos pelo *software* na análise dos coeficientes de regressão dos modelos codificados.

Tabela 21 – Coeficientes de regressão do modelo matemático codificado correspondente à concentração de sólidos solúveis no precipitado de inulina ($R^2 = 0,946$).

Coeficientes	Coef. Regressão	Desvio Padrão	Teste t (7)	Teste p
b_0	18,969	0,144	131,700	0,000
b_1	-1,922	0,068	-28,404	0,001
b_{11}	0,679	0,075	9,101	0,012
b_2	0,515	0,068	7,613	0,017
b_{22}	0,147	0,075	1,973	0,187
b_3	-0,221	0,068	-3,259	0,083
b_{33}	-0,384	0,075	-5,155	0,036
b_{12}	0,281	0,088	3,182	0,086
b_{13}	0,156	0,088	1,768	0,219
b_{23}	-0,531	0,088	-6,010	0,027

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 21, nota-se que, para um nível de confiança de 95%, os coeficientes b_0 , b_1 , b_{11} , b_2 , b_{33} e b_{23} foram estatisticamente significativos. Isso significa dizer que, além da média, os efeitos linear e quadrático da temperatura de precipitação, o efeito linear da velocidade de centrifugação e o efeito quadrático do tempo de centrifugação foram estatisticamente significativos sobre a concentração de sólidos solúveis no precipitado de inulina. Os resultados mostram também que a interação entre a velocidade e o tempo de centrifugação teve um efeito estatisticamente significativo sobre essa variável, dentro da faixa de valores estudada.

Para esse resultado, o modelo matemático codificado que representa a concentração de sólidos solúveis no precipitado, inicialmente proposto no formato da Equação (20), reduziu-se a um modelo quadrático de seis parâmetros com $R^2 = 0,914$, como mostra a Equação (28).

$$SS = 19,157 - 1,922 \cdot T_{\text{ppt}} + 0,635 \cdot T_{\text{ppt}}^2 + 0,515 \cdot V - 0,428 \cdot t^2 - 0,531 \cdot V \cdot t \quad (28)$$

Para verificar a validade do modelo representado pela Equação (28), calculou-se a análise de variância correspondente, a qual é apresentada na Tabela 22.

Tabela 22 – Análise de variância correspondente ao modelo matemático codificado reduzido da concentração de sólidos solúveis no precipitado (Equação 28), avaliado com 95% de confiança.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab
Regressão	65,519	5	13,104	17,85	3,20
Resíduos	8,077	11	0,734		
Falta de ajuste	7,952	9	0,884	14,14	19,38
Erro Puro	0,125	2	0,063		
Total	73,596	16	4,600		

Observando-se os valores da análise de variância, nota-se que, para uma confiança de 95%, o valor de F calculado entre a regressão e os resíduos é superior ao valor de F tabelado e que o valor de F calculado entre a falta de ajuste e o erro puro é inferior ao valor de F tabelado. O desvio relativo médio calculado entre os valores da concentração de sólidos solúveis preditos pela Equação (28) e os experimentais foi de 2,95%.

Os resultados da ANOVA e do desvio relativo médio, aliados ao valor de $R^2 = 0,914$, indicam que o modelo proposto representa bem os dados experimentais. Dessa forma, a partir do modelo codificado obtido para a concentração de sólidos solúveis nos precipitados de inulina (Equação 28), construíram-se as superfícies de resposta apresentadas nas Figuras 32, 33 e 34.

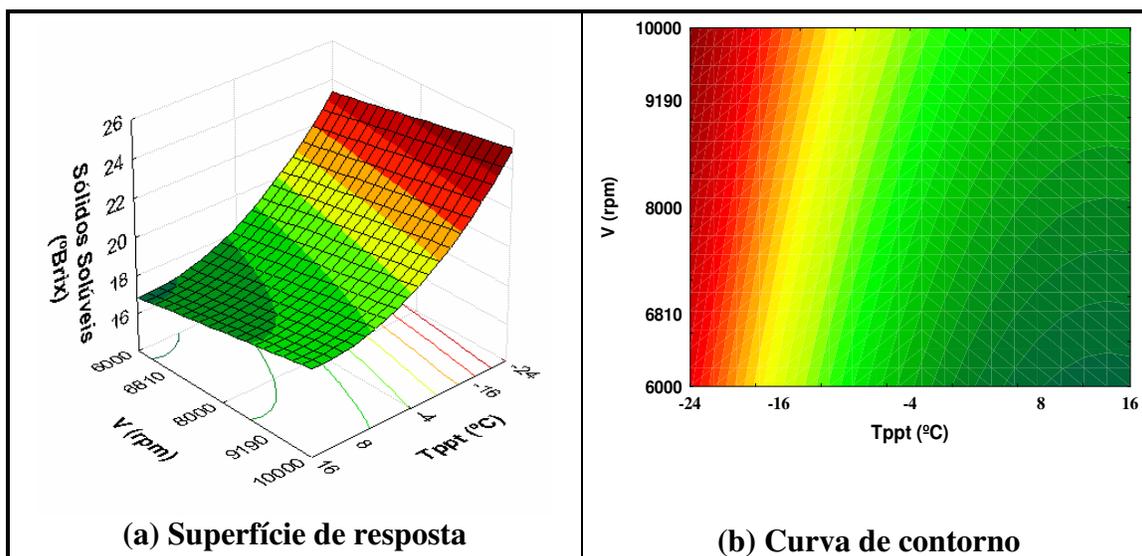


Figura 32 – Superfície de resposta e curva de contorno correspondentes à concentração de sólidos solúveis no precipitado de inulina em função da temperatura de precipitação e da velocidade de centrifugação, obtidas a partir do modelo matemático codificado reduzido representado pela Equação (28).

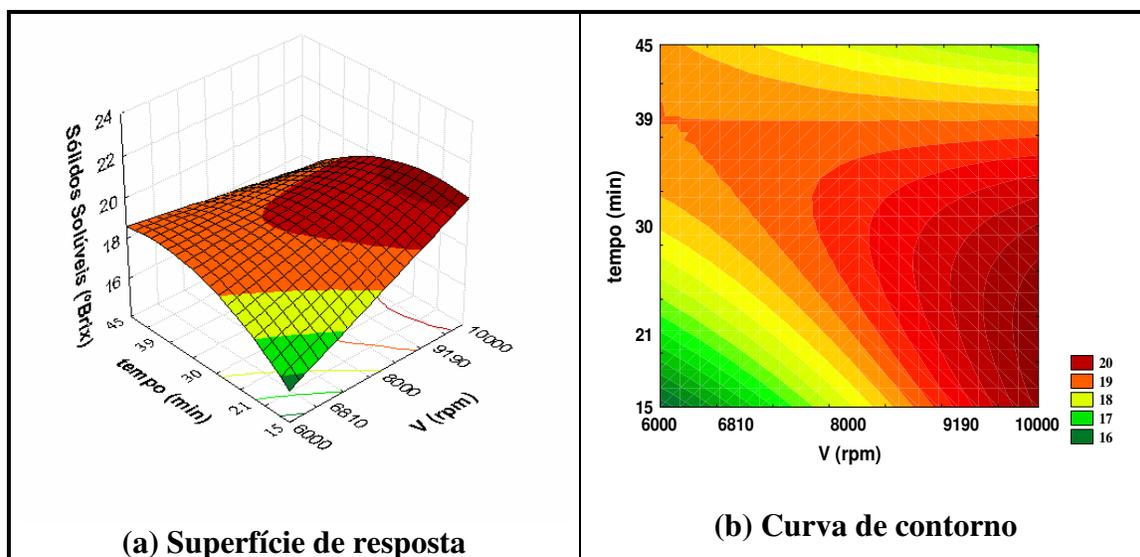


Figura 33 – Superfície de resposta e curva de contorno correspondentes à concentração de sólidos solúveis nos precipitados de inulina em função da velocidade e do tempo de centrifugação, obtidas a partir do modelo matemático codificado reduzido representado pela Equação (28).

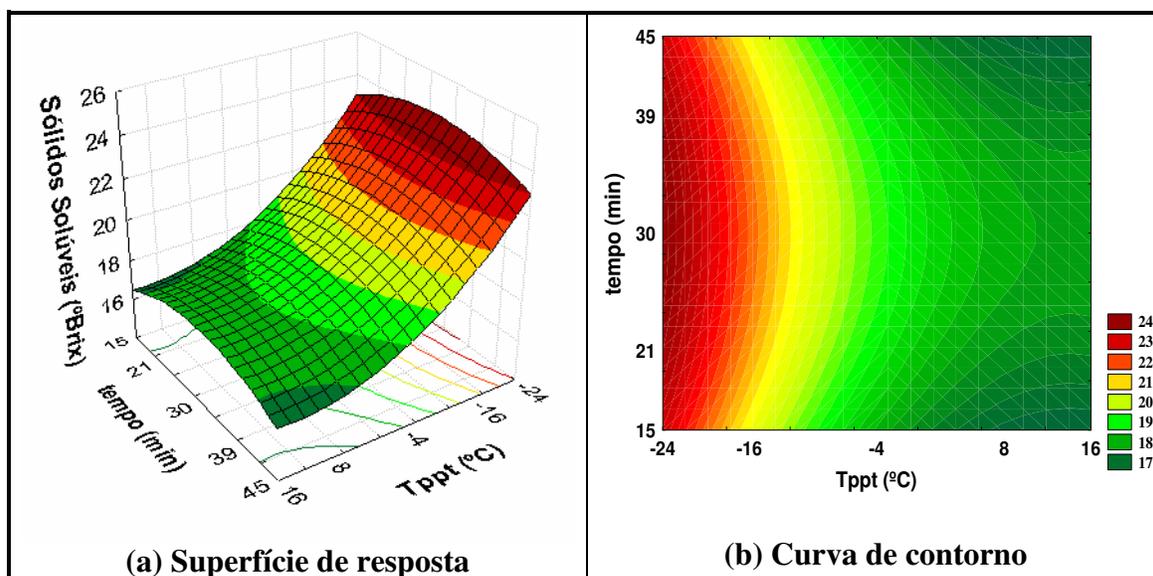


Figura 34 – Superfície de resposta e curva de contorno correspondentes à concentração de sólidos solúveis nos precipitados de inulina em função da temperatura de precipitação e do tempo de centrifugação, obtidas a partir do modelo matemático codificado reduzido representado pela Equação (28).

Avaliando-se a Figura 32, é possível perceber que a redução da temperatura de precipitação e o aumento da velocidade de centrifugação provocaram uma maior precipitação de sólidos solúveis, dentro da faixa de valores estudada. Assim como foi observado na análise do rendimento mássico de precipitação, a tendência apresentada pela

superfície de resposta indica que uma maior redução na temperatura levaria a concentrações ainda maiores de sólidos solúveis no precipitado. Nota-se ainda que, para essa resposta, maiores velocidades de centrifugação acarretariam em um aumento na concentração de sólidos solúveis precipitados. No entanto, devido a limitações nos equipamentos disponíveis, não foi possível analisar novos valores de temperatura e velocidade.

A superfície apresentada na Figura 33 mostra a relação entre a velocidade e o tempo de centrifugação. Como é possível observar, menores velocidades requerem maiores tempos de centrifugação, para que sejam atingidas as mesmas concentrações de sólidos solúveis nos precipitados de inulina. Por outro lado, para altas velocidades de centrifugação, tempos mínimos são requeridos, dentro da faixa de valores estudada. Esse resultado difere do observado para os rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina, sobre os quais a velocidade e o tempo de centrifugação não tiveram efeito estatisticamente significativo.

A Figura 34 mostra a relação entre a temperatura de precipitação e o tempo de centrifugação. Avaliando-se a superfície de resposta e a curva de contorno apresentadas, nota-se claramente que há um efeito negativo da temperatura sobre a concentração de sólidos solúveis no precipitado independente do tempo de centrifugação.

5.2.2.3 Determinação das condições ótimas de precipitação

Como se pode observar nas Figuras 31 a 34, os resultados obtidos nas análises de superfície de resposta não forneceram uma região ótima de processo para os parâmetros estudados. Para que fosse possível visualizar a condição ótima, novos limites precisariam ser estabelecidos para as variáveis independentes, de acordo com as tendências observadas. No entanto, devido a limitações nos equipamentos disponíveis e na quantidade de matéria-prima, não foi possível a realização de um novo planejamento experimental. Por outro lado, os resultados fornecidos pela análise de superfície de resposta indicam as melhores condições de processo, dentro da faixa de valores analisada, que está de acordo com as limitações dos equipamentos disponíveis.

Comparando-se os resultados apresentados nos itens 5.2.2.1 e 5.2.2.2, pode-se afirmar que as variáveis de processo tiveram efeitos diferentes sobre a precipitação, de acordo com a resposta analisada. Quando avaliados os rendimentos mássicos de

precipitação de sólidos e de inulina, apenas a temperatura de precipitação se mostrou significativa. Por outro lado, se considerada a concentração de sólidos solúveis no precipitado, todas as variáveis foram significativas, para um nível de confiança de 95%.

Essa diferença leva à conclusão que a natureza do material precipitado varia com as modificações nas condições experimentais. Uma vez que os sólidos solúveis possuem menor massa molecular, eles necessitam de maiores velocidades e/ou maiores tempos de centrifugação para que precipitem. No entanto, devido à baixa massa molecular, a sua precipitação não interfere nos rendimentos de sólidos totais e concentração de inulina.

Para confirmar esses resultados, seriam necessárias análises do grau de polimerização da inulina precipitada nos diferentes ensaios. Foram realizadas tentativas de análises da massa molecular da inulina no Laboratório de Espectrometria de Massas do Instituto de Química/UNICAMP. No entanto, devido à baixa solubilidade do material precipitado e às impurezas presentes, não foram obtidos os resultados desejados.

Na tentativa de estabelecer uma metodologia para determinar o grau de polimerização da inulina precipitada, foram realizadas algumas análises de cromatografia de troca iônica, no Laboratório de Bioengenharia/FEA. No entanto, devido a problemas apresentados com o equipamento, não foi possível concluir essas análises e, portanto, o grau de polimerização da inulina precipitada sob diferentes condições não pode ser determinado.

Considerando que a inulina é um polímero composto por cadeias com graus de polimerização variáveis de 2 a 60, pode-se atribuir o aumento na concentração de sólidos solúveis no precipitado, devido ao aumento da relação entre velocidade e tempo de centrifugação, à precipitação das moléculas menos polimerizadas. Por outro lado, as moléculas maiores, mais pesadas e menos solúveis, principalmente sob baixas temperaturas, precipitam com o congelamento da amostra, mesmo para baixas velocidades de centrifugação.

Sob esse ângulo, as melhores condições de precipitação foram definidas com base nos resultados obtidos para a concentração de sólidos solúveis, os quais englobam as melhores condições de rendimento mássico de precipitação de sólidos e de inulina. Portanto, os resultados obtidos levam à conclusão de que, para as faixas de valores estudadas, a melhor condição para obtenção de inulina é o armazenamento do extrato

concentrado à temperatura de -24°C seguido pelo processo de centrifugação a uma velocidade de 10.000 rpm e em um tempo de 15min, considerando a interação entre tempo e velocidade de centrifugação.

Esse resultado está de acordo com o observado por LEITE (2001), que estudou o processo de separação física da inulina por abaixamento de temperatura e observou que menores temperaturas de congelamento do extrato concentrado de inulina resultaram em um precipitado com maior concentração de inulina, sólidos totais e sólidos solúveis.

5.2.2.4 *Precipitação sob as melhores condições e validação do modelo*

Uma vez determinadas as melhores condições de temperatura de precipitação e de velocidade e tempo de centrifugação, dentro das faixas de valores estudadas, realizou-se o processo de precipitação da inulina sob essas condições. O precipitado de inulina resultante desse processo foi uma pasta consistente, concentrada e heterogênea, com a presença de grumos de tamanhos variados, como pode ser observado na Figura 35.



Figura 35 – Aspecto do precipitado de inulina obtido sob as melhores condições de separação física.

Na Tabela 23, estão apresentados os rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina e os resultados obtidos nas análises das concentrações de sólidos solúveis e totais, correspondentes ao precipitado de inulina obtido sob as melhores condições de separação física.

Tabela 23 – Rendimentos mássicos de precipitação de sólidos e de inulina e concentrações de sólidos solúveis e totais no precipitado de inulina resultante das melhores condições de separação física ($T_{ppt} = -24^{\circ}\text{C}$, $V = 10.000\text{rpm}$, $t = 15\text{min}$).

	Média	DP	CV
Rendimento mássico de precipitação de sólidos (%)	66,09	1,50	2,27%
Rendimento mássico de precipitação de inulina (%)	60,82	5,23	8,61%
Sólidos Solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$)	27,95	1,37	4,89%
Sólidos Totais (%)	47,30	0,05	0,11%

Uma comparação da concentração de sólidos solúveis no precipitado obtido sob as melhores condições com as regiões definidas nas superfícies de resposta apresentadas nas Figuras 32 a 34 mostra que as condições experimentais adotadas foram satisfatórias. No entanto, para validação do modelo proposto pela Equação (28), definido como representativo do processo de precipitação de inulina, foi calculado o desvio relativo médio entre o valor experimental da concentração de sólidos solúveis, resultante da melhor condição de precipitação, e o valor predito pela Equação (28). Os resultados correspondentes podem ser visualizados na Tabela 24.

Tabela 24 – Cálculo do desvio relativo médio entre os valores experimentais e calculados pela Equação (28), referentes à concentração de sólidos solúveis no precipitado de inulina obtido sob as melhores condições de separação física.

VE	VC	DRM
27,95 $^{\circ}\text{Brix}$	25,34 $^{\circ}\text{Brix}$	9,35%

Observando-se a Tabela 24, nota-se que o desvio relativo médio entre os valores experimental e calculado da concentração de sólidos totais foi de 9,35%. Pode-se, portanto, considerar o modelo como válido e representativo do processo de precipitação de inulina.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO PRECIPITADO OBTIDO SOB MELHORES CONDIÇÕES DE SEPARAÇÃO FÍSICA

5.3.1 Densidade e concentrações de inulina, sólidos solúveis e sólidos totais

O precipitado obtido sob as melhores condições do processo de separação física foi caracterizado de acordo com as concentrações de inulina, sólidos solúveis e de sólidos totais e com a densidade. Os valores observados para esas concentrações foram apresentados na Tabela 23. Na Tabela 25, estão apresentados os valores da densidade para as temperaturas de 25, 30, 35, 40, 45 e 50 $^{\circ}\text{C}$.

Tabela 25 – Densidade do precipitado de inulina obtido sob as melhores condições de separação física, em função da temperatura.

Amostra	Densidade Média (g/ml)						
	Temperatura	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
Precipitado de inulina	Média	1,1843	1,1812	1,1800	1,1760	1,1716	1,1749
	DP	0,0015	0,0010	0,0012	0,0026	0,0023	0,0078
	CV	0,13%	0,08%	0,10%	0,22%	0,19%	0,67%

A densidade do precipitado de inulina obtido sob as melhores condições de separação física situou-se dentro da faixa observada para as amostras obtidas nos diferentes ensaios de precipitação, apresentadas na Tabela 17. O comportamento da densidade em função da temperatura também foi similar ao observado nas demais amostras. Esses resultados estão de acordo com o previsto, já que não houve diferença significativa entre os valores de densidade em função das condições de separação física.

5.3.2 Comportamento reológico

5.3.2.1 Determinação das curvas de escoamento

5.3.2.1.1 Precipitado puro

O precipitado de inulina resultante do processo de separação física é uma pasta heterogênea, com a formação de grumos de tamanhos variados. Mesmo após o peneiramento, para homogeneização do material, a estrutura ainda se manteve heterogênea, o que resulta em uma grande variabilidade nas curvas de escoamento. Essa variabilidade pode ser observada na Figura 36, onde são apresentadas as 16 curvas de escoamento obtidas para o precipitado de inulina à temperatura de 25°C.

Observando-se a Figura 36, é possível perceber a grande variabilidade nos resultados experimentais de tensão em função da taxa de deformação para o precipitado de inulina, a qual pode ser associada à sua heterogeneidade às suas características de material altamente estruturado. Essa variabilidade foi observada em todas as temperaturas de medição, de modo que, para a análise do comportamento reológico, escolheram-se as três curvas que apresentaram comportamento mais homogêneo e com maior semelhança. O resultado está ilustrado na Figura 37, onde são apresentadas as curvas de escoamento médias obtidas para o precipitado de inulina às temperaturas de 25; 32; 42,5; 53 e 60°C. Na Figura 38, pode-se observar o comportamento reológico em função da temperatura.

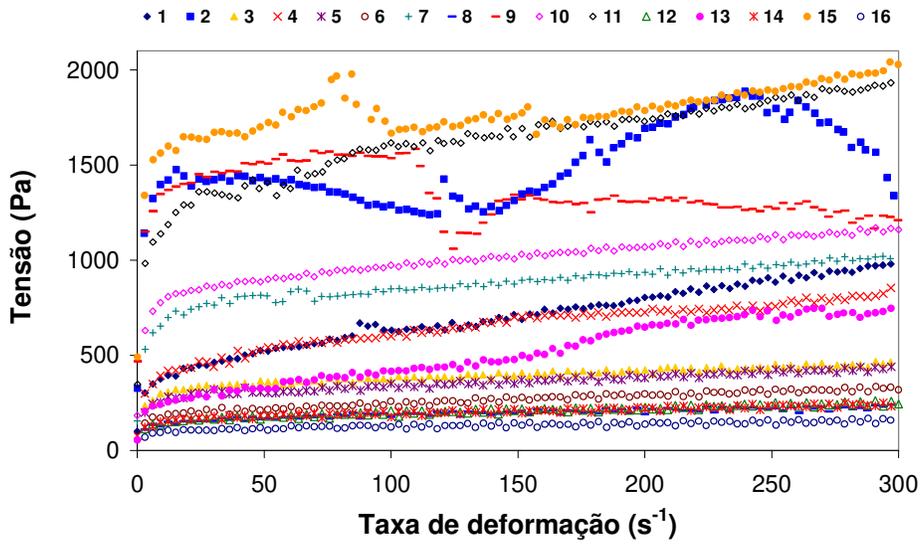


Figura 36 – Curvas de escoamento para o precipitado de inulina determinadas à temperatura de 25°C.

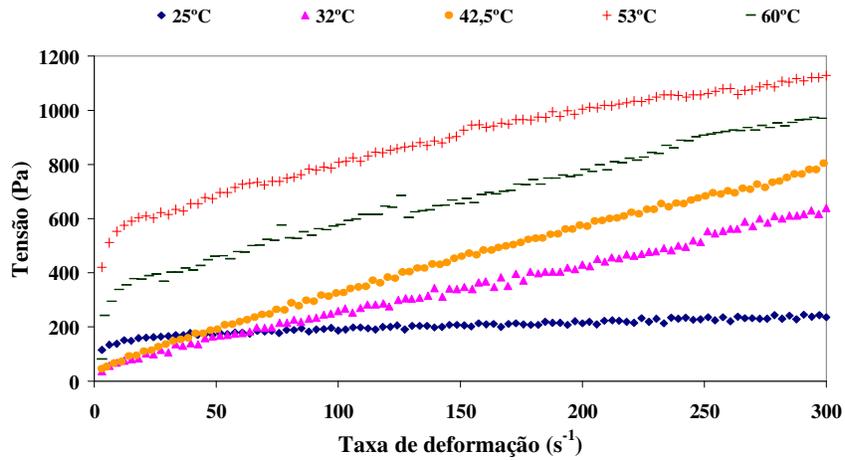


Figura 37 – Curvas de escoamento do precipitado de inulina em função da temperatura.

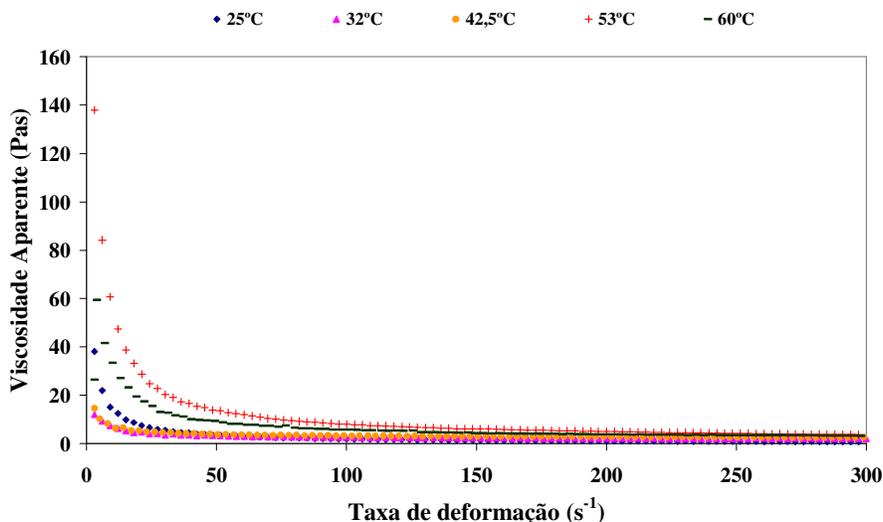


Figura 38 – Viscosidade aparente em função da taxa de deformação e da temperatura de medição para o precipitado de inulina, com $\dot{\gamma}$ variável de 0 a $300s^{-1}$.

Analisando-se as Figuras 37 e 38, nota-se que o precipitado de inulina apresenta um comportamento reológico altamente pseudoplástico para taxas de deformação inferiores a $50s^{-1}$, com uma tendência ao comportamento linear para maiores taxas de deformação. Esse comportamento está evidenciado na Figura 39, onde são apresentadas as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de deformação entre 0 e $50s^{-1}$ e entre 50 e $300s^{-1}$.

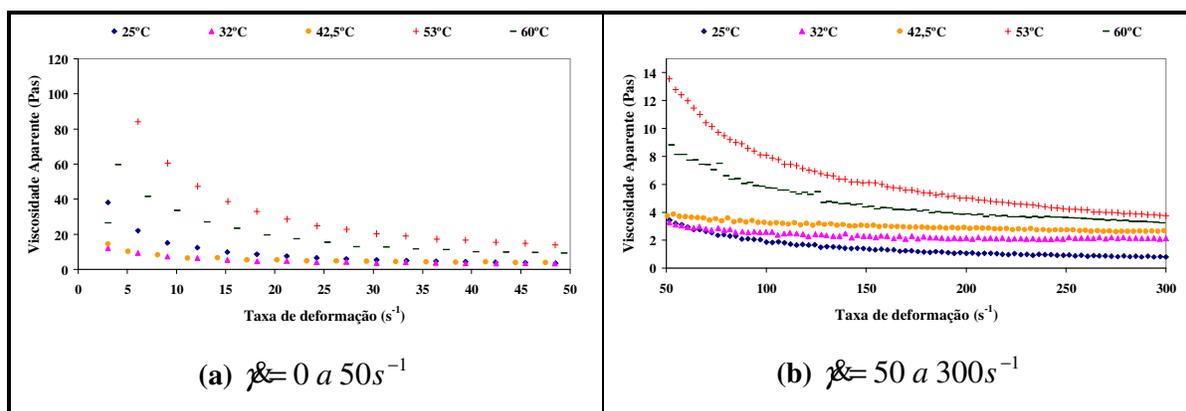


Figura 39 – Viscosidade aparente em função da taxa de deformação e da temperatura de medição para o precipitado de inulina, com $\dot{\gamma}$ variável de 0 a $50s^{-1}$ e de 50 a $300s^{-1}$.

