ANDRESSA CRISTINA GAIONE MENDES

USO DE ULTRASSOM PARA EXTRAÇÃO DE FRUTOOLIGOSSACARÍDEOS DE RAÍZES DE YACON (*Smallanthus sonchifolius*) E ESTUDO DA ADSORÇÃO DE SEUS AÇÚCARES EM RESINAS DE TROCA CATIÔNICA

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T
M538u
2017

Mendes, Andressa Cristina Gaione, 1988-
Uso de ultrassom para extração de frutooligossacarídeos de raízes de yacon (*Smallanthus sonchifolius*) e estudo da adsorção de seus açúcares em resinas de troca catiônica / Andressa Cristina Gaione Mendes. – Viçosa, MG, 2017.
xv, 87f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: José Benício Paes Chaves.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Alimentos funcionais - Análise. 2. Yacon - Análise. 3. Oligossacarídeos. 4. *Smallanthus sonchifolius* .
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Tecnologia de Alimentos. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. II. Título.

CDD 22. ed. 664.07

ANDRESSA CRISTINA GAIONE MENDES

USO DE ULTRASSOM PARA EXTRAÇÃO DE FRUTOOLIGOSSACARÍDEOS DE RAÍZES DE YACON (*Smallanthus sonchifolius*) E ESTUDO DA ADSORÇÃO DE SEUS AÇÚCARES EM RESINAS DE TROCA CATIÔNICA

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 11 de dezembro de 2017

Frederico A. R. Barros
Frederico Augusto Ribeiro de Barros

Christiane Mileib Vasconcelos
Christiane Mileib Vasconcelos

Rita de Cassia Superbi De Sousa
(Coorientadora)

Eduardo Basílio de Oliveira
(Coorientador)

José Benício Paes Chaves
(Orientador)

A meus pais, Luiz e Roseni,

minha irmã Thainara,

com muito amor e gratidão, dedico

Confie em si mesmo

Quem acredita sempre alcança!

Renato Russo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por estar comigo nesta jornada, pelas forças que concedeu para superar desafios que me proporcionam grandes vitórias. Agradeço, ainda, pelos "anjos" que colocou no meu caminho e que tanto me ajudaram na construção deste trabalho.

Aos meus pais – Luiz e Roseni – por motivar minhas escolhas, pelas orações que contribuíram para minhas conquistas e sucesso. Se eu cheguei até aqui foi por que vocês lutaram para deixar uma grande riqueza: o conhecimento.

À minha irmã – Thainara – pela amizade, admiração, companheirismo e me fazer acreditar que sou capaz de realizar todos meus sonhos.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Benício Paes Chaves pelas oportunidades, pelo grande ensinamento, orientação e confiança.

Aos meus co-orietadores Profa. Dra. Jane Sélia dos Reis Coimbra, Prof. Dr. Eduardo Basílio de Oliveira e Profa. Dra. Rita de Cássia Superbi de Sousa por todo aprendizado que me proporcionaram, pela paciência, apoio e colaborações durante toda a execução deste trabalho.

Ao amigo Dr. Mauricio Oliveira Leite pelo ensinamento e paciência durante as análises cromatográficas.

À Coorderanação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

À Fundação de Amparo a pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro do projeto CAG-APQ 02277-14.

Ao Laboratório de Embalagens de Alimentos, ao Laboratório de Operações e Processo e ao Laboratório de Nutrição Experimental pela receptividade, por ceder o espaço e equipamentos para execução do experimento.

Ao Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos pela oportunidade concedida.

Aos amigos do Laboratório de Operações e Processos por todo apoio e auxilio durante o decorrer do experimento. Obrigada pela amizade, obrigada pela convivência harmoniosa.

Às queridas companheiras de trabalho que se tornaram grandes amigas, Bruna, Christiane e Nayara pelas sugestões e incentivos. Obrigada por todo auxilio e momentos de descontração e felizes que passei com vocês.

À todos os amigos que Viçosa me proporcionou. E deixaram essa caminhada um pouco mais leve.

Por fim, agradeço a todos aqueles, que de alguma forma, contribuíram para a concretização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS ..... **x**
LISTA DE TABELAS ..... **xi**
RESUMO ..... **xii**
ABSTRACT ..... **xiv**
1. INTRODUÇÃO GERAL **1**
REFERÊNCIAS **3**
CAPITULO I **6**
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **6**
1. Aspectos gerais sobre o Yacon 6
2. Fibras alimentares das raízes de yacon 7
3. Propriedades tecnológicas e importância nutricional do yacon 9
4. Métodos de extração de FOS do yacon 11
5. Métodos de purificação do FOS do yacon 18
6. Cinética de adsorção 21
7. Equilíbrio de adsorção 22
REFERÊNCIAS **24**
CAPÍTULO 2 ..... **30**
Otimização da extração de fructooligossacarídeos de raízes de yacon (*Smallanthus sonchifolius*) por técnica assistida por ultrassom **30**
Resumo **30**
1. INTRODUÇÃO **31**
2. MATERIAIS E MÉTODOS **33**
2.1. Otimização dos parâmetros ultrassônicos 33
2.1.1. Delineamento experimental e análise estatística 33
2.1.2. Tratamento preliminar das raízes do yacon 35
2.1.3. Extração de FOS do yacon assistida por ultrassom 35
2.2. Separação de frações solúveis e insolúveis do extrato de yacon 36
2.2.1. Delineamento experimental e análise estatística 38
2.3. Análises químicas 38
2.3.1. Quantificação de sacarose, glicose e frutose 38
2.3.2. Quantificação de FOS 39
2.5.3. Determinação de Fibra Alimentar 40
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES **40**
3.1. Otimização dos parámetros ultrassônicos 40
3.2. Separação de frações solúveis e insolúveis do extrato de yacon 45

4. CONCLUSÃO **50**

REFERENCIAS **50**

CAPITULO 3 ..... **54**

Estudo do mecanismo de adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose em resinas de troca iônica, fortemente ácidas, contendo Na^{+} ou Ca^{2+} como contra-íons **54**

Resumo **54**

1. INTRODUÇÃO **55**

2. MATERIAIS E MÉTODOS **57**

2.1. Materiais 57

2.2. Estudo do efeito do pH sobre a adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose em resinas de troca catiônica 57

2.3. Cinética de adsorção dos açúcares em sistema de batelada 58

2.4. Isotermas de adsorção dos açúcares em sistemas de batelada 59

2.5. Determinação do teor de açúcar total 60

2.6. Delineamento experimental e análise estatística 61

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO **61**

3.1. Estudo do efeito do pH sobre a adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose em resinas de troca catiônica 61

3.2. Estudos cinéticos 64

3.2.1. Modelagem Cinética 67

3.3. Isotermas de adsorção 69

4. CONCLUSÃO **82**

REFERÊNCIAS **82**

CONCLUSÕES GERAIS **86**

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 1

Figura 1. Estrutura principal dos frutanos do tipo inulina……... 9

CAPÍTULO 2

Figura 1. Frações solúvel e insolúvel do yacon. a) fração solúvel; b) fração insolúvel úmida; c) fração insolúvel seca……. 36

Figura 2. Fluxograma simplificado do estudo da otimização das condições ultrassonicas para aumento do rendimento do FOS e separação das frações solúveis e insolúveis do yacon…… 37

Figura 3. Superfície de resposta e curvas de contorno de teor de açúcar: FOS e Glicose, expressa em g·100g-1 yacon, em função da amplitude (%) e do tempo (minutos) de sonicação…….. 43

CAPITULO 3

Figura 1. Efeito do tempo de adsorção dos carboidratos (FOS, sacarose, glicose e frutose) pelas resinas de troca iônica (UBK 530 e UBK 535L)……..... 64

Figura 2. Representação de esquemática de resina do tipo gel e resinas macroporosas……..…….. 66

Figura 3. Cinética de reação pseudo segunda ordem para adsorção dos carboidratos FOS, sacarose, glicose e frutose (100 g·L^{-1}, 40 °C, pH 3,5) nas resinas UBK 530 e UBK 535L…….... 69

Figura 4. Ajuste da isoterma de Langmuir para adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, pelas resinas UBK 530 e UBK 535L... 73

Figura 5. Exemplo do mecanismo de complexação dos açucares com os íons da resina……. 76

Figura 6. Influência da disposição ax-eq dos grupos hidroxilas dos açucares e complexação com os contra-íons da resina…….…….. 77

Figura 7. Formas anoméricas α e β da D-glicose e da D-frutose……. 78

Figura 8. Ajuste da isoterma de Freundlich para adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose, nas temperaturas de 30, 40 e 50°C, pelas resinas UBK 530 e UBK 535L… 81

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1. Composição química do yacon *in natura*, expresso em matéria integral…. **7**

Tabela 2. Benefícios da extração de componentes alimentares assistido por ultrassom……... 14

CAPÍTULO 2

Tabela 1. Escala real e valores codificados das variáveis independentes aplicadas no experimento.……..……... 33

Tabela 2. Delineamento fatorial completo para os níveis de amplitude da onda sonora e tempo de exposição……. 34

Tabela 3. Resumo da análise da variância e estimativa de coeficientes de regressão para FOS, sacarose, glicose e frutose para o ajuste do modelo de segunda ordem…… 41

Tabela 4. Equações de regressão para a quantidade de glicose, frutose, sacarose e FOS no extrato de yacon……..……. 42

Tabela 5. Valores médios ($g \cdot 100g^{-1}$) e desvio padrão do teor de FOS, glicose, frutose e sacarose no extrato de yacon antes e após sonicação……..…….. 45

Tabela 6. Valores de médias e desvio padrão da composição química do extrato de yacon antes e após sonicação……...……. 47

CAPITULO 3

Tabela 1. Características das resinas de troca catiônica em estudo…….…… 57

Tabela 2. Limites de solubilidade e concentrações de FOS, sacarose, glicose, frutose em solução para construção das isotermas…… 59

Tabela 3. Influência do pH da solução monocomponente de FOS, sacarose, glicose e frutose na adsorção em resinas de troca catiônica……. 62

Tabela 4. Média e desvios padrão da quantidade de FOS e frutose adsorvida no equilíbrio em pH 3,5 e 7,00…….…….. 62

Tabela 5. Média e desvios padrão da quantidade de sacarose adsorvida no equilíbrio em em pH 3,5 e 7,00 dentro de cada resina…….……. 63

Tabela 6. Parâmetros cinéticos para a adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose, em soluções monocomponentes por resinas de troca catiônica (UBK 530 e UBK 535L)……. 68

Tabela 7. Parâmetros $q_{máx}$ e k_d das isotermas de adsorção do modelo de Langmuir, construídas a 30, 40 e 50 ºC, pH = 3,5, com as resinas UBK 530 e UBK 535L…….. 71

Tabela 8. Parâmetros k_F e n das isotermas de adsorção do modelo de Freundlich, construídas a 30, 40 e 50 ºC, pH = 3,5, com as resinas UBK 530 e UBK 535L…….. 79

RESUMO

MENDES, Andressa Cristina Gaione, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2017. **Uso de ultrassom para extração de frutooligossacarídeos de raízes de yacon (*Smallanthus sonchifolius*) e estudo da adsorção de seus açúcares em resinas de troca catiônica.** Orientador: José Benício Paes Chaves. Coorientadores: Eduardo Basílio de Oliveira, Jane Sélia dos Reis Coimbra e Rita de Cássia Superbi de Sousa.

A raiz do yacon tornou-se amplamente conhecida por ser fonte de frutanos do tipo inulina, em especial os frutooligossacarídeos (FOS). Os FOS são compostos biofuncionais, classificados como fibras alimentares solúveis que, além de apresentarem características prebióticas, contribuem para redução da glicemia pós-prandial. Diante disso, pesquisas que visam potencializar a extração e purificação dessas substâncias são de grande interesse para indústria farmacêutica e alimentícia. O presente estudo teve como objetivos: (i) encontrar as combinações de amplitude e tempo de exposição do extrato do yacon a ondas ultrassônicas, com frequência de 20 kHz e potência máxima de 500 W, que contribua para maximizar a quantidade de FOS no extrato do yacon; (ii) verificar a influência do tratamento ultrassônico, nas condições otimizadas, na quantidade de FOS presente nas frações solúveis e insolúveis do yacon, após separação; (iii) avaliar a influência da variação do pH, o comportamento cinético e isotérmico de adsorção de soluções monocomponentes de FOS, sacarose, glicose e frutose em duas diferentes resinas catiônicas (UBK 530 e UBK 535L), e sugerir hipóteses sobre os mecanismo que envolve o processo de adsorção. O uso do ultrassom de sonda, trabalhando com 60% de amplitude por 5,5 minutos, aumenta quase 3 vezes o conteúdo de FOS no extrato do yacon, chegando a 8,58 g de FOS por 100g de yacon. Em adição, as quantidades de glicose e frutose não aumentaram significativamente quando comparado ao extrato não sonicado. Esta condição otimizada contribuiu para separação das frações solúveis e insolúveis, de forma que a maior parte dos FOS tenha sido transferido para a fração solúvel. Por último, verificou-se que a quantidade de FOS, frutose e sacarose adsorvida é maior em pH 3,5. O equilíbrio de adsorção destes açúcares e da glicose ocorre rapidamente, em aproximadamente 60 minutos, e o modelo cinético pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados. Tanto a isoterma de Langmuir quanto a de Freundlich se ajustaram bem aos dados de adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose. O mecanismo de adsorção da frutose se deve a complexação com íons cálcio presente na resina. Resinas contendo sódio adsorvem melhor sacarose dispersa em solução contendo potássio. É provável que a exclusão por tamanho também seja essencial para separação de carboidratos de tamanho maior. No entano, ainda há

necessidade de estudos futuros que visam encontrar condições de adsorção de multicomponentes que irão permitir a recuperação dessas substâncias com alta pureza e em escala industrial.

ABSTRACT

MENDES, Andressa Cristina Gaione, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December 2017. **Ultrasound-assisted extraction of fructooligosaccharides from yacon roots (*Smallanthus sonchifolius*) and study of the adsorption mechanisms of sugars, present in the extract, using cation exchange resins.** Advisor: José Benício Paes Chaves. Co-advisers: Eduardo Basílio de Oliveira, Jane Sélia dos Reis Coimbra and Rita de Cassia Superbi de Sousa.

The yacon root has become widely known to be a source of inulin-type fructan, especially fructooligosaccharides (FOS). FOS are biofunctional compounds classified as soluble dietary fibers, wich contribute to the reduction of postprandial blood glucose, and also have prebiotic characteristics. Therefore, research aimed at enhancing the extraction and purification of these substances is of great interest for the pharmaceutical and food industry. The present study aimed to: (i) find the best combination of amplitude of ultrasound waves and time for the yacon extraction, using an ultrasound probe with a frequency of 20 kHz and a maximum power of 500 W which contributes to maximize the amount of FOS in the yacon extract; (ii) verify the influence of the ultrasonic treatment, under optimized conditions, on the amount of FOS present in the soluble and insoluble fractions of yacon extract, after separation; (iii) evaluate the influence of pH variation, kinetic and isothermal adsorption behavior of FOS, sucrose, glucose and fructose monocomponent solutions on two different cationic resins (UBK 530 and UBK 535L), and to suggest hypotheses about the mechanism involved in the adsorption process. The use of ultrasound probe, working at 60% amplitude for 5.5 minutes, increases almost 3 times the FOS content in yacon extract, reaching 8.58 g of FOS per 100 g of yacon root. In addition, the amounts of glucose and fructose did not increase significantly when compared to the non-sonicated extract. This optimized condition contributed to the separation of the soluble and insoluble fractions, so that most of the FOS was transferred to the soluble fraction. Finally, it was found that the amount of adsorbed FOS, fructose and sucrose is higher at pH 3.5. The adsorption equilibrium of these sugars and of glucose occurs rapidly, in approximately 60 minutes, and the pseudo-second order kinetic model was the best fit for the data. For the isotherms both the Langmuir and Freundlich models fitted well to the adsorption data of FOS, sucrose, glucose and fructose. The mechanism of adsorption of fructose is due to the complexation with calcium ions present in the resin. Resins containing sodium as counter-ion adsorb better dispersed sucrose in potassium-containing solution. It is likely that size exclusion is also essential for separating larger carbohydrates. However, there

is still a need for future studies to find conditions of adsorption of multicomponents that will allow the recovery of these substances with high purity and industrial scale.