Observando-se a Figura 39(a), nota-se que, para uma taxa de deformação de $50s^{-1}$, a viscosidade aparente do precipitado de inulina variou de 3 a 14Pas, ou seja, de 3.000 a 14.000 vezes a viscosidade da água. Sob taxas de deformação ainda menores, essa viscosidade chega a ser mais de 100 mil vezes superior à da água, como pode ser observado na Figura 39.

Analisando-se a Figura 39(b) nota-se que, para taxas de deformação superiores a 50s^{-1} , houve uma tendência ao aumento da viscosidade aparente com o aumento da temperatura entre 25 e 53°C . Para taxas de deformação variáveis entre 0 e 50s^{-1} , esse aumento só ficou evidenciado para o aumento de temperatura entre 40 e 50°C .

Para avaliar o comportamento da viscosidade aparente em função da temperatura, após a quebra da estrutura do precipitado de inulina, os valores experimentais da viscosidade aparente correspondentes à taxa de deformação de 100s^{-1} foram analisados segundo a Equação de Arrhenius, os quais estão apresentados na Figura 40(a). Analisando-se a Figura 40(a), nota-se que o aumento da viscosidade com a temperatura ocorreu entre 25 e 53°C , havendo uma tendência à queda para a temperatura de 60°C . Dessa forma, o ajuste dos dados experimentais à Equação de Arrhenius foi realizado considerando-se os valores medidos entre essas temperaturas. O resultado desse ajuste está apresentado na Figura 40(b) e os parâmetros calculados podem ser visualizados na Tabela 26, onde a viscosidade aparente diminui com o aumento da temperatura.

Apesar do alto valor do desvio relativo médio, se considerado o valor de $R^2 = 0,930$ aliado à grande heterogeneidade do material, é possível dizer que a Equação de Arrhenius representou bem os dados experimentais. Observando-se a Figura 40(a) fica clara a tendência de aumento da viscosidade aparente com o aumento da temperatura entre 25 e 53°C . Esse comportamento da viscosidade aparente é contrário ao geralmente observado em soluções de polímeros, porém, está de acordo com o observado em algumas gomas.

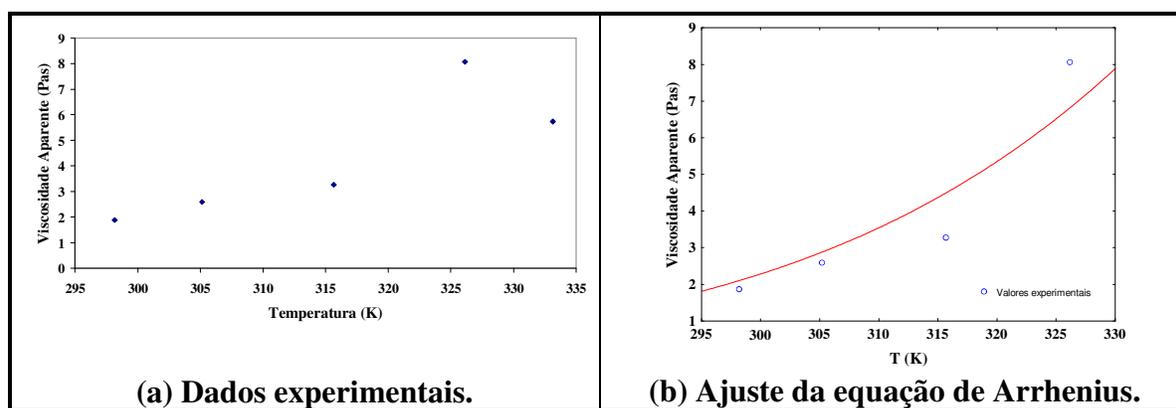


Figura 40 – Viscosidade aparente do precipitado de inulina (28°Brix) à taxa de deformação de 100s^{-1} em função da temperatura de medição e ajuste da equação de Arrhenius aos pontos entre 25 e 53°C .

Tabela 26– Parâmetros resultantes do ajuste da Equação de Arrhenius à viscosidade aparente do precipitado de inulina à taxa de deformação de 100s^{-1} , para temperaturas entre 25 e 53°C .

A (Pas^n)	Ea (Kj/mol)	R ²	ERM
43,569	3385,892	0,930	18,88%

ISIKLI & KARABABA (2005) estudaram o comportamento reológico de pasta de sementes de feno grego (*çemen*) para temperaturas variáveis entre 10 e 30°C e observaram um aumento na viscosidade aparente com a temperatura. O feno grego é composto por 45 a 65% de carboidratos totais, sendo 15% de galactomanano, uma fibra solúvel. De acordo com os autores, conforme a suspensão de sementes de feno grego é aquecida, os grânulos absorvem água e intumescem, formando uma pasta de alta viscosidade. Com o aumento da temperatura, ocorre um aumento da solubilidade em água dos componentes de alta massa molecular e uma alteração na fração mássica solúvel em água de galactose/manose na suspensão aquosa, provocando um aumento na viscosidade aparente.

GARCIA-OCHOA & CASAS (1992) estudaram o comportamento da viscosidade de soluções de goma locusta (LBG) em função da taxa de deformação, da concentração de goma e das temperaturas de medição e solubilização. Os autores observaram que a viscosidade aparente das soluções aumentou com a temperatura de solubilização até 80°C . De acordo com os autores, esse comportamento ocorreu devido à diferença entre os números de ligações inter e intramoleculares. Com o aumento da temperatura de solubilização, ocorre uma maior dissolução das moléculas de alta massa molecular e com uma maior razão galactose/manose, o que provoca um aumento na viscosidade da solução. No entanto, quando a temperatura de 80°C é atingida, ocorre uma redução na viscosidade aparente da solução, provavelmente devido ao enfraquecimento ou quebra das ligações intermoleculares ou ainda devido à degradação térmica das moléculas.

CASAS & GARCIA-OCHOA (1999) estudaram o comportamento da viscosidade aparente de soluções de misturas de gomas xantana e locusta em função da temperatura de dissolução, dentre outras variáveis. Os autores observaram um aumento na viscosidade aparente com o aumento da temperatura de dissolução até 60°C .

De acordo com KIM, FAQIH, WANG (2001), géis de inulina podem se formar através do cisalhamento ou do aquecimento seguido pelo resfriamento de uma suspensão. Os autores estudaram a influência da concentração e da temperatura de dissolução sobre a formação de gel em soluções de inulina comercial e observaram que a mínima

concentração requerida para formação de gel aumentou com a temperatura de aquecimento. Os autores observaram um aumento da força do gel formado com a concentração, entre 10 e 40%, para uma mesma temperatura de dissolução. Por outro lado, para uma mesma concentração, a elevação da temperatura entre 25 e 100°C provocou o aumento da força do gel somente até 70°C, devido ao aumento da solubilidade da inulina com a temperatura. Para valores superiores, porém, a força do gel decresceu. De acordo com os autores, temperaturas superiores a 70°C podem provocar a hidrólise da inulina em cadeias menores, o que dificulta a formação do gel.

BISHAY (1998) também estudou o efeito da temperatura sobre a força do gel de inulina a 40% e observou que ele começa a se dissolver à temperatura de 35°C, havendo um rápido progresso entre 40 e 55°C, que é a faixa de temperatura em que a grande parte da inulina se dissolve. À temperatura de 90°C, todo o gel já se encontra dissolvido. O autor estudou o comportamento reológico de solução de inulina comercial para concentrações variáveis de 5 a 40% e observou que, para concentrações superiores a 20%, as soluções apresentaram um comportamento altamente pseudoplástico e fortemente dependente da concentração. Além disso, para concentrações superiores a 35%, o autor observou a formação de um gel relativamente forte sob baixas taxas de deformação, mas com estrutura facilmente quebrada com o aumento do cisalhamento aplicado.

Esse comportamento também foi observado por BOT et al. (2004), que estudaram a influência da concentração sobre o comportamento reológico de géis de inulina e observaram a existência de um ponto de ruptura da estrutura (*overshoot*) para deformações muito baixas, da ordem de $0,015s^{-1}$. Os autores observaram que, com o aumento da concentração de inulina, há uma tendência ao aumento da tensão de ruptura, o que indica uma menor plasticidade do gel. Após a quebra da estrutura, os níveis de tensão caem abruptamente, indicando uma quebra total da estrutura com o aumento da taxa de deformação aplicada.

Analisando os resultados obtidos para o comportamento reológico de precipitado de inulina face aos estudos apresentados, pode-se considerar que o aumento da temperatura de medição do precipitado de inulina até 53°C acarreta em uma maior solubilização das moléculas de alta massa molecular, provocando um aumento na viscosidade aparente da solução de inulina. No entanto, para temperaturas a partir de 60°C, ocorre hidrólise das

cadeias de alta massa molecular, transformando-as em produtos hidrolisados que não são capazes de formar gel, demonstrando assim o decréscimo da sua viscosidade aparente.

O comportamento altamente pseudoplástico observado no precipitado de inulina também está de acordo com os resultados observados por outros pesquisadores (BOT et. al., 2004 e BISAHAY, 1998), estando associado à ruptura da estrutura de gel que foi formada durante o processo de resfriamento do extrato de inulina.

5.3.2.1.2 Precipitado diluído

As curvas de escoamento médias e as curvas de viscosidade aparente *versus* taxa de deformação obtidas para os precipitados diluídos às concentrações de 12,5; 16 e 19,5°Brix, para as diferentes temperaturas de medição, estão apresentadas nas Figuras 41, 42 e 43, respectivamente.

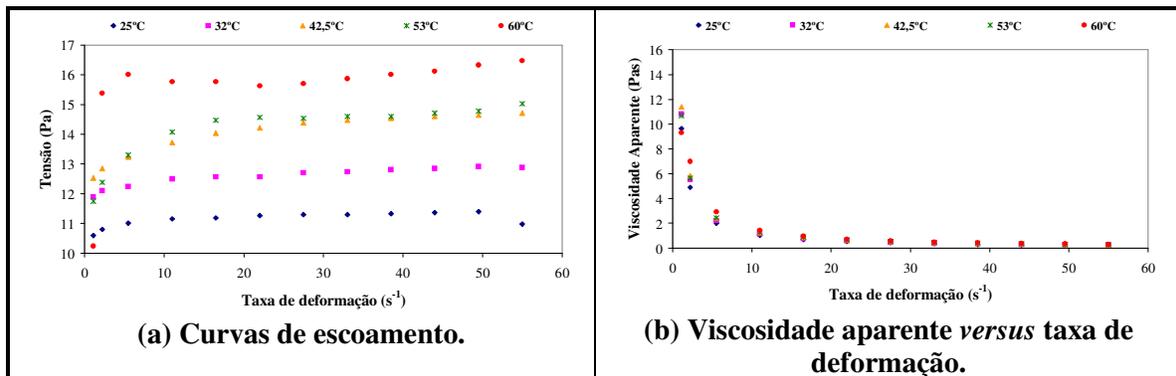


Figura 41 – Curvas de escoamento e de viscosidade *versus* taxa de deformação correspondentes ao precipitado de inulina diluído à concentração de 12,5°Brix, determinadas às temperaturas de 25; 32; 42,5; 53 e 60°C.

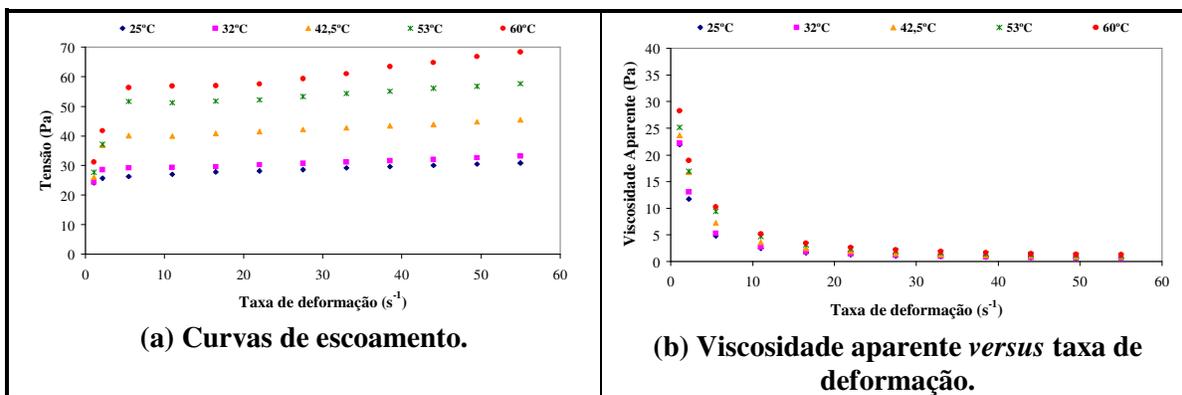


Figura 42– Curvas de escoamento e de viscosidade *versus* taxa de deformação correspondentes ao precipitado de inulina diluído à concentração de 16°Brix, determinadas às temperaturas de 25; 32; 42,5; 53 e 60°C.

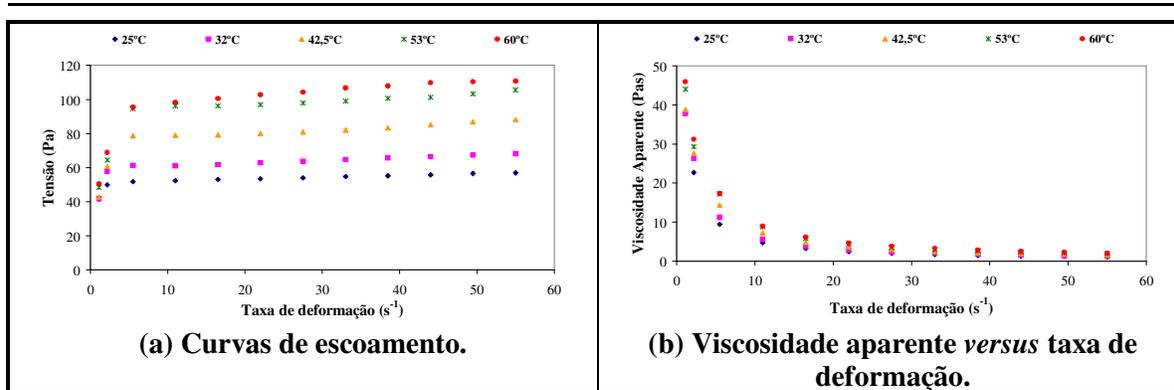


Figura 43 – Curvas de escoamento e de viscosidade *versus* taxa de deformação correspondentes ao precipitado de inulina diluído à concentração de 19,5°Brix, determinadas às temperaturas de 25; 32; 42,5; 53 e 60°C.

O comportamento reológico apresentado pelas amostras de precipitado de inulina diluído foi de um fluido altamente pseudoplástico para taxas de deformação inferiores a 30s^{-1} , com uma tendência ao comportamento linear, com o aumento de $\dot{\gamma}$. Assim como foi observado para o precipitado puro, as amostras diluídas mostraram uma tendência ao aumento da viscosidade aparente com o aumento da temperatura, acarretado pela dissolução dos componentes de alta massa molecular.

Comparando as curvas de escoamento e de viscosidade aparente em função da taxa de deformação, obtidas para as diferentes diluições de precipitado, observa-se uma dependência da viscosidade aparente com a concentração de sólidos solúveis, independentemente da temperatura de medição. Em todas as temperaturas, observou-se um aumento na viscosidade aparente com a concentração de sólidos solúveis, como mostram as Figuras 44 a 48, onde são apresentadas as curvas de escoamento e de viscosidade em função da taxa de deformação para o precipitado puro (28°Brix) e diluído às concentrações de 12,5; 16 e 19,5°Brix, avaliados às temperaturas de 25; 32; 42,5; 53 e 60°C.

Observando-se as Figuras 44 a 48, é perceptível o aumento da viscosidade aparente com o aumento da concentração e da temperatura. Para a temperatura de 25°C, a uma taxa de deformação de 30s^{-1} , por exemplo, a viscosidade aparente variou de 1,31Pas, para uma concentração de 16°Brix, até 6,0Pas, para uma concentração de 36°Brix. Aumentando-se a temperatura de medição para 60°C, essa variação, sob as mesmas concentrações, foi de 1,08 a 8,0Pas.

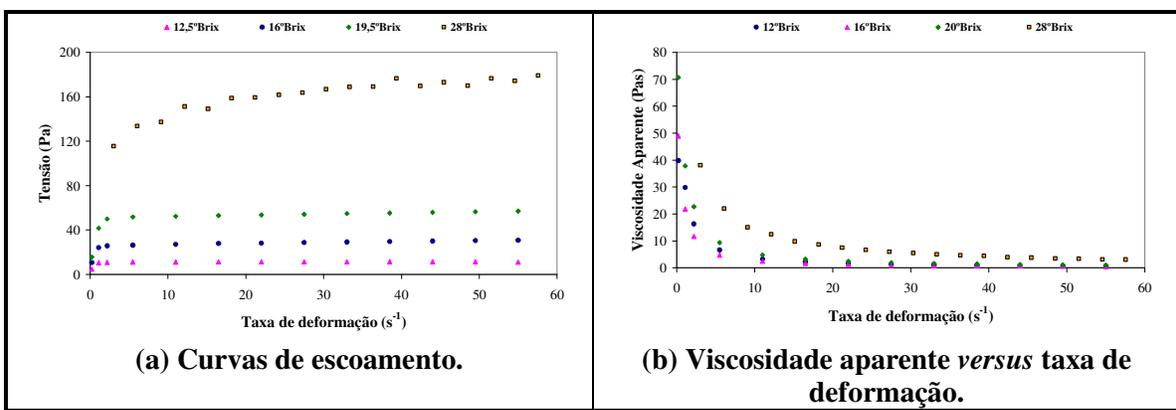


Figura 44 – Curvas de escoamento e de viscosidade *versus* taxa de deformação correspondentes aos precipitados de inulina às concentrações de 12,5; 16, 19 e 28°Brix, determinadas à temperatura de 25°C.

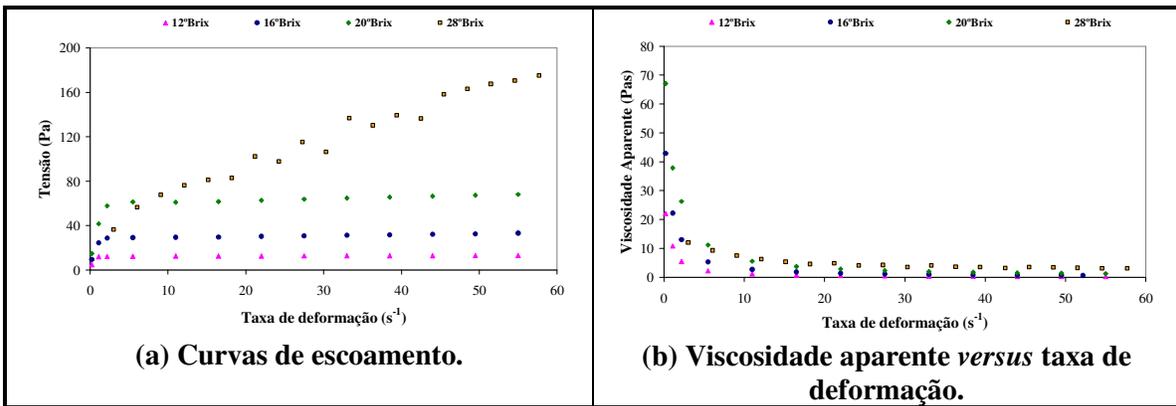


Figura 45– Curvas de escoamento e de viscosidade *versus* taxa de deformação correspondentes aos precipitados de inulina às concentrações de 12,5; 16, 19 e 28°Brix, determinadas à temperatura de 32°C.

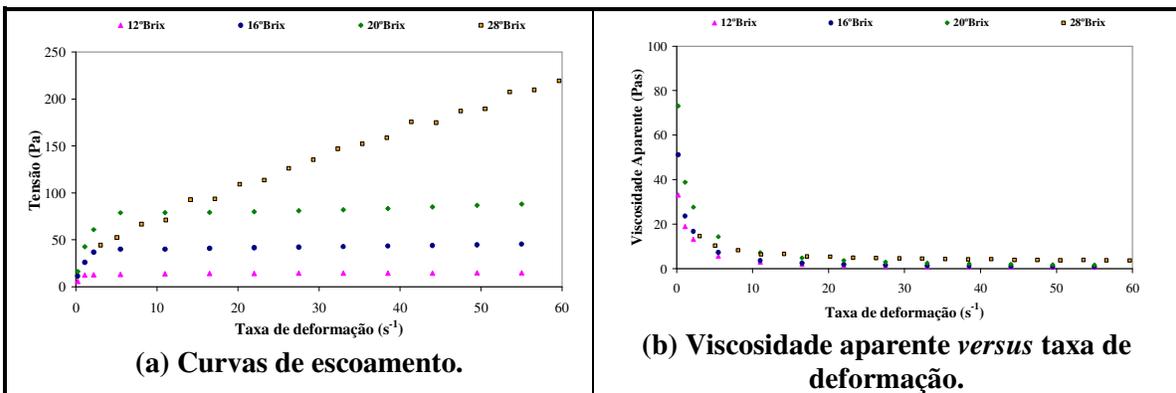


Figura 46 – Curvas de escoamento e de viscosidade *versus* taxa de deformação correspondentes aos precipitados de inulina às concentrações de 12,5; 16, 19 e 28°Brix, determinadas à temperatura de 42,5°C.

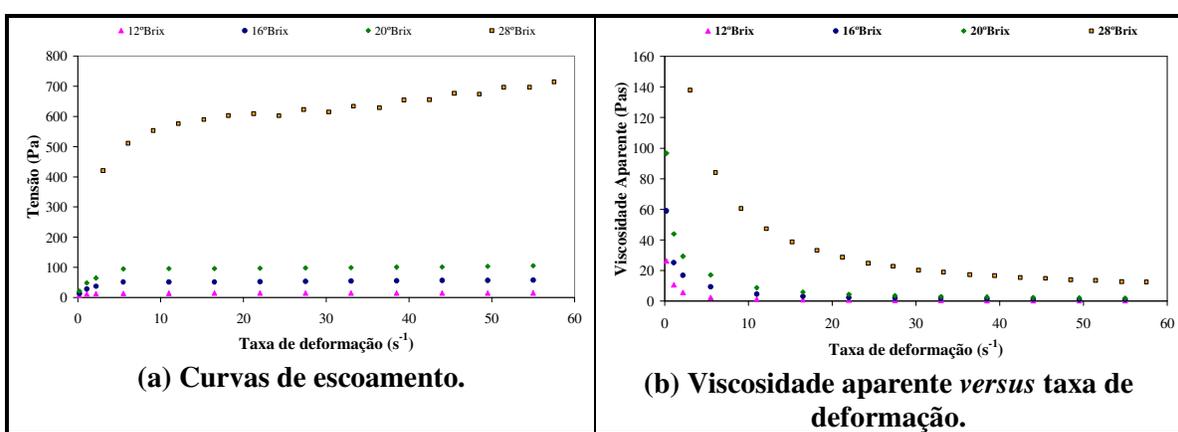


Figura 47 – Curvas de escoamento e de viscosidade *versus* taxa de deformação correspondentes aos precipitados de inulina às concentrações de 12,5; 16, 19 e 28°Brix, determinadas à temperatura de 53°C.

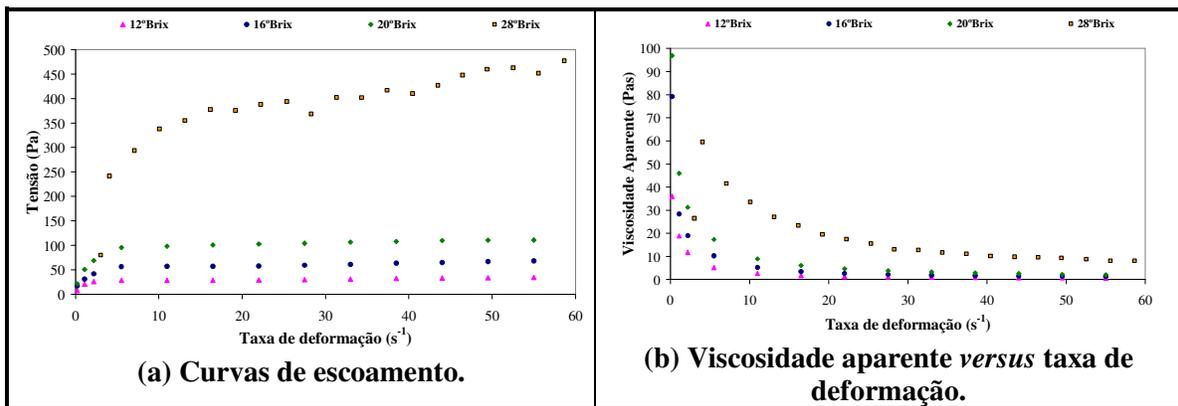


Figura 48– Curvas de escoamento e de viscosidade *versus* taxa de deformação correspondentes aos precipitados de inulina às concentrações de 12,5; 16, 19 e 28°Brix, determinadas à temperatura de 60°C.

A análise das Figuras mostra ainda que, mesmo se consideradas taxas de deformação mais elevadas, da ordem de 60s^{-1} , a viscosidade do precipitado de inulina puro é mais de três mil vezes superior à da água, à temperatura de 25°C e mais de cinco mil vezes superior, à temperatura de 60°C. No entanto, quando o precipitado é diluído à concentração de 20°Brix, essa diferença cai a cerca de mil vezes a viscosidade da água, à temperatura de 25°C, e 2000 vezes, à temperatura de 60°C. Para diluições maiores, essa diferença é ainda mais pronunciada.

5.3.2.2 Modelos Matemáticos

5.3.2.2.1 Precipitado puro

As curvas de escoamento do precipitado de inulina foram analisadas de acordo com os modelos matemáticos de Lei da Potência (LP), Herschel-Bulkley (HB) e Casson (Ca), representados pelas Equações (5), (6) e (7), respectivamente. As curvas de viscosidade aparente em função da taxa de deformação foram analisadas pelo modelo de Cross (Cr), representado pela Equação (8). Os valores dos parâmetros resultantes do ajuste desses modelos aos dados experimentais, assim como os valores do desvio relativo médio e de R^2 correspondentes, estão apresentados na Tabela 27, para cada uma das temperaturas de medição.

Observando-se os valores apresentados na Tabela 27, nota-se que todos os desvios relativos médios foram inferiores a 10% e todos os valores de R^2 foram superiores a 0,95, o que leva à conclusão de que todos os modelos avaliados representam bem os dados experimentais.

Tabela 27 – Parâmetros referentes ao ajuste dos modelos matemáticos da Lei da Potência, de Herschel-Bulkley, de Casson e de Cross aos dados experimentais do comportamento reológico do precipitado de inulina sem diluição (28°Brix).

Modelos	Coeficientes	Temperatura do Ensaio (°C)				
		25	32	42,5	53	60
LP	K	95,307	6,436	9,037	264,552	92,057
	n	0,157	0,799	0,782	0,250	0,407
	DRM	2,31%	6,83%	3,21%	2,88%	6,02%
	R²	0,975	0,995	0,999	0,986	0,983
HB	K_H	17,675	1,865	6,353	32,777	13,668
	n_H	0,355	1,003	0,840	0,540	0,699
	σ₀	102,758	59,273	25,814	417,757	232,914
	DRM	2,12%	4,34%	1,44%	1,32%	5,10%
	R²	0,980	0,997	1,000	0,997	0,990
Ca	K_C	0,232	1,220	1,379	0,737	0,984
	σ₀	132,033	13,846	18,584	442,272	200,496
	DRM	2,42%	3,90%	1,67%	1,40%	4,87%
	R²	0,976	0,997	1,000	0,996	0,991
Cross	η₀	235,837	29,473	100,136	373,205	45,617
	η_∞	0,128	1,682	2,363	2,180	3,708
	K₁	1,873	0,634	2,978	0,545	0,006
	n	0,920	0,841	0,788	1,036	1,831
	DRM	1,88%	2,96%	1,90%	2,38%	9,34%
	R²	1,000	1,000	0,998	1,000	0,952

Considerando-se os valores do índice de consistência calculados segundo o modelo de Lei da Potência, nota-se que o precipitado de inulina apresentou comportamento pseudoplástico ($n < 1$) em todas as temperaturas analisadas. Devido à heterogeneidade do material, no entanto, não foi possível observar uma tendência de variação nos índices de comportamento e de consistência em função da temperatura.

Considerando-se que os modelos matemáticos de Herschel-Bulkley e Casson ajustaram bem os dados experimentais, com valores positivos de tensão residual seguidos e índices de comportamento menores que 1, pode-se concluir que o precipitado de inulina sem diluição (28°Brix) é um material altamente estruturado, apresentando elevada resistência ao escoamento sob baixas taxas de deformação e uma quebra de estrutura com o aumento da intensidade do cisalhamento aplicado.

O excelente ajuste dos dados experimentais ao modelo de Cross confirma o comportamento altamente pseudoplástico do material, caracterizado por uma alta resistência ao escoamento sob baixas taxas de deformação (η_0) seguida por uma quebra na estrutura com conseqüente queda da viscosidade aparente até os valores de η_∞ .

O ajuste dos dados experimentais de tensão/viscosidade aparente versus taxa de deformação aos modelos de Lei da Potência, Herschel-Bulkley, Casson e Cross estão ilustrados nas Figuras 49, 50, 51 e 52 através dos valores obtidos para o precipitado puro à temperatura de 25°C.

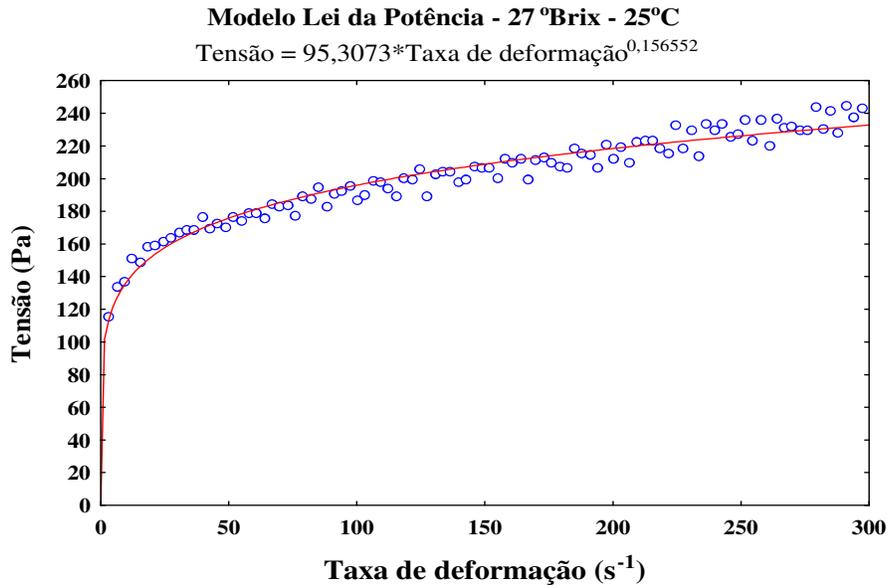


Figura 49 – Ajuste dos dados experimentais de tensão *versus* taxa de deformação ao modelo matemático de Lei da Potência, correspondentes ao precipitado de inulina sem diluição (28°Brix) avaliado à temperatura de 25°C.

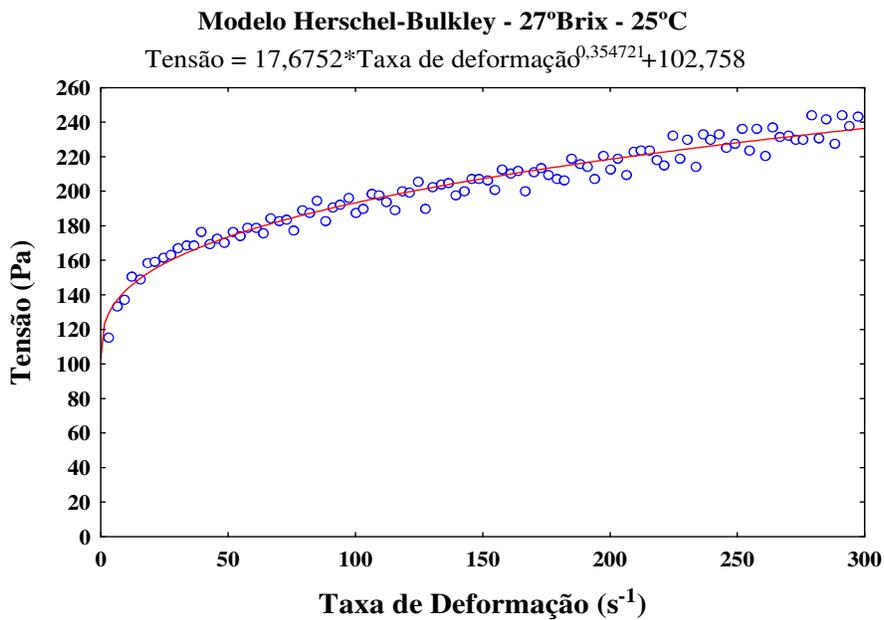


Figura 50 – Ajuste dos dados experimentais de tensão *versus* taxa de deformação ao modelo matemático de Herschel-Bulkley, correspondentes ao precipitado de inulina sem diluição (28°Brix) avaliado à temperatura de 25°C.

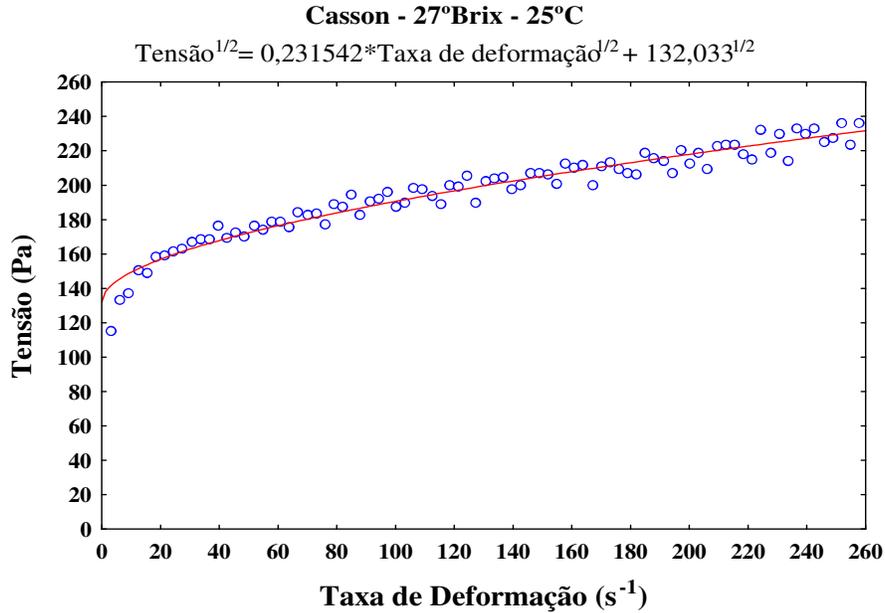


Figura 51– Ajuste dos dados experimentais de tensão *versus* taxa de deformação ao modelo matemático de Casson, correspondentes ao precipitado de inulina sem diluição (28°Brix) avaliado à temperatura de 25°C.

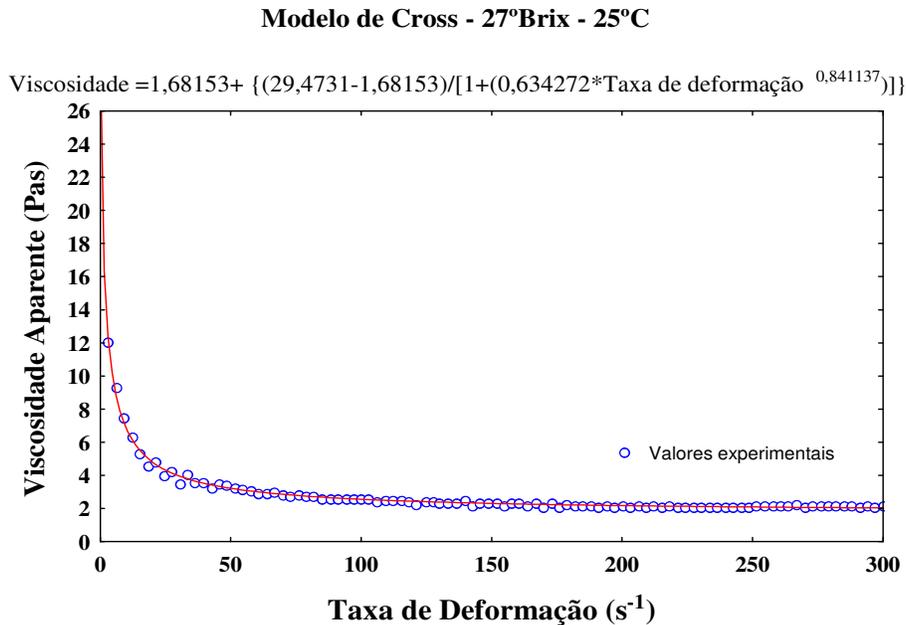


Figura 52 – Ajuste dos dados experimentais de viscosidade aparente *versus* taxa de deformação ao modelo de Cross, correspondentes ao precipitado de inulina sem diluição (28°Brix) avaliado à temperatura de 25°C.

5.3.2.2.2 Precipitado diluído

Os valores dos parâmetros resultantes do ajuste dos dados experimentais de tensão/viscosidade aparente *versus* taxa de deformação aos modelos de Lei da Potência, Herschel-Bulkley, Casson e de Cross, correspondentes precipitados de inulina diluídos às concentrações de 12,5; 16 e 19,5°Brix, assim como os valores dos respectivos desvios relativos médios e R^2 , estão apresentados nas Tabelas 28, 29 e 30, respectivamente, para cada uma das temperaturas de medição.

Tabela 28 – Parâmetros referentes ao ajuste dos dados experimentais do comportamento reológico do precipitado de inulina diluído à concentração de 12,5°Brix aos modelos matemáticos da Lei da Potência (LP), de Herschel-Bulkley (HB), de Casson (Ca) e de Cross.

Modelos	Coeficientes	Temperatura do Ensaio (°C)				
		25	32	42,5	53	60
LP	K	10,687	11,869	12,420	11,962	12,971
	N	0,015	0,021	0,043	0,058	0,062
	DRM	0,74%	0,21%	0,31%	1,33%	5,42%
	R^2	0,858	0,993	0,997	0,976	0,725
HB	K_H	16,016	1,842	7,179	182,170	370,603
	n_H	0,010	0,109	0,070	0,004	0,003
	σ_0	-5,332	10,057	5,263	-170,290	-357,814
	DRM	0,75%	0,22%	0,31%	1,16%	5,36%
	R^2	0,859	0,994	0,997	0,981	0,740
Ca	K_C	0,013	0,021	0,045	0,058	0,060
	σ_0	10,747	11,892	12,485	12,130	13,317
	DRM	1,08%	0,38%	1,07%	2,63%	6,01%
	R^2	0,976	0,997	1,000	0,996	0,991
Cross	η_0	162,563	432,717	7936,404	413,785	11,226
	η_∞	0,016	0,010	0,013	-0,008	0,284
	K_1	14,454	35,520	635,282	34,504	0,178
	N	1,011	0,995	0,967	0,935	1,646
	DRM	1,04%	0,27%	0,63%	1,06%	7,47%
	R^2	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Analisando-se os valores apresentados nas Tabelas 28, 29 e 30, nota-se que todos os modelos tiveram um bom ajuste dos dados experimentais.

O modelo de Lei da Potência teve um ajuste de praticamente todos os dados com valores de R^2 superiores a 0,85 e com valores de DRM inferiores a 10%. Somente para a amostra de precipitado de inulina a 12,5°Brix, avaliada à temperatura de 60°C, o valor de R^2 foi relativamente baixo ($R^2 = 0,725$), como está destacado na Tabela 28. Todas as

amostras apresentaram comportamento altamente pseudoplástico, com índice de comportamento inferior a 0,15.

Tabela 29– Parâmetros referentes ao ajuste dos dados experimentais do comportamento reológico do precipitado de inulina diluído à concentração de 16°Brix aos modelos matemáticos da Lei da Potência (LP), de Herschel-Bulkley (HB), de Casson (Ca) e de Cross.

Modelos	Coeficientes	Temperatura do Ensaio (°C)				
		25	32	42,5	53	60
LP	K	23,907	25,667	31,156	34,545	37,266
	N	0,058	0,058	0,094	0,133	0,149
	DRM	1,19%	2,07%	3,93%	5,49%	4,60%
	R²	0,980	0,937	0,904	0,912	0,944
HB	K_H	1,644	121,709	101,822	175,372	154,814
	n_H	0,386	0,014	0,034	0,034	0,046
	σ₀	22,907	-96,152	-71,161	-142,349	-119,150
	DRM	0,71%	2,10%	3,78%	4,78%	4,19%
	R²	0,992	0,937	0,912	0,929	0,954
Ca	K_C	0,089	0,090	0,157	0,240	0,293
	σ₀	23,937	25,816	31,858	35,750	38,209
	DRM	0,72%	1,94%	5,31%	8,22%	6,67%
	R²	0,976	0,997	1,000	0,996	0,991
Cross	η₀	134,413	49,905	31,707	48,164	52,743
	η_∞	0,137	0,283	0,617	-0,235	-0,025
	K₁	4,676	1,130	0,303	0,828	0,787
	N	1,044	1,200	1,438	0,970	1,009
	DRM	0,80%	2,06%	4,47%	4,55%	4,18%
	R²	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Os modelos de Herschel-Bulkley e Casson também apresentaram um bom ajuste dos dados experimentais. O modelo de HB teve um ajuste de praticamente todos os dados com valores de R² superiores a 0,86 e de DRM inferiores a 6,10%, exceto para a amostra de precipitado de inulina a 12,5°Brix avaliada à temperatura de 60°C, para a qual o valor de R² foi de 0,740, como está destacado no Tabela 20. O modelo de Casson teve um ajuste de todos os dados experimentais com valores de R² superiores a 0,97 e de DRM inferiores a 10%.

O modelo de Cross teve um excelente ajuste dos dados experimentais de viscosidade aparente *versus* taxa de deformação, apresentando valores de R² próximos à unidade e de DRM inferiores a 10% em todas as amostras.

Os ajustes dos dados aos modelos de Herschel-Bulkley e Cross, embora tenham sido bons em quase todas as condições experimentais, resultaram em alguns parâmetros negativos, como pode ser visto nas células destacadas nas Tabelas 28, 29 e 30. O ajuste ao

modelo de Cross resultou em alguns valores negativos para a viscosidade a taxas de deformação infinitas (η_{∞}). Embora não existam viscosidades negativas, esse resultado indica que o valor de η_{∞} para essas amostras está muito próximo de zero. O ajuste do modelo de Herschel-Bulkley aos dados experimentais de algumas amostras, por sua vez, resultou em valores negativos de tensão residual.

Tabela 30 – Parâmetros referentes ao ajuste dos dados experimentais do comportamento reológico do precipitado de inulina diluído à concentração de 19,5°Brix aos modelos matemáticos da Lei da Potência (LP), de Herschel-Bulkley (HB), de Casson (Ca) e de Cross.

Modelos	Coeficientes	Temperatura do Ensaio (°C)				
		25	32	42,5	53	60
LP	K	45,024	49,110	54,343	61,955	63,535
	N	0,058	0,082	0,124	0,139	0,149
	DRM	1,94%	3,63%	5,55%	7,00%	5,81%
	R ²	0,926	0,885	0,902	0,897	0,933
HB	K _H	531,780	128,532	213,850	161,892	303,918
	n _H	0,006	0,035	0,039	0,064	0,041
	σ_0	-487,068	-79,930	-161,430	-102,288	-243,855
	DRM	1,90%	3,53%	5,18%	6,10%	4,71%
	R ²	0,931	0,891	0,916	0,910	0,949
Ca	K _C	0,113	0,169	0,277	0,335	0,371
	σ_0	45,592	50,085	56,172	64,443	65,936
	DRM	2,67%	4,67%	7,73%	9,85%	9,17%
	R ²	0,976	0,997	1,000	0,996	0,991
Cross	n ₀	79,944	52,000	56,581	99,056	86,455
	n _∞	0,456	0,926	0,408	-1,226	-0,371
	K ₁	1,005	0,333	0,414	1,130	0,803
	N	1,197	1,435	1,185	0,853	0,960
	DRM	2,18%	4,49%	1,43%	6,11%	3,26%
	R ²	1,000	1,000	1,000	0,999	1,000

Considerando os resultados obtidos para os modelos de Casson e de Cross, que indicaram a presença de uma tensão residual e de uma alta viscosidade sob baixas taxas de deformação, respectivamente, pode-se concluir que o precipitado de inulina, nas condições de concentração e temperatura analisadas, é um material altamente estruturado, com uma grande resistência inicial ao escoamento. No entanto, uma vez que o material é submetido a uma deformação por cisalhamento, sua estrutura se rompe e a viscosidade diminui abruptamente. Esse comportamento é confirmado pelos baixos valores obtidos para o índice de comportamento do modelo de Lei da Potência e está de acordo com os resultados obtidos para o precipitado sem diluição.

5.3.2.3 Análise do efeito da concentração e da temperatura sobre o comportamento reológico

A análise do efeito da concentração e da temperatura sobre o comportamento reológico do precipitado de inulina foi realizada de acordo com a metodologia de superfície de respostas, para a qual considerou-se o material como um fluido do tipo Lei da Potência e analisou-se o efeito dessas variáveis sobre os parâmetros calculados para o modelo matemático: coeficiente de consistência (K) e índice de comportamento (n).

Na Tabela 31, são apresentados os valores calculados para K e n em cada um dos ensaios.

Tabela 31 – Ensaios de determinação da influência da temperatura e da concentração de sólidos solúveis sobre o comportamento reológico do precipitado de inulina.

Ensaio	Variáveis Independentes				Respostas	
	Temperatura (°C)		Concentração (°Brix)			
	Codificado	Real	Codificado	Real	K (Pas ⁿ)	n
1	-1	25	-1	12,5	10,687	0,015
2	1	60	-1	12,5	12,971	0,062
3	-1	25	1	19,5	45,024	0,058
4	1	60	1	19,5	63,535	0,149
5	0	42,5	0	16	29,654	0,089
6	0	42,5	0	16	31,290	0,095
7	0	42,5	0	16	32,525	0,098

A partir dos resultados obtidos para os parâmetros K e n do modelo matemático de Lei da Potência, realizou-se um estudo estatístico da influência da concentração de sólidos solúveis (SS) e da temperatura de medida (T) sobre o comportamento reológico do precipitado de inulina utilizando-se o *software* Statistica 6.0. Na Tabela 32, são apresentados os resultados fornecidos pelo *software* na análise dos coeficientes de regressão dos modelos codificados.

Para esses resultados, o modelo matemático codificado que ilustra o efeito da temperatura e da concentração sobre o parâmetro K do modelo matemático de Lei da Potência (Equação 5) é um modelo linear de quatro parâmetros, como mostra a Equação (29). Já para o índice de comportamento, o modelo encontrado possui três parâmetros, como mostra a Equação (30).

Tabela 32 – Coeficientes de regressão dos modelos matemáticos codificados correspondentes ao efeito da temperatura e da concentração de sólidos solúveis sobre os parâmetros K e n do modelo matemático de Lei da Potência ajustado às curvas de escoamento de precipitado de inulina.

Coef.	K (Pas ⁿ)				n			
	Efeito	DP	Teste t (7)	Teste p	Efeito	DP	Teste t (7)	Teste p
b₀	32,241	0,701	45,986	0,000	0,081	0,007	12,070	0,001
b₁	5,199	0,927	5,605	0,011	0,035	0,009	3,901	0,030
b₂	21,226	0,927	22,885	0,000	0,032	0,009	3,652	0,035
b₁₂	4,057	0,927	4,374	0,022	0,011	0,009	1,235	0,305

Legenda: os valores destacados correspondem aos coeficientes que se mostraram estatisticamente significativos a 95% de confiança.

$$K = 32,241 + 5,199 \cdot T + 21,226 \cdot SS + 4,057 \cdot T \cdot SS \quad (29)$$

$$n = 0,081 + 0,069 \cdot T + 0,065 \cdot SS \quad (30)$$

Para verificar a validade dos modelos apresentados nas Equações (29) e (30), foram calculadas as análises de variância correspondentes, as quais são apresentadas na Tabela 33.

Tabela 33 – Análises de variância correspondentes aos modelos matemáticos codificados reduzidos referentes aos parâmetros K e n do modelo de Lei da Potência, avaliados com 95% de confiança.

Fonte de Variação	K R ² = 0,995					n R ² = 0,863				
	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Regressão	1976,039	3	658,68	191,43	9,28	0,0090	2	0,0045	12,62	6,94
Resíduos	10,322	3	3,44			0,0014	4	0,0004		
Falta de ajuste	6,175	1	6,17	2,98	18,51	0,0014	2	0,0007	30,55	19,00
Erro Puro	4,148	2	2,07			4,5E-05	2	2,3E-05		
Total	1986,362	6	331,06			0,0104	6	0,0017		

Observando-se os valores apresentados na análise de variância nota-se que, para o coeficiente de consistência (K), considerando-se uma confiança de 95%, o valor de F calculado entre a regressão e os resíduos superior ao valor de F tabelado e que o valor de F calculado entre a falta de ajuste e o erro puro é inferior ao valor de F tabelado. Esses resultados, aliados ao alto valor de R² (R² = 0,995) e a um desvio relativo médio de 4,23% entre os valores experimentais e calculados indicam que o modelo proposto pode ser considerado como preditivo do valor do coeficiente K.

Para o índice de comportamento (n), o valor de F calculado entre a regressão e os resíduos foi superior ao valor de F tabelado, porém, o valor de F calculado entre a falta de ajuste e o erro puro não foi inferior ao valor de F tabelado, pois os pontos centrais apresentam alta reprodutibilidade. Dessa forma, considerando-se o elevado desvio relativo entre os valores experimentais e os calculados (16,97%), o modelo não pode ser considerado como preditivo do coeficiente n , a 95% de confiança.

A validade do modelo proposto para o coeficiente de consistência (Equação 29) foi verificada através do cálculo do desvio relativo entre os valores calculados pelo modelo proposto e os obtidos experimentalmente para as temperaturas de 32 e 53°C, que são pontos intermediários entre os considerados para a determinação do modelo. Esses valores estão apresentados na Tabela 34.

Tabela 34 – Cálculo do desvio relativo entre os valores experimentais (VE) e calculados (VC) para o índice de consistência do modelo de Lei da Potência de precipitado de inulina às temperaturas de 32 e 53°C para as concentrações de 12,5; 16 e 19,5°Brix.

	K (Pas ⁿ)					
	32°C			53°C		
	VE	VC	ER	VE	VC	ER
12,5°Brix	11,869	10,330	12,97%	11,962	11,700	2,18%
16°Brix	25,667	29,122	13,46%	34,545	35,360	2,36%
19,5°Brix	49,110	47,913	2,44%	61,955	59,021	4,74%

Os baixos valores obtidos para o desvio relativo confirmam que o modelo proposto para a predição do coeficiente de consistência é válido. Dessa forma, o modelo proposto na Equação 29 foi utilizado para construir a superfície de resposta e as curvas de contorno correspondentes ao índice de consistência, como mostra a Figura 53.

A superfície representada na Figura 53 mostra uma tendência ao aumento do coeficiente de consistência com o aumento da temperatura e da concentração de sólidos solúveis. Esse resultado indica que a viscosidade da inulina é fortemente dependente da temperatura e da concentração de sólidos solúveis, havendo uma tendência ao aumento da viscosidade com o aumento desses fatores.

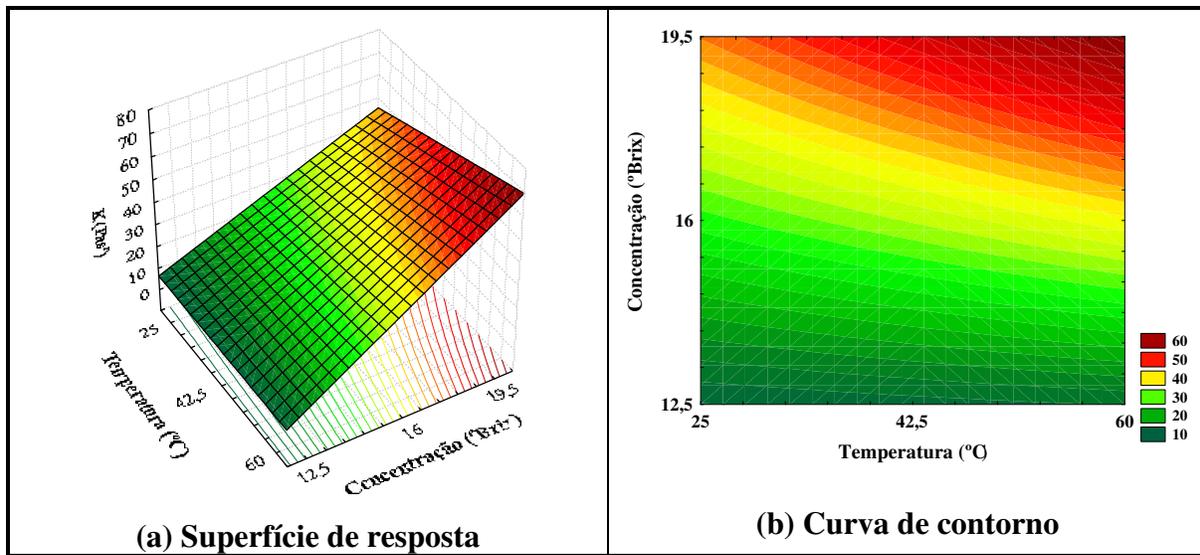


Figura 53– Superfície de resposta e curva de contorno obtidas a partir do modelo codificado reduzido, correspondente ao coeficiente de consistência (K) do modelo de Lei da Potência para o precipitado de inulina em função da temperatura de medição e da concentração de sólidos solúveis.

Esse resultado está de acordo com o observado por BISHAY (1998), que estudou o efeito da concentração sobre o comportamento reológico de soluções de inulina. O autor observou que soluções preparadas com inulina comercial diluída em água apresentam comportamento reológico newtoniano típico de sistemas solúveis e de baixa massa molecular quando a concentração de sólidos é menor ou igual a 20%, à temperatura ambiente. No entanto, para concentrações superiores a 20%, as soluções passam a apresentar um comportamento altamente pseudoplástico e uma forte dependência da viscosidade com a concentração, demonstrado pelo aumento no índice de consistência com a concentração de sólidos.