1. INTRODUÇÃO GERAL

O yacon (*Smallanthus sonchifolius*) é uma planta de origem Andina, na América do Sul, cujas raízes são constituídas, principalmente, de água, carboidratos incluindo fibras alimentares, em especial um tipo de fibra solúvel: frutooligossacarídeos (FOS). Os FOS são formados por oligômeros de frutose, em que as unidades de frutosil são adicionadas por meio de ligações glicosídicas β(2→1) à sacarose (CARABIN; FLAMM, 1999; LACHMAN; FERNÁNDEZ; ORSÁK, 2003; YUN, 1996). Classificados como um subgrupo dos frutanos do tipo inulina, o que caracteriza os FOS é o grau de polimerização (GP), definido pelo número de unidades de frutose que compõe a cadeia: os FOS apresentam um GP de 3 a 10 enquanto a inulina apresenta um GP de 11 a 65 (DRABIŃSKA; ZIELIŃSKI; KRUPA-KOZAK, 2016; NINESS, 1999; OJANSIVU; FERREIRA; SALMINEN, 2011).

Os FOS tornaram-se conhecidos após diversas pesquisas relatarem sua biofuncionalidade: apresentam propriedades prebióticas, uma vez que não são hidrolisados nem absorvidos na parte superior do trato gastrintestinal, mas são seletivamente fermentados por um número limitado de bactérias potencialmente benéficas ao cólon (*Bifidobacterium* e *Lactobacillus*), prevenindo o desenvolvimento de câncer e melhorando a saúde do intestino (GRANCIERI et al., 2017; LEONE et al., 2017; SILVA et al., 2017). Além disso, os FOS auxiliam na redução dos níveis de glicose no sangue, devido à capacidade de aumentar a produção de peptídeo semelhante ao glucagon (GLP-1), um hormônio que aumenta à medida que a glicose é absorvida e promove estimulação da produção de insulina (GENTA et al., 2009; SHOAIB et al., 2016); conferem sensação de saciedade (GENTA et al., 2009; GRANCIERI et al., 2017; SILVA et al., 2017); melhoram a biodisponibilidade de minerais como o cálcio.

Perante o papel significativo das propriedades biofuncionais desses compostos para indústria alimentícia e farmacêutica, pesquisas sobre técnicas que viabilizam a extração, isolamento e caracterização de FOS têm recebido cada vez mais atenção (CAMPOS et al., 2017; VASCONCELOS, 2014). No entanto, o processo de extração e purificação dos FOS, por apresentarem um menor GP, muitas vezes não acontece de maneira semelhante à extração de inulina, o que torna necessário o desenvolvimento de técnicas que permitam otimizar sua extração e a separação dos demais constituintes das raízes do yacon. Segundo Vasconcelos (2014) o aquecimento do extrato do yacon a 90 °C por 15 minutos pode levar à hidrólise parcial ou completa das cadeias de FOS,

aumentando consideravelmente a quantidade de monossacarídeo (frutose, glicose) e dissacarídeos (sacarose).

Pesquisas apontam que a aplicação de ultrassom pode ser uma alternativa promissora em termos de redução de tempo de processamento e aumento de rendimento na extração de componentes celulares de interesse para indústria alimentícia e farmacêutica (JACQUES et al., 2007; LINGYUN et al., 2007; MILANI; KOOCHEKI; GOLIMOVAHHED, 2011; PORTO; PORRETTO; DECORTI, 2013). O ultrassom age nos tecidos das plantas provocando rupturas na parede celular. Ao passar pelo solvente, as ondas produzem regiões de compressão e rarefação proporcionando o crescimento de bolhas de cavitação. A energia liberada pela implosão destas bolhas próximas ao material vegetal é capaz de promover a ruptura das estruturas celulares e, assim, melhorar as taxas de transferência de massa. Com isso, substâncias presente no interior da célula, como os FOS, difundem-se mais facilmente, aumentando o rendimento na solução (CHEMAT; ZILL-E-HUMA; KHAN, 2011; FUENTE-BLANCO et al., 2006; GARCIA-NOGUERA et al., 2010).

Além do processo de extração, é de grande importância a separação dos FOS dos demais constituintes do yacon, principalmente dos monossacarídeos, como glicose e frutose, e dissacarídeos, como a sacarose. Primeiramente, é realizada a filtração ou centrifugação obtendo duas frações: solúvel e insolúvel. A partir da fração solúvel, onde se encontram os frutanos do tipo inulina, Park et al. (2009) propôs uma das técnicas mais simples para separa-los, que consiste no congelamento do extrato à -24 °C, seguido pelo descongelamento à temperatura ambiente e centrifugação. Entretanto, no estudo acima apenas compostos de alta massa molar foram precipitados, podendo permanecer em solução frutanos do tipo inulina de baixo GP. A ultra filtração combinada com a nano filtração também não foi eficiente para obtenção de um concentrado de FOS de yacon com alta pureza, estando em mistura com glicose e frutose (ALLES, 2012) e uso de solventes, como o etanol a 78%, não precipitam frutanos do tipo inulina de baixo GP (PROSKY, 1999). Outros solventes estudados, como acetonitrila, acetona e propanol podem não ser adequado para aplicação em alimentos (KU et al., 2003).

A adsorção em resinas de troca catiônica é uma das técnicas usuais que está sendo empregada com resultados satisfatórios na separação de monossacarídeos e dissacarídeos, que assim como FOS permanecem na fração solúvel do yacon. No entanto, um aprimoramento deve ser realizado, uma vez que características da resina (tamanho médio das partículas, grau de reticulação, tipo de cátion ligado), condições de

operação (temperatura, pH) e o tipo do composto a ser separado influenciam significativamente na capacidade de adsorção (GRAMBLICKA; POLAKOVIC, 2007; SAARI; HEIKKILA; HURME, 2010; STEENE; CLERCQ; THYBAUT, 2014).

Diante das informações supracitadas, o presente estudo pretende (i) encontrar as combinações de amplitude e tempo de exposição do extrato do yacon às ondas ultrassônicas com frequência de 20 kHz e potência máxima de 500 W que contribuam para maximizar a extração de FOS do yacon; (ii) avaliar a influência do tratamento ultrassônico na separação das frações solúveis e insolúveis do yacon e na quantidade de açucares e fibra alimentar presente nessas frações; (iii) avaliar a variação do pH, o comportamento cinético e isotermo da adsorção de soluções monocompoentes de FOS, sacarose, glicose e frutose em resinas catiônicas.

REFERÊNCIAS

ALLES, M. J. L. **Aplicação de processos de separação por membranas para a obtenção de frutooligossacarídeos funcionais a partir da reaiz de yacon (*Smallanthu sonchifollius*)**. 2012. 148 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CAMPOS, D. et al. Effect of Yacon (*Smallanthus sonchifolius*) fructooligosaccharide purification technique using activated charcoal or ion exchange fixed bed column on recovery, purity and sugar content. **International Journal of Food Science & Technology**, p. 1–10, 2017.

CARABIN, I. G.; FLAMM, W. G. Evaluation of Safety of Inulin and Oligofructose as Dietary Fiber. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 30, n. 3, p. 268–282, 1999.

CHEMAT, F.; ZILL-E-HUMA; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 18, n. 4, p. 813–35, jul. 2011.

DRABIŃSKA, N.; ZIELIŃSKI, H.; KRUPA-KOZAK, U. Technological benefits of inulin-type fructans application in gluten-free products – A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 56, p. 149–157, 2016.

FUENTE-BLANCO, S. DE LA et al. Food drying process by power ultrasound. **Ultrasonics**, v. 44, p. 523–527, 22 dez. 2006.

GARCIA-NOGUERA, J. et al. Ultrasound-Assisted Osmotic Dehydration of Strawberries: Effect of Pretreatment Time and Ultrasonic Frequency. **Drying Technology**, v. 28, n. 2, p. 294–303, 10 mar. 2010.

GENTA, S. et al. Yacon syrup: beneficial effects on obesity and insulin resistance in humans. **Clinical nutrition**, v. 28, n. 2, p. 182–187, abr. 2009.

GRAMBLICKA, M.; POLAKOVIC, M. Adsorption Equilibria of Glucose , Fructose , Sucrose , and Fructooligosaccharides on Cation Exchange Resins. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, n. 2, p. 345–350, 2007.

GRANCIERI, M. et al. Yacon flour (*Smallanthus sonchifolius*) attenuates intestinal morbidity in rats with colon cancer. **Journal of Functional Foods**, v. 37, p. 666–675, 2017.

JACQUES, R. A. et al. The use of ultrasound in the extraction of Ilex paraguariensis leaves: A comparison with maceration. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 1, p. 6–12, 2007.

KU, Y. et al. Precipitation of inulins and oligoglucoses by ethanol and other solvents. **Food Chemistry**, v. 81, n. 1, p. 125–132, maio 2003.

LACHMAN, J.; FERNÁNDEZ, E. C.; ORSÁK, M. Yacon [*Smallanthus sonchifolia* (Poepp. et Endl.) H. Robinson] chemical composition and use – a review. **Plant, Soil and Environment**, v. 49, n. 6, p. 283–290, 2003.

LEONE, R. DE S. et al. Evaluation of dried yacon (*Smallanthus sonchifolius*) as an efficient probiotic carrier of *Lactobacillus casei* LC-01. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, p. 220–226, 2017.

LINGYUN, W. et al. Studies on the extracting technical conditions of inulin from Jerusalem artichoke tubers. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 3, p. 1087–1093, abr. 2007.

MILANI, E.; KOOCHEKI, A.; GOLIMOVAHHED, Q. A. Extraction of inulin from Burdock root (*Arctium lappa*) using high intensity ultrasound. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, n. 8, p. 1699–1704, 2011.

NINESS, K. R. Nutritional and Health Benefits of Inulin and Oligofructose Inulin and Oligofructose: What Are They? **The Journal of Nutrition**, p. 1402–1406, 1999.

OJANSIVU, I.; FERREIRA, C. L.; SALMINEN, S. Yacon, a new source of prebiotic oligosaccharides with a history of safe use. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 1, p. 40–46, jan. 2011.

PARK, J.-S. et al. Hypoglycemic Effect of Yacon Tuber Extract and Its Constituent, Chlorogenic Acid, in Streptozotocin-Induced Diabetic Rats. **Biomolecules and Therapeutics**, v. 17, n. 3, p. 256–262, 31 jul. 2009.

PORTO, C. DA; PORRETTO, E.; DECORTI, D. Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera L.*) seeds. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 4, p. 1076–1080, 2013.

PROSKY, L. What is fibre? Current controversies. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 271–275, 1999.

SAARI, P.; HEIKKILA, H.; HURME, M. Rhamnose, Sucrose, and Xylose on Ion-Exchange Resins. **Journal of Chemical & Engineering**, v. 55, n. 9, p. 3462–3467, 2010.

SHOAIB, M. et al. Inulin: Properties, health benefits and food applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 444–454, 2016.

SILVA, M. DE F. G. DA et al. Yacon syrup: Food applications and impact on satiety in healthy volunteers. **Food Research International**, v. 100, n. May, p. 460–467, 2017.

STEENE, E. VAN DE; CLERCQ, J. DE; THYBAUT, J. W. Ion-exchange resin catalyzed transesterification of ethyl acetate with methanol: Gel versus macroporous resins. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 170–179, 2014.

VASCONCELOS, C. M. **Estratégias para preservação da qualidade de yacon (*Samallanthus sonchifolius*) minimamente processado e separação de suas fibras**.

2014. 114 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

YUN, J. W. Fructooligosaccharides—Occurrence, preparation, and application. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 19, n. 2, p. 107–117, ago. 1996.

CAPITULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Aspectos gerais sobre o Yacon

O yacon é uma planta nativa da região dos Andes, na América do Sul, pertencente à família *Asteraceae* ou *Compositae* e é cientificamente conhecido como *Smallanthus sonchifolius* (GRAU; REA, 1997). Trata-se de uma planta perene, facilmente adaptável a diferentes climas, altitude e tipo de solo, com bom rendimento no campo (VILHENA; CÂMARA; KAKIHARA, 2000). O cultivo de yacon já se expandiu por diversos países, abrangendo até outros continentes: Equador, Argentina, Brasil, Estados Unidos, Nova Zelândia, República Checa, Coréia do Sul, e no Japão, houve um grande número de pesquisas científicas objetivando conhecer desde as suas características de plantio até as propriedades de saúde (ASAMI et al., 1991 citado por QUINTEROS, 2000). No Brasil, o cultivo comercial iniciou em 1991, em Capão Bonito, cidade localizada no estado de São Paulo (VILHENA; CÂMARA; KAKIHARA, 2000).

A raiz apresenta sabor adocicado, é rica em água e carboidratos (SANTANA; CARDOSO, 2008; GRAEFE et al., 2004). Difere-se da maioria das raízes tuberosas por armazenarem carboidratos na forma de frutanos ao invés de amido, chegando a conter até 70 % de frutanos do tipo inulina (expresso em matéria seca), em especial os FOS, com GP entre 3 e 10 (CASTRO et al., 2013; OJANSIVU; FERREIRA; SALMINEN, 2011; RIBEIRO, 2008; GRAEFE et al., 2004; VILHENA; CÂMARA; KAKIHARA, 2000; GOTO; FUKAI; HIKIDA, 1995). A quantidade de frutanos do tipo inulina encontrada nas raízes de yacon se assemelha a outras fontes já conhecidas, como alcachofra de Jerusalém (*Helianthus tuberosus*) e chicória (*Cichorium intybus*) (LINGYUN, 2007; PASEEPHOL; SMALL; SHERKAT, 2007; SILVA et al., 2007; GRAEFE et al., 2004; OLIVEIRA et al., 2004; GOTO; FUKAI; HIKIDA, 1995). A composição química do yacon tem sido vinculada a inúmeros benefícios para a saúde, justamente pela presença dos FOS que não são hidrolisados nem absorvidos na parte superior do trato gastrintestinal, mas apresentam efeito prebiótico, pois são seletivamente fermentados por um número limitado de bactérias potencialmente benéficas ao cólon (*Bifidobacterium* e *Lactobaciluus*). Os FOS apresentam, ainda, efeito hipoglicemiante (GENTA et al., 2009; BRUGGENCATE et al., 2006; CHEN et al., 2000;), ou seja, diminuem a glicemia pós-prandial, os triacilglicerois e níveis de

colesterol plasmático, previnem o surgimento de câncer de cólon e melhora absorção de minerais, representando um novo produto a ser explorado e aplicado em níveis social, agrícola, tecnológico e científico (ALBUQUERQUE; ROLIM, 2011; GENTA et al., 2009).