A relação entre o índice de consistência e a temperatura pode ser predita pelo modelo de Arrhenius (Equação 9), com $\mu = K$. Para tal, foram considerados os valores calculados para o coeficiente K em função da temperatura, em cada uma das concentrações de sólidos solúveis, os quais foram apresentados nas Tabelas 28 a 30 e estão ilustrados na Figura 54. Na Tabela 35, podem ser observados os valores obtidos para a constante de Arrhenius à temperatura de referência ($T = \infty$) e para a energia de ativação, para cada concentração de sólidos solúveis do precipitado de inulina.

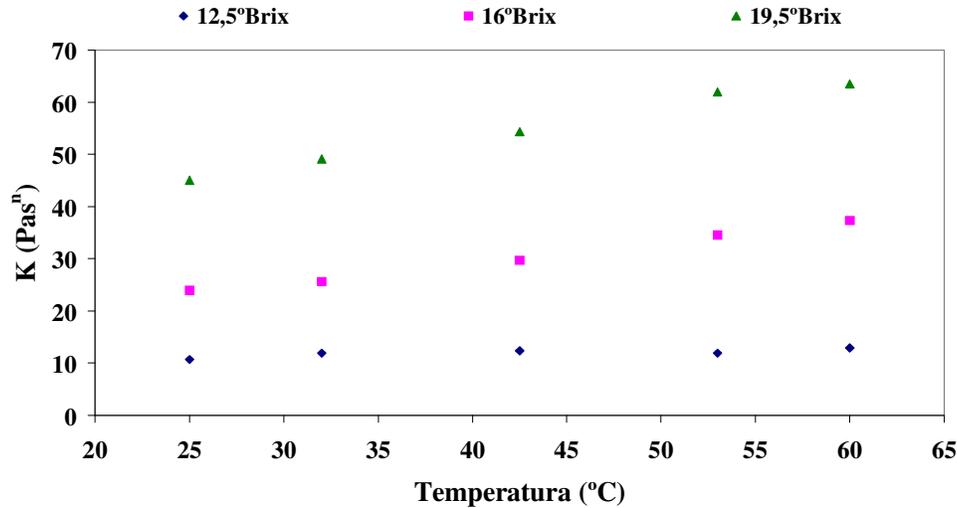


Figura 54 – Comportamento do coeficiente de consistência (K) em função da temperatura para diferentes concentrações de sólidos solúveis no precipitado de inulina.

Tabela 35 – Parâmetros correspondentes ao ajuste da Equação de Arrhenius aos dados do índice de comportamento, para diferentes concentrações de sólidos solúveis no precipitado de inulina.

Parâmetros	Sólidos solúveis (°Brix)		
	12,5	16	19,5
A (Pas ⁿ)	43,569	1901,233	1308,201
Ea (kJ/mol)	3385,892	10889,942	8334,587
R ²	0,841	0,998	0,993
DR	3,28%	0,99%	1,08%

Os altos valores obtidos para R² e os baixos valores observados para o desvio relativo, apresentados na Tabela 35, indicam que a equação de Arrhenius representa bem o comportamento do coeficiente de consistência com a temperatura. Os valores altos encontrados para a energia de ativação mostram que o índice de comportamento tem forte dependência com a temperatura, com uma tendência ao aumento de K com a temperatura. Essa dependência é maior para maiores concentrações.

5.4 PROCESSO DE SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO

5.4.1 Caracterização do precipitado de inulina utilizado na alimentação do *spray dryer*

Conforme descrito na metodologia, o precipitado de inulina utilizado na alimentação do *spray dryer* foi obtido simplesmente pelo abaixamento de temperatura do extrato concentrado, seguido pela separação de fases manual, sem utilização da centrífuga. Optou-se por esse processo devido às características do precipitado de inulina resultante das condições ótimas de centrifugação.

Apesar de o processo de centrifugação resultar em uma pasta altamente concentrada, as análises do comportamento reológico mostraram que a sua viscosidade é muita elevada, mesmo sob altas taxas de deformação. O processo de secagem em *spray dryer* envolve diversas etapas, nas quais o material a ser atomizado é submetido a diferentes taxas de deformação. Inicialmente, o fluido é succionado por uma mangueira, através da ação da bomba peristáltica e, em seguida, bombeado até o bico de atomização. Nessa etapa, de acordo com STEFFE (1995), as taxas de deformação a que ele está submetido variam de 1 a 10^3s^{-1} . No processo de atomização, porém, essas taxas de deformação são da ordem de 10^3 a 10^5s^{-1} .

RE (1998) estudou a influência da viscosidade da emulsão sobre a microencapsulação de voláteis, através da secagem em *spray dryer*. O autor observou processos de secagem de emulsões compostas por voláteis e alginato de sódio, sob diferentes concentrações, e verificou que o aumento da viscosidade aparente de 53 a 105 cP melhorou a secagem. Porém, aumentando-se a viscosidade até 653 cP, o processo apresentou piores resultados. De acordo com o autor, altas viscosidades dificultam a formação das gotas na atomização, resultando em partículas de forma irregular.

No caso mais crítico, à temperatura de 60°C e a uma taxa de deformação de 10s^{-1} , a viscosidade aparente do precipitado de inulina é de 12.000 cP, que é um valor muito elevado para secagem em *spray dryer* laboratorial, com sistema de atomização em bicos. A diluição do precipitado para uma concentração da ordem de 20°Brix reduz essa viscosidade para cerca de 9.000 cP. Se diluído para 16°Brix , essa viscosidade cai ainda mais, atingindo cerca de 5.000 cP.

No entanto, seria antieconômico centrifugar o extrato concentrado e, em seguida, acrescentar água para levá-lo ao *spray dryer*. Dessa maneira, optou-se pela separação de fases manual, após o congelamento do extrato concentrado à temperatura de -24°C , que resultou em uma solução com as concentrações de sólidos solúveis e sólidos totais apresentadas na Tabela 36.

Tabela 36 – Concentrações de sólidos solúveis e sólidos totais no precipitado de inulina utilizado na alimentação do secador.

	Média	DP	CV
Sólidos Solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$)	16,30	0,23	1,39%
Sólidos Totais (%)	35,96	0,09	0,24%

Observando-se os resultados apresentados na Tabela 36, nota-se que o precipitado de inulina levado ao *spray dryer* possui uma concentração média de sólidos solúveis de $16,3^{\circ}\text{Brix}$, que, de acordo com as análises do comportamento reológico, tem uma viscosidade aparente da ordem de $0,6 \text{ Pas}$ à temperatura de 25°C , considerando-se uma taxa de deformação de 50s^{-1} , que é mais apropriada para a secagem em *spray dryer* laboratorial.

5.4.2 Resultados do processo de secagem

O processo de secagem de precipitado de inulina em *spray dryer* laboratorial apresentou uma série de problemas operacionais, os quais afetaram diretamente o rendimento. Devido a algumas características da amostra, como a elevada viscosidade sob baixas taxas de deformação e a pegajosidade característica de açúcares, observou-se, para algumas condições experimentais, o entupimento do bico de atomização, a permanência de grande quantidade de material dentro da coluna de atomização e o gotejamento da amostra. Por vezes, esse entupimento provocou uma inversão da pressão de trabalho, resultando no desprendimento da mangueira de alimentação, com conseqüente perda de material. Esses problemas foram observados principalmente em situações em que a velocidade de rotação da bomba peristáltica era superior ou igual a 20% da velocidade máxima e/ou quando o precipitado foi mantido à temperatura de 60°C na alimentação do secador. O efeito da temperatura de alimentação pode ser justificado pelo fato que, como foi demonstrado nas análises reológicas e contrariamente ao que é normalmente observado em polímeros, o aumento da temperatura de 25 a 60°C provocou um aumento na viscosidade do precipitado de inulina, dificultando o bombeamento e a atomização do material.

Como foi mencionado na metodologia, os resultados considerados na análise da secagem de precipitado de inulina em *spray dryer* laboratorial foram a temperatura de saída do produto e o rendimento do processo, sendo que essa segunda variável foi considerada para determinação das melhores condições de secagem.

5.4.2.1 Otimização do processo de secagem com base no rendimento

5.4.2.1.1 Planejamento fatorial completo 2³

A otimização do processo de secagem de precipitado de inulina em *spray dryer* laboratorial foi realizada através de um planejamento experimental fatorial completo, conforme descrito na metodologia. Nesse planejamento, analisou-se o efeito da temperatura do precipitado de inulina na alimentação do secador, da temperatura de secagem e da velocidade de rotação da bomba peristáltica sobre a resposta rendimento de secagem.

Inicialmente, foi previsto um planejamento 2³ com 3 pontos centrais, totalizando 11 ensaios. No entanto, o terceiro ensaio correspondente ao ponto central foi perdido e não pode ser repetido devido à indisponibilidade de material. Na Tabela 35, são apresentados os valores da massa total de precipitado utilizada na alimentação do secador, da massa e da umidade do pó resultante do processo de secagem e do rendimento do processo, para cada um dos 10 ensaios do planejamento experimental.

Tabela 37 – Massa de precipitado de inulina utilizada na alimentação, massa e umidade dos pós resultantes e rendimento do processo para os ensaios de secagem correspondentes ao planejamento fatorial completo 2³ com 2 pontos centrais.

Ensaio	Condições operacionais			T _s (°C)			Mppt (g)	Mpó (g)	Umidade Final (%)			RS (MS _{pó} /MS _{pppt})
	T _e (°C)	V _b (%V _{max})	T _a (°C)	Média	DP	CV (%)			Média	DP	CV (%)	
1	142	9	25	82,10	2,69	3,27	205,03	31,10	4,76	0,10	2,12	0,402
2	198	9		108,56	6,11	5,62	197,19	45,13	3,23	0,07	2,15	0,616
3	142	30		64,83	7,41	11,44	204,51	9,01	8,37	0,06	0,66	0,112
4	198	30		90,67	11,27	12,43	205,23	11,50	4,88	0,00	0,07	0,148
5	142	9	60	58,83	3,19	5,42	192,09	47,43	3,90	0,03	0,88	0,660
6	198	9		107,73	4,68	4,35	173,58	45,11	0,13	0,03	23,46	0,722
7	142	30		42,40	6,66	15,70	198,9	4,56	3,34 ^a	-	-	0,062
8	198	30		57,40	2,80	4,87	191,56	21,78	2,82	0,07	2,54	0,307
9	170	20	42,5	91,89	7,18	7,82	196,30	40,92	2,66	0,01	0,43	0,552
10	170	20		89,17	4,39	4,92	192,64	20,05	2,34	0,05	2,33	0,577

Legenda: a) Análises de umidade realizadas sem repetição devido à quantidade insuficiente de amostra resultante do baixo rendimento do processo de secagem.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 37, o rendimento de secagem variou entre 6,2 e 72,2%, sendo que os valores máximo e mínimo foram obtidos para o precipitado mantido à temperatura de 60°C na alimentação do *spray dryer*. Os menores rendimentos (6,2 e 11,2%) foram observados quando uma elevada velocidade de rotação da bomba peristáltica (31%) foi associada a uma temperatura de secagem relativamente baixa (142°C). Essas condições de processo, associadas à elevada viscosidade do material, acarretaram em problemas operacionais, como o gotejamento de material dentro da câmara de secagem e a aderência do pó às paredes da coluna, ocasionando queda no rendimento.

Os resultados de rendimento de secagem apresentados na Tabela 37 foram analisados de acordo com a metodologia de superfície de respostas, utilizando-se o *software* Statistica 6.0. Na Tabela 38, são apresentados os resultados fornecidos pelo *software* na análise dos coeficientes de regressão do modelo codificado.

Tabela 38 – Coeficientes de regressão do modelo matemático codificado correspondente ao rendimento de secagem de inulina por atomização em *spray dryer* laboratorial em função da temperatura de secagem, da velocidade de rotação da bomba peristáltica e da temperatura de alimentação.

Coeficientes	$R^2 = 0,866$			
	Coef. Regressão	DP	Teste t (7)	Teste p
b_0	0,416	0,006	75,579	0,008
b_1	0,070	0,006	11,333	0,056
b_2	-0,221	0,006	-35,970	0,018
b_3	0,059	0,006	9,601	0,066
b_{12}	0,001	0,006	0,114	0,928
b_{13}	0,007	0,006	1,168	0,451
b_{23}	-0,032	0,006	-5,195	0,121

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 38 nota-se que, para um nível de confiança de 95%, os coeficientes b_0 , b_1 e b_2 foram estatisticamente significativos, ou seja, além da média, a temperatura de secagem e a velocidade de rotação da bomba peristáltica tiveram efeitos significativos sobre o rendimento de secagem, dentro do intervalo analisado.

Os efeitos de interação entre as variáveis independentes não foram estatisticamente significativos, a 95% de confiança. A temperatura do precipitado na alimentação, por sua vez, teve um efeito positivo sobre o rendimento, que poderia ser considerado como significativo a 93% de confiança.

Considerando-se uma confiança de 95%, o modelo matemático codificado que representa o rendimento do processo de secagem, inicialmente descrito pela Equação (24), se reduz a um modelo de três parâmetros, apresentado na Equação (38). O valor de R^2 correspondente ao ajuste dos dados experimentais a esse modelo foi de 0,799.

$$RS = 0,416 + 0,070 \cdot T_e - 0,221 \cdot V_b \quad (31)$$

A validade do modelo matemático codificado representado pela Equação (31) foi verificada através do cálculo da análise de variância correspondente (ANOVA), a qual pode ser observada na Tabela 39.

Tabela 39 – Análise de variância correspondente ao modelo matemático codificado reduzido do rendimento de secagem do precipitado de inulina (Equação 31), avaliado com 95% de confiança.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
Regressão	0,4304	2	0,2152	13,88	4,74
Resíduos	0,1085	7	0,0155		
Falta de ajuste	0,1082	6	0,0180	59,59	234,00
Erro Puro	0,0003	1	0,0003		
Total	0,5389	9	0,0599		

Observando-se os valores apresentados na análise de variância (Tabela 39), nota-se que, para uma confiança de 95%, o valor de F calculado entre a regressão e os resíduos é superior ao valor de F tabelado e que o valor de F calculado entre a falta de ajuste e o erro puro é inferior ao valor de F tabelado.

O desvio relativo médio calculado entre os valores do rendimento de secagem resultantes da Equação (31) e os valores experimentais foi de 33,08%, que é um valor relativamente alto. No entanto, considerando-se a grande variabilidade dos dados experimentais, resultantes dos constantes problemas operacionais envolvidos no processo de secagem, esse valor pode ser considerado com aceitável.

Dessa forma, considerando-se os resultados da ANOVA associados aos valores do desvio relativo médio e de R^2 , pode-se considerar que o modelo matemático apresentado na Equação (31) é válido e pode ser utilizado para mostrar a tendência observada nos dados experimentais.

A partir do modelo codificado reduzido proposto pela Equação (31), construiu-se a superfície de respostas e a curva de contorno correspondentes, apresentadas na Figura 55.

Analisando-se a Figura 55, nota-se que, dentro da faixa de valores analisada, a temperatura de secagem teve um efeito positivo sobre o rendimento, ao passo que a velocidade de rotação da bomba teve um efeito negativo, ou seja, melhores rendimentos de secagem são obtidos sob maiores temperaturas e sob menores velocidades de rotação da bomba peristáltica.

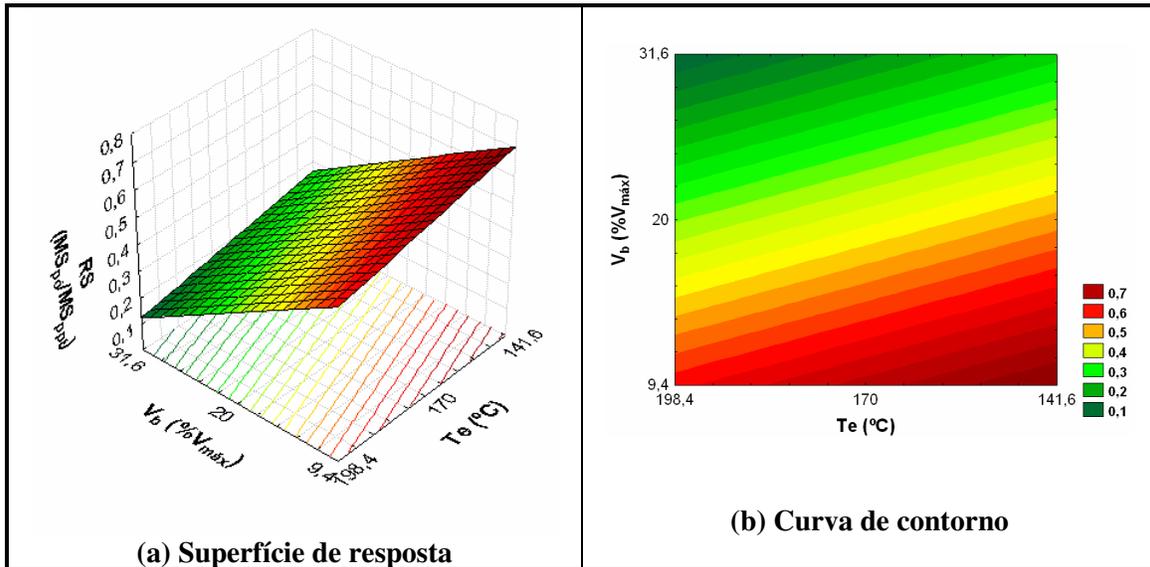


Figura 55 – Superfície de resposta e curva de contorno correspondentes ao rendimento de secagem do precipitado de inulina, em função da temperatura de secagem e da velocidade de rotação da bomba peristáltica.

Esse resultado pode ser associado ao fato de que o processo de transferência de calor e massa que ocorre durante a secagem é mais eficiente quando realizado sob maiores temperaturas e menores vazões mássicas. Altas velocidades de rotação estão associadas a vazões mássicas elevadas, ou seja, uma grande quantidade de produto é atomizada na câmara de secagem ao mesmo tempo, tornando o processo de transferência de calor menos eficiente e acarretando em uma série de problemas operacionais, como o entupimento do bico de atomização, o gotejamento de amostra e a aderência de grande quantidade de pó na coluna de secagem. Esses problemas são inerentes às condições operacionais e às características da amostra. Uma vez que o precipitado de inulina é uma solução concentrada de açúcar, apresenta propriedades físicas como elevada viscosidade sob baixas taxas de deformação e uma pegajosidade característica dos açúcares, que contribuem para os baixos rendimentos do processo sob vazões mássicas elevadas.

Esses resultados, de acordo com os valores apresentados na Tabela 38, independem da temperatura do precipitado de inulina na alimentação. No entanto, a temperatura de alimentação pode ser considerada como significativa ao nível de 93% de confiança, com um efeito positivo sobre o rendimento mássico. Por essa razão, com a finalidade de verificar a validade dos resultados obtidos e definir a condição ótima para o processo de secagem, foram estabelecidos dois planejamentos centrais compostos 2^2 , com 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, nos quais a temperatura de alimentação foi mantida constante nos níveis -1 (25°C) e $+1$ (60°C), conforme foi descrito na metodologia. As variáveis independentes consideradas foram a temperatura de secagem e a velocidade de rotação da bomba peristáltica. Os pontos axiais foram definidos com base na tendência observada na Figura 55, sendo que o nível $+1,68$ da temperatura de secagem foi fixado em 210°C e o nível $-1,68$, da velocidade de rotação da bomba peristáltica, foi fixado em 5%.

5.4.2.1.2 Planejamentos centrais compostos 2^2 com 4 pontos axiais

Na Tabela 40, estão apresentados os resultados obtidos em cada um dos 11 ensaios de secagem em *spray dryer* laboratorial, realizados com o precipitado de inulina mantido às temperaturas de 25 e 60°C na alimentação. São apresentados os valores da massa total de precipitado utilizada na alimentação do secador (35,96% de sólidos totais), da massa total e da umidade dos pós resultantes do processo de secagem e do rendimento de secagem, calculado como a razão entre a massa de sólidos na entrada e na saída do secador.

Observando-se os resultados apresentados na Tabela 40, nota-se que o rendimento de secagem variou de 11,2 a 61,6%, para a temperatura de 25°C na alimentação, e de 6,2 a 72,2%, para $T_a = 60^{\circ}\text{C}$. Analogamente ao que foi observado no planejamento fatorial 2^3 , os menores rendimentos foram observados quando baixas temperaturas de secagem foram associadas a elevadas velocidades de rotação da bomba peristáltica. Considerando-se, por exemplo, os ensaios de secagens de números 3 e 8, realizados com o precipitado mantido à temperatura de 60°C , foram obtidos os menores rendimentos - 6,2% e 8,4%, respectivamente. Nesses ensaios, a velocidade elevada da bomba - 31 e 35% - associada à alta viscosidade da amostra e a uma baixa temperatura de secagem - 142°C e 170°C - resultou no gotejamento de material dentro da coluna de secagem e na aderência do pó às paredes, ocasionando queda no rendimento. Esse fato pode ser confirmado quando se observa o ensaio de número 4, realizado à temperatura de alimentação de 60°C , no qual a

velocidade da bomba foi relativamente alta (31%), porém, devido à temperatura de secagem mais elevada (198°C), o processo teve um melhor rendimento (30,7%).

Tabela 40 – Dados dos ensaios de secagem de precipitado de inulina correspondentes aos planejamentos centrais compostos 2², com 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, realizados às temperaturas de alimentação de 25 e 60°C - massa de precipitado utilizada na alimentação, massa total e umidade dos pós e rendimento do processo.

Ensaio	T _a = 25°C						T _a = 60°C					
	Mppt (g)	Mpó (g)	Umidade do pó (%)			RS (MS _{pó} /MS _{ppt})	Mppt (g)	Mpó (g)	Umidade do pó (%)			RS (MS _{pó} /MS _{ppt})
			Média	DP	CV (%)				Média	DP	CV (%)	
1	205,03	31,10	4,76	0,10	2,12	0,402	192,09	47,43	3,90	0,03	0,88	0,660
2	197,19	45,13	3,23	0,07	2,15	0,616	173,58	45,11	0,13	0,03	23,46	0,722
3	204,51	9,01	8,37	0,06	0,66	0,112	198,9	4,56	3,34 ^a	-	-	0,062
4	205,23	11,50	4,88	0,00	0,07	0,148	191,56	21,78	2,82	0,07	2,54	0,307
5	199,20	9,33	5,82	0,01	0,21	0,123	193,38	8,33	3,46	0,16	4,61	0,116
6	197,82	33,94	3,56	0,01	0,34	0,460	196,08	28,73	0,47	0,01	1,90	0,406
7	199,52	42,62	3,94	0,04	0,92	0,571	169,01	41,06	0,79	0,21	26,30	0,670
8	202,46	11,44	5,61	0,01	0,16	0,148	192,86	5,98	2,89 ^a	-	-	0,084
9	204,27	17,36	6,59	0,20	3,01	0,221	191,78	31,63	3,04	0,08	2,62	0,445
10	203,81	16,72	5,29	0,16	3,00	0,216	196,13	29,13	2,00	0,03	1,35	0,405
11	200,42	24,73	5,23	0,22	4,15	0,325	188,35	27,36	2,30	0	0,14	0,395

Legenda: a) Análises de umidade realizadas sem repetição devido à quantidade insuficiente de amostra resultante do baixo rendimento do processo de secagem.

Observando-se os resultados de umidade apresentados na Tabela 40, percebe-se que os valores médios de umidade observados para a temperatura de 25°C na alimentação foram superiores aos obtidos para a temperatura de 60°C. Esse fato pode ser explicado pelo aumento na capacidade evaporativa do *spray dryer* com o pré-aquecimento da amostra. Nota-se ainda que, nos ensaios 2 e 7 correspondentes à temperatura de 60°C na alimentação, o desvio relativo médio foi superior a 20%, o que é um valor alto quando se trata de ensaios de umidade. No entanto, esse valor pode ser explicado pela baixa umidade do material, aliado aos problemas operacionais já relatados, sendo que pequenos desvios tornam-se grandes quando comparados com o valor médio.

Conforme foi descrito na metodologia, os rendimentos de secagem foram avaliados através da metodologia de superfície de resposta, para determinação das melhores condições de processo.

A partir dos rendimentos de secagem apresentados na Tabela 40, para cada uma das temperaturas do precipitado, realizou-se um estudo estatístico do processo de secagem de inulina por atomização, utilizando-se o *software* Statística 6.0. Na Tabela 41, são

apresentados os resultados fornecidos pelo *software* na análise dos coeficientes de regressão dos modelos codificados.

Tabela 41 – Coeficientes de regressão dos modelos matemáticos codificados correspondentes aos rendimentos de secagem de inulina por atomização, para o precipitado aquecido às temperaturas de 25 e 60°C.

Coeficientes	$T_a = 25^\circ\text{C}$ $R^2 = 0,9484$				$T_a = 60^\circ\text{C}$ $R^2 = 0,9359$			
	Coef. Regressão	DP	Teste t (7)	Teste p	Coef. Regressão	DP	Teste t (7)	Teste p
b_0	0,254	0,034	7,476	0,001	0,414	0,048	8,557	0,000
b_1	0,091	0,021	4,367	0,007	0,090	0,030	3,025	0,029
b_{11}	0,017	0,025	0,691	0,520	-0,047	0,035	-1,334	0,240
b_2	-0,170	0,021	-8,138	0,000	-0,231	0,030	-7,769	0,001
b_{22}	0,051	0,025	2,069	0,093	0,011	0,035	0,319	0,763
b_{12}	-0,045	0,029	-1,513	0,191	0,046	0,042	1,096	0,323

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 41 nota-se que, para um nível de confiança de 95%, os coeficientes b_0 , b_1 e b_2 foram estatisticamente significativos, ou seja, além da média, a temperatura de secagem e a velocidade de rotação da bomba peristáltica tiveram efeitos lineares estatisticamente significativos sobre o rendimento de secagem, dentro do intervalo analisado, para ambas temperaturas do precipitado.

Para esses resultados, os modelos matemáticos codificados que representam o rendimento dos processos de secagem para os precipitados de inulina mantidos às temperaturas de 25 e 60°C, inicialmente descritos pela Equação (25), se reduziram, respectivamente, aos modelos apresentados nas Equações (32) e (33). Os valores de R^2 correspondentes ao ajuste dos dados experimentais a esses modelos foram de 0,880 e 0,891, respectivamente.

$$RS(T_a = 25^\circ\text{C}) = 0,304 + 0,091 T_e - 0,170 \cdot V_b \quad (32)$$

$$RS(T_a = 60^\circ\text{C}) = 0,388 + 0,090 T_e - 0,231 \cdot V_b \quad (33)$$

Observando-se a Tabela 41, nota-se que o efeito quadrático da velocidade de rotação da bomba peristáltica poderia ser considerado como estatisticamente significativo a 90% de confiança, para a temperatura de alimentação de 25°C. A adição do coeficiente b_{22} resulta em um modelo matemático com valor de R^2 igual a 0,920.

Da mesma forma, o efeito quadrático da temperatura de secagem e o efeito de interação entre as variáveis podem ser considerados como estatisticamente significativos a

90% de confiança, para a temperatura de alimentação de 60°C, resultando em um modelo matemático válido, com valor de R^2 igual a 0,935.

Considerando-se um limite de confiança de 90%, portanto, os modelos matemáticos codificados que representam o rendimento de secagem em função da temperatura de secagem e da velocidade de rotação da bomba peristáltica são os apresentados nas Equações 34 e 35, correspondentes às temperaturas de alimentação de 25 e 60°C, respectivamente.

$$RS (T_a = 25^\circ C) = 0,270 + 0,091 \cdot T_e - 0,170 \cdot V_b + 0,046 \cdot V_b^2 \quad (34)$$

$$RS (T_a = 60^\circ C) = 0,425 + 0,050 \cdot T_e - 0,051 \cdot T_e^2 - 0,231 \cdot V_b + 0,046 \cdot T_e \cdot V_b \quad (35)$$

Adotando-se um limite de confiança de 95%, a validade dos modelos representados pelas Equações (32) e (33) foi verificada através do cálculo das análises de variância correspondentes (ANOVA), as quais são apresentadas na Tabela 42.

Tabela 42 – Análises de variância correspondentes aos modelos matemáticos codificados reduzidos dos rendimentos de secagem dos precipitados de inulina pré-aquecidos às temperaturas de 25 e 60°C, representados pelas equações (22) e (23), respectivamente e avaliados com 95% de confiança.

Fonte de Variação	$T_a = 25^\circ C$ $R^2 = 0,880$					$T_a = 60^\circ C$ $R^2 = 0,891$				
	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab
Regressão	0,295	2	0,148	29,46	4,46	0,489	2	0,244	32,61	4,46
Resíduos	0,040	8	0,005			0,060	8	0,007		
Falta de ajuste	0,032	6	0,005	1,42	19,33	0,059	6	0,010	13,96	19,33
Erro Puro	0,008	2	0,004			0,001	2	0,001		
Total	0,336	10	0,034			0,549	10	0,055		

Observando-se os valores apresentados na análise de variância dos dados de rendimento de secagem, nota-se que, para uma confiança de 95%, o valor de F calculado entre a regressão e os resíduos é superior ao valor de F tabelado, para ambas as temperaturas de alimentação. Ainda em ambos os casos, o valor de F calculado entre a falta de ajuste e o erro puro é inferior ao valor de F tabelado.

O desvio relativo médio calculado entre os valores do rendimento de secagem resultantes da Equação (31) e os valores experimentais foi de 29,26%. Já para a Equação (32), o desvio relativo médio calculado foi de 25,22%. Uma vez que o processo de secagem

de precipitado de inulina em *spray dryer* laboratorial envolveu uma série de problemas operacionais, esses desvios podem ser considerados como aceitáveis. Dessa forma, considerando-se os resultados das ANOVAs e os valores de R^2 , aliados aos valores dos desvios relativos médios, pode-se afirmar que os modelos propostos pelas Equações (31) e (32) representam bem os dados experimentais.

A partir dos modelos codificados reduzidos correspondentes aos rendimentos de secagem, para os precipitados mantidos às temperaturas de 25 e 60°C, representados, respectivamente, pelas Equações (21) e (22), foram construídas as superfícies de resposta apresentada nas Figuras 56 e 57.

Analisando-se as Figuras 56 e 57, nota-se que, dentro da faixa de valores analisada, o aumento da temperatura de secagem e a redução da velocidade de rotação da bomba peristáltica resultam em melhores rendimentos do processo, para ambas temperatura do precipitado de inulina na alimentação.

De acordo com as Figuras 56 e 57, é possível perceber que os melhores rendimentos de secagem são alcançados para processos realizados com rotação da bomba peristáltica em velocidades da ordem de 5% do valor máximo e com temperaturas de secagem superiores a 200°C. Nota-se ainda que, para vazões ainda menores, seria possível obter melhores rendimentos. No entanto, menores vazões não foram avaliadas devido ao aumento substancial que provocam no tempo de processo, com conseqüente entupimento dos bicos de atomização e quebra das agulhas. Da mesma forma, maiores temperaturas poderiam resultar em melhores rendimentos. Entretanto, a faixa de valores analisada está dentro das limitações do equipamento.

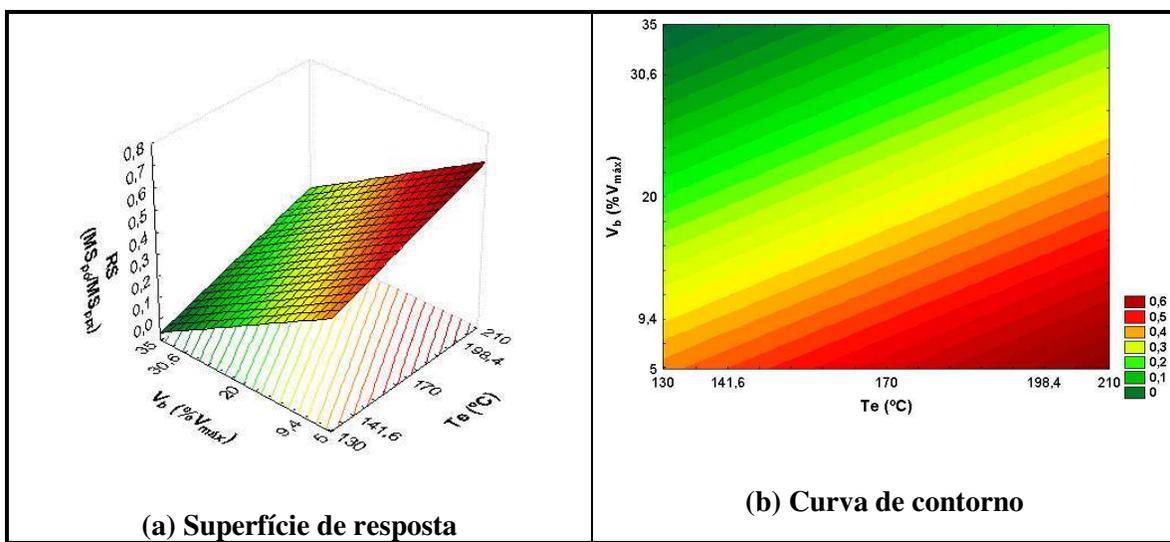


Figura 56 – Superfície de resposta e curva de contorno correspondentes ao rendimento de secagem do precipitado de inulina, mantido à temperatura de 25°C na alimentação.

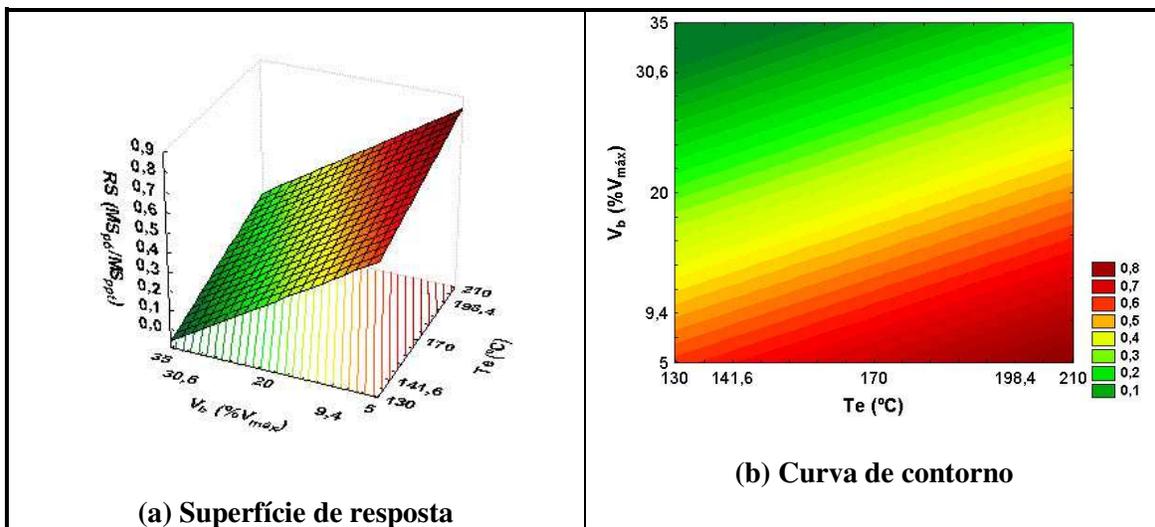


Figura 57 – Superfície de resposta e curva de contorno correspondentes ao rendimento de secagem do precipitado de inulina, mantido a 60°C durante o processo.

Esse resultado está de acordo com o que foi observado no planejamento fatorial completo 2^3 onde se observou que a temperatura de secagem tem um efeito positivo sobre o rendimento, ao passo que a velocidade de rotação da bomba peristáltica tem um efeito negativo. Esses resultados se mostraram independentes da temperatura de alimentação, dentro da faixa de valores analisada, a um nível de confiança de 95%. No entanto, para que seja possível comparar os resultados, é preciso validar os modelos.

5.4.2.1.3 Determinação das melhores condições de secagem e validação dos modelos

Considerando-se os resultados apresentados no subitem 5.4.2.1.2, pode-se concluir que as melhores condições para secagem de precipitado de inulina em *spray dryer* laboratorial, para o precipitado de inulina mantido às temperaturas de 25 e 60°C na alimentação do secador, são:

- ✓ temperatura de secagem: 210°C;
- ✓ velocidade de rotação da bomba peristáltica: 5% $V_{\text{máx}}$.

Esses valores foram definidos a partir dos melhores resultados de rendimento, dentro das limitações do equipamento e considerando-se as melhores condições operacionais do processo de secagem.

A partir desses resultados, foram realizados, em duplicata, ensaios de secagem sob condições ótimas, com o precipitado de inulina mantido às temperaturas de 25 e 60°C na alimentação. Na Tabela 43, são apresentados os valores médios de temperatura de saída observados em cada um dos ensaios de secagem, realizados sob as melhores condições de secagem, para os precipitados de inulina mantidos às temperaturas de 25 e 60°C na alimentação do *spray dryer*, assim como as condições operacionais de temperatura de secagem e velocidade de rotação da bomba peristáltica, os valores correspondentes à umidade dos pós e o rendimento de secagem.

Tabela 43– Valores médios de temperaturas de saída, umidade dos pós e rendimento do processo, resultantes dos ensaios de secagem realizados sob as melhores condições operacionais, para os precipitados de inulina mantidos às temperaturas de 25 e 60°C na alimentação do *spray dryer*.

Ta (°C)	Condições Operacionais		Ts (°C)			Umidade pó (%)			RS (MS _{pó} /MS _{ppt})		
	Te(°C)	Vb (%V _{máx})	Média	DP	CV (%)	Média	DP	CV (%)	Média	DP	CV (%)
25	210	5	123,58	3,65	2,96	0,43	0,04	10,30	0,650	0,079	12,33
60	210	5	134,66	8,61	6,39	0,83	0,08	9,90	0,584	0,066	11,39

Para que validar os modelos matemáticos propostos pelas Equações (32) e (33), é preciso comparar o rendimento calculado sob as melhores condições de secagem com os valores experimentais obtidos, considerando-se o coeficiente de variação. Na Tabela 44, são apresentados os valores de rendimento calculados pelas Equações (32) e (33) para as melhores condições de secagem, que correspondem aos níveis +1,41, para a temperatura de secagem, e -1,41, para a velocidade de rotação da bomba peristáltica. Também são

apresentados os valores de desvio relativo calculados entre os valores experimentais e preditos.

Tabela 44 – Cálculo do desvio relativo médio entre os valores de rendimento de secagem preditos pelas Equações (32) e (33) e os valores experimentais.

Equação	Ta (°C)	Condição ótima		RS (Mspó/MSppt)		DR (%)
		Te	Vb	Calculado	Experimental	
(32)	25	1,41	-1,41	0,671	0,650	3,34
(33)	60	1,41	-1,41	0,840	0,584	43,95

Os resultados apresentados na Tabela 44 levam à conclusão que o modelo matemático proposto pela Equação (32) pode ser considerado válido, pois o desvio relativo foi de 3,34% e a diferença entre os valores experimental e calculado está dentro do previsto pelo coeficiente de variação (Tabela 43).

Pela Equação (33), o desvio relativo calculado foi da ordem de 44% e a diferença entre os valores predito e experimental foi superior ao coeficiente de variação estimado (Tabela 43). Essa variabilidade nos resultados pode ser associada aos diversos problemas operacionais mencionados na discussão dos resultados, os quais foram mais constantes nos processos realizados à temperatura de 60°C na alimentação. Dessa forma, pode-se concluir que esse modelo não é preditivo.

Assim, a partir dos resultados experimentais obtidos sob as melhores condições de secagem (Tabela 44), considerando os coeficientes de variação da ordem de 12%, pode-se concluir que não houve diferença significativa entre os rendimentos dos processos realizados sob diferentes temperaturas de alimentação. Esse resultado está de acordo com o observado no subitem 5.4.2.1.1, onde a análise de superfície de resposta mostrou que a temperatura de alimentação não teve efeito estatisticamente significativo sobre o rendimento do processo de secagem.

Portanto, considerando os problemas operacionais associados ao aquecimento do precipitado de inulina à temperatura de 60°C na alimentação do *spray dryer* laboratorial, aliados ao gasto energético envolvido, pode-se concluir que o aquecimento do precipitado de inulina na alimentação do secador, dentro da faixa de valores estudada, não melhora o rendimento do processo e, portanto, não é recomendado.

A partir dos resultados apresentados e dentro das faixas de valores estudadas, estabeleceu-se como a melhor condição de secagem de precipitado de inulina em *spray*

dryer laboratorial a temperatura de 210°C, com uma velocidade de rotação da bomba peristáltica de 5% da velocidade máxima, mantendo-se o material à temperatura ambiente (25°C) na alimentação do secador. Sob essas condições, os valores médios da temperatura de saída do ar de secagem e da vazão mássica foram de 122°C e 3,11g/min, respectivamente.

5.4.2.2 Temperatura de saída

Na Tabela 45, são apresentados os valores médios de temperatura de saída observados em cada um dos ensaios de secagem correspondentes aos planejamentos centrais compostos 2², com 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, realizados para os precipitados de inulina mantidos às temperaturas de 25 e 60°C, na alimentação do *spray dryer*.

Tabela 45 – Temperaturas de saída resultantes dos ensaios de secagem de precipitado de inulina correspondentes aos planejamentos centrais compostos 2² com 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, realizados para os precipitados de inulina mantidos às temperaturas de 25 e 60°C na alimentação do *spray dryer*.

Ensaio	Condições operacionais		Ts (°C)					
	Te (°C)	Vb (% V _{max})	25°C			60°C		
			Média	DP	CV (%)	Média	DP	CV (%)
1	142	9	82,10	2,69	3,27	58,83	3,19	5,42
2	198	9	108,56	6,11	5,62	107,73	4,68	4,35
3	142	31	64,83	7,41	11,44	42,40	6,66	15,70
4	198	31	90,67	11,27	12,43	57,40	2,80	4,87
5	130	20	64,50	3,30	5,11	49,75	7,89	15,85
6	210	20	107,78	3,53	3,27	91,14	6,41	7,04
7	170	5	89,64	5,90	6,59	106,09	9,95	9,38
8	170	35	66,17	4,88	7,37	48,33	11,17	23,10
9	170	20	68,50	5,26	7,69	55,00	5,90	10,73
10	170	20	73,13	2,30	3,14	79,89	5,56	6,95
11	170	20	83,75	6,41	7,65	80,88	4,55	5,63

Observando-se os resultados apresentados na Tabela 45, nota-se que, para a temperatura de 25°C na alimentação do *spray dryer*, a temperatura de saída do ar variou de 65°C a 108°C, sendo que os menores valores foram observados nos ensaios 3 e 8, nos quais baixas temperaturas de secagem foram associadas a altas velocidades de rotação da bomba

peristáltica. Os resultados observados nos ensaios realizados à temperatura de 60°C na alimentação foram similares, com a temperatura de saída variando de 42 a 108°C.

Os efeitos da temperatura de secagem e da velocidade da bomba sobre a temperatura de saída da inulina em pó foram avaliados através do *software* Statistica 6.0. Os resultados obtidos podem ser visualizados nos diagramas de efeitos, apresentados na Figura 58, onde a linha de $p = 0,05$ indica os resultados estatisticamente significativos a 95% de confiança.

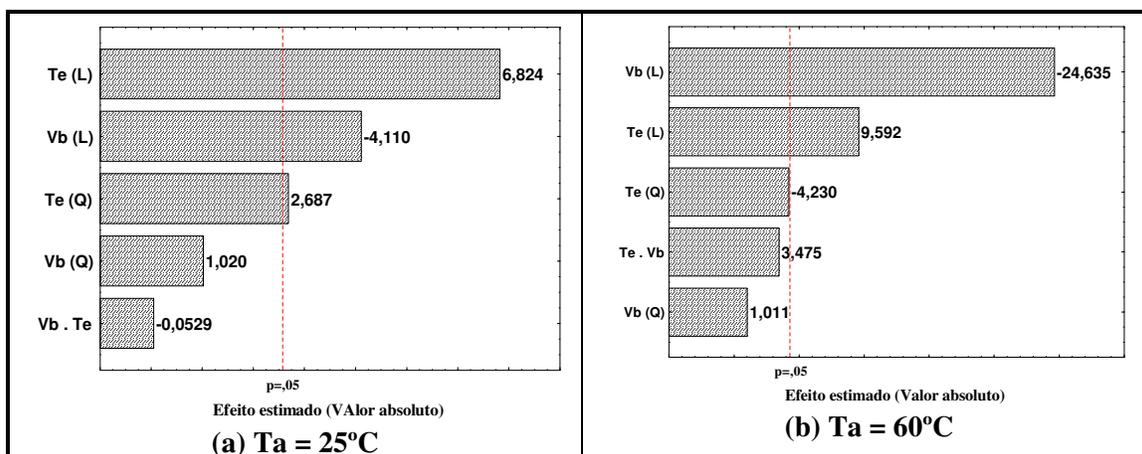


Figura 58 – Diagramas de efeitos da temperatura de secagem e da velocidade de rotação da bomba peristáltica sobre a temperatura de saída, para os processos de secagem em *spray dryer* laboratorial realizados com o precipitado de inulina mantido às temperaturas de 25 e 60°C, avaliados a 95% de confiança.

Analisando-se a Figura 58 nota-se que, a 95% de confiança, para ambas as temperaturas de alimentação, a velocidade de rotação da bomba peristáltica teve um efeito negativo sobre a temperatura de saída, ao passo que a temperatura de secagem teve um efeito positivo. Esse resultado já era esperado, uma vez que maiores temperaturas provocam uma maior transferência de calor e menores vazões permitem um menor consumo de energia devido à menor quantidade de produto a ser aquecida.

Pela Figuras 58(a) e 58(b), observa-se que o efeito da velocidade de rotação da bomba peristáltica foi muito maior para a alimentação realizada a 60° do que a 25°C. Essa diferença pode ser explicada pelo aumento da viscosidade do precipitado de inulina com a temperatura, o que causou uma maior dificuldade no bombeamento da amostra, além de outros problemas operacionais já mencionados anteriormente, como o entupimento do bico de atomização e o gotejamento de material.

Os resultados obtidos podem ser confirmados comparando-se os resultados apresentados nas Tabelas 43 e 34, relativos aos ensaios de secagem realizados sob as melhores condições de processo. Para $T_a = 25^\circ\text{C}$, a temperatura de saída foi da ordem de 124°C , que é cerca de 16°C superior ao máximo valor, observado nos ensaios 2 e 6. Analogamente, para $T_a = 60^\circ\text{C}$, a temperatura de saída foi da ordem de 135°C , cerca de 30°C superior ao máximo valor, observado nos ensaios 2 e 6. Uma vez que as melhores condições de secagem ocorreram sob as menores velocidades de rotação da bomba (5%) e maiores temperaturas de secagem (210°C), era esperado que houvesse um aumento na temperatura de saída do ar.

5.5 ANÁLISE DA ESTABILIDADE DA INULINA EM PÓ À TEMPERATURA AMBIENTE

5.5.1 Umidade de equilíbrio

A inulina em pó resultante das melhores condições de secagem (0,43% de umidade inicial) foi armazenada à temperatura de 25°C em ambientes com diferentes umidades, por um intervalo de tempo suficiente para que fosse atingido o equilíbrio. Uma vez que a inulina em pó possui uma baixa umidade inicial, houve uma absorção de água pelo produto em todas as condições ambientes, resultando em um acréscimo na umidade de equilíbrio, que variou de 0,0181 a 0,1944 (base seca). Na Tabela 46, são visualizados os valores médios de umidade de equilíbrio correspondentes às atividades de água do ambiente.

Tabela 46 – Umidades de equilíbrio de inulina em pó armazenada sob diferentes condições de atividade de água, à temperatura de 25°C .

Sal	a_w	XE	
		Base úmida (%)	Base seca ($\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{ms}}$)
KOH	0,0823	1,78	0,0181
LiCl	0,1130	2,70	0,0278
KF	0,3085	6,26	0,0668
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,5289	8,25	0,0899
NaBr	0,5757	9,68	0,1068
KI	0,6886	10,60	0,1185
$\text{Na}(\text{NO}_3)$	0,7425	11,49	0,1298
KCl ^a	0,8099	12,60	0,1441
$\text{K}(\text{NO}_3)$ ^a	0,9358	16,28	0,1944

Legenda: a) Condições em que a inulina foi contaminada por fungos.

Devido às condições propícias, proporcionadas pelo elevado teor de carboidratos da inulina e pela alta disponibilidade de água, os materiais armazenados em ambientes com atividade de água superior a 0,7425 foram contaminados por fungos antes que o equilíbrio fosse atingido, como pode ser observado na Figura 59. Considerando-se que houve uma alteração na composição da inulina, esses resultados não foram considerados para o ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos.

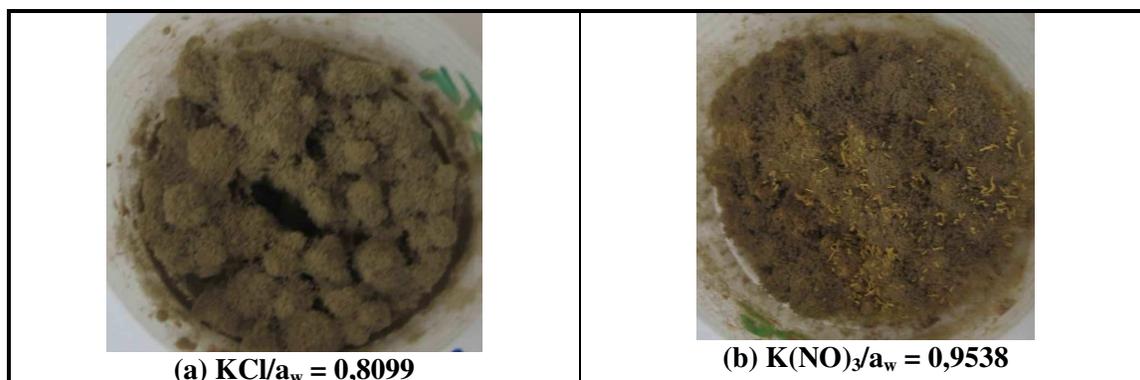


Figura 59 – Amostras de inulina em pó contaminadas por fungos durante as análises de umidade de equilíbrio.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 46, foi traçada a isoterma de sorção da inulina em pó à temperatura de 25°C, a qual pode ser observada na Figura 60. Nessa isoterma, estão apresentados todos os valores obtidos para a umidade de equilíbrio, lembrando que os valores correspondentes às atividades de água superiores a 0,7425 não foram considerados para fins da modelagem matemática.

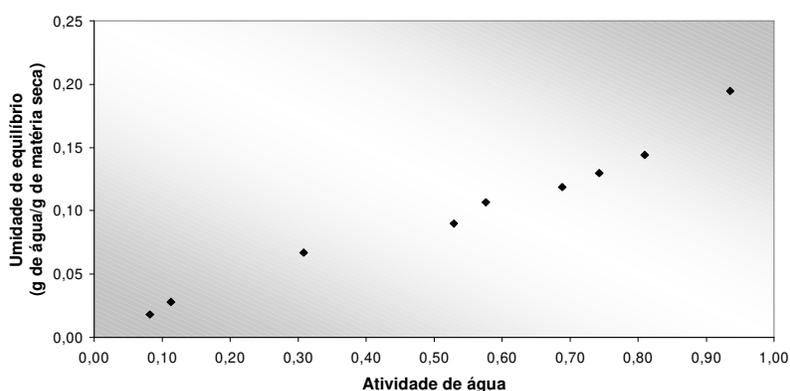


Figura 60 – Isoterma de sorção da inulina em pó à temperatura de 25°C.

A isoterma de sorção da inulina em pó, à temperatura de 25°C, apresentou um formato sigmoidal típico de alimentos e materiais biológicos (tipo II), diferentemente dos açúcares cristalinos, que geralmente apresentam isotermas do tipo III (ROOS, 1995a).

ZIMERI & KOKINI (2002) determinaram a isoterma de sorção de inulina comercial, à temperatura de 25°C, e verificaram um comportamento semelhante.

LEITE, PARK, RAMALHO (2002a) e NOGUEIRA (2001) determinaram as isotermas de sorção para amostras de inulina encapsuladas com amidos hidrolisados e modificados, avaliadas sob a temperatura de 25°C, e verificaram um comportamento do tipo III, típico de açúcares. BERGHOFER et al. (1993) e NOGUEIRA (2001) também determinaram a isoterma de sorção de sistemas de inulina em pó, à temperatura de 25°C, e encontraram um comportamento semelhante. NOGUEIRA (2001) observou umidades de equilíbrio com valores variando de 0,05 a 0,35, para atividades de água entre 0,11 e 0,75.

Os parâmetros de ajuste dos dados experimentais (Tabela 46) aos diferentes modelos matemáticos (Tabela 3), assim como os valores de R^2 e os desvios relativos médios correspondentes estão apresentados na Tabela 47. A partir dos parâmetros de ajuste estimados para os modelos matemáticos, foram traçadas as isotermas preditas, comparativamente aos dados experimentais (Figura 61).

Tabela 47 – Parâmetros de ajuste dos dados experimentais da isoterma de sorção da inulina em pó à temperatura de 25°C aos modelos matemáticos de BET, BET linear, GAB, Halsey, Langmuir, Oswin e Peleg, valores de R^2 e de DRM correspondentes.