O yacon traz ainda em sua composição os monossacarídeos como frutose, glicose e dissacarídeo como a sacarose, que ocupam de 15 a 40% da matéria seca (Tabela 1). Proteínas, lipídeos e minerais, com exceção do potássio, são encontrados em baixo teor (Tabela 1).

Tabela 1. Composição química do yacon *in natura*, expresso em matéria integral.

Glicose (g·100g^{-1})	1,2	-	0,3	1,7
Frutose (g·100g^{-1})	2,5	-	1,5	4,3
Sacarose (g·100g^{-1})	0,8	-	-	1,0
FOS (g·100g^{-1})	3,9	-	2,4	3,2
Umidade (g·100g^{-1})	90,5	-	-	-
Cálcio (g·100g^{-1})	-	12,0	-	9,9
Potássio (mg·100g^{-1})	230,0	334,0	-	-
Fosforo (mg·100g^{-1})	-	34,0	-	12,3
Magnésio (mg·100g^{-1})	-	8,4	-	-
Autores	Borges et al. (2012)	Lachman; Fernández; Orsák (2003)	Castro et al. (2013)	Quinteros (2000)

Muitas vezes, na literatura é possível observar uma diferença na composição química do yacon que pode ser referente a variedade da raíz, local e condições de cultivo, temperatura de armazenamento após a colheita, período entre colheita e análise, e o método utilizado para quantificação (GRAEFE et al., 2004).

2. Fibras alimentares das raízes de yacon

Baseado nas propriedades físicas e fisiológicas, as fibras alimentares são separadas em duas categorias: fibras alimentares solúveis (FAS) e fibras alimentares insolúveis (FAI), sendo que as cadeias laterais ou ramificações na estrutura básica das fibras alimentares são as responsáveis pela solubilidade (SILVA, 2007). As fibras solúveis, como pectinas, mucilagens, goma arábica, goma guar, inulina, FOS, beta-glucana e *psyllium*, têm a capacidade de se ligar à água e formar géis. Por essa capacidade, quando essas fibras alcançam o trato gastrintestinal, retardam o esvaziamento gástrico, diminuem o ritmo de absorção de glicose e colesterol, servem de

substratos para fermentação bacteriana com a produção de ácidos graxos de cadeia curta (AGCC) importantes para o metabolismo intestinal, regeneração da mucosa intestinal (íleo e cólon), redução do pH do cólon e proteção contra infecção. Já as fibras insolúveis, como celulose, hemicelulose e lignina, são pouco fermentáveis, aceleram o tempo de trânsito intestinal devido à captação de água disponível, que aumenta o volume das fezes e distende a parede do cólon facilitando a eliminação do bolo fecal (MIRA; GRAF; CÂNDIDO, 2009; HUNT et al., 1993).

O yacon é rico em fibra alimentar, tanto solúvel quanto insolúvel. A fração solúvel é constituída, principalmente, pelos frutooligossacarídeos (FOS) (GRAEFE et al., 2004; GOTO; FUKAI; HIKIDA, 1995). Muitas referências científicas (CASTRO et al., 2013; ALLES, 2012; YAGINUMA, 2007), mencionam inulina, FOS e/ou oligofrutose para se referir à fração solúvel das fibras alimentares presente no yacon, o que comumente acarreta dificuldade na compreensão, fazendo necessário o conhecimento das diferenças básicas entre estas fibras (FORTES; MUNIZ, 2010). Inulina e FOS são formados por oligômeros de frutose (1^F-(1-β-frutofuranosil)$_{n-1}$sacarose), em que as unidades de frutosil são adicionadas por meio de ligações glicosídicas β(2→1) à sacarose, resultando em estruturas de 1-kestose (GF_2), nistose (GF_3) e 1^F-β-frutofuranosil nistose (GF_4) (Figura 1) (LACHMAN; FERNÁNDEZ; ORSÁK, 2003; CARABIN; FLAMM, 1999; YUN, 1996; EDELMAN; JEFFORD, 1968). A biossíntese desses compostos nas plantas inicia-se a partir de uma molécula de sacarose, o que explica a presença de uma unidade de glicose na sua extremidade terminal da cadeia (NINESS, 1999). Enzimas específicas, sucrose:sucrose 1-fructosiltransferase (1-SST) e fructan:fructan 1-fructosiltransferase (1-FFT), catalisam a transferência de frutoses para realizar a polimerização. A 1-SST transfere uma molécula de frutose, obtida pela hidrolise da sacarose, para o C-1 de uma frutose em outra molécula de sacarose produzindo o trissacarídeo 1-kestose. Em seguida a 1-FFT é a enzima capaz de aumentar o tamanho das cadeias de FOS e inulina a partir trissacarídeo (YUN, 1996; EDELMAN; JEFFORD, 1968).

A principal diferença entre inulina e FOS se deve ao grau de polimerização (GP), definido pelo número de unidades de monossacarídeos. Os FOS apresentam um GP de 3 a 10 enquanto a inulina apresenta um GP de 11 a 65 (DRABIŃSKA; ZIELIŃSKI; KRUPA-KOZAK, 2016; OJANSIVU; FERREIRA; SALMINEN, 2011; GRAEFE et al., 2004; CARABIN; FLAMM, 1999; NINESS, 1999). O termo oligofrutose também é utilizado para descrever inulinas de cadeia curta, no entanto, esta nomenclatura é utilizada caso sejam obtidas por hidrólise parcial da inulina da chicória,

enquanto que o termo FOS descreve misturas de frutanos do tipo inulina de cadeia curta sintetizada a partir da sacarose, como no caso do yacon (LACHMAN; FERNÁNDEZ; ORSÁK, 2003; CARABIN; FLAMM, 1999; NINESS, 1999).

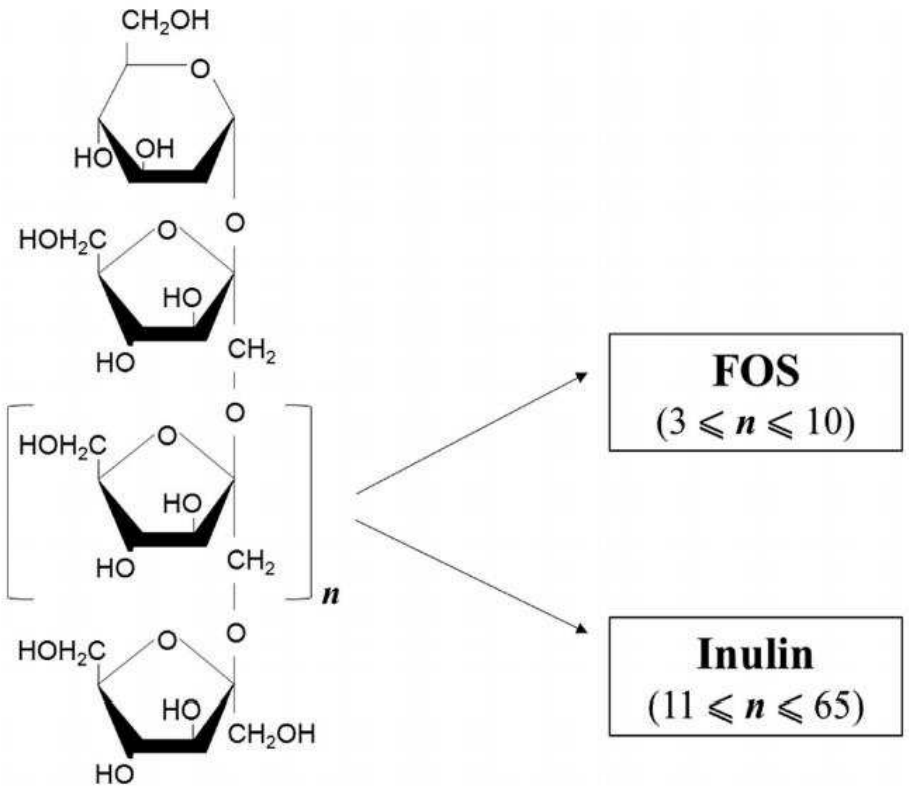


Figura 1. Estrutura principal dos frutanos do tipo inulina.
Fonte: Drabińska; Zieliński; Krupa-Kozak (2016).

É de grande importância o conhecimento da diferença entre FOS e inulina, uma vez que os tamanhos das cadeias são responsáveis por suas propriedades físicas, nutricionais e tecnológicas, diferenciando suas aplicações em processos da indústria alimentícia. Tanto a solubilidade em água quanto o gosto doce são influenciados pelo número de unidades de frutose, sendo que quanto maior a cadeia dos frutanos do tipo inulina, menor essas propriedades (ALLES, 2012; SILVA et al., 2007; NINESS, 1999).

3. Propriedades tecnológicas e importância nutricional do yacon

As fibras solúveis do yacon têm potencial para serem utilizadas em formulações de alimentos como prebióticos, simbióticos, e substitutos de açúcares. Os FOS apresentam solubilidade em água maior que a da sacarose e cerca de um terço do poder adoçante desta, com ausência de precipitação e sensação de cristalização, além de ser de baixa caloria, tornando-o possível de ser utilizado como substituto de açúcares ou em combinação com adoçantes, e ingeridos de modo seguro por diabéticos. Em alguns

casos, torna-se possível declarar informação no rótulo de “açúcar reduzido”, “calorias reduzidas”, “fonte de fibra”, entre outros conforme preconizado pela Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 54, de 12 de novembro de 2012 (BRASIL, 2012). Já a inulina, por ter cadeia maior, quase não apresenta sabor doce, porém proporciona uma consistência especial e sua capacidade de formar gel torna-a um ingrediente excelente para substituição de gorduras, em diversos produtos como derivados láticos e cárneos, podendo incluir os produtos nas categorias de “reduzido teor de gordura” ou “light” conforme preconizado pela Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 54, de 12 de novembro de 2012 (BRASIL, 2012; PIMENTEL; GARCIA; PRUDENCIO, 2012; BURITI; CARDARELLI; SAAD, 2008; MENDOZA et al., 2001).

Além dos benefícios tecnológicos, FOS e inulina possuem efeitos benéficos para saúde, principalmente durante a digestão. Estas fibras controlam a constipação intestinal, reduzem o risco do desenvolvimento de câncer de cólon, diminuem as taxas de glicemia, colesterol e triglicerídeos sanguíneos (GENTA et al., 2009, 2005; GIBSON; ROBERFROID, 1995). Seu efeito prebiótico promove o desenvolvimento de bifidobactérias responsáveis pela produção de ácidos graxos de cadeia curta (AGCC) que tem importante papel na fisiologia do intestino. Os AGCC, como butirato, acetato e propionato, melhoram a saúde do cólon, e influenciam no metabolismo de carboidratos e lipídeos, diminuem o pH luminal e aumenta a concentração de minerais ionizados, proporcionando maior biodisponibilidade, principalmente de cálcio, magnésio e ferro (GENTA et al., 2005; KOLIDA; TUOHY; GIBSON, 2002; GIBSON; ROBERFROID; LOUUAIN, 1995).

A ingestão de FOS e inulina também está relacionada à beneficio para indivíduos diabéticos, assunto de grande interesse em pesquisas. Baixo incremento das curvas glicêmicas foi apontado nos estudos de Silva (2007) com humanos após a ingestão de 50 g de carboidratos procedentes do yacon, sugerindo que o paciente diabético possa acrescentar esse tipo de alimento em sua dieta normal, uma vez que a raiz de yacon possui em sua composição cerca de 70% (com base na matéria seca) de açúcares não digeridos pelo trato gastrintestinal. A redução da absorção de glicose observada após a ingestão de FOS e inulina se deve ao aumento da produção de hormônios intestinais como: a proteína glucagon 1 (GLP-1), peptídeo insulinotrópico dependente de glicose (GIP) e grelina, secretados em resposta à fermentação destas fibras no ceco. Esses peptídeos são liberados pelas células endócrinas do intestino e aumentam a secreção de insulina pós-prandial. Além disso, o GLP-1 suprime a secreção

de glucagon, retarda o esvaziamento gástrico e inibe o apetite por prolongar a saciedade (GENTA et al., 2009, 2005).

As fibras alimentares insolúveis (FAI) também fazem parte da composição do yacon. Estas fibras formam misturas de pouca viscosidade por não serem solúveis em água. No intestino são parcialmente fermentadas, promove um aumento da massa fecal tornando a eliminação mais fácil e rápida, apresenta capacidade de ligar-se a compostos cuja absorção não é desejável, auxiliando na prevenção de algumas doenças como a constipação, diverticulite, hemorróidas e o câncer colo-retal (MCRORIE; MCKEOWN, 2017; MIRA; GRAF; CÂNDIDO, 2009).

A obtenção das frações de fibra alimentar insolúvel e solúvel a partir do yacon apresenta potencial para ser aplicado em diversos produtos, inclusive no desenvolvimento de um xarope com ambas as fibras, nas quantidades de ingestão recomendadas pela Organização Mundial da Saúde (25 g de fibra alimentar na proporção fibras insolúveis e solúveis de 3:1, para indivíduos adultos), agregando os benefícios oriundos tanto das FAI quanto das FAS.

4. Métodos de extração de FOS do yacon

A extração, isolamento e caracterização de frutanos tipo inulina tem sido objetivo de muitos trabalhos (VASCONCELOS, 2014; MILANI; KOOCHEKI; GOLIMOVAHHED, 2011; LINGYUN et al., 2007), tendo em vista o papel significativo desses compostos para indústria alimentícia e farmacêutica (YANG; HU; ZHAO, 2011). No yacon, os FOS encontram-se armazenados na raiz tuberosa, que são os órgãos subterrâneos de reserva da planta. Dentro das células, os FOS e as enzimas relacionadas ao seu metabolismo encontram-se no vacúolo (DARWEN; JOHN, 1989), onde a alteração no GP dos FOS contribui para o potencial. O acúmulo dessas moléculas de cadeias curtas no vacúolo possibilita a diminuição do potencial hídrico, afetando o influxo de água do citoplasma e mantendo a turgescência dos tecidos. É possível, ainda, que os FOS protejam os tecidos indiretamente, pois sua natureza solúvel, ao contrário do amido, permite uma rápida produção de carbono e energia para a síntese de moléculas protetoras alternativas (RITSEMA; SMEEKENS, 2003; GUPTA; KAUR, 2000; DARWEN; JOHN, 1989).

Geralmente, o processo de extração de compostos celulares baseia-se na aplicação de tratamentos que causam danos na célula (ruptura da parede celular ou até mesmo a lise), e consequentemente liberação das substâncias de interesse. Estudos visando à extração de FOS a partir de yacon têm sido realizados tomando como base os

métodos empregados na extração de frutanos do tipo inulina com alto GP, como em chicória e alcachofra de Jerusalém, (ELLEUCH et al., 2011). Porém, devido ao baixo GP dos FOS, alguns parâmetros desses métodos como a temperatura, o tempo e a relação soluto/solvente, podem influenciar no rendimento e na qualidade da extração, o que torna importante conhecimento e otimização do processo (SAFAA et al., 2009; LINGYUN et al., 2007), uma vez que poderá afetar os custos.