Modelos	Parâmetros		R^2	DRM
BET	X_m	0,5779	0,9944	4,49%
	C_{BET}	0,4841		
	n_{BET}	0,8487		
BET linear	X_m	0,0388	0,9341	14,60%
	C_{BET}	8,8187		
GAB	X_m	0,3140	0,9944	4,48%
	C_{GAB}	7,6934		
	K_{GAB}	0,1004		
Halsey	A_H	0,0835	0,9500	18,12%
	b_H	0,8473		
Langmuir	X_m	0,3508	0,9941	4,34%
	C_L	0,7605		
Oswin	A_O	0,0791	0,9776	10,62%
	B_O	0,5099		
Peleg	k_1	0,0843	0,9951	5,28%
	n_1	0,8760		
	k_2	0,0842		
	n_2	0,8761		

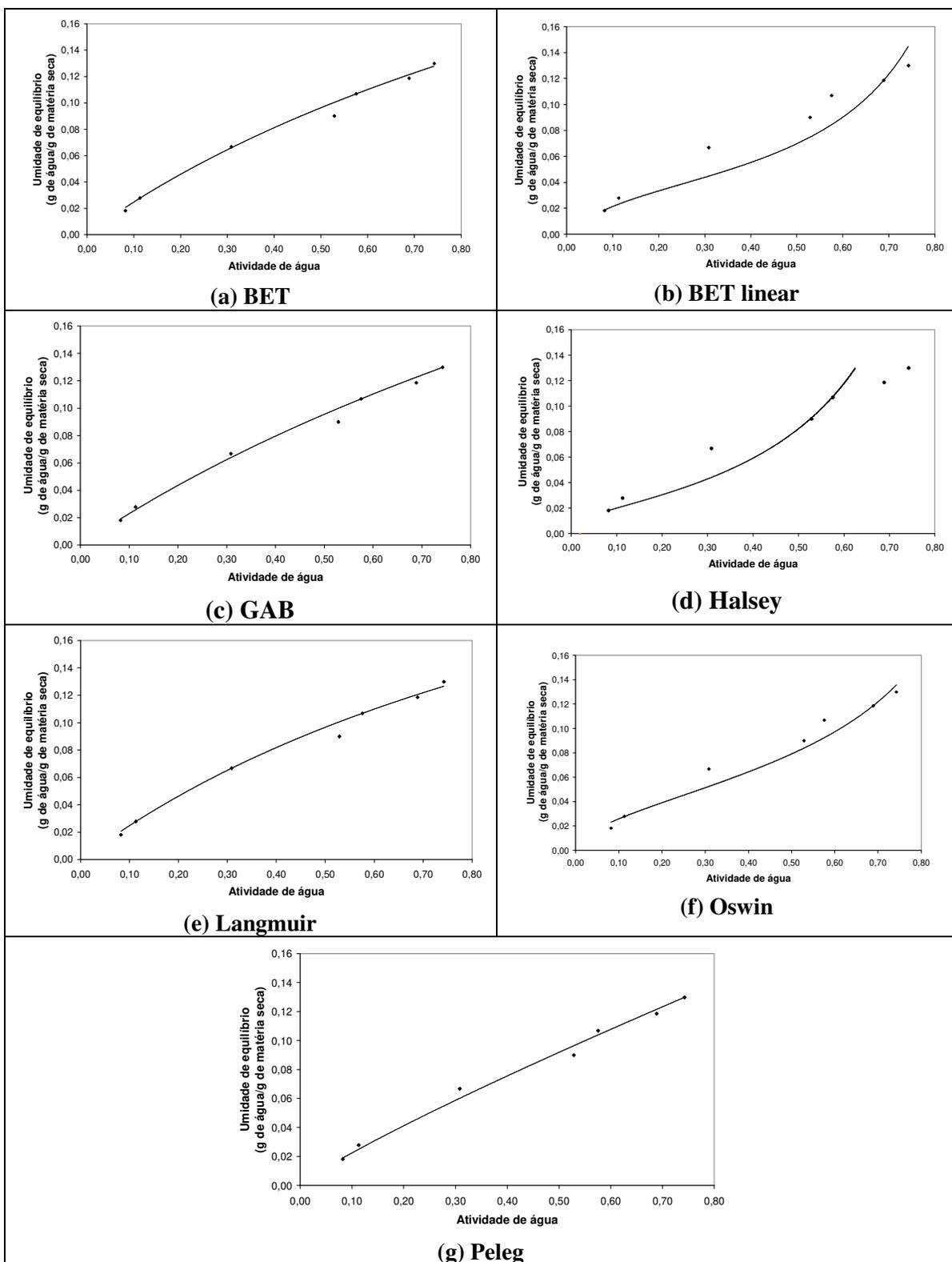


Figura 61 – Ajuste dos dados experimentais da isoterma de sorção de inulina em pó, determinada à temperatura de 25°C, aos modelos matemáticos de BET, BET linear, GAB, Halsey, Langmuir, Oswin e Peleg.

A partir dos dados de DRM e de R^2 apresentados na Tabela 47, pode-se concluir que os modelos de BET, GAB, Langmuir e Peleg são os que melhor representam a isoterma de sorção de inulina em pó, à temperatura de 25°C. Observando-se o ajuste gráfico dos dados a esses modelos, percebe-se que todos eles tiveram um comportamento aproximadamente linear, o que resultou nos baixos valores de DRM. Essa linearidade pode ser explicada pelo fato de os dados obtidos sob atividades de água superiores a 0,7425 não terem sido considerados, devido à contaminação das amostras.

ZIMERI & KOKINI (2002) determinaram que a isoterma de sorção da inulina comercial, à temperatura de 25°C, pode ser representada pelo modelo de GAB, com valor da umidade da monocamada da ordem de 7,5%.

NOGUEIRA (2001) determinou que as isotermas de sorção de inulina em pó, com e sem adição de amidos modificados e hidrolisados, podem ser representadas pelo modelo de BET, com os valores do conteúdo de umidade na monocamada de 0,2785, sem amidos, e 0,0522, com adição de amidos, para a temperatura de 25°C.

Os modelos de Oswin e BET linear, apesar de terem resultado em valores de DRM superiores a 10%, tiveram uma boa representação dos dados experimentais, predizendo um maior aumento na umidade de equilíbrio para atividades de água superiores a 0,7. Esse resultado está de acordo com o observado por LEITE, PARK, RAMALHO (2002a) que determinaram as isotermas de sorção de inulina em pó, encapsulada com amidos hidrolisados e modificados, para as temperaturas de 25, 35 e 45°C. Os autores observaram que, a partir de atividades de água na faixa de 0,7, há um aumento mais acentuado na umidade de equilíbrio com o aumento da atividade de água. Os autores observaram ainda uma inversão no comportamento da isoterma de sorção, havendo uma tendência ao aumento na umidade de equilíbrio com o aumento da temperatura.

Esse comportamento é comum em alimentos com altos teores de açúcar, que adsorvem pequenas quantidades de água quando são submetidos a ambientes com baixas umidades relativas e grandes quantidades de água, em ambientes com umidades relativas elevadas (SAMANIEGO-ESGUERRA, BOAG, ROBERTSON, 1990).

5.5.2 Análise da microestrutura

5.5.2.1 Microestrutura do precipitado de inulina em pó

Na Figura 62, são apresentadas as imagens macroscópicas e microscópicas da inulina em pó resultantes das melhores condições de secagem em *spray dryer* laboratorial.

Analisando-se a Figura 62(a), nota-se que o precipitado de inulina em pó obtido sob as melhores condições de secagem por atomização em *spray dryer* laboratorial é um pó fino e esbranquiçado, com uma forte tendência à aglomeração, provavelmente devida à sua alta higroscopicidade. Pelas Figuras 62(b) a 62(d), observa-se que esse pó é formado por partículas esféricas de diâmetro variado. As esferas apresentam, em sua maioria, superfície lisa, havendo algumas partículas com leve rugosidade superficial.

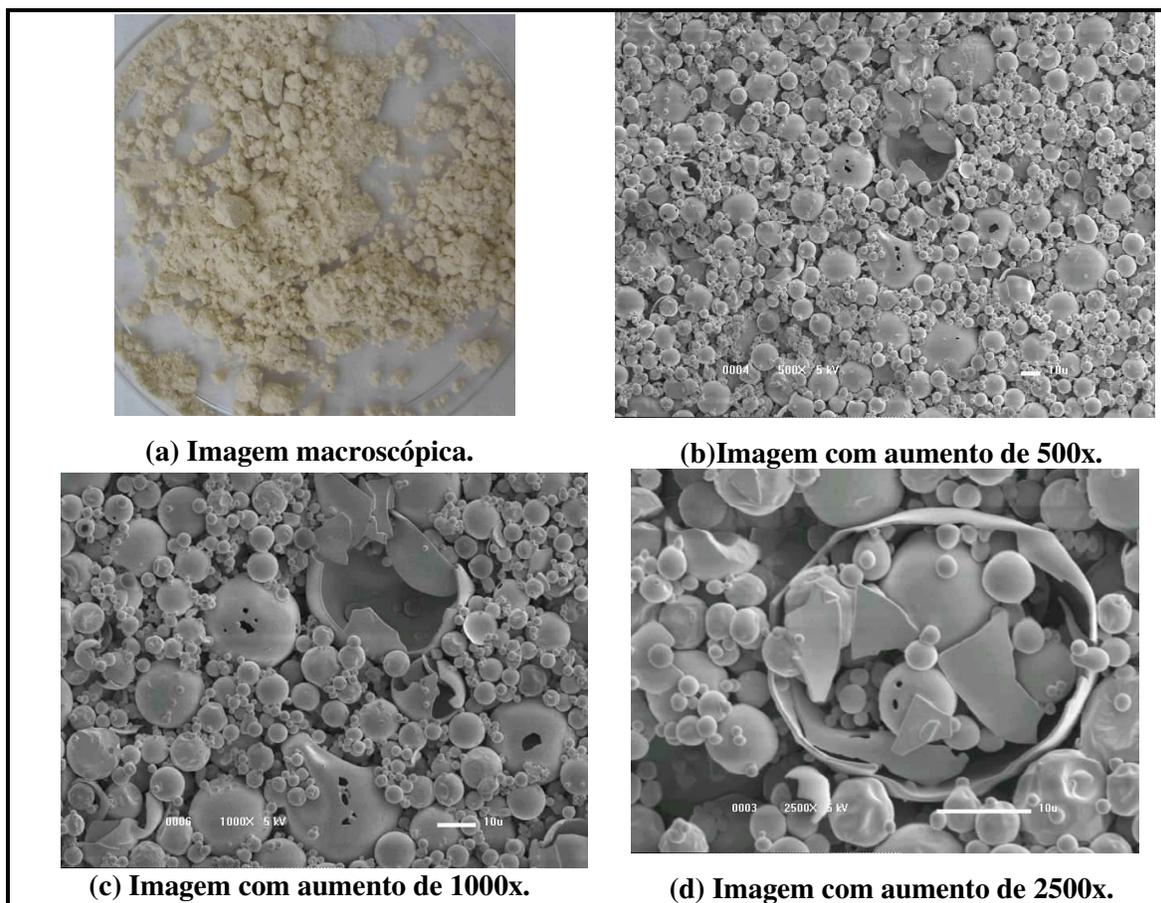


Figura 62 – Imagens macroscópicas e microscópicas do pó resultante do processo de secagem de precipitado de inulina em *spray dryer* laboratorial sob as melhores condições de operação.

LEITE, PARK, RAMALHO (2002b) estudaram a microestrutura de inulina em pó, obtida através da secagem de precipitado de inulina em *spray dryer* laboratorial, com e sem a adição de amidos hidrolisados e modificados, com a função de agentes encapsulantes. Os ensaios de secagem foram conduzidos com temperatura de secagem entre 186 e 193°C. Os autores observaram que o produto que não sofreu microencapsulação apresentou partículas esféricas, de tamanho variado, com uma tendência à aglomeração das de menor diâmetro em torno das maiores, além de uma grande quantidade de partículas com superfície rugosa.

NOGUEIRA (2001) estudou o efeito das temperaturas de entrada e de saída do ar de secagem e da adição de agentes encapsulantes sobre a microestrutura de inulina em pó. A autora observou que os produtos que foram secos à temperatura de 130°C apresentaram microestrutura com tendência à formação de esferas de diferentes tamanhos, mas com muitas rugas em toda extensão da superfície. Aumentando-se a temperatura para 200°C, com uma temperatura de saída de 119°C, a autora observou a formação das mesmas estruturas esféricas, porém, com superfície externa mais homogênea, apresentando apenas uma leve rugosidade.

A formação de superfícies rugosas é uma característica indesejável, muito freqüente em polímeros. De acordo com ROSENBERG, KOPELMAN, TALMON (1985), a formação de microestruturas deste tipo afeta as condições de escoamento do material.

RE (1998) relata que as imperfeições superficiais - como rugosidades, fissuras ou colapso - ocorrem quando há um lento processo de formação de filme durante a secagem das gotículas atomizadas. O aumento da temperatura de secagem, por sua vez, aumenta a taxa de formação de filme na superfície da gota. O autor associa a presença de dentes superficiais ao colapso sofrido pelas gotículas, nos primeiros estágios do processo de secagem.

Dessa maneira, pode-se atribuir a maior formação de superfícies rugosas às menores temperaturas de secagem. Por essa razão, as partículas de precipitado de inulina em pó observadas por LEITE, PARK, RAMALHO (2002b), que foram secas sob temperaturas inferiores a 193°C, mostraram maior rugosidade superficial do que as apresentadas na Figura 62, que foram secas à temperatura de 210°C.

No detalhe apresentado na Figura 62(d), observa-se a formação de uma partícula oca, com esferas de menor diâmetro envoltas por ela. Esse tipo de estrutura foi observado

por NOGUEIRA (2001) e por LEITE, PARK, RAMALHO (2002b), no estudo secagem em *spray dryer* de suspensões compostas por inulina e amidos modificados e hidrolisados, os quais foram aplicados para exercer a função de agentes encapsulantes. RE (1998) atribui a formação dessas grandes esferas ocas à expansão das partículas durante os últimos estágios do processo de secagem.

Para fins comparativos, na Figura 63 são apresentadas imagens microscópicas da inulina comercial Frutafit TEX, da marca Sensus. Assim como o precipitado de inulina em pó apresentado na Figura 62, a inulina comercial é formada por esferas de diferentes diâmetros. Analisando-se a Figura 63, observa-se que as partículas de inulina em pó possuem uma superfície lisa, em sua maioria, havendo pouca incidência de dentes e concavidades. Nota-se ainda a formação de algumas estruturas ovais ou defeituosas.

RE (1998) afirma que viscosidades elevadas dificultam o processo de formação de gotas, resultando na formação de partículas irregulares – ovais ou cilíndricas, por exemplo. No entanto, como as condições de secagem da inulina comercial não são conhecidas, não é possível avaliá-la sob esses aspectos.

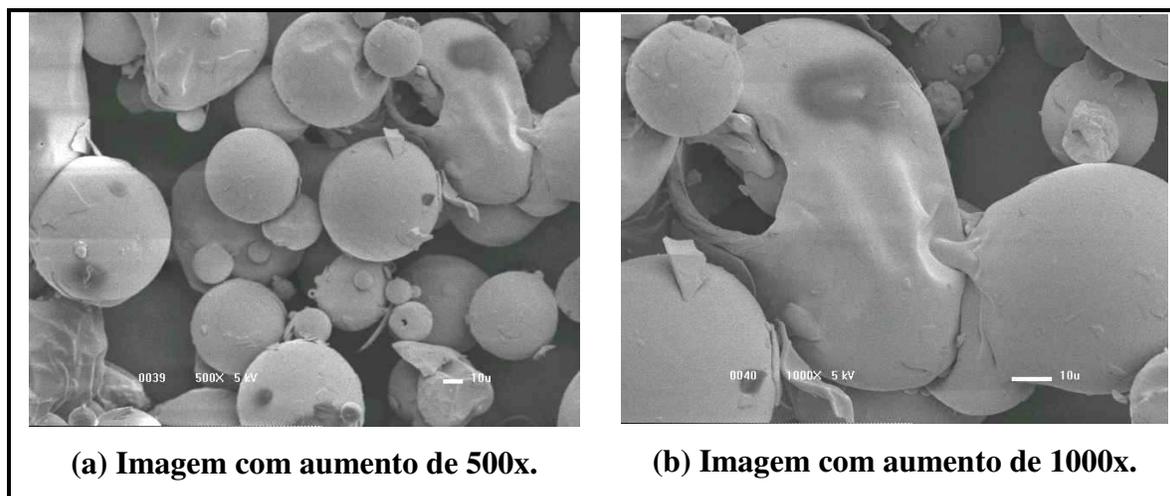


Figura 63 – Imagens microscópicas da inulina em pó comercial Frutafit TEX, marca Sensus.

Comparando-se as Figuras 62 e 63, nota-se que a inulina comercial possui um diâmetro consideravelmente maior do que o precipitado de inulina em pó. Além disso, percebe-se uma menor ocorrência de rugosidades na inulina comercial. Essas diferenças podem estar associadas a diversos fatores, como o tipo de secador utilizado, as condições de processo e as características físicas da amostra, na alimentação do *spray dryer*.

Não há estudos relacionando a qualidade da inulina em pó ao tamanho ou ao formato das partículas. No entanto, são desejáveis partículas com poucas imperfeições superficiais, o que garantirá uma maior escoabilidade do produto.

ARSHADI (1993) relata que a influência do tamanho da microcápsula sobre a estabilidade de alguns ingredientes ainda não foi claramente explicada, embora estudos tenham estabelecido que há um tamanho ótimo, tanto para a retenção quanto para a estabilidade do ingrediente nas microcápsulas; sendo que a queda na estabilidade pode ser devida a um maior grau de imperfeição de suas superfícies conforme estas aumentam.

5.5.2.2 *Influência da umidade sobre a microestrutura*

O precipitado de inulina em pó armazenado sob diferentes condições de umidade relativa, à temperatura de 25°C, foi avaliado em microscópio eletrônico de varredura para verificar a influência da umidade sobre a sua estrutura. Nas Figuras 64 a 70, são apresentadas as imagens macroscópicas e microscópicas do precipitado de inulina em pó, quando submetido a diferentes condições de umidade relativa até o equilíbrio, à temperatura de 25°C.

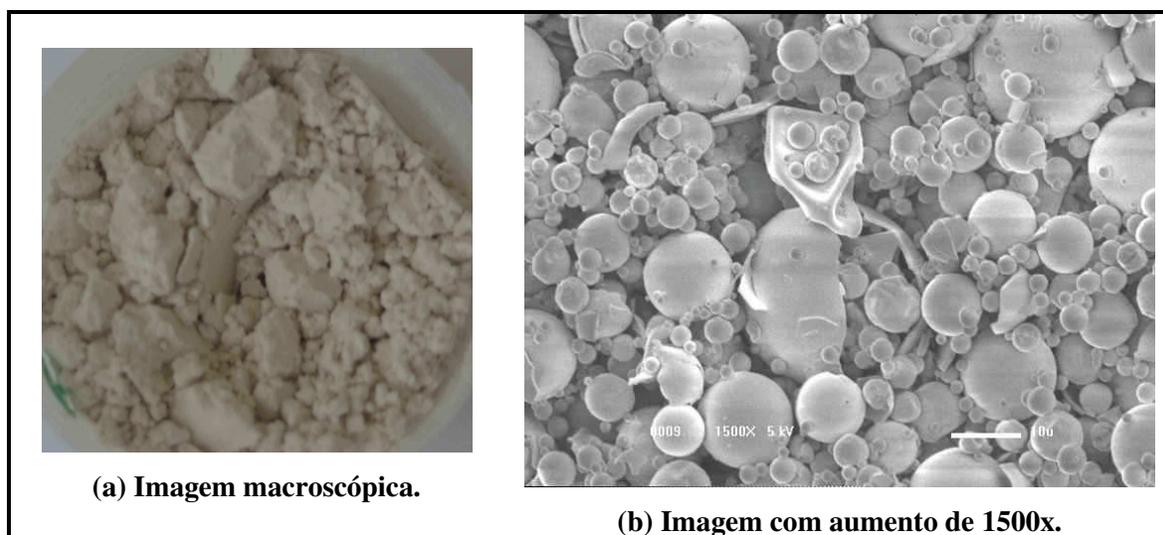


Figura 64 – Imagens macroscópica e microscópicas da inulina em pó mantida em ambiente com $a_w = 0,0823$ até o equilíbrio em 1,78% de umidade média.

De acordo com a Figura 64, percebe-se que o precipitado de inulina em pó, quando armazenado em um ambiente com $a_w = 0,0823$, à temperatura de 25°C, não sofre alterações visíveis em sua microestrutura, apesar do ganho de umidade.

Quando o material é armazenado em ambientes com $a_w = 0,1130$ e $a_w = 0,3085$, observa-se uma maior aglomeração das partículas de menor diâmetro ao redor das maiores como pode ser observado nas Figuras 65 e 66, respectivamente. Essa aglomeração pode ser associada ao ganho de umidade aos níveis de 2,7% e 6,26%, respectivamente e caracteriza a elevada higroscopicidade do material.

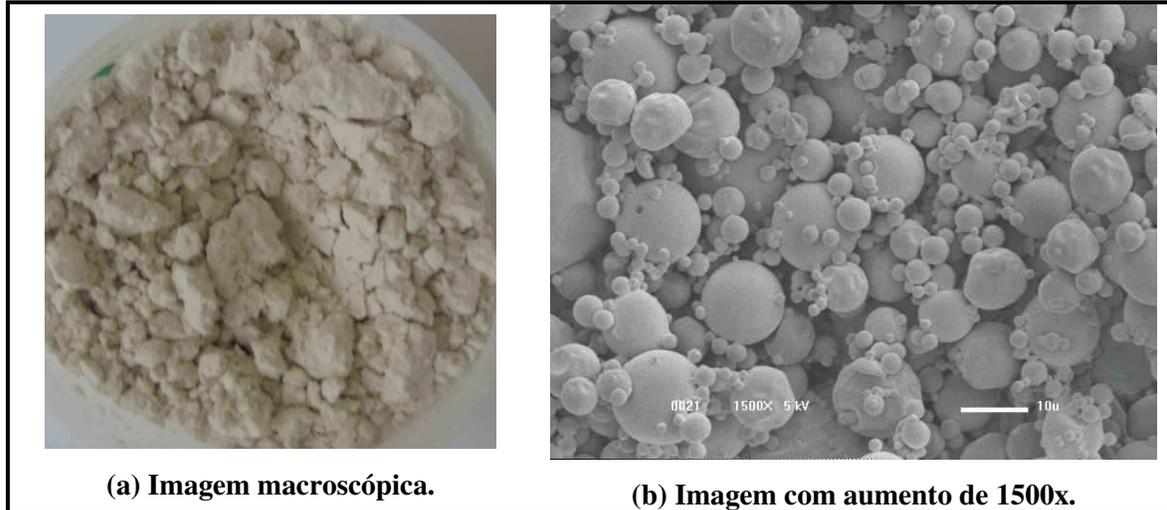


Figura 65 - Imagens macroscópica e microscópicas da inulina em pó mantida em ambiente com $a_w = 0,1130$ até o equilíbrio em 2,70% de umidade.

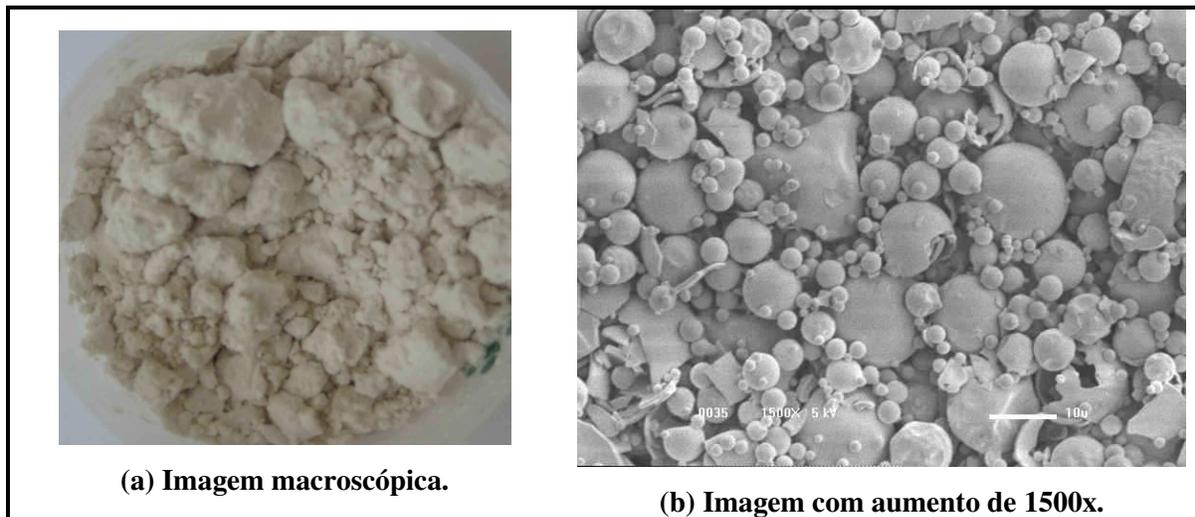


Figura 66 - Imagens macroscópica e microscópicas da inulina em pó mantida em ambiente com $a_w = 0,3085$ até o equilíbrio em 6,26% de umidade.

Observando-se as Figuras 65(a) e 66(a), nota-se que a aglomeração das partículas de menor diâmetro em torno das maiores se reflete em um empelotamento do material, que

afeta suas características, como a escoabilidade. No entanto, apesar do ganho de umidade, as alterações na microestrutura do material ainda não são muito pronunciadas.

Quando o precipitado de inulina em pó é armazenado em ambiente com $a_w = 0,5289$, ele absorve umidade até 8,25% e sofre grandes alterações em sua estrutura, como pode ser observado na Figura 67. O ganho de apenas 2% de umidade, em relação ao material armazenado em ambiente com $a_w = 0,3085$ (Figura 66), provoca a total aglomeração das partículas, havendo a formação de pontes entre as microesferas, como pode ser observado na Figura 67(b). Nas Figuras 67(c) e 67(d), nota-se que os espaços vazios no interior das microesferas já estão praticamente preenchidos, havendo algumas raras concavidades de pouca profundidade.

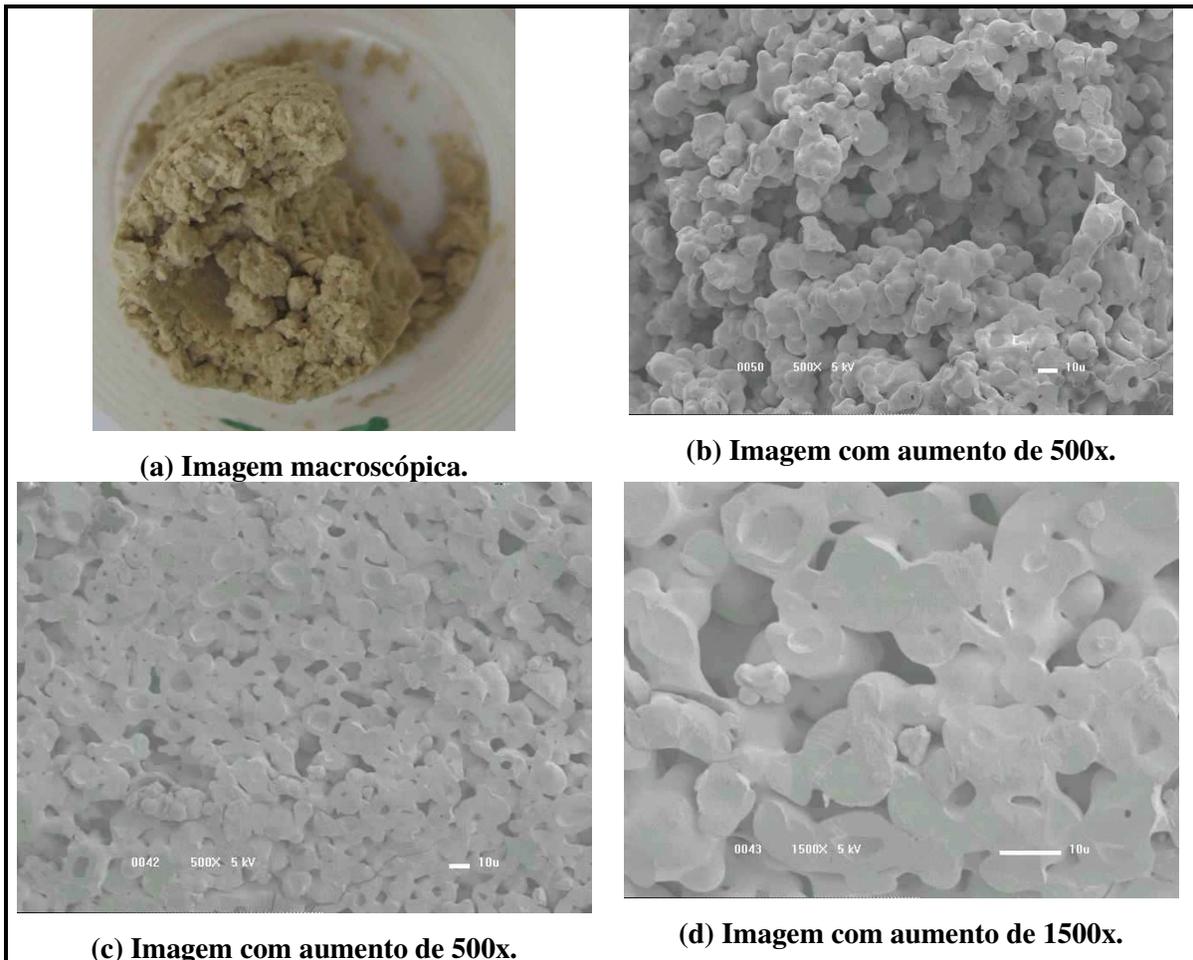


Figura 67 - Imagem macroscópica e imagens microscópicas da inulina em pó mantida em ambiente com $a_w = 0,5289$ até o equilíbrio em 8,25% de umidade.

Observando-se a Figura 67(a), fica claro que a aglomeração das partículas provoca uma total alteração nas características macroscópicas do precipitado de inulina em pó. A umidade absorvida provoca uma aglomeração do material, que perde as suas características de pó e passa a ser uma massa sólida e dura, formada pela união de unidades menores. Observa-se ainda uma mudança na coloração do material, que passa de esbranquiçada para caramelada, aproximando-se da cor inicial do precipitado de inulina.

ZIMERI & KOKINI (2002) estudaram a influência da umidade sobre a cristalinidade da inulina comercial em pó. Os autores observaram que, quando a inulina em pó é armazenada em ambientes com umidade relativa elevada, há um aumento na mobilidade do sistema, facilitada pela absorção de água, que favorece a reorganização do material em uma forma cristalina, mais estável. A absorção de água reduz a temperatura de transição vítrea do material e, quando ele é armazenado em temperaturas superiores à sua T_g , ocorre a recristalização. Esses autores determinaram que, à temperatura ambiente, a transição vítrea da inulina ocorre a uma umidade de 18%, em base seca, correspondendo a ambientes com a_w próxima a 0,75.

A armazenagem do precipitado de inulina em pó em ambiente com $a_w = 0,5757$ provocou um ganho de umidade até 9,68%, acarretando em uma maior aglomeração das partículas, como pode ser observado na Figura 68.

Analisando-se as Figuras 68(b) a 68(d), percebe-se que quando o precipitado de inulina em pó atinge umidade próxima a 10%, torna-se uma estrutura sólida, de superfície quebradiça, na qual é difícil distinguir as microesferas iniciais. Os pequenos aglomerados iniciais, formados pelas pontes de ligação, passam a ser uma estrutura única, na qual é possível perceber, em um aumento de 1500 vezes - Figura 68(d) - apenas algumas linhas estreitas, indicando os limites superficiais entre as estruturas originais.

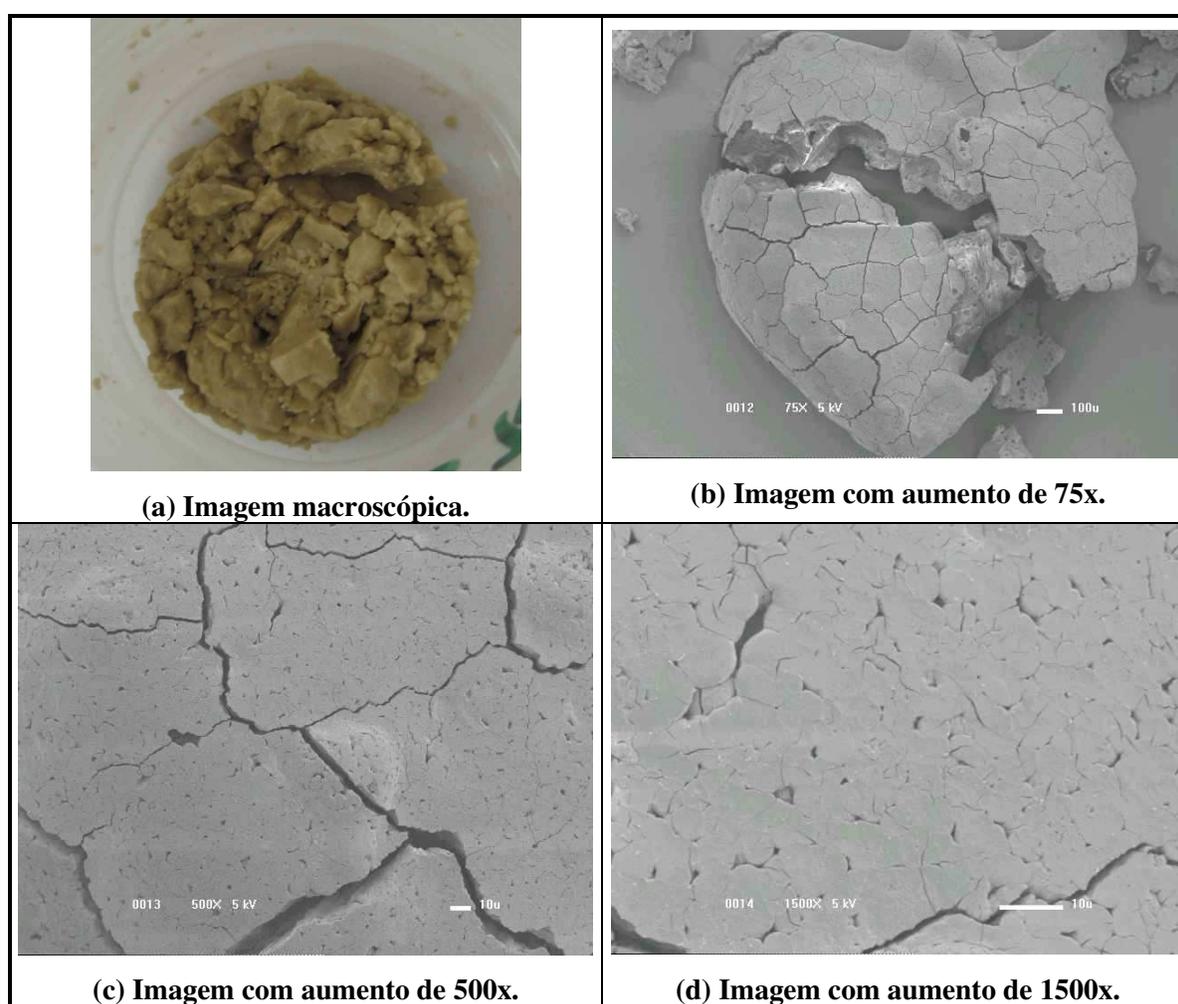


Figura 68 - Imagem macroscópica e imagens microscópicas da inulina em pó mantida em ambiente com $a_w = 0,5757$ até o equilíbrio em 9,68% de umidade média.

Comparando-se as Figura 67(a) e 68(a), nota-se que o precipitado de inulina em pó se tornou ainda mais escuro e mais duro, com o ganho de umidade.

A armazenagem do precipitado de inulina em pó em ambiente com $a_w = 0,6886$ provocou ganho de umidade até 10,60%. As características superficiais do material, sob essas condições, podem ser visualizadas na Figura 69.

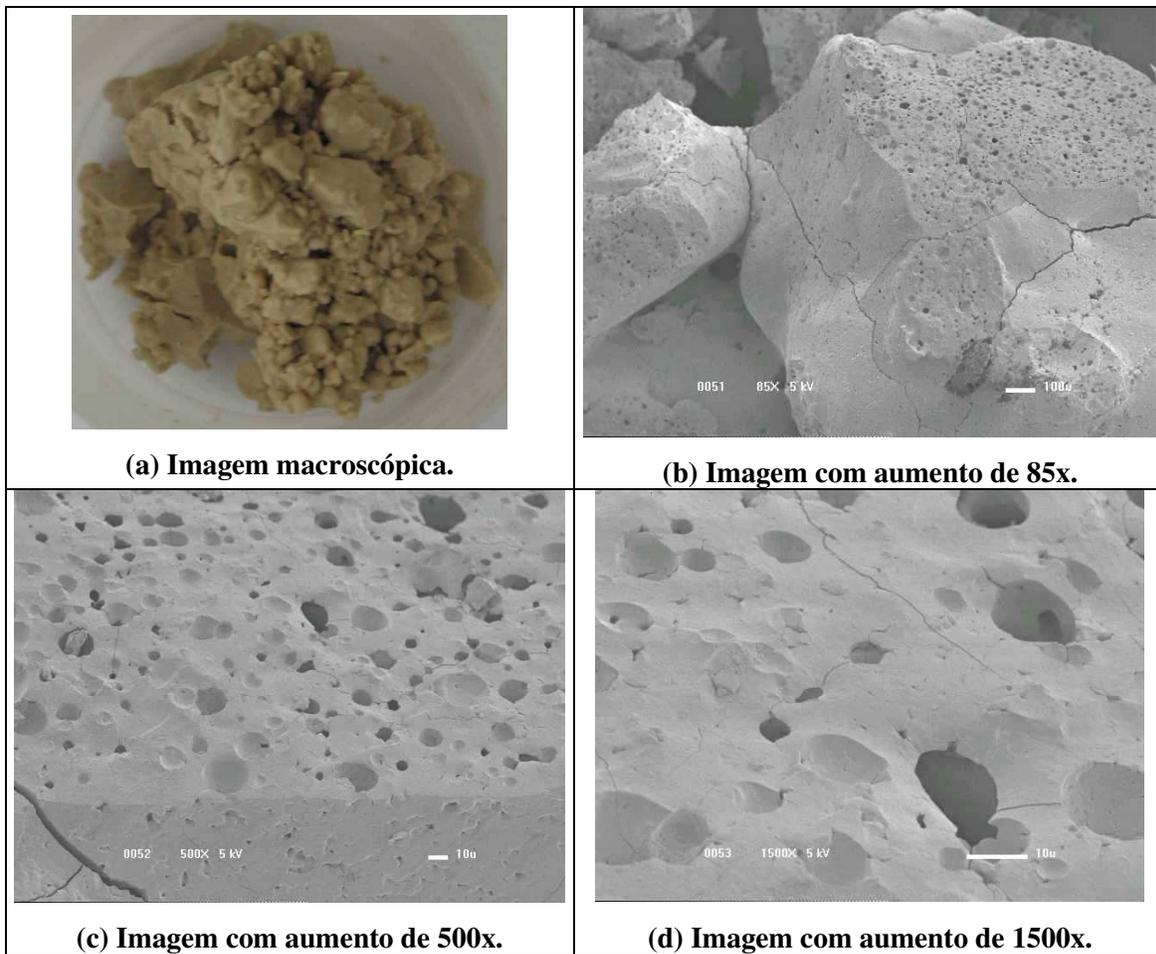


Figura 69 - Imagem macroscópica e imagens microscópicas da inulina em pó mantida em ambiente com $a_w = 0,6886$ até o equilíbrio em 10,60% de umidade média.

Pela Figura 69, observa-se que, para umidades superiores a 10,5% já não é mais possível distinguir as microesferas iniciais, mesmo para aumentos de 1500 vezes. A aparência porosa da superfície é o único indício estrutura inicialmente esférica do pó, que se transformou em uma massa sólida e escura. As mesmas características podem ser observadas na Figura 70, onde são apresentadas as imagens do precipitado de inulina em pó armazenado em ambiente com $a_w = 0,7425$, atingindo uma umidade de 11,49%.

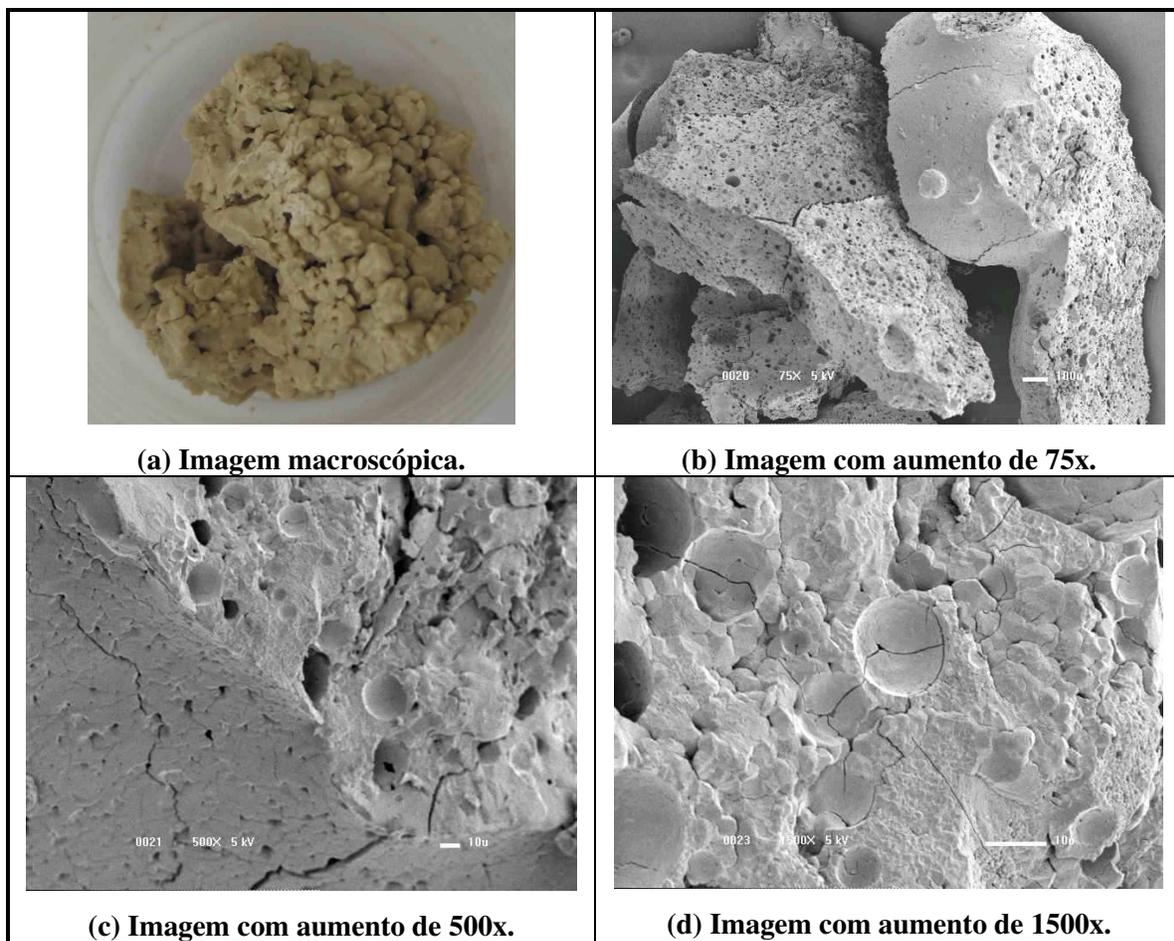


Figura 70 - Imagem macroscópica e imagens microscópicas da inulina em pó mantida em ambiente com $a_w = 0,7425$ até o equilíbrio em 11,49% de umidade média.

Comparando-se as Figuras 69(a) e 70(a), percebe-se que o aumento da umidade de 10,6 para 11,49% tornou o material ainda mais sólido e duro.

A análise das imagens macroscópicas e microscópicas do precipitado de inulina em pó armazenado em ambientes com diferentes atividades de água, à temperatura de 25°C, leva à conclusão que, em ambientes com a_w superior a 0,3085, o material sofre alterações em sua microestrutura que comprometem a sua qualidade de maneira irreversível. Ao atingir a umidade de 8,25%, quando armazenado em ambiente com $a_w = 0,5285$, o material perde suas características de pó, devido ao empelotamento associado à absorção de umidade, e se transforma em uma massa sólida, formada pela aglomeração de unidades menores. Essa característica é agravada conforme há um aumento da umidade relativa do ambiente.

Quando armazenado em ambientes com a_w superior a 0,7425, a qualidade é ainda mais comprometida, devido ao aparecimento de fungos que provocam a total deterioração do material.

Em ambientes com a_w inferior a 0,3085, a máxima umidade atingida pela inulina em pó foi de 6,26%, o que provocou uma leve aglomeração das partículas de menor diâmetro em torno das maiores. Essa característica é indesejável por afetar as características do produto, como a escoabilidade, por exemplo, porém, não se pode afirmar que, nesse caso, houve uma alteração irreversível na estrutura do material.

5.5.2.3 Diâmetro médio das partículas

Os valores do diâmetro médio das partículas, assim como os valores dos diâmetros máximo e mínimo observados nas imagens, estão apresentados na Tabela 48.

Tabela 48 – Diâmetros máximo, mínimo e médio observados nas imagens microscópicas de precipitado de inulina em pó com diferentes umidades, obtido sob as melhores condições de secagem em *spray dryer* laboratorial ($T_e = 210^\circ\text{C}$; $V_b = 5\% V_{\max}$; $T_a = 25^\circ\text{C}$).

Amostra	a_w	Umidade (%)	diâmetro médio (μm)	desvio padrão (μm)	CV (%)	diâmetro máximo (μm)	diâmetro mínimo (μm)
Inulina Comercial	-	-	31,67	20,58	64,97	75,00	8,72
Inulina condição ótima	-	0,43	2,20	1,61	73,16	9,71	0,74
Inulina armazenada em KOH	0,0823	1,78	3,20	2,54	79,24	13,91	0,80
Inulina armazenada em LiCl	0,1130	2,70	3,30	2,67	80,88	14,16	1,14
Inulina armazenada em KF	0,3085	6,26	2,82	1,98	70,19	11,21	0,97
Inulina armazenada em $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,5289	8,25	2,90	2,20	75,93	11,96	0,78

Na Tabela 48, observa-se que o processo de secagem de precipitado de inulina em pó por *spray dryer* produziu um pó com um diâmetro médio de $2,20\mu\text{m}$, sendo que o coeficiente de variação em torno da média foi de 73,16%. O valor máximo observado foi de $9,71\mu\text{m}$ e o mínimo, de $0,74\mu\text{m}$. Esse resultado demonstra que há uma grande variabilidade nos diâmetros das partículas formadas pela secagem em *spray dryer* laboratorial.

NOGUEIRA (2001) observou que a secagem de extrato concentrado de inulina em *spray dryer* laboratorial à temperatura de 165°C , produziu partículas esféricas com diâmetro variável de 1,46 a $15,12\mu\text{m}$. LEITE, PARK, RAMALHO (2002b) observaram que a secagem de precipitado de inulina por atomização, sob temperaturas entre 186 e 193°C ,

produziu partículas esféricas com um diâmetro médio de 2,83 μm , variando de 0,76 a 18,46 μm .

Observando-se a Tabela 48, nota-se que a inulina obtida sob condições ótimas de secagem em *spray dryer* possui um diâmetro médio mais de dez vezes inferior ao da inulina comercial. Essa diferença pode ser devida a uma série de fatores, incluindo o processo de extração da inulina e as condições de secagem e de armazenagem. No entanto, não há estudos que evidenciem a maior ou menor qualidade do produto, em função do diâmetro das partículas.

Os resultados apresentados na Tabela 48 indicam ainda que a absorção de umidade provocou um leve aumento no diâmetro médio que passou de 2,20 μm para uma faixa de 2,8 a 3,3 μm . No entanto, não é possível estabelecer uma correlação entre a umidade e o diâmetro, já que há uma variabilidade muito grande dentro de uma mesma amostra. Esse aumento também é observado nos valores máximos e mínimos, que passaram de 0,74 e 9,71 para até 1,14 e 14,6 μm .

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados referentes ao processo de separação física da inulina e análise do comportamento reológico, pode-se concluir que:

- ✓ Os precipitados de inulina resultantes das diferentes condições de concentração possuem densidade superior à da água, variando entre 1,16 e 1,22g/ml, com uma leve tendência à redução com o aumento da temperatura. As condições experimentais do processo de separação física não tiveram efeito estatisticamente significativo sobre a densidade.
- ✓ A análise de superfície de resposta mostrou que o abaixamento de temperatura teve efeito estatisticamente significativo sobre o rendimento mássico de precipitação, a 95% de confiança, havendo uma tendência ao aumento do rendimento com a redução da temperatura. A velocidade e o tempo de centrifugação não tiveram influência significativa sobre o rendimento mássico de precipitação.
- ✓ A análise de superfície de resposta mostrou que o abaixamento de temperatura de precipitação e o aumento da velocidade de centrifugação levaram a um aumento na precipitação de sólidos solúveis, dentro da faixa de valores estudada. Os resultados mostraram ainda que baixas velocidades requerem elevados tempos de centrifugação, para que sejam atingidas as mesmas concentrações de sólidos solúveis nos precipitados de inulina. Por outro lado, altas velocidades de centrifugação requerem baixos tempos, dentro da faixa de valores estudada.
- ✓ Os resultados obtidos para a otimização do processo de separação física foram diferentes quando considerada a concentração de sólidos solúveis no precipitado, em comparação com os rendimentos mássicos de precipitação de inulina e de sólidos, o que indica que a natureza do material precipitado varia com as modificações nas condições experimentais.
- ✓ A superfície de resposta mostrou que maiores reduções na temperatura de precipitação e maiores velocidades de centrifugação levariam a maiores rendimentos mássicos. Dessa forma, dentro das faixas de valores operacionais dos equipamentos disponíveis e considerando-se a concentração de sólidos solúveis como resposta, foram estabelecidas como melhores condições de separação física o

congelamento do extrato concentrado à temperatura de -24°C seguido pela centrifugação à velocidade de 10.000rpm durante 15 minutos, resultando em uma pasta com alta concentração de sólidos solúveis, altamente heterogênea, composta por grumos de tamanhos variados.

- ✓ O comportamento reológico do precipitado de inulina à concentração de 28°Brix , após pré-cisalhamento do material para eliminação dos efeitos tixotrópicos, é de fluido altamente pseudoplástico, com uma alta resistência ao escoamento sob baixas taxas de deformação seguida por uma quebra na estrutura com o aumento da intensidade do cisalhamento, acarretando em uma queda abrupta na viscosidade aparente e uma tendência ao comportamento linear. Ele pode ser caracterizado pelos modelos de Lei da Potência, Herschel-Bulkley, Casson ou Cross.
- ✓ A viscosidade aparente do precipitado de inulina aumenta com o aumento da temperatura entre 25 e 53°C , correspondendo, segundo a Equação de Arrhenius, a uma energia de ativação de 3386 kJ/mol à taxa de deformação de 100s^{-1} . Para temperaturas a partir de 60°C , ocorre uma inversão do comportamento da viscosidade aparente devido à hidrólise.
- ✓ As soluções preparadas com o precipitado de inulina às concentrações de $12,5$; 16 e $19,5^{\circ}\text{Brix}$ apresentam comportamento reológico altamente pseudoplástico, que pode ser representado pelo modelo de Lei da Potência.
- ✓ O aumento da temperatura e da concentração de sólidos solúveis acarreta em um aumento no índice de consistência (K) correspondente ao modelo matemático de Lei da Potência ajustado aos dados reológicos das soluções preparadas com precipitado de inulina. A influência da temperatura sobre o valor de K pode ser representada pela Equação de Arrhenius com elevados valores de energia de ativação, demonstrando forte dependência de K com a temperatura.

A partir dos resultados referentes ao processo de secagem do precipitado de inulina por *spray dryer* e análise da influência da umidade sobre a microestrutura, pode-se concluir que:

- ✓ A análise de superfície de resposta mostrou que, dentro da faixa de valores estudada, o aumento da temperatura do ar na coluna de secagem e a redução da velocidade de rotação da bomba peristáltica resultam em um maior rendimento do

processo de secagem. Essas condições de processo também provocaram um aumento na temperatura do ar de saída.

- ✓ O aumento da temperatura do precipitado na alimentação do secador de 25 para 60°C não teve efeito significativo sobre o rendimento do processo de secagem, a 95% de confiança.
- ✓ As melhores condições do processo de secagem de precipitado de inulina em *spray dryer* laboratorial foram definidas como a alimentação do material à temperatura ambiente (25°C), a uma velocidade de rotação da bomba peristáltica de 5% da velocidade máxima permitida e com uma temperatura do ar de secagem de 210°C. Sob essas condições, os valores médios da temperatura de saída do ar de secagem e da vazão mássica foram de 122°C e 3,11g/min, respectivamente.
- ✓ A secagem do precipitado de inulina sob as melhores condições resultou em um processo com rendimento de 58,4%, do qual obteve-se um pó de coloração esbranquiçada, com microestrutura formada por partículas esféricas de diâmetro variável entre 0,74 e 9,71µm. A estrutura superficial das micropartículas é predominantemente lisa, havendo algumas estruturas com leves rugosidades superficiais.
- ✓ O armazenamento da inulina em pó, resultante das melhores condições de secagem, em ambientes com atividade de água variável de 0,0823 a 0,7425, à temperatura de 25°C, resultou na absorção de umidade pelo material. A isoterma de sorção, para essas condições, foi do tipo II, podendo ser representada pelos modelos de BET, GAB, Langmuir e Peleg.
- ✓ A absorção de umidade pela inulina em pó até o nível de 6,26% resultou em um leve aumento no diâmetro médio. Para níveis superiores a esse valor, houve alterações estruturais no material devido à aglomeração de partículas, provocada pela absorção de água.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

‘Nesse trabalho, foi realizado um estudo em escala laboratorial dos processos de separação física da inulina, para obtenção de uma solução concentrada, e da secagem do precipitado de inulina por atomização em *spray dryer*, para obtenção do produto em pó.

O estudo desses processos em escala piloto necessita de uma grande quantidade de matéria-prima, de mão-de-obra e de espaço físico e, por essa razão, não pode ser realizado, apesar de haver disponibilidade de alguns equipamentos na Faculdade de Engenharia de Alimentos.

Dessa forma, o estudo desses processos em escala piloto seria de grande importância, com a finalidade de se comparar os rendimentos obtidos e se avaliar a possibilidade de produção.

Além disso, outros estudos podem ser detectados como de grande importância para a compreensão das propriedades físicas e químicas da inulina ou ainda para melhoria dos processos de obtenção do produto em pó:

- ✓ avaliação da influência das condições do processo de separação física sobre o grau de polimerização do precipitado de inulina;
- ✓ avaliação da adição de diferentes agentes encapsulantes, em diferentes proporções, sobre o rendimento de secagem e sobre a qualidade do produto final;
- ✓ avaliação da influência das técnicas de microencapsulação sobre as propriedades físicas da inulina em pó, tais como solubilidade, escoabilidade e higroscopicidade;
- ✓ estudo do processo de purificação da inulina; e,
- ✓ determinação da temperatura de transição vítrea da inulina e avaliação da influência da umidade sobre o seu valor.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AGUERRE, R. J.; GABITTO, J. F.; CHIRIFE, J. Utilization of Fick's second law for the evaluation of diffusion coefficients on food process controlled by internal diffusion. **Journal of Food Technology**. v.20, n.5, p.623-629. 1985.
- [2] AGUILERA, J. M.; STANLEY, D. W. **Microstructural Principles of Food Processing & Engineering**. Cambridge: Elsevier Applied Science, 1990. 343 p.
- [3] ALEXANDER, K.; KING, C. J. Factors governing surface morphology of spray-dried amorphous substances. **Drying technology**. v.3, n.3, p.321-348. 1985.
- [4] ALZUGARAY, D.; ALZUGARAY, C. Chicória Amarga. **Plantas que curam – A natureza a serviço da saúde**. v.40, n.11, p.153-154, 1983.
- [5] ANANTHARAMAN, H. G.; BALLEVRE, O.; ROCHAT, F. Gelatinized cereal product containing oligosaccharide and processes of preparing and using same. **USA Patent** number 5,952,033. September 14, 1999.
- [6] APPLIED TECHNOLOGY. Converting chicory - not just a cup of coffee. **Dairy Foods**. v.94, n.11, p.112. 1993.
- [7] ARSHADY, R. Microcapsules for food. **Journal of Microencapsulation**, London, v.10, n.4, p.413-435, 1993.
- [8] ASCHERI, D. P. R. **Seleção de material de parede para a microencapsulação de óleo essencial de laranja através da secagem por atomização**. Campinas, 1997. 106p. Dissertação (mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campina, Campinas.
- [9] ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of A.O.A.C. international**. 16^a ed. Arlington: A.O.A.C., Inc. 1995.
- [10] BAERT, J. R. A. The effect of sowing and harvest date and cultivar on inulin yield and composition of chicory (*Cichorium intybus* L.) roots. **Industrial Crops and Products**. v. 6, n.3-4, p. 195-199. 1997.