Yaginuma (2007) utilizou dois métodos de extração de FOS de yacon. Em um deles, o o yacon, descascado e cortado, foi triturado com água na proporção 1:5. A suspensão foi colocada em banho-maria a 75 ºC por 1 hora e então, o produto foi filtrado, embalado e congelado a -18 ºC. Já o segundo método de obtenção do extrato foi conduzido com yacon lavado, descascado, cortado e processado em mixer de uso doméstico e, em seguida o extrato foi submetido a temperatura de 95 ºC por 15 minutos, filtrado, embalado e congelado a -18 ºC. Estes métodos de extração mostraram ser significativamente diferentes entre si, sendo o primeiro método o melhor procedimento, com um teor de FOS extraído cerca de cinco vezes maior. A temperatura de 95 °C, mesmo que por pouco tempo, pode ter contribuído para hidrólise do FOS, além disso, não foi adicionado água no extrato, o que pode ter dificultado a difusão dos compostos celulares.

Milani; Koocheki; Golimovahhed (2011), Oliveira et al. (2004), Safaa et al. (2009), Silva et al. (2008) visando definir as melhores condições e parâmetros de extração de frutanos do tipo inulina de diferentes vegetais por meio do processo por difusão em água quente constataram que o rendimento da extração depende da proporção água:vegetal, do tempo de processo e da temperatura. O aumento da quantidade de água na extração aumenta a disponibilidade de líquido para a difusão (MILANI; KOOCHEKI; GOLIMOVAHHED, 2011). A temperatura pode influenciar no rendimento da extração devido à melhoria da transferência de massa, resultante do aumento da solubilidade de frutanos do tipo inulina e da diminuição da viscosidade, no entanto, quando ultrapassa 70 ºC estes compostos começam a ser degradados em monossacarídeos, diminuindo o rendimento (MILANI; KOOCHEKI; GOLIMOVAHHED, 2011; SAFAA et al., 2009). Não obstante, para frutanos do tipo inulina de cadeias mais curtas, como os FOS presente no yacon, o aquecimento a 90 °C por 15 minutos pode levar à hidrólise parcial ou completa das cadeias de FOS, aumentando consideravelmente a quantidade de monossacarídeo (frutose, glicose) e dissacarídeos (sacarose) conforme foi observado por Vasconcelos (2014).

Uma técnica emergente que tem ganhado espaço na operação de extração de componentes de material vegetal e demonstra ser uma alternativa promissora é a aplicação de ultrassom. As ondas ultrassônicas agem nos tecidos das plantas provocando rupturas na parede celular, e desta forma, substâncias presentes nas células difundem-se mais facilmente para a solução, aumentando o rendimento da extração (VINATORU, 2001; VINATORU et al., 1997; MASON; PANIWNYK; LORIMER, 1996). Ao serem aplicadas em meio líquido, as ondas ultrassônicas provocam um fenômeno conhecido como cavitação (CHEMAT; ZILL-E-HUMA; KHAN, 2011; GARCIA-NOGUERA et al., 2010; FUENTE-BLANCO et al., 2006). A cavitação ocorre devido às alterações na pressão do meio onde a onda se propaga, ocasionando na matriz alimentícia uma série de regiões alternadas de compressões e expansões, responsáveis pela formação, crescimento e colapso violento de bolhas de ar. Quando as bolhas de cavitação implodem próximas à superfícies do material vegetal, há formação de microjatos, com forte impacto na superfície do alimento, capaz de ocasionar ruptura da parede e de componentes da célula e assim diminuir a resistência interna, com aumento da difusividade, tanto de água quanto de solutos (CÁRCEL et al., 2012; GARCIA-NOGUERA et al., 2010; ORTUÑO et al., 2010; MULET et al., 2003; MASON; PANIWNYK; LORIMER, 1996).

Essa técnica tem demonstrado melhoria no rendimento na extração de nutrientes e substâncias, com diminuição o tempo de extração ou os mesmos rendimentos em temperatura mais baixa, com redução do volume de solvente utilizado e do tempo de processo (Tabela 2), contribuindo, por vezes, para redução de custos (BRIONES-LABARCA et al., 2015; STRATI; GOGOU; OREOPOULOU, 2014; GUO et al., 2012; MILANI; KOOCHEKI; GOLIMOVAHHED, 2011; LINGYUN et al., 2007) o que torna interessante estudos com a aplicação de ultrassom no processo de extração de FOS a partir do yacon.

Tabela 2. Benefícios da extração de componentes alimentares assistido por ultrassom.

Composto extraído	Operação convencional	Rendimento	Operação otimizada	Rendimento	Referências
Frutanos do tipo inulina de mirtilo, nectarina, framboesa, melancia, alho, alho-poró, alho de primavera, alcachofra de Jerusalém, cebola, e cebola branca	Etanol (85 % v/v): amostra seca: 100:1 Temperatura: 50 °C Tempo: 1 hora	Alho-poró: 1,07% Alho de primavera:1,31% Alcachofra de Jerusalém: 1,96% Cebola: 2,24%	Banho ultrassônico Etanol (63 % v/v): amostra seca: 100:1 Frequência: 40 kHz Temperatura: 40 °C Tempo: 10 minutos	Alho-poró: 3,05% Alho de primavera: 5,53% Alcachofra de Jerusalém: 7,17% Cebola: 6,78%	(Jovanovic-Malinovska et al., 2015)
Frutanos do tipo inulina de resíduos industriais alcachofra	Água:Alcachofra: (g·g^{-1}) Temperatura: 85 °C Tempo: 60 minutos 40:1	15,00%	Sonda Potência: 360 W Frequência: 20 kHz Temperatura: 60 °C Tempo: 10 minutos Banho ultrassônico Potência: 154 W Frequência: 40 kHz Temperatura: 60 °C Tempo: 120 minutos Água:Alcachofra: 40:1 (g·g^{-1})	Sonda 22,00% Banho ultrassônico 14,00%	(Machado et al., 2015)

Proteínas de microalgas	Micro algas moídas Água:alga: 50:1 Tempo: 2 horas	49,50%	Sonda Potência: 750 W Frequência: 20 kHz Temperatura: 30 °C Tempo: 30 minutos Água:alga: 50:1	67,00%	(Safi et al., 2014)
Óleo de sementes de uvas	Temperatura: 70 °C Tempo: 6 horas Hexano:amostra: 12:1	14,64%	Sonda Potência: 150 W Frequência: 20 kHz Tempo: 30 minutos Temperatura: 30 °C Hexano:amostra: 8:1	14,08%	(Porto et al., 2013)
Frutanos do tipo inulina da raiz de Burdock	Temperatura: 68,5 °C Tempo: 39,14 minutos Água:amostra:14,95:1	12,31%	Sonda Potência: 750 W Frequência: 25 kHz Tempo: 25 minutos Amplitude: 83,22% Temperatura: 36,76 °C	24,31%	(Milani et al., 2011)
Compostos orgânicos de erva mate	Solvente:folha: 30:1 Temperatura: Ambiente Tempo: 10 dias	Hexano: 5,15% Metanol 14,4%	Banho ultrassônico Potência: 90 W Frequência: 40 kHz Temperatura: 75 °C Tempo: 180 minutos Solvente:folha: 30:1	Hexano: 1,39% Metanol 12,6%	(Jacques et al., 2007)

Frutanos do tipo inulina de Alcachofra de Jerusalém	Solvente:raiz: 10,56:1 Temperatura: 76,65 °C Tempo: 20 minutos	62,48%	Banho ultrassônico Frequência: 59 kHz Tempo: 20 minutos Sonda Potência 150 W Frequência: 20 kHz Tempo: 20 minutos Solvente:raiz: 10,56:1	Banho ultrassônico: 63,75% Sonda: 74.34%	(Lingyun et al., 2007)

Conforme observado na Tabela 2, a aplicação de ultrassom pode aumentar consideravelmente o rendimento da extração, podendo chegar a seis vezes (JOVANOVIC-MALINOVSKA; KUZMANOVA; WINKELHAUSEN, 2015), e ainda diminuir o tempo de processo, o que tem impacto positivo nos custos de produção. Nos estudos realizados por Jovanovic-Malinovska; Kuzmanova; Winkelhausen (2015), Machado et al. (2015), Safi et al. (2014), além de aumentar a quantidade do composto extraída, a aplicação de ultrassom permitiu reduzir o tempo de extração. Mesmo quando não ocorre o aumento visível no rendimento da extração, observa-se uma redução do tempo de processo (JACQUES et al., 2007) e/ou da proporção soluto:solvente (PORTO; PORRETTO; DECORTI, 2013), que ainda permite considerar viável o uso de ultrassom por auxiliar na redução de custos operacionais.

Porto; Porretto; Decorti (2013) ao usar o ultrassom de sonda para extrair óleo de semente de uva, reduziu o tempo de operação de 6 horas para 30 minutos e a quantidade de solvente foi reduzida em 30%. De acordo com os estudos realizado por Jacques et al. (2007) a utilização de banho ultrassônico, a 75 °C, no processo de extração de compostos orgânicos de erva mate reduziu o tempo de extração de 10 dias para 3 horas. Apesar de não ter contribuído para o aumento na quantidade extraída, com o método tradicional gastaria 10 dias para extrair 5% do composto desejado, já com o uso do ultrassom para extrair a mesma quantidade há uma redução significativa no tempo de processo, passando a ser gastos 15 horas, o que poderá impactar consideravelmente no custo de produção.

Lingyun et al. (2007) afirmam que o tipo de sonicação (direta ou indireta) também pode afetar o rendimento da extração de inulina de alcachofra de Jerusalém. Os autores estudaram o efeito de dois tipos de sonicação e constataram que a forma direta aumentou o rendimento de frutanos do tipo inulina, apesar disso, diminuiu o grau de polimerização destes frutanos, evidenciando sua hidrólise parcial. A sonicação indireta não foi destrutiva para a amostra. Milani et al. (2011) verificaram que a extração de inulina a partir de raiz de bardana com aplicação de ultrassom de sonda, operando com potência máxima de 750 W, amplitude de 83,22 %, frequência fixa de 25 kHz por 25 minutos, e temperatura de 36,76 °C aumentou significativamente o rendimento (24,31 %) quando comparado a forma de extração convencional (12,31 %) (Tabela 2). No entanto, quando elevou a amplitude superior a 85 % uma redução do rendimento de extração foi observada, provavelmente devido à despolimerização parcial da inulina em açúcar livre.

Vasconcelos (2014) percebeu que quando o ultrassom de sonda foi aplicado no extrato de yacon com intuito de aumentar o rendimento da extração de FOS, cuja maior proporção tem GP até 10, houve a hidrólise e, até mesmo, destruição desses componentes da raiz nas condições em que foram submetidas (potência máxima de 500 W, 20 % amplitude e frequência de 20 kHz por 10 min). O autor sugere a avalição de valores de potência, amplitude e tempo mais brandos a fim de permitir um ótimo desempenho e rendimento de extração das fibras solúveis do yacon.

A quantidade de substancia extraída depende muito da matriz alimentar, da natureza do composto e das condições ultrassônicas, que devem ser otimizadas para que o rendimento de extração seja considerável. As alterações que as ondas ultrassônicas causam nas células dependem das características próprias da estrutura dos tecidos vegetais, que podem formar ser rompidas em tempos, frequências, potencia e amplitudes diferentes de uma outra matriz alimentar (CÁRCEL et al., 2012; MASON; PANIWNYK; LORIMER, 1996). Tendo em vista que na literatura não há relatos sobre a influência da aplicação de ultrassom no rendimento de extração de FOS de yacon, torna-se bastante promissor estudar seus efeitos.

5. Métodos de purificação do FOS do yacon

Tendo conhecimento sobre a aplicabilidade do FOS na indústria de alimentos e seus benefícios para saúde, além de buscar técnicas que promovam o aumento do rendimento de extração, é interessante separá-los dos demais constituintes da matriz alimentar, obtendo um produto com alta pureza. No entanto, os processos existentes ainda são demorados e incompletos, pois muitos dos métodos resultam em soluções contendo uma mistura com outros sacarídeos, partículas e matéria coloidal (APOLINÁRIO et al., 2014).

O passo inicial para separação dos frutanos do tipo inulina, comum a quase todos os métodos, consiste em dissolver o extrato em água destilada e, em seguida, realizar a filtração ou centrifugação para remoção de qualquer material insolúvel. Uma das técnicas mais simples foi proposta por Park et al. (2000) que consiste no isolamento de inulina da chicória por meio da separação física. A inulina foi inicialmente extraída por difusão em água quente, seguida de filtração, concentração por evaporação e abaixamento de temperatura (-8 e -50 °C) para decantação dos frutanos do tipo inulina. Após o descongelamento, promoveu a separação do sobrenadante e do precipitado. Seguindo esta técnica, Toneli et al. (2007) constataram que o congelamento do extrato concentrado de chicória à temperatura de -24 °C, seguido pelo descongelamento à

temperatura ambiente e centrifugação, resultou em um processo com elevado rendimento de precipitação de inulina. Entretanto, nos estudos acimas citados foi constatado que os frutanos do tipo inulina obtidos na precipitação eram de alta massa molar, podendo permanecer em solução frutanos do tipo inulina de baixo GP.

Como a aplicação de FOS em alimentos ou com finalidade nutracêutica exige alta pureza, para remoção de outros compostos solúveis presentes, estudos recentes demonstram o emprego de tecnologia de membranas, ultra e nanofiltração e resinas de troca iônica e catiônica (APOLINÁRIO et al., 2014). A filtração por membranas permite separar produtos de diferentes massas molares e grau de polimerização (PINELO; JONSSON; MEYER, 2009). Tem como vantagem a permeabilidade seletiva de um ou mais componente através da membrana, fazendo com que tanto a fase retida quanto a que permeia apresente alta concentração de um ou mais compostos, que pode ser aproveitado para concentração, fracionamento e purificação dos mesmos.

Alles (2012), utilizando a ultra filtração combinada com a nano filtração, obteve um concentrado de FOS de yacon com baixa pureza (19,75%), estando em mistura com glicose e frutose. Como os FOS possuem baixo grau de polimerização, seu tamanho pode ser semelhante aos dissacarídeos indicando que o diâmetro dos poros das membranas não foi suficiente para retê-los. Gilbertoni et al. (2006) afirmam ter conseguido obter um xarope rico em frutanos (em torno de 70,0%), após filtração do suco de yacon clarificado em membranas cerâmicas de ultra e de microfiltração, no entanto, está em mistura com glicose, frutose e sacarose.

Alguns solventes também têm sido utilizados para precipitação de FOS e inulina. Diversos solventes, como: acetonitrila, acetona, propanol e etanol, foram estudados por Ku et al., (2003) que verificaram diferenças na porcentagem de precipitação de inulina nos diferentes tipos de solventes e questão foram dependentes do peso molecular, sendo no geral o melhor solvente a acetonitrila, no entanto quando se trata de uso em alimentos, deve-se tomar cuidado com o tipo de solvente a ser empregado. Segundo Prosky (1999) frutanos do tipo inulina de baixo GP não são precipitados em etanol 78% permanecendo em solução. Os autores ainda citam que em uma proporção de 4:1 de etanol (relação necessária pelo método AOAC 985.29 para determinação de fibra alimentar), apenas moléculas com GP de 3 a 10 mantiveram-se em solução. A mesma inferência foi proposta por Paseephol; Small; Sherkat (2007) ao constatarem que a precipitação de frutanos do tipo inulina de Alcachofra de Jerusalém utilizando etanol como solvente esta intimamente relacionada ao grau de polimerização.

Recentemente, o emprego de resinas de troca iônica (nas formas K^+, Na^+, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Cl^-, entre outros) têm demonstrado eficiência na separação de frutanos de carboidratos simples, como glicose, frutose sacarose, arabinose, manose, galactose, xilose, e alguns oligossacarídeos (DUARTE, 2010; SAARI; HEIKKILA; HURME, 2010; GABRIEL, 2009; GRAMBLICKA; POLAKOVIC, 2007). O uso deste tipo de resinas na separação dos carboidratos do yacon demonstra ser um método alternativo e eficaz, por conferir a possibilidade do processo ser realizado em larga escala, além da regeneração da resina, reaproveitando-a, e, consequentemente, reduzindo os custos tornando o processo industrialmente viável (YAGINUMA, 2007). A utilização de resina de troca iônica, com matriz de poliestireno, ácido sulfônico como grupo funcional, e forma iônica Ca^{2+}, na separação dos açúcares do extrato de yacon, possibilitou obter FOS total pureza. Do volume injetado, foi recuperado praticamente 60% do extrato com FOS sem a mistura de outros açúcares, o que aumenta o valor comercial (YAGINUMA, 2007).

Vankova et al. (2010) ao investigarem a cinética de adsorção em leito fixo de sacarídeos simples (glicose, frutose e sacarose) e FOS (1-cestose, 1-nistose e 1F-frutofuranosil nistose) em resinas catiônicas com o grupo funcional $–(SO_3^-)_2Ca^{2+}$ (Amberlite^{TM} CR1320Ca) apontaram que este tipo de resina poderia ser o adsorvente mais adequado para purificação de FOS. Da mesma forma Nobre, Suvarov e Weireld (2014) verificaram que as resinas contendo cálcio como grupo funcional (Diaion UBK535Ca) obtiveram um rendimento de recuperação de 92% (m/m) de FOS com 90% (m/m) de pureza em uma única coluna revestida com a resina a 25 °C. Embora as resinas de troca iônica sejam utilizadas para separação de carboidratos, a troca de íons não ocorre devido à neutralidade destes compostos em uma ampla faixa de pH (GRAMBLICKA; POLAKOVIC, 2007). O mecanismo pelo qual a separação acontece fundamenta-se na exclusão por tamanho e complexação dos sacarídeos com íons funcionais presentes na resina (GOULDING, 1975).

No entanto, diversos fatores podem influenciar no desempenho do processo de adsorção, como: a estrutura, o tamanho das partículas, a porosidade e a forma iônica das resinas, o tamanho das moléculas a serem adsorvidas, a temperatura de trabalho e o solvente utilizado (NOBRE; SUVAROV; WEIRELD, 2014; MORAVČÍK et al., 2012; KUHN; FILHO, 2010; NOBRE et al., 2009; GRAMBLICKA; POLAKOVIC, 2007). A porosidade da resina está diretamente relacionada ao grau interligações da matriz, uma vez que as interligações entre polímeros que constituem a matriz da resina são o que geram a rede com poros (DOFNER, 1991 citado por CHEN, 2005). De acordo com

Nobre, Suvarov e Weireld (2014) o rendimento da separação de FOS depende do tamanho dos poros das resinas. Resinas com pequena porosidade têm menor difusão e maior resistência à transferência de massa para o interior dos poros, afetando o rendimento da separação. Por outro lado, a pureza de FOS é maior quando a porosidade e o tamanho da partícula são menores. A afinidade das resinas é maior pelos monossacarídeos, o que torna possível a purificação de sacarídeos com cadeias maiores (KUHN et al., 2014; NOBRE et al., 2009). No entanto, alguns estudos mostram que a frutose, apesar de apresentar o mesmo tamanho molecular que a glicose, tende a ser mais fortemente adsorvida pelas resinas de troca iônica, principalmente aquelas contendo cálcio como contra-íon (NOBRE; SUVAROV; WEIRELD, 2014). O número e a orientação dos grupos hidroxilas determinam a adsorção relativa de cada açúcar. Como a frutose tem mais grupos com sequencia axiais-equatoriais, formam complexos mais estáveis com os íons cálcio que a glicose (GOULDING, 1975).

As temperaturas de 25, 30 e 60 °C, utilizadas na maioria dos estudos sobre adsorção de açúcares em resinas de troca iônica, compreende os valores de máximo rendimento e pureza obtidos, principalmente quando se deseja separar FOS de glicose, frutose e sacarose (NOBRE; SUVAROV; WEIRELD, 2014; DUARTE, 2010; SAARI; HEIKKILA; HURME, 2010; GRAMBLICKA; POLAKOVIC, 2007). Segundo Nobre, Suvarov e Weireld (2014) o grau de pureza dos FOS aumenta com o aumento da temperatura. Já o rendimento, diminui quando temperatura aumenta na faixa de 40 e 60 °C. Temperaturas mais altas tem a vantagem de aumentar a solubilidade dos açúcares e diminuir a viscosidade, ideal para ser utilizada em soluções contendo elevada concentração destes compostos (AZEVEDO; RODRIGUES, 2001).

A partir da purificação do FOS presente no yacon, poderá também ser obtido um xarope constituído pelos carboidratos simples, em especial a frutose que apresenta muitos atributos físicos, incluindo poder edulcorante, e funcionais para aplicação em alimentos e bebidas.

6. Cinética de adsorção

Para verificar a eficácia do processo de adsorção, além dos estudos de equilíbrio, é necessário relacionar o efeito do tempo nas interações entre adsorvente e adsorvato por meio do estudo da cinética de adsorção que estabelece hipóteses sobre os fatores determinantes da velocidade de adsorção e pode esclarecer os mecanismos de adsorção envolvidos (DECHOW, 1989). Três estágios de transferência de soluto no processo de adsorção devem ser considerados: transferência externa, onde o soluto na fase fluida é

transferido para a interface fluido-solido; difusão do adsorvato para o interior dos poros; reação de adsorção do adsorvato no sitio ativo do adsorvente (adsorção-dessorção) (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2002; DECHOW, 1989).

Os modelos cinéticos mais comumente utilizados para explicar o processo de adsorção em relação ao tempo sob condições de equilíbrio não estabelecidas, são os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. O modelo de pseudo primeira ordem ou modelo de Lagerdreen não fornece uma efetiva representação dos dados em períodos extensos de adsorção, o que significa que somente podem ser ajustados os dados obtidos antes de se atingir o equilíbrio (HO, 2006; HO e MCKAY, 1999). A equação que representa o modelo cinético pseudo primeira ordem está descrita abaixo:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2{,}303} t$$

Em que k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem, q_t ($g \cdot kg^{-1}$) é a quantidade de açúcares adsorvidos no tempo *t* (minutos), e q_e corresponde a quantidade de açúcares adsorvido no equilíbrio ($g \cdot kg^{-1}$).

Ao contrário do modelo anterior, o modelo de pseudo segunda ordem fornece o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção. Além disso, pressupõe a ocorrência de adsorção química entre adsorvato e adsorvente (HO, 2006; HO e MCKAY, 1999). A equação que representa o modelo cinético pseudo primeira ordem está descrita abaixo

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t$$

Em que k_2 ($kg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem, q_t ($g \cdot kg^{-1}$) é a quantidade de açúcares adsorvido no tempo *t* (min), e q_e corresponde a quantidade de açúcares adsorvido no equilíbrio ($g \cdot kg^{-1}$) (AZIZIAN, 2004).

7. Equilíbrio de adsorção

O processo de adsorção é um fenômeno de transferência de massa interfacial, no qual o soluto (adsorvatos) de uma fase fluida tende a aderir à superfície do sólido (adsorvente), favorecendo a separação de um ou mais constituintes da fase fluida. Este

processo continua até que o equilíbrio dinâmico entre ambas as fases seja alcançado (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2002).

$$A_{(F)} + S \rightleftharpoons S - A$$

Sendo A o soluto na fase fluida e S o sólido adsorvente.

O equilíbrio de adsorção pode ser investigado pelas isotermas de adsorção, que relacionam a concentração do soluto na fase fluida (*C*) com a contração do soluto na superfície, de uma massa conhecida, de adsorvente sólido (*q*), ao longo de uma faixa de contrações de interesse (GEANKOPLIS, 2012; IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2002). As isotermas determinam a quantidade aproximada de adsorvente necessária para alcançar um determinado grau de pureza e a sensibilidade do processo de purificação na concentração do soluto (DECHOW, 1989). Existem diversos modelos de isotermas sendo que dentre os mais utilizados destacam-se as equações de Langmuir e Freundlich.

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida em 1916 por Irving Langmuir, baseado nas seguintes hipóteses: as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados; cada sítio pode acomodar somente uma molécula adsorvida, formando uma monocamada de solutos adsorvidos sobre a superfície; não existe interação entre moléculas situadas em sítios diferentes; a energia da molécula adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos para que a adsorção ocorra (GEANKOPLIS, 2012; IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2002; DECHOW, 1989).

Sob tais pressuposições, o comportamento adsortivo de uma molécula pode ser representado pela seguinte equação de equilíbrio.

$$q = \frac{k_d q_{máx} C}{1 + k_d C}$$

Sendo q a quantidade de adsorvato removido da solução por massa de adsorvente, expresso em $g \cdot kg^{-1}$; $q_{máx}$ a quantidade máxima de adsorvato retido no adsorvente, expresso em $g \cdot kg^{-1}$; C a concentração de adsorbato em solução após o equilibrio, expresso em $g \cdot L^{-1}$; k_d é uma constante determinada experimentalmente e esta relacionada com a afinidade dos sítios de ligação em termos de interações físico-químicas (GEANKOPLIS, 2012; IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2002).

A isoterma de Freundlich foi o primeiro modelo de isoterma de adsorção desenvolvido que se tem conhecimento, em 1906. Desenvolvido em bases empíricas, foi teoricamente derivado para um modelo de adsorção em que o calor de adsorção varia exponencialmente com a cobertura da superfície. Descreve a adsorção em superfícies heterogêneas com a possibilidade de multicamadas, representado pela equação abaixo.

$$q = k_F C^n$$

Sendo q a quantidade de adsorbato removido da solução por massa de adsorvente, expresso em $g \cdot kg^{-1}$; C a concentração de adsorbato em solução após o equilibrio, expresso em $g \cdot L^{-1}$; k representa a capacidade de adsorção e n refere-se a intensidade de adsorção, ambas as constantes são determinadas experimentalmente (GEANKOPLIS, 2012; IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2002).

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, E. N.; ROLIM, P. M. Potencialidades do yacon (*Smallanthus sonchifolius*) no diabetes Mellitus. **Revista de Ciências Médicas**, v. 20, p. 99–108, 2011.

ALLES, M. J. L. **Aplicação de processos de separação por membranas para a obtenção de frutooligossacarídeos funcionais a partir da reaiz de yacon (*Smallanthu sonchifollius*)**. 2012. 110 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

APOLINÁRIO, A. C. et al. Inulin-type fructans: a review on different aspects of biochemical and pharmaceutical technology. **Carbohydrate polymers**, v. 101, p. 368–78, 30 jan. 2014.

AZEVEDO, D. C. S.; RODRIGUES, A. E. Fructose - Glucose Separation in a SMB Pilot Unit: Modeling, Simulation, Design, and Operation. **AIChE Journal**, v. 47, n. 9, p. 2042–2051, 2001.

BORGES, J. T. DA S. et al. Yacon na alimentação humana: Aspectos nutricionais, funcionais, utilização e toxicidade. **Scientia Amazonia**, v. 1, n. 3, p. 3–16, 2012.

BRASIL. **Resolução da Diretoria Colegiada nº 54, de 12 de novembro de 2012. Regulamento Técnico sobre Informação Nutricional Complementar.** Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília, DF, 2012.

BRIONES-LABARCA, V. et al. High hydrostatic pressure and ultrasound extractions of antioxidant compounds, sulforaphane and fatty acids from Chilean papaya (*Vasconcellea pubescens*) seeds: Effects of extraction conditions and methods. **Food Science and Technology**, v. 60, n. 1, p. 525–534, 2015.

BRUGGENCATE, S. J. M. TEN et al. Dietary Fructooligosaccharides Affect Intestinal Barrier Function in Healthy Men. **The Journal of Nutrition**, v. 136, p. 70–74, 2006.

BURITI, F. C. A.; CARDARELLI, H. R.; SAAD, S. M. I. Textura instrumental e

avaliação sensorial de queijo fresco cremoso simbiótico: implicações da adição de *Lactobacillus paracasei* e inulina. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 44, n. 1, p. 75–84, 2008.

CARABIN, I. G.; FLAMM, W. G. Evaluation of Safety of Inulin and Oligofructose as Dietary Fiber. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 30, n. 3, p. 268–282, 1999.

CÁRCEL, J. A. et al. Food process innovation through new technologies: Use of ultrasound. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 2, p. 200–207, maio 2012.

CASTRO, A. et al. Dietary fiber, fructooligosaccharides, and physicochemical properties of homogenized aqueous suspensions of yacon (*Smallanthus sonchifolius*). **Food Research International**, v. 50, n. 1, p. 392–400, jan. 2013.

CHEMAT, F.; ZILL-E-HUMA; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 18, n. 4, p. 813–35, jul. 2011.

CHEN, H.-L. et al. Effects of fructooligosaccharide on bowel function and indicators of nutritional status in constipated elderly menn. **Nutrition Research**, v. 20, n. 12, p. 1725–1733, 2000.

DARWEN, C. W.; JOHN, P. Localization of the Enzymes of Fructan Metabolism in Vacuoles Isolated by a Mechanical Method from Tubers of Jerusalem Artichoke (*Helianthus tuberosus L.*). **Plant physiology**, v. 89, n. 2, p. 658–663, fev. 1989.

DRABIŃSKA, N.; ZIELIŃSKI, H.; KRUPA-KOZAK, U. Technological benefits of inulin-type fructans application in gluten-free products – A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 56, p. 149–157, 2016.

DUARTE, T. C. **Processo de produção de concentrados de glicose e frutose a partir de xarope obtido do suco clarificado de caju**. 2010. 67 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

EDELMAN, J.; JEFFORD, T. G. The mechanisim of fructosan metabolism in higher plants as exemplified in helianthus tuberosus. **New Phytol**, v. 67, n. 3, p. 517–531, 1968.

ELLEUCH, M. et al. Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterisation, technological functionality and commercial applications: A review. **Food Chemistry**, v. 124, n. 2, p. 411–421, jan. 2011.

FORTES, R. C.; MUNIZ, L. B. Efeitos da suplementação dietética com frutooligossacarídeos e inulina no organismo humano: estudo baseado em evidências. **Ciência Saúde**, v. 20, n. 3, p. 241–252, 2010.

FUENTE-BLANCO, S. DE LA et al. Food drying process by power ultrasound. **Ultrasonics**, v. 44, p. 523–527, 22 dez. 2006.

GABRIEL, L. S. **Aproveitamento tecnológico do bagaço de mação como matéria-prima na elaboração de adoçante natural**. 2009. 135 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2009.

GARCIA-NOGUERA, J. et al. Ultrasound-Assisted Osmotic Dehydration of Strawberries: Effect of Pretreatment Time and Ultrasonic Frequency. **Drying Technology**, v. 28, n. 2, p. 294–303, 10 mar. 2010.

GENTA, S. et al. Yacon syrup: beneficial effects on obesity and insulin resistance in humans. **Clinical nutrition**, v. 28, n. 2, p. 182–187, abr. 2009.

GENTA, S. B. et al. Subchronic 4-month oral toxicity study of dried *Smallanthus sonchifolius* (yacon) roots as a diet supplement in rats. **Food and chemical toxicology**, v. 43, n. 11, p. 1657–65, nov. 2005.

GIBSON, G. R.; ROBERFROID, M. B. Dietary Modulation of the Human Colonie Microbiota: Introducing the Concept of Prebiotics. **The Journal of Nutrition**, v. 125, n. 6, p. 1401–1412, 1995.

GOTO, K.; FUKAI, K.; HIKIDA, J. Isolation and structural analysis of oligosaccharides from Yacon (*Polymnia sonchifolia*). **Bioscience, Biotechnology, Biochemistry**, v. 59, n. 12, p. 2346–2347, 1995.

GOULDING, R. W. Liquid Chromatography of Sugars and Related Polyhydric Alcohols on Cation Exchangers. **Journal of Chromatography**, v. 103, p. 229–239, 1975.

GRAEFE, S. et al. Effects of post-harvest treatments on the carbohydrate composition of yacon roots in the Peruvian Andes. **Field Crops Research**, v. 86, n. 2–3, p. 157–165, mar. 2004.

GRAMBLICKA, M.; POLAKOVIC, M. Adsorption Equilibria of Glucose, Fructose, Sucrose, and Fructooligosaccharides on Cation Exchange Resins. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, n. 2, p. 345–350, 2007.

GRAU, A.; REA, J. Yacon. *Smallanthus sonchifolius* (Poepp. & Endl.) H. Robinson. In: HERMANN, M.; HELLER, J. (Org.). **Andean roots and tubers: Ahipa, arracacha, maca and yacon**. Roma: Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, 1997. p. 199-242.

GUO, X. et al. Extraction of pectin from navel orange peel assisted by ultra-high pressure, microwave or traditional heating: A comparison. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 441–448, 2012.

GUPTA, A. K.; KAUR, N. Fructan metabolism in Jerusalem artichoke and chicory. **Carbohydrate Reserves in Plants - Synthesis and Regulation**, v. 26, n. 1, p. 223–248, 2000.

HUNT, R. et al. Therapeutic role of dietary fibre. **Ganadian Fornily Plvsicin**, v. 39, p. 897–910, 1993.

JACQUES, R. A. et al. The use of ultrasound in the extraction of Ilex paraguariensis leaves: A comparison with maceration. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 1, p. 6–12, 2007.

JOVANOVIC-MALINOVSKA, R.; KUZMANOVA, S.; WINKELHAUSEN, E. Application of ultrasound for enhanced extraction of prebiotic oligosaccharides from selected fruits and vegetables. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 446–453, 2015.

KOLIDA, S.; TUOHY, K.; GIBSON, G. R. Prebiotic effects of inulin and oligofructose. **British Journal of Nutrition**, v. 44, n. 2, p. 193–197, 2002.

KUHN, R. C. et al. Evaluation of fructooligosaccharides separation using a fixed-bed column packed with activated charcoal. **New Biotechnology**, v. 31, n. 3, p. 237–241, 2014.

KUHN, R. C.; FILHO, F. M. Purification of fructooligosaccharides in an activated charcoal fixed bed column. **New Biotechnology**, v. 27, n. 6, p. 862–869, 2010.

LACHMAN, J.; FERNÁNDEZ, E. C.; ORSÁK, M. Yacon [*Smallanthus sonchifolia* (Poepp. et Endl.) H. Robinson] chemical composition and use – a review. **Plant, Soil and Environment**, v. 49, n. 6, p. 283–290, 2003.

LINGYUN, W. et al. Studies on the extracting technical conditions of inulin from Jerusalem artichoke tubers. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 3, p. 1087–1093, abr. 2007.

MACHADO, M. T. C. et al. Prebiotic oligosaccharides from artichoke industrial waste: Evaluation of different extraction methods. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 141–148, 2015.

MASON, T. J.; PANIWNYK, L.; LORIMER, J. P. The uses of ultrasound in food technology. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 3, n. 3, p. 253–260, 1996.

MCRORIE, J. W.; MCKEOWN, N. M. Understanding the Physics of Functional Fibers in the Gastrointestinal Tract: An Evidence-Based Approach to Resolving Enduring Misconceptions about Insoluble and Soluble Fiber. **Journal of the Academy of Nutrition and Dietetics**, v. 117, n. 2, p. 251–264, 2017.

MENDOZA, E. et al. Inulin as fat substitute in low fat, dry fermented sausages. **Meat science**, v. 57, n. 4, p. 387–93, abr. 2001.

MILANI, E.; KOOCHEKI, A.; GOLIMOVAHHED, Q. A. Extraction of inulin from Burdock root (*Arctium lappa*) using high intensity ultrasound. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, n. 8, p. 1699–1704, 20 ago. 2011.

MIRA, G. S.; GRAF, H.; CÂNDIDO, L. M. B. Visão retrospectiva em fibras alimentares com ênfase em beta-glucanas no tratamento do diabetes. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 45, n.1, p. 11–20, 2009.

MORAVČÍK, J. et al. Influence of the ionic form of a cation-exchange adsorbent on chromatographic separation of galactooligosaccharides. **Chemical Papers**, v. 66, n. 6, p. 583–588, 2012.

MULET, A. et al. New Food Drying Technologies – Use of Ultrasound. **Food Science and Technology International**, v. 9, n. 3, p. 215–221, 2003.

NINESS, K. R. Nutritional and Health Benefits of Inulin and Oligofructose Inulin and Oligofructose: What Are They? **The Journal of Nutrition**, p. 1402–1406, 1999.

NOBRE, C. et al. Comparison of adsorption equilibrium of fructose, glucose and sucrose on potassium gel-type and macroporous sodium ion-exchange resins. **Analytica Chimica Acta**, v. 654, p. 71–76, 2009.

NOBRE, C.; SUVAROV, P.; WEIRELD, G. DE. Evaluation of commercial resins for fructo-oligosaccharide separation. **New Biotechnology**, v. 31, n. 1, 2014.

OJANSIVU, I.; FERREIRA, C. L.; SALMINEN, S. Yacon, a new source of prebiotic oligosaccharides with a history of safe use. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 1, p. 40–46, jan. 2011.

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

ORTUÑO, C. et al. Influence of power ultrasound application on mass transport and microstructure of orange peel during hot air drying. **Physics Procedia**, v. 3, n. 1, p. 153–159, jan. 2010.

PASEEPHOL, T.; SMALL, D.; SHERKAT, F. Process optimisation for fractionating Jerusalem artichoke fructans with ethanol using response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 104, n. 1, p. 73–80, jan. 2007.

PIMENTEL, T. C.; GARCIA, S.; PRUDENCIO, S. H. Iogurte probiótico com frutanos tipo inulina de diferentes graus de polimerização: características físico-químicas e

microbiológicas e estabilidade ao armazenamento. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 33, n. 3, p. 1059–1070, 2012.

PINELO, M.; JONSSON, G.; MEYER, A. S. Membrane technology for purification of enzymatically produced oligosaccharides: Molecular and operational features affecting performance. **Separation and Purification Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–11, nov. 2009.

PORTO, C. DA; PORRETTO, E.; DECORTI, D. Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera L.*) seeds. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 4, p. 1076–1080, 2013.

PROSKY, L. What is fibre? Current controversies. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 271–275, 1999.

QUINTEROS, E. T. **Produção com tratamento enzimatico e avaliação do suco de yacon**. 2000. 163 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

RIBEIRO, J. D. A. **Estudos químico e bioquímico do yacon (*Smallanthus sonchifolius*) *in natura* e processado e influência do seu consumo sobre níveis glicêmicos**. 2008. 181 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

RITSEMA, T.; SMEEKENS, S. Fructans: beneficial for plants and humans. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 6, p. 223–230, 2003.

SAARI, P.; HEIKKILA, H.; HURME, M. Rhamnose, sucrose, and xylose on ion-exchange resins. **Journal of Chemical & Engineering**, v. 55, n. 9, p. 3462–3467, 2010.

SAFAA, S. A. et al. Production of inulin and high-fructose syrup from Jerusalem artichoke tuber (*Helianthus tuberosus L.*). **Annals of Agricultural Sciences,** v. 54, n. 2, p. 417–413, 2009.

SAFI, C. et al. Aqueous extraction of proteins from microalgae: Effect of different cell disruption methods. **Algal Research**, v. 3, n. 1, p. 61–65, 2014.

SANTANA, I.; CARDOSO, M. H. Raiz tuberosa de yacon (*Smallanthus sonchifolius*): potencialidade de cultivo, aspectos tecnológicos e nutricionais. **Ciência Rural**, v. 38, p. 898–905, 2008.

SILVA, A. S. S. DA et al. Frutoligossacarídeos: Fibras alimentares ativas. **Boletim CEPPA**, v. 25, n. 2, p. 295–304, 2007.

SILVA, A. S. S. DA. **A raiz da yacon (*Smallanthus sonchifollius* Poepping & Endlicher) como fonte de fibras alimentares, sua caracterização físico-química, uso na panificação e sua influência na glicemia pós-prandial**. 2007. 158 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SILVA, V. P. DA et al. Otimização do processo de extração aquosa de inulina de chicória. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 2, n. 1, p. 115–122, 2008.

STRATI, I. F.; GOGOU, E.; OREOPOULOU, V. Enzyme and high pressure assisted extraction of carotenoids from tomato waste. **Food and Bioproducts Processing**, n. August, p. 1–7, 2014.

TONELI, J. T. C. L. et al. Optimization of a physical concentration process for inulin. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 3, p. 832–838, jun. 2007.

VASCONCELOS, C. M. **Estratégias para preservação da qualidade de yacon**

(*Smallanthus sonchifolius*) minimamente processado e separação de suas fibras. 2014. 124 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

VILHENA, S. M. C.; CÂMARA, F. L. A.; KAKIHARA, S. T. O cultivo de yacon no Brasil. **Horticultura Brasileira**, v. 18, n. 1, p. 5–8, 2000.

VINATORU, M. et al. The use of ultrasound for the extraction of bioactive principles from plant materials. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 4, n. 2, p. 135–139, abr. 1997.

VINATORU, M. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 8, n. 3, p. 303–13, jul. 2001.

YAGINUMA, S. R. **Extração e purificação parcial de inulina a partir de yacon (*Smallanthus sonchifolius*) por adsorção em resinas de troca iônica**. 2007. 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

YANG, Z.; HU, J.; ZHAO, M. Isolation and quantitative determination of inulin-type oligosaccharides in roots of Morinda officinalis. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1997–2004, 1 fev. 2011.

YUN, J. W. Fructooligosaccharides—Occurrence, preparation, and application. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 19, n. 2, p. 107–117, ago. 1996.

CAPÍTULO 2

Otimização da extração de fructooligossacarídeos de raízes de yacon (*Smallanthus sonchifolius*) por técnica assistida por ultrassom

Resumo

Frutooligossacarídeo (FOS), um frutano do tipo inulina presente no yacon, é considerado uma fibra alimentar com propriedades prebióticas e hipoglicêmicas. Com isso torna-se importante encontrar procedimentos que melhoram o seu rendimento durante a extração. O objetivo deste estudo foi otimizar a combinação entre amplitude de onda ultrassônica e tempo de exposição, que contribua para o aumento da rendimento de extração de FOS das raízes de yacon e a influencia desta combinação otimizada na separação das frações solúveis e insolúveis do extrato. Um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com um fatorial básico de 2^2, mais os pontos centrais e axiais, foi estabelecido para testar os efeitos da amplitude da onda ultrassônica e do tempo de exposição no rendimento da extração de FOS. Um ultrassom de sonda com frequência de 20 kHz e potência máxima de 500 W foi utilizado no experimento. A amplitude da onda ultrassônica variou de 20% a 100% e o tempo de exposição variou de 1 a 10 minutos. O rendimento de FOS aumentou na faixa de 20% a 60% de amplitude e de 1 a 5,5 min de exposição no tempo, atingindo um valor máximo de 8,7 $g \cdot 100\ g^{-1}$ de yacon fresco de quando sonicado com 60% de amplitude durante 5,5 minutos. O teor de sacarose e frutose não aumentou significativamente ($P>0,05$) com a variação de amplitude e tempo, dentro do intervalo experimental. A quantidade de glicose no extrato foi influenciada apenas pelo tempo de exposição as ondas ultrassônicas, aumentando após 5 minutos. O uso de ultrassom com uma potência de 500 W e uma frequência de 20 kHz na faixa de 50 a 70% entre 4,5 e 6,5 min pode ser usado para aumentar o rendimento de FOS aproximadamente três vezes no extrato de yacon (de 2,70 ± 0,07 para 8,58 ± 0,79) sem aumentar consideravelmente os demais açucares em estudo. A aplicação de ultrassom no extrato de yacon, nas condições citadas acima, também contribui para separação das frações solúveis e insolúveis, de forma que a maior parte dos FOS seja transferida para fração solúvel.

1. INTRODUÇÃO

Os frutanos de tipo inulina (fructooligosacarídeos e inulina) são oligossacarídeos lineares formados por unidades de frutose unidas por ligações β(2→1) e terminam com uma molécula de glicose ligada à frutose, como na sacarose (LACHMAN; FERNÁNDEZ; ORSÁK, 2003; CARABIN; FLAMM, 1999). A principal diferença entre frutooligossacarídeos (FOS) e inulina é o grau de polimerização (GP) definido pelo número de unidades de frutose. FOS tem GP de 3 a 10, enquanto a inulina possui GP de 11 a 65 (DRABIŃSKA; ZIELIŃSKI; KRUPA-KOZAK, 2016).

FOS e inulina são fibras alimentares solúveis com propriedades prebióticas. Ambas não são hidrolisados ou absorvidos no trato gastrointestinal superior, mas são seletivamente fermentados por um número limitado de espécies de bactérias, potencialmente benéficas para o colón intestinal (*Bifidobacterium* e *Lactobaciluus*) (SABATER-MOLINA et al., 2009; GIBSON; ROBERFROID, 1995). Além disso, estes compostos auxiliam na redução da absorção de glicose devido à sua capacidade de aumentar a produção de peptídeo tipo glucagon (GLP-1), que são liberados pelas células endócrinas do intestino e aumentam a secreção de insulina pós-prandial. O FOS também melhora a biodisponibilidade de cálcio e magnésio, ajuda a reduzir os níveis de lipídios no sangue diminuindo a circunferência abdominal, aumenta a sensação de saciedade e reduz o risco de câncer de cólon (GENTA et al., 2009, 2005, SABATER-MOLINA et al., 2009). Nas formulações alimentares, o FOS pode ser usado com várias funções: prebióticos, simbióticos e substitutos do açúcar. O FOS é mais solúvel em água do que a sacarose, apresenta cerca de um terço do poder adoçante dela e não são calóricos, podendo, portanto, ser usado como substituídos açúcares ou em combinação com edulcorantes.

Embora a chicória (*Cichorium intybus*) seja a planta considerada a principal fonte para a produção industrial de frutano tipo inulina (73,6%, em base de peso seco), outras raízes e tubérculos, como a alcachofra de Jerusalém (*Helianthus tuberosus*) (74,0%, em peso seco) e o yacon (*Smallanthus sonchifolius*), uma raiz tuberosa natural da região andina da América do Sul, (67,0%, em peso seco) são consideradas uma fonte valiosa deste composto (PASEEPHOL; SMALL; SHERKAT, 2007; GRAEFE et al., 2004; GOTO, FUKAI, HIKIDA, 1995). Tendo conhecimento das propriedades biofuncionais dos FOS para a indústria alimentícia e farmacêutica e a presença significativa deste composto no yacon, torna-se importante estudar os procedimentos que melhorem o rendimento de extração de FOS a partir de fontes naturais.

Os FOS são armazenados na raiz tuberosa de yacon, que são órgãos de reserva. Dentro das células, os FOS e as enzimas relacionadas ao seu metabolismo são encontrados nos vacúolos (DARWEN; JOHN, 1989). Acredita-se que o acumulo destas moléculas de cadeia curta no vacúolo contribuam para o potencial osmótico, pois permite a redução do potencial hídrico, afetando o fluxo de água do citoplasma e mantendo a turgescência dos tecidos. Também é provável que os FOS atuem protegendo, indiretamente, os tecidos, uma vez que a natureza solúvel, ao contrário do amido, permite uma produção rápida de carbono e energia para a síntese de moléculas alternativas de proteção (RITSEMA; SMEEKENS, 2003; GUPTA; KAUR, 2000; DARWEN; JOHN, 1989).

A extração de compostos celulares, como o FOS, baseia-se na aplicação de tratamentos que causam danos celulares (ruptura da parede celular ou mesmo lise) e, consequentemente, a liberação de compostos de interesse. Os métodos mais comuns para a extração de FOS utilizam calor e foram desenvolvidos para extração de chicória e inulina de alcachofra. No entanto, devido ao baixo GP dos FOS (<10) presente no yacon, esses métodos não foram bem-sucedidos. O extrato de yacon de aquecimento a 90 °C durante 15 minutos conduz a hidrólise parcial de cadeias FOS, aumentando consideravelmente os teores de frutose, glicose e sacarose nos extratos (VASCONCELOS, 2014). Atualmente, outras técnicas, como a aplicação de ultrassom, mostraram resultados positivos na extração de componentes de materiais vegetais. Estas técnicas asseguram a melhoria do rendimento na extração destes compostos, o mesmo rendimento a uma temperatura mais baixa, reduzindo o tempo de extração e o menor volume de solvente utilizado (BRIONES-LABARCA et al., 2015; STRATI; GOGOU; OREOPOULOU, 2015; GUO et al., 2012; MILANI; KOOCHEKI; GOLIMOVAHHED, 2011; LINGYUN et al., 2007). O ultrassom auxilia na extração de compostos presentes nas células por ocasionarem rupturas de paredes celulares de tecidos vegetais (VINATORU, 2001; VINATORU et al., 1997; MASON; PANIWNYK; LORIMER, 1996). As bolhas de cavitação se formam devido a mudanças na pressão do meio onde a onda se propaga, causando uma série de regiões alternadas de compressão e expansão na matriz alimentar, responsáveis pela formação, crescimento e colapso violento de bolhas de ar (CHEMAT; ZILL-E- HUMA; KHAN, 2011). Quando essas bolhas de cavitação implodem próximas a superfícies do material vegetal, há formação de microjatos, com forte impacto na superfície do alimento, capaz de ocasionar ruptura da parede celular e liberação de compostos e assim diminuir a resistência interna, com aumento da difusividade, tanto de água quanto de solutos

(CÁRCEL et al., 2012; GARCIA-NOGUERA et al., 2010; ORTUÑO et al., 2010; MULET et al., 2003; MASON; PANIWNYK; LORIMER, 1996).

O presente trabalho teve como objetivo estudar as combinações entre amplitude da onda ultrassônica e do tempo de exposição que contribua para maximizar o rendimento de extração de FOS de raízes de yacon, sem aumentar consideravelmente os demais açúcares, utilizando um ultrassom de sonda, que trabalha com uma frequência fixa de 20 kHz e potência máxima de 500 W. Também foi avaliado a influência da combinação otimizada entre amplitude e tempo na separação das frações solúveis e insolúveis do yacon.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Otimização dos parâmetros ultrassônicos

2.1.1. Delineamento experimental e análise estatística

Os efeitos da amplitude das ondas ultrassônicas (X_1) e do tempo de exposição (X_2) no rendimento de extração de FOS das raízes de yacon foram estudados por meio do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) (RODRIGUES e IEMMA, 2005). O desenho experimental consistiu em um fatorial básico 2^2, com 4 pontos axiais e 5 pontos centrais, totalizando treze combinações entre amplitude das ondas ultrassônicas (X_1), variando de 20% a 100% e tempo de exposição (X_2) variando de 1 a 10 minutos. Estes limites foram estabelecidos com base em estudos anteriores realizados em laboratório por Vasconcelos (2014). Os valores reais para amplitude das ondas ultrassônicas (X_1) e tempo de extração (X_2) e seus substitutos codificados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Escala real e valores codificados das variáveis independentes aplicadas no experimento.

Variáveis independentes	**Níveis**				
	-1,414	**-1**	**0**	**+1**	**+1,414**
Amplitude (%)	20	30	60	90	100
Tempo de extração (minutos)	1	2,3	5,5	8,7	10

As combinações entre as variáveis experimentais, amplitude das ondas ultrassônicas (X_1) e tempo de exposição (X_2), utilizadas no experimento estão

apresentadas na Tabela 2. O ponto central foi repetido cinco vezes. A ordem de condução para os 13 ensaios no laboratório foi completamente aleatória.

Tabela 2. Delineamento fatorial completo para os níveis de amplitude da onda sonora e tempo de exposição.

Número de tratamentos	Variaveis codificadas		Variaveis reais	
	x_1	x_2	Amplitude (%)	Tempo (minutos)
1	-1	-1	30	2,3
2	1	-1	90	2,3
3	-1	1	30	8,7
4	1	1	90	8,7
5	-1,414	0	20	5,5
6	1,414	0	100	5,5
7	0	-1,414	60	1,0
8	0	1,414	60	10,0
9	0	0	60	5,5
10	0	0	60	5,5
11	0	0	60	5,5
12	0	0	60	5,5
13	0	0	60	5,5

A metodologia de superfície de resposta (RSM) foi utilizada para avaliar, simultaneamente, o efeito da amplitude da onda ultrassônica (X_1) e do tempo de sonicação (X_2) no rendimento de extração de FOS, com base delineamento experimental (DCCR) mostrado na Tabela 2. Para cada variável resposta, a variância foi decomposta em componentes linear, quadrático e interação. Foi usado o modelo de segunda ordem, citado abaixo, para ajuste da equação de regressão:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_{1i} + \beta_2 X_{2i} + \beta_{11} X_{1i}^2 + \beta_{22} X_{2i}^2 + \beta_{12} X_{1i} X_{2\,i} + \varepsilon_i$$

O modelo acima foi estimado por:

$$\hat{Y}_i = b_0 + b_1 X_{1i} + b_2 X_{2i} + b_{11} X_{1i}^2 + b_{22} X_{2i}^2 + b_{12} X_{1i} X_{2\,i}$$

Onde, b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22} e b_{12} representam as constantes e coeficientes de regressão do modelo; X_{1i} e X_{2i} são os níveis lineares das variáveis independentes; X_{1i}^2 e X_{2i}^2 são os níveis quadráticos das variáveis independentes e $X_{1i}X_{2i}$ é o nível de intercessão das variáveis independentes.

A significância dos parâmetros da equação, para cada variável resposta foi avaliada pelo teste F, utilizando os procedimentos GLM e REG do *SAS* (*Statistical Analysis System*) licenciado para a Universidade Federal de Viçosa de Viçosa. Para a modelagem foi utilizado o erro puro avaliando o ajuste da regressão e a significância dos coeficientes adotando como intervalo de confiança o valor de 95% para inferir que a variável é estatisticamente significativa ($P<0,05$). Na falta de ajuste do modelo completo, foi feita a análise de regressão ($p<0,05$) apenas para os coeficiente significativos para o desenvolvimento dos gráficos. Os gráficos foram construídos a partir de equações ajustadas em superfícies de resposta.

2.1.2. Tratamento preliminar das raízes do yacon

As raízes de yacon adquiridas no mercado local da cidade de Viçosa, Minas Gerais, Brasil, foram selecionadas visual e manualmente para remoção daquelas que não estavam adequadas para processamento. Posteriormente, as raízes de yacon foram lavadas manualmente com água deionizada (Millipore, França) à temperatura ambiente (25 ± 1 °C), imersos em solução de hipoclorito de sódio (Super Globo, Contagem, Brasil) a 200 $mg \cdot L^{-1}$, durante 15 minutos e após a drenagem foram imersas em uma nova solução para enxague, contendo 3 $mg \cdot L^{-1}$ de hipoclorito de sódio, durante 5 minutos. As raízes de yacon sanitizadas e lavadas foram então descascadas manualmente e cortadas em cubos de aproximadamente 2 cm, sendo imediatamente imersos em solução de ácido tartárico 3,3 mM (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA) durante 5 min, numa solução 1:1 (p/v) de cubos de yacon: solução de ácido tartárico (VASCONCELOS et al., 2015). O ácido tartárico foi utilizado para evitar o escurecimento enzimático (VASCONCELOS et al., 2015). Os cubos de yacon foram triturados em um misturador doméstico (RI1364, Philips Walita, Brasil), juntamente com a solução de ácido tartárico, por aproximadamente 3 minutos para ter um extrato de yacon, com uma aparência homogênea.

2.1.3. Extração de FOS do yacon assistida por ultrassom

A extração de FOS da raiz de yacon por ultrassom foi feita usando um processador ultrassônico Modelo DES500 (Unique, Indaiatuba, Brasil) operando com

uma frequência de 20 kHz e potência máxima de 500 W. Exatamente 250 mL de extrato de yacon obtidos no item 2.2 foram colocados em recipientes de plástico com capacidade para 350 mL. A sonicação foi realizada em uma câmara de aço inoxidável utilizando uma sonda de titânio com uma superfície emissora de 13 mm de diâmetro que foi mantida imersa 0,5 cm abaixo da superfície da amostra, durante a extração assistida por ultrassom. A temperatura foi mantida constante ao longo do processo de sonicação (15 ± 1 °C) usando um banho de gelo. O extrato foi exposto à sonicação em diferentes amplitudes e tempos, seguindo o delineamento experimental proposto (Tabela 2).

2.2. Separação de frações solúveis e insolúveis do extrato de yacon

Após definir a combinação de amplitude e tempo que maximiza o rendimento da extração de FOS, foi a avaliado a influencia desta combinação na separação das frações solúveis e insolúveis do yacon, comparando o conteúdo de açúcares e fibra alimentar com as frações obtidas do extrato sem tratamento ultrassônico (tratamento controle).

A separação das frações solúveis e insolúveis do extrato de yacon foi realizada seguindo o procedimento descrito por Bengtsson e Torneberg (2011) com algumas modificações. Exatamente 250 mL do extrato do yacon, com e sem aplicação de ultrassom, foram filtrados em papel filtro qualitativos. A fração insolúvel (FAI) que permaneceu no filtro foi lavada três vezes com 10 mL de água destilada para garantir que a maior parte do FOS passasse para fração solúvel. A torta obtida após a filtração, contendo as FAI's, foi submetida a secagem a 55 °C em um secador com ventilação forçada, por 12 horas, quando suas características se tornaram de um produto possível de ser transformado em pó (umidade aproximada de 9 %). Após a desidratação, as FAI's foram trituradas e peneiradas (tamização) para uniformização das partículas (Figura 1). O permeado seguiu diretamente para realização das análises.

a) **b)** **c)**

Figura 1. Frações solúvel e insolúvel do yacon. a) fração solúvel; b) fração insolúvel úmida; c) fração insolúvel seca.

A Figura 2 apresenta o fluxograma resumido do processo descrito.

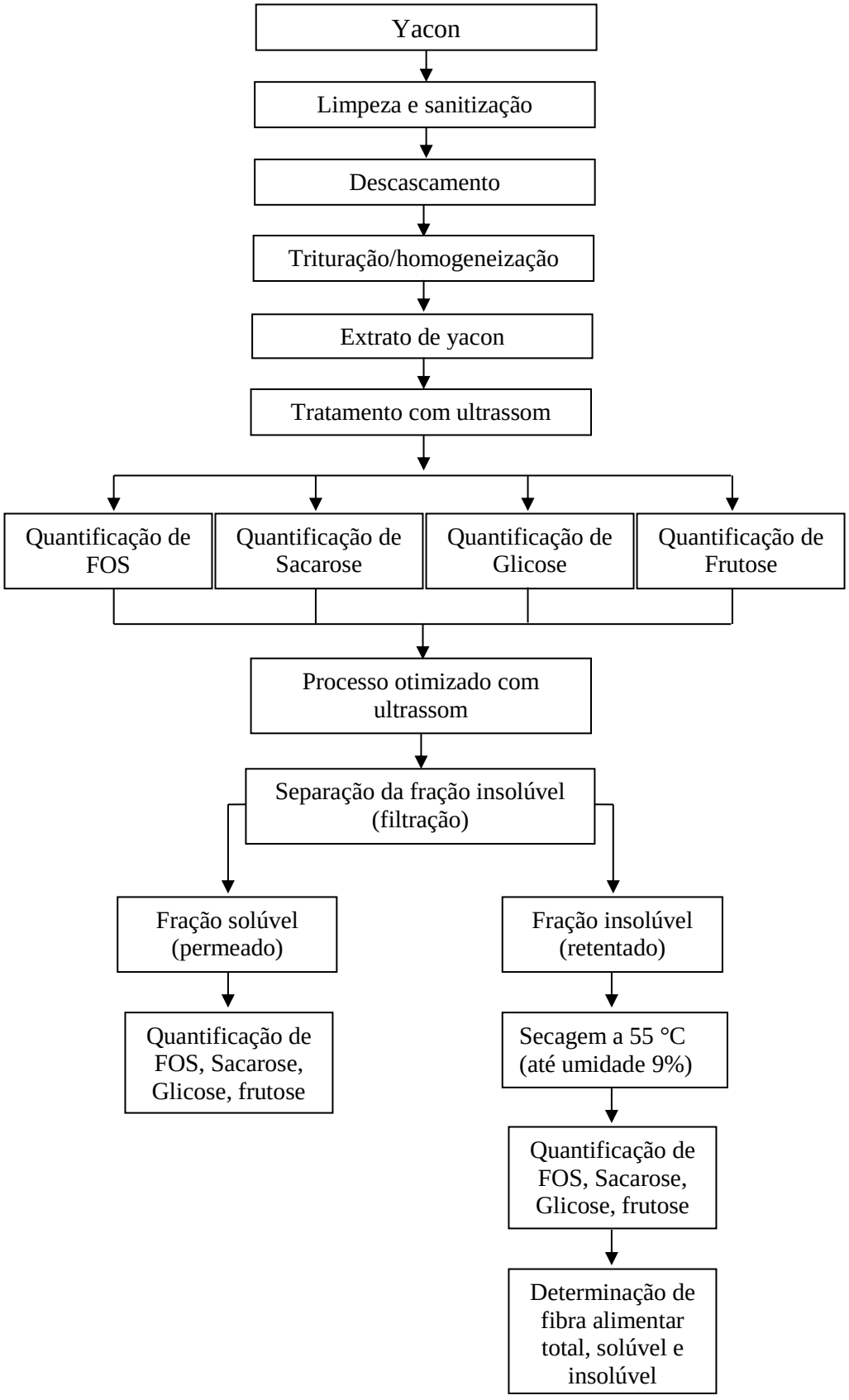


Figura 2. Fluxograma simplificado do estudo da otimização das condições ultrassonicas para aumento do rendimento do FOS e separação das frações solúveis e insolúveis do yacon.

2.2.1. Delineamento experimental e análise estatística

Esta parte do experimento seguiu o esquema o delineamento inteiramente casualizado, com dois tratamentos e três repetições, totalizando 6 unidades experimentais (UE). Os efeitos principais da fonte de variação sobre as variáveis respostas avaliadas foram determinados por meio da Análise de Variância (ANOVA). As análises estatísticas foram realizadas no *software SAS*, versão 9.4 (*Statistical Analysis System - SAS Institute Inc.*, Cary, NC, USA), em nível de significância de 5%.

2.3. Análises químicas

2.3.1. Quantificação de sacarose, glicose e frutose

Os valores de sacarose, glicose e frutose nos extratos de yacon e nas frações solúveis e insolúveis foram determinados utilizando o Cromatógrafo de Troca Iônica, Metrohm - 850 Professional IC (Herisau, Suíça). O cromatógrafo foi equipado com um amostrador automática Metrohm - 919 Autosampler Plus (Herisau Suíça), uma pré-coluna Carb 1 (Metrohm, Herisau, Suíça) acoplada à coluna analítica Carb 1 (Metrohm, Herisau, Suíça - 5 m e dimensões de 150 x 4,0 mm), um detector de pulso amperométrico Metrohm - 896 Professional Detector (Herisau, Suíça) e software MagiC Net 2.4. Foram utilizadas soluções padrão de glicose (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA), frutose (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA) e sacarose (Vetec) para a identificação de açúcares. A fase móvel utilizada foi de 0,2 $mol \cdot L^{-1}$ NaOH (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA) a uma taxa de fluxo de 1 $mL \cdot min^{-1}$. Os extratos foram filtrados através de um papel de filtro quantitativo para remoção da fração insolúvel, realizando três lavagens com 10 mL de água ultrapura. Para análise, a fração solúvel do extrato de yacon foi diluída 1:1000 (v/v) com água altamente purificada (Millipore Inc, Milli-Q, USA; resistividade elétrica ≈ 18.2 $M\Omega \cdot cm$ at 25 ºC).

A fração solúvel de extrato diluído foi então filtrada com um filtro Millipore 0,22 μM (Millipore, Bedford, MA) antes da injeção no cromatógrafo. Foram injetadas dez microlitros de amostra na coluna cromatográfica, com temperatura do forno de 32 °C. Os componentes da fração solúvel foram identificados e quantificados em comparação com os tempos de retenção e áreas de pico das soluções analíticas previamente injetadas. Os resultados da análise cromatográfica foram expressos em gramas de frutose, glicose e sacarose em 100g de raiz de yacon.

2.3.2. Quantificação de FOS

O conteúdo de FOS nos extratos de yacon e nas frações solúveis e insolúveis foi determinado de acordo com Prosky e Hoebregs (1999) com modificações. Em um microtubo de 1,5 mL, adicionou-se uma alíquota de 0,2 mL de extrato de yacon e 0,1 mL da enzima inulinase (Megazyme, Wicklow County, Irlanda), dissolvida em tampão de acetato 50 mM (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA), pH 4,5. O tubo de ensaio foi colocado para mistura em vortex e incubado em banho-maria (Lucadema, São José do Rio Preto, Brasil) a 40 ºC por 30 min. O teor de frutose e glicose, após a reação enzimática, foi determinado pela Cromatografia de Troca Iônica de alto desempenho com um detector de pulso amperométrico (HPAEC - PAD), conforme descrito no item 2.5.1.

O teor inicial de frutose, glicose e sacarose, previamente obtido pela análise HPAEC-PAD foi subtraído dos açúcares totais liberados pela hidrólise enzimática. A concentração total de FOS foi calculada de acordo com Prosky (1999), conforme demonstrado pelas seguintes equações 1 e 2:

$$G = G_t - \frac{S}{1{,}9} - G_L \qquad \text{Equação 1}$$

$$F = F_t - \frac{S}{1{,}9} - G_L \qquad \text{Equação 2}$$

Onde:

G = glicose obtida da hidrólise dos FOS; G_t = glicose total; G_L = glicose livre inicial; F = frutose obtida da hidrólise dos FOS; F_t = frutose total; F_L = frutose livre inicial; S/1.9 = glicose ou frutose obtida do teor inicial de sacarose.

O conteúdo total de FOS é a soma de G e F, com a correção da água perdida durante a hidrólise. Assim sendo:

$$TF = k(G + F) \qquad \text{Equação 3}$$

Onde:

TF = Frutanos do tipo inulina Total; G = glicose obtida da hidrólise dos FOS; F = frutose obtida da hidrólise dos FOS; k = 0,925 (PROSKY, 1999)

Os resultados da análise cromatográfica foram expressos em gramas de FOS por 100 g de raiz de yacon.

2.5.3. Determinação de Fibra Alimentar

Na fração insolúvel o teor de fibra alimentar total foi quantificado utilizando o método enzimático gravimétrico segundo metodologia oficial da AOAC 991.43 (AOAC, 2000), adotada pelo Codex Alimentarius, fazendo-se o uso do Kit enzimático *"Total Dietary Fiber Assay Kit"* da Sigma-Aldrich®.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Otimização dos parámetros ultrassônicos

A partir do DCCR, com treze ensaios, foram avaliados os efeitos da amplitude da onda ultrassônica e do tempo aplicação de ultrassom em relação à quantidade de FOS, sacarose, glicose e frutose presente no extrato de yacon comparativamente ao extrato sem tratamento. Um resumo da análise estatística dos dados experimentais para os açucares avaliados estão apresentados na Tabela 3. Não houve interação entre amplitude e tempo de sonicação ($P>0,05$), em nenhum dos açúcares avaliados.

Para a sacarose e frutose, além do modelo completo, nenhum dos coeficientes de regressão foram significativos ($P>0,05$), portanto, não pode ser utilizado para propósitos preditivos e indica que estes parâmetros não foram afetados pela amplitude das ondas ultrassônicas e ou pelo tempo de aplicação, nas faixas estudadas.

Tabela 3. Resumo da análise da variância e estimativa de coeficientes de regressão para FOS, sacarose, glicose e frutose para o ajuste do modelo de segunda ordem.

Fonte de variação	FOS			Sacarose			Glicose			Frutose		
	DF	Soma de quadrados	P(F)	DF	Soma de quadrados	P(F)	DF	Soma de quadrados	P(F)	DF	Soma de quadrados	P(F)
Model	5	65.266	0.0015*	5	2.866	0.0516	5	1.457	0.0851	5	1.324	0.4212
Linear	2	0.565	0.7426	2	0.079	0.7713	2	0.350	0.2231	2	0.451	0.4243
Quadratico	2	62.451	0.0002*	2	2.779	0.0101*	2	1.071	0,0336*	2	0.870	0,2230
Interação	1	2.250	0.1598	1	0.008	0.8207	1	0.036	0,5539	1	0.002	0.9282
Falta de ajuste	3	3.810	0.2585	3	0.388	0.5493	3	0.604	0.0106*	3	1.000	0.2388
Erro puro	4	2.559		4	0.636		4	0.0497		4	0.625	
R^2		0.91			0.74			0.69			0.45	
CV		16.4384			21.9845			23.554			15.8868	

* Significativo a 5 % de probabilidade ($P<0.05$); R^2 = Coeficiente de determinação; CV, Coeficiente de variação.

As equações ajustadas são mostradas na Tabela 4. Para construção do gráfico referente o comportamento da glicose nos tratamentos avaliados, utilizou-se apenas o efeito do tempo de exposição às ondas ultrassônicas, que foi considerado significativo. Após ajuste do modelo, a falta de ajuste ainda foi considerada significativa, no entanto, como a soma de quadrado do resíduo foi muito baixo (0,049) não se pode dizer que exista uma falta de ajuste do modelo analisando apenas este fator, já que os desvios relativos entre os dados preditos e os dados reais são muito baixos (GARCIA, 2013).

Tabela 4. Equações de regressão para a quantidade de glicose, frutose, sacarose e FOS no extrato de yacon.

Variável Resposta	Modelo de Regressão	R^2	Falta de ajuste	P-valor
FOS	$- 8,57982 + 0,33557x_1 + 2,48090x_2 - 0,00273x_1^2 - 0,22229x_2^2$	0,91	$0,2121^{ns}$	0,0009*
Glicose	$2,43483 - 0,43952x_2 + 0,03506x_2^2$	0,69	0,0140*	0,0214*

x_1, amplitude; x_2, tempo; R^2, coeficiente de determinação; *, significativo a nível de 5% de probabilidade.

Ao usar modelos ajustados para coeficientes significativos, foi possível construir o gráfico de superfície de resposta em função da amplitude e do tempo de sonicação em relação à quantidade de FOS no extrato (Figura 1 A e B). O modelo linear e quadrático para os termos amplitude da onda sonora e tempo de sonicação mostrou-se significativo (P <0,05) para a extração de FOS. O valor R^2 obtido mostra que a regressão explica 91,1% dos resultados de extração de FOS sem a falta de ajuste dentro do intervalo avaliado (P> 0,05), entendendo que o modelo matemático obtido é preditivo.

Esse fato é extremamente importante para aperfeiçoar o processo, uma vez que a combinação de tempo e amplitude mostra que um pode aumentar o rendimento de FOS sem hidrolisar sua cadeia. Em outras palavras, sem aumentar o conteúdo de outros açúcares.

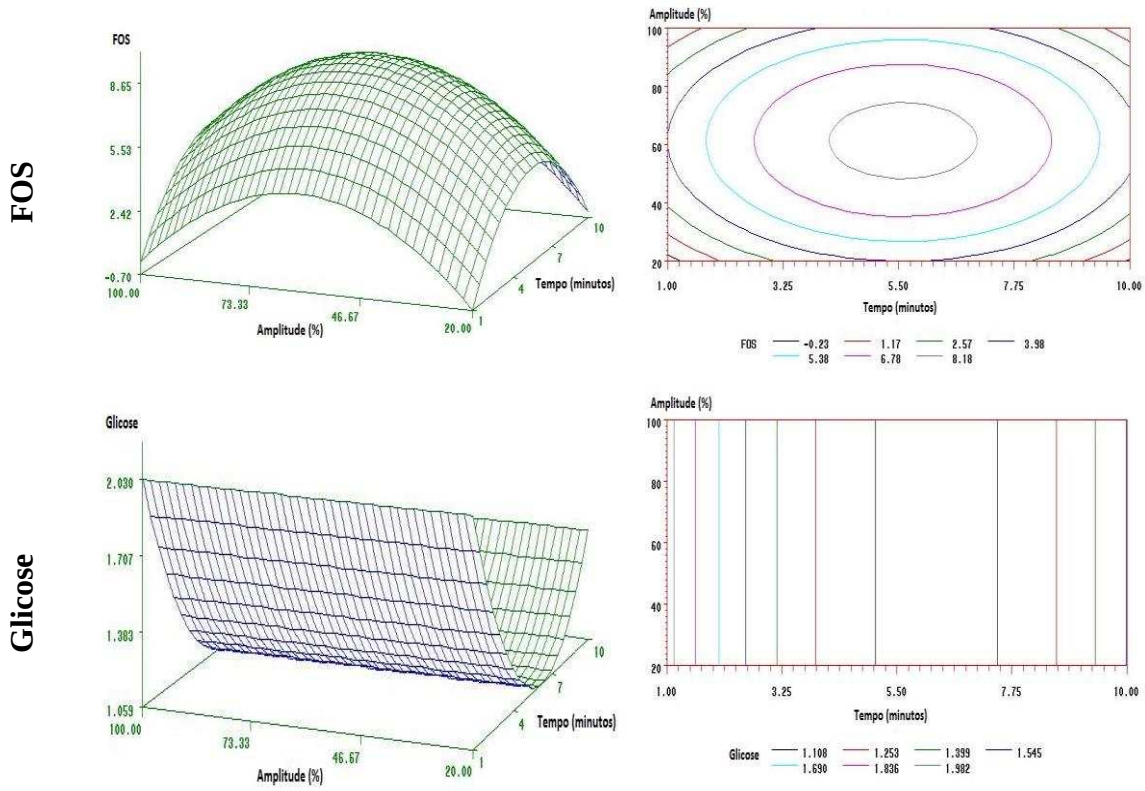


Figura 3. Superfície de resposta e curvas de contorno de teor de açúcar: FOS e Glicose, expressa em $g \cdot 100g^{-1}$ yacon, em função da amplitude (%) e do tempo (minutos) de sonicação.

É evidente que o rendimento de extração de FOS aumentou com o acréscimo da amplitude de 20% para 60% e o tempo de sonicação de 1,0 a 5,5 minutos, atingindo o máximo de 8,7 $g \cdot 100g^{-1}$ quando sonicadas a 60% de amplitude por 5,5 minutos. Quando as ondas sonoras aplicadas no processo de extração apresentam alta potência ($>1W \cdot cm^{-2}$) e baixa frequência (20 kHz), a destruição dos tecidos celulares pode ocorrer devido à formação de bolhas de cavitação. As bolhas de cavitação se formam devido a mudanças na pressão do meio onde a onda se propaga, causando uma série de regiões alternadas de compressão e expansão responsáveis pela formação, crescimento e colapso violento de bolhas de ar no meio que contem a matriz alimentar. Quando as bolhas de cavitação implodem perto de superfícies sólidas, são formados microjatos, com forte impacto na superfície do alimento, capazes de causar ruptura da parede celular e aumentar a difusividade do solvente e dos compostos de interesse (CÁRCEL et al., 2012; ORTUÑO et al., 2010; CHEMAT; ZILL-E-HUMA; KHAN, 2011; GARCIA-NOGUERA et al., 2010; MASON; PANIWNYK; LORIMER, 1996).

As condições ultrassônicas podem ter favorecido a hidrólise dentro das cadeias FOS. A degradação das moléculas FOS é catalisada por frutano-exo-hidrolases (FEH) e

ocorre pela remoção sequencial de resíduos terminais de frutose unida por ligações ß (2→1). A FEH não hidrolisa sacarose, e é fortemente inibida pela presença deste dissacarídeo (VAN DEN HEUVEL et al., 1999; EDELMAN; JEFFORD, 1968). No entanto, existem também as enzimas frutano-endohidrolases que atuam sobre as ligações beta-2 não-terminais e podem produzir sacarose ou compostos semelhantes a frutooligossacarídeos contendo apenas monómeros de frutose unidos pela ligação ß (2→1), sem a molécula de glicose terminal (LAGO; PELAYO; NOREÑA, 2014). Com o rompimento das células pelo ultrassom há maior exposição das enzimas e substratros (FOS), facilitando o contato e ação entre endo-hidrolases e FOS.

A quantidade de FOS no extrato tratado com ultrassom foram menores em valores extremos de amplitude (Figura 1). Em baixas amplitudes, a intensidade que ocorre com os ciclos de compressão e rarefação é menor, portanto, as bolhas de cavitação tendem a permanecer estáveis por mais tempo, aumentando e diminuindo o tamanho sem