-
- [11] BARNES, H. A. The yield stress – a review or ‘παντα ρει’ – everything flows? **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**. v.81, n. 1-2. p. 133-178. 1999.
- [12] BARNES, H. A. Thixotropy – a review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**. v.70, n.1-2. p. 1-33. 1997.
- [13] BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. Viscosity. In: **An Introduction to Rheology**. p. 11-35. New York: Elsevier Applied Science. 1989.
- [14] BARNES, H. A.; WALTERS, K. The yield stress myth. **Rheologica Acta**. v.24, n.4. p.323-326. 1985.
- [15] BERGHOFER, E., CRAMER, A., SCHMIDT, V., VEIGL, M. Pilot-scale production of inulin from chicory roots and its use in foodstuffs. In: FUCHS, A. (Ed.), **Inulin and inulin containing crops**. Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 1993. p. 77-84.
- [16] BERTOLINI, A. C. **Estabilidade de óleo essencial de laranja, linalol e citral microencapsulados em goma arábica por atomização**. Campinas, 1999. 82p. Dissertação (mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [17] BHANDARI, B. R.; DATTA, N.; HOWEST, T. problems associated with spray drying of sugar-rich foods. **Drying Technology**. V.15, N.2, p.671-684. 1997.
- [18] BISHAY, I. E. Rheological characterization of inulin. In: WILLIAMS, P. A.; PHILLIPS, G. O. (Eds.) **Gums and stabilizers for the food industry**, v.9, London: Royal Society of Chemistry, 1998. p. 403-408.
- [19] BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 2^a ed. São Paulo: Livraria Varela, 1992. p. 9-24.
- [20] BONNECAZE, R. T.; BRADY, J. F. Yield stresses in electrorheological fluids. **Journal of Rheology**. v. 36, n.1, p. 73-115. 1992.
- [21] BOT, A.; ERLE, U.; VREEKER, R., AGTEROF, W. G. M. Influence of crystallization conditions on the large deformation rheology of inulin gels. **Food Hydrocolloids**. v.18, n.4, p. 547-556. 2004.
-

-
- [22] BRANCO, I.G. **Suco de laranja concentrado: comportamento reológico a baixas temperaturas.** 1995. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [23] BRASSART, D.; JAUSSAN, V.; SCHWEIZER, T.; BRUN, T. Nutritive composition **USA Patent** number 5,972,415. October 26, 1999.
- [24] BRUNAUER, S.; EMMETT, T.H; & TELLER, F. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. American Chemical Society, Easton**,v.60, n.2, p.309-319, 1938. *apud* ASCHERI, D. P. R. **Seleção de material de parede para a microencapsulação de óleo essencial de laranja através da secagem por atomização.** Campinas, 1997. 106p. Dissertação (mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campina, Campinas.
- [25] BULIGA, G. S.; MILLER, M. S.; POWELL, W. F.; LIS, D. G. et al. Fat-free tablespread and method of making. **USA Patent** number 5,501,869. March 26, 1996.
- [26] CÂNDIDO, L. M. B.; CAMPOS, A. M. **Alimentos para fins especiais: dietéticos.** , São Paulo: Livraria Varela, 1995. 423 p.
- [27] CASAS, J. A.; GARCIA-OCHOA, F. Viscosity of solutions of xanthan/locust bean um mixtures. **Journal of the Science of Food and Agriculture.** v. 79, n.1, p. 25-31. 1999.
- [28] CASSON, N. **A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type, in rheology of disperses suspensions.** New York: Pergamon Press. 1959.
- [29] CHAMPION, D.; BLOND, G.; SIMATOS, D. Reaction rates at subzero temperatures in frozen sucrose solutions: a diffusion-controlled reaction. **Cryo-Letters.** v.18, n.4, p. 251-260. **1997.**
- [30] CHRISTIANSON, D.D.; BAGELEY, E. B. Yield stresses in dispersions of swollen, deformable cornstarch granules. **Cereal Chemistry.** v. 61, n.6, p.500-503. 1984.
-

-
- [31] COLLINS, M.; MCCOY J. E. Chicory productivity, forage quality and response to nitrogen fertilization. **Agronomy Journal**. v. 89, n. 2, p.232-238. 1997.
- [32] COOPER, P. D. Pharmaceutical composition and method containing gamma inulin or derivative thereof. **USA Patent** number 4,954,622. September 4, 1990.
- [33] CYR, D.R.; BEWLEY, J.D.; DUMBROFF, E.B. Seasonal dynamics of carbohydrate and nitrogenous components in the roots of perennial weeds. **Plant Cell and Environment**. v.13, n.4, p. 359-366. 1990.
- [34] DESHPANDE, S. S. BOLIN, H. R., SALUNKHE, D. K. Freeze concentration of fruit juices. **Food Technology**. Chicago. v. 36. n. 5, p. 68-82. 1982.
- [35] DUFFIE, J. A; MARSHALL Jr., W. R. Factors influencing the properties of *spray* dried materials. **Chemical Engineering Progress**. v.49, n.8, p.417-423, 1953.
- [36] DZIEZAK, J.D. Microencapsulation and encapsulated ingredients. **Food technology**, Chicago. v.42, n.4, p.136-151, 1988.
- [37] FÄLDT, P.; BERGENSTAHL, B. Changes in surface composition of spray-dried powders due to lactose crystallization. **Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology**. v.29, n.5/6, p.438-446, 1996.
- [38] FAN, L. Process for producing fructose. **USA Patent** number 4,774,183. September 27, 1988.
- [39] FIGUEIRA, G. M. **Desenvolvimento agrotecnológico da espécie *Cichorium intybus* L.** Campinas, 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [40] FRANKS, F. The properties of aqueous solutions at sub-zero temperatures. In **Water: A Comprehensive Treatise**; Franks, F., Ed.; Plenum Press: New York, 1982; Vol. 7, pp 215-338.
- [41] FURUTA, T.; HAYASHI, H.; OHASHI, T. Some criteria of *spray dryer* design for food liquid. **Drying technology**. New York. v.12, n.1-2, p.151-177, 1994.
- [42] GALVÃO, G. Almeirão. **Natureza**. São Paulo. v.8, n.7, p.53-55, 1995.
-

-
- [43] GARCIA-OCHOA, F.; CASAS, J. A. Viscosity of locust bean (*Ceratonia siliqua*) gum solutions. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 79, n.1 , p. 97-100. 1992.
- [44] GIANQUINTO, G.; PIMPINI, F. The influence of temperature on growth, bolting and yield of chicory cv. Rosso di Chioggia (*C. intybus* L.). **Journal of Horticultural Science**. v.64, n.6, p.687-695. 1989.
- [45] GRAY, J. J.; BONNECAZE, R. T. Rheology and dynamics of sheared arrays of colloidal particles. **Journal of Rheology**. v. 42, n. 5, p. 1121-1151. 1998.
- [46] GREEN, C. J.; BORK, R. A.; HAGEMAN, R. J. J.; BOERMA, J. A. et al. Nutritional composition containing fibres **USA Patent** number 5,792,754. August 11, 1998.
- [47] GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry**. v.81A, n.1, p.89-96. 1977.
- [48] GREGG, S. J. e SING, K. S. W. **Adsorption. Surface Area and Porosity**. 2. ed. New York: Academic Press, 1967. 303p
- [49] HARTEL, R. W.; ESPINEL, L. A. Freeze concentration of skim milk. **Journal of Food Engineering**. v.20, n.2, p.101-120. 1993.
- [50] HÉBETTE, C. L. M., DELCOUR, J. A., KOCH, M. H. J. Complex melting of semi-crystalline chicory (*Cichorium intybus* L.) root inulin. **Carbohydrate research**. Netherlands. v. 310, n. 1-2, p. 65-75. 1998.
- [51] HEWITT, L. Fight the good fat. **Food Manufacture**. v.69, n.10, p.20, 1994.
- [52] HOEBREGS, H. Fructans in foods and food products, ion-exchange chromatographic method: collaborative study. **Journal of AOAC International**. v.80, n.5, p.1029-1037. 1997.
- [53] HOEHN, E.; McKAY, C. J.; MURRAY, E. D. Production of high fructose syrup from inulin involving ultrafiltration. **USA Patent** number 4,421,852. December 20, 1983.
-

-
- [54] IGLESIAS, H. A ; CHIRIFE, J. BET monolayer in dehydrated foods and food components.; **Lebensmittel – Wissenschaft & Technologie.** . v.9, n.2, p.107-113, 1976.
- [55] INCOLL, L. D.; BONNETT, G. D. The occurrence of fructan in food plants. In: **Inulin and inulin containng crops.** FUCHS, A. (Ed.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers. 1993. p. 309-322.
- [56] INSTITUTO ADOLFO LUTZ. São Paulo. **Normas analíticas do instituto Adolfo Lutz.** v.1. São Paulo, 1976. 371p.
- [57] ISIKILI, N. D.; KARABABA, E. Rheological characterization of fenugreek paste (çemen). **Journal of Food Engineering.** v. 69, n. 2, p. 185-190. 2005.
- [58] JACKSON, L. S.; LEE, K. Microencapsulation and food industry. **Food Science and Tecnology. Lebensmittel – Wissenschaft & Technologie.** v. 42, n.4, p.289-297, 1991.
- [59] JAMES, S. M. Method for producing fat-free and low-fat viscous dressings using inulin. **USA Patent** number 5,721,004. February 24, 1998.
- [60] JENKINS, P. J.; DONALD, A. M. Gelatinisation of starchsa combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study. **Carbohydrate Research.** v.308, n.1-2, p.133-147. 1998
- [61] KAREL, M. Concentration of foods. In: KAREL, M., FENNEMA, O. R., LUND, D. B., **Principles of food science, part II:** Physical principles of food concentration. New York: Marcel Dekker Inc., 1975. apud DESHPANDE, S. S. BOLIN, H. R., SALUNKHE, D. K. Freeze concentration of fruit juices. **Food Technology.** Chicago. v. 36. N. 5, p. 68-82. 1982.
- [62] KAUZMANN, W. The nature of glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. **Chemical Reviews.** v. 43, n. 2, p. 219-256. 1948.
- [63] KAYACIER, A.; DOGAN, M. Rheological properties of some gums-salep mixed solutions. **Journal of Food Engineering.** v.72, n.3 , p. 261-265. 2006.
-

-
- [64] KERKHOFFS, P. L. Preparation of fructose. **USA Patent** number 4,277,563. July 7, 1981.
- [65] KIM, Y.; FAQIH, M. N.; WANG, S.S. Factors affecting gel formation of inulin. **Carbohydrate Polymers**. v.46, n.2, p. 135-145. 2001.
- [66] KOCH, K.; ANDERSSON, R.; RYDBERG, I.; AMAN, P. Influence of harvest date on inulin chain length distribution and sugar profile for six chicory (*Cichorium intybus* L) cultivars. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 79, n.11, p. 1503-1506. 1999.
- [67] KRISHNAMURTHY, R. G.; WITTE, V. C. Method of making a reduced fat emulsified dressing. **USA Patent** number 5,795,614. August 18, 1998.
- [68] KUMAR, M. Water vapour adsorption on whole corn flour, degermed corn flour and germ flour. **Journal of Food Technology**. v.9, n.4, p. 433-444. 1974.
- [69] LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**. v.22, n.3, p.263-272, 1968.
- [70] LABUZA, T.; ROE, K.; PAYNE, C.; PANDA, F.; LABUZA, T. J.; LABUZA, P. S.; KRUSCH, L. Storage stability of dry food systems: influence of state changes during drying and storage. **In: International Drying Symposium IDS'2004**, 14th, 2004, São Paulo, Brazil. Proceedings...São Paulo: Ourograf Gráfica e Editora, 2004. v. A, p. 48-68.
- [71] LAPASIN, R., PRICL, S. **Rheology of industrial polysaccharides: theory and applications**. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 620p.
- [72] LAURENZO, K. S.; NAVIA; J. L.; NEIDITCH; D. S. Preparation of inulin products. USA Patent number 5,968,365. October 19, 1999.
- [73] LEITE, J. T. C. Obtenção de extrato de inulina de chicória (*Cichorium intybus*) por abaixamento de temperatura e secagem por spray dryer. Campinas, 2001. 112p. Dissertação (mestrado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
-

-
- [74] LEITE, J. T. C.; PARK, K. J.; RAMALHO, J. R. P. Isotermas de sorção e modelagem matemática da inulina em pó. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 18, 2002, Porto Alegre. Anais... XVIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos. 2002a. OU864. CD ROM.
- [75] LEITE, J. T. C.; PARK, K. J.; RAMALHO, J. R. P. Análise da microestrutura de inulina em pó por microscopia eletrônica de varredura. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 18, 2002, Porto Alegre. Anais... XVIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos. 2002b. OU868. CD ROM.
- [76] LEENHEER, L.; HOEBREGS, H. Progress in elucidation of the composition of chicory inulin. **Starch/Stärke**. v.46, n.5, p.193-196, 1994.
- [77] LESENS, C.; DUFORT, C.; PFEIFER, A. M. A.; ROCHAT, F. Ice cream with coating containing lactic acid bacteria. **USA Patent** number 6,022,568. February 8, 2000.
- [78] LEVINE, H.; SLADE, L. Principles of cryostabilization technology from structure/property relationships of carbohydrate water-systems - a review. **Cryo Letters**. v.9, n.1, p.21-63. 1988.
- [79] LISKA, De A.; KING, M.; MEDCALF, D.; PETERSON, De B. et al. Medical food composition of reduced allergenicity, especially adapted for improving gut mucosal integrity. **USA Patent** number 6,051,260. April 18, 2000.
- [80] LOMAURO C. J.; BAKSHI, A.S.; LABUZA, T.P. Moisture transfer properties of dry and semimoist foods. **Journal of Food Science**. v.50, n. 2, p.397-400, 1985.
- [81] MAHMUTOGLU, T. ESIN, A. Distribution coefficients at the interface for carrot juice at slow freezing rates. **Journal of food engineering**. Oxford. v. 27. n.3, p.291-295. 1996.
- [82] MANN, M. A. Blood sugar regulating composition and methods relating thereto. **USA Patent** number 5,550,113. August 27, 1996.
-

-
- [83] MARCOTTE, M.; , TAHERIAN HOSHAHLI, A. R.; RAMASWAMY, H. S. Rheological properties of selected hydrocolloids as function of concentration and temperature. *Food Research International*. v.34, n.8, p.695-703. 2001.
- [84] MASTERS, K. ***Spray drying handbook*** - 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc. 1979. 687p.
- [85] McNAMEE, B. F.; O'RIORDAN, E. D.; O'SULLIVAN, M. Emulsification and microencapsulation properties of gum arabic. ***Journal of agricultural and food chemistry***. v.46, n.11, p. 4551-4555, 1998.
- [86] MEADE, M. B. Nut spread having reduced fat and reduced calories and process for producing the same. **USA Patent** number 6,010,737. January 4, 2000.
- [87] MILLER, M. Foam inducing compositions and method for manufacture thereof. **USA Patent** number 6,025,006. February 15, 2000.
- [88] MILLER, M. S.; SURBER, K. J.; LIS, D. G.; MARTIN Jr, R. W. et al. Mouthfeel and lubricity enhancing composition. **USA Patent** number 6,033,710. March 7, 2000.
- [89] MORRIS, E. R. Polysaccharide rheology and in-mouth perception. In: Stephen, A. M. (Ed.). ***Food Polysaccharides and their applications***. New York: Marcel Dekker. 1995 p.517-546.
- [90] MUJUMDAR, A S. ***Handdbook of industrial drying***. Montreal: McGill University. p. 584-585. 1987.
- [91] NOGUEIRA, R. I. ***Processo de obtenção de inulina de chicória (Cichorium intybus) em pó***. Campinas, 2001. 104p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola)- Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [92] NONHEBEL, G., MOSS, A. A. H. ***Drying of solids in the chemical industry***. London: Butterworths, 1971. 301 p.
- [93] ONWULATA, C. I.; SMITH, P.W.; COOKE, P. H.; HOLSINGER, V. H. Particle Structures of Encapsulated Milkfat Powders. ***Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology***. v.29, n.162, p.163-172, 1995.
-

-
- [94] PRAZNIK, W.; BECK, R. H. F. Application of gel permeation chromatographic systems to the determination of the molecular weight of inulin. **Journal of Chromatography**. Amsterdam. v.348, n.1, p.187-197, 1985. apud VAN LOO, J. A. E.; COUSSEMENT, P. LEENHEER, L. de, HOEBREGS, H. e SMITS, G. The presence of inulin and oligofructose as natural ingredients in the western diet. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton. v.35, n.6, p.525-552, 1995.
- [95] PARK, K. J.; LEITE, J. T. C. **Reologia**. <ftp://ftp.agr.unicamp.br/pub/disciplinas/fa-020/reologia>. UNICAMP. Última atualização em abril de 2001.
- [96] PARK, K.J.; NOGUEIRA, R.I. Modelos para ajuste de isotermas de sorção de alimentos. **Engenharia Rural**. v. 3, n.1, p.180-186. 1992.
- [97] PARK, K.J.; PARK, T.H.K.B.; PARK, K.J.B.; NOGUEIRA, R.I.; LEITE, J.T.C. Processo de obtenção de concentrado de inulina por abaixamento de temperatura e separação física. **BR Patente** número PI 0003867-9. 17 ago. 2000.
- [98] PARTIDA, V. Z.; LOPEZ, A. C.; GOMEZ, A. J. M.. Method of producing fructose syrup from agave plants. **USA Patent** number 5,846,333. December 8, 1988.
- [99] PASQUEL, A. Gomas: Utilização e aspectos reológicos. **Boletim Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.33, n.1, p.86-97, 1999.
- [100] PAOLETTI, F.; NARDO, N.; MONICI, M.; MAINI, S.; BUTTURINI, A. Caratterizzazione reologica di miscele di inulina com fibre. **Industrie Alimentari**. v. 40, n. 404, p. 633-635, 2001.
- [101] PAUL, S.M. Immunoglobulin and fiber-containing composition for human gastrointestinal health. **USA Patent number** 5, 744,134. April 28,1998.
- [102] PIO CORREA, M. **Dicionário das plantas úteis do Brasil**, Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1942. v. 2, p. 229-229.
- [103] RANHOTRA, G.S.; GELROTH, J.A.; GLASER, B.K. Usable energy value of selected bulking agents. **Journal of Food Science**. v.58, n.5, p. 1176-1178. 1993.
-

-
- [104] RAO, M.A. Measurement of flow properties of fluid foods: developments, limitations, and interpretation of phenomena. **Journal of Texture Studies**. Trumbull. v.8, n.3, p.257-282, 1977.
- [105] RAO, M. A. Rheological properties of fluid foods. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. (Ed.), **Engineering properties of foods**. New York: Marcel Dekker. 1986. p.1-47.
- [106] RAO, M. A; KENNY, J. F. Flow properties of selected food gums. **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal** . v. 8, n.3, p. 142-148. 1975.
- [107] RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. **Engineering properties of foods**. New York: Marcel Dekker, 1986. 398p.
- [108] RE, M. I. Microencapsulation by spray drying. **Drying technology**. v. 16, n. 6, p. 1195-1236. 1998.
- [109] ROBERFROID, M. Dietary fiber, inulin and oligofructose: a review comparing their physiological effects. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v. 33, n.2, p. 103-148. 1993.
- [110] ROBERFROID, M.; DELZENNE, N.; COUSSEMENT, P.; VAN LOO, J. Prevention of mammary carcinogenesis and breast cancer treatment. **USA Patent** number 5,721,345. February 24, 1998.
- [111] ROBERFROID, M.; GIBSON, G.R.; DELZENNE, N. The biochemistry of oligofructose, a nondigestible fiber: an approach to calculate its caloric value. **Nutrition Reviews**. v.51, n.5, p.137-146, 1993.
- [112] ROBERFROID, M.; SLAVIN, J. Nondigestible oligosaccharides. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v.40, n.6, p.461-480. 2000.
- [113] ROBERTS, G. P.; BARNES, H. A.; CAREW, P. Modelling the flow behaviour of very shear-thinning liquids. **Chemical Engineering Science**. v.56, n.19, p. 5617-5623; 2001.
- [114] ROBINSON, R. K. The potential of inulin as a functional ingredient. **British Food Journal**. v.97, n.4, p.30-32. 1995.
-

-
- [115] ROOS, Y. H. **Phase transitions in foods**. San Diego, California: Academic Press. 1995a. 362p.
- [116] ROOS, Y. H. Characterization of food polymers using state diagrams. **Journal of Food Engineering**. v.24, n.3, p. 339-360. 1995b.
- [117] ROOS, Y.; KAREL, M. Amorphous state and delayed ice formation in sucrose solutions. International **Journal of Food Science and Technology**. v.26, n.6, p.553-566. 1991a.
- [118] ROOS, Y.; KAREL, M. Applying state diagrams to food processing and development. **Food Technology**. v.45, n.12, p.66-71. 1991b.
- [119] ROOS, Y.; KAREL, M. Phase transitions of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars. **Biotechnology Progress**. v. 7, n.1, p.49-53. 1991c.
- [120] ROOS, Y.; KAREL, M. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. **Journal of food science**. v.56, n.1, p. 38-43. 1991d.
- [121] ROOS, Y.; KAREL, M. Water and molecular weight effects on glass transitions in amorphous carbohydrates and carbohydrates solutions. **Journal of Food Science**. v.56, n.6, p.1676-1681. 1991e.
- [122] ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. A Scanning electron microscopy study of microencapsulation. **Journal of Food Science**. v.50, n.1, p.139-144, 1985.
- [123] SAMANIEGO-ESGUERRA, C. M.; BOAG, I.F.; ROBERTSON, G.L. Comparison of Regression Methods for fitting the GAB model to the moisture isotherms of some dried fruits and vegetables. **Journal of Food Engineering**. v.13, p. 115-133. 1990.
- [124] SHAHIDI, F.; HAN, X. Q. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v.33, n.6, p.501-547, 1993.
- [125] SHEU, T. Y.; ROSENBERG, M. Microstructure of microcapsules consisting of whey proteins and carbohydrates. **Journal of Food Science**. v. 63, n.3, p.491-494, 1998.
-

-
- [126] SHEU, T. Y.; ROSENBERG, M. Microencapsulation by spray drying ethyl caprylate in whey protein and carbohydrate wall systems. **Journal of Food Science**. v.60, n.1, p.98-103, 1995.
- [127] SILVA, R.F. Use of inulin as a natural texture modifier. **Cereal Foods World**. v.41, n.10, p.792-795, 1996.
- [128] SLADE, L.; LEVINE, H. A food polymer science approach to selected aspects of starch gelatinization and retro degradation in Frontiers. In: MILLANE, R. P.; BEMILLER, J. N.; CHANDRASEKARAN, R. (Ed). **Carbohydrate Research 1, Food Applications**. London: Elsevier Applied Science. 1989. pp.215-270.
- [129] SLADE, L.; LEVINE, H. Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v.30, n.2-3, p. 115-360. 1991.
- [130] SPEERS, R. A.; TUNG, M. A. concentration and temperature dependence of flow behavior of xanthan gums dispersions. **Journal of Food Science**. v. 51. n.1, p. 96-98, 103. 1986.
- [131] SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 3rd edition. New York: Wiley-Interscience, 1992.
- [132] STANLEY, D. W.; GOFF, H. D.; SMITH, A. K. Texture-structure relationships in foamed dairy emulsions. **Food Research International**. v. 29, n. 1, p. 1-33. 1996.
- [133] STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2nd edition. East Lansing -Freeman Press. 1996. 412p.
- [134] STEPHEN, A. M.; CHURMS, S. C. Introduction. In: STEPHEN, A. M. (Ed) **Food Polysaccharides and their applications**. New York: Marcel Dekker. 1995. p. 1-19.
- [135] TAN, Z. Y.; COREY, K. A. Technique for improving marketable yield and quality of hydroponically forced witloof chicory. **Hortscience**. v.25, n.11, p.1396-1398. 1990.
-

-
- [136] TANANUWONG, K.; REID, D. S. Differential scanning calorimetry study of glass transition in frozen starch gels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.52, n.13, p.4308-4317. 2004.
- [137] TEEUWEN, H.; THONÉ, M.; VANDORPE, J. Inulin: a versatile fibre ingredient, **International Food Ingredient**. sl. v.4, n.5, p.10-14, 1992.
- [138] THEUER, R. C.; COOL, M. B. Fructan-containing baby food compositions and methods therefore. **USA Patent** number 5,840,361. November 24, 1998.
- [139] TORREST, R. S. Rheological properties of aqueous solutions of the polimer natrosol 250 HHR. **Journal of Rheology**. Woodbury. v.26, n.2, p.143-151, 1982.
- [140] WOLF, W., SPIESS, W., JUNG, G. Sorption isotherms and water activity of food material. London: Elsevier Science Publishing Co., 1985. 239 p.
- [141] VAN LOO, J.; COUSSEMENT, P. ; LEENHEER, L. de; HOEBREGS, H.; SMITS, G. On the presence of inulin and oligofructose as natural ingredients in the western diet. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. Boca Raton. v.35, n.6, p.525-552, 1995.
- [142] VIDAL-BEZERRA, J. R. M. **Comportamento reológico da polpa de manga**. Campinas 2000. 159p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [143] YAMAZAKI, H.; MODLER, H. W.; JONES, J.D. et. al. Process for preparing flour from Jerusalem artichoke tubers. **USA Patent** number 4,871,574, oct. 3, 1989.
- [144] YATKA, R. J.; RICHEY, L. C.; MEYERS, M. A. Chewing gum products using oligofructose. **USA Patent** number 5,431,929. July 11, 1995.
- [145] YOUNG, T. J.; CROSBY, G. A. Bakery shortening substitute, bakery products containing the same, and preparation method. **USA Patent** number 6,048,564. April 11, 2000.
- [146] ZHU, L.; SUN, N.; PAPADOPOULOS, K.; DE KEE, D. A slotted plate device for measuring static yield stress. **Journal of Rheology**. v. 45. n. 5. p. 1105-1122. 2001.
-

- [147] ZIMERI, J. E.; KOKINI, J. L. The effect of moisture content on the crystallinity and glass transition temperature of inulin. **Carbohydrate Polymers**. v. 48, n. 3, p.299-304. 2002.
- [148] ZIMERI, J. E.; KOKINI, J. L. Rheological properties of inulin-waxy Maite starch systems. **Carbohydrate Polymers**. v.52, n.1, p. 67-85. 2003.
- [149] ZUMBE, A.; SANDERS, N. Process for manufacture of reduced fat chocolate. **USA Patent** number 5,989,619. November 23, 1999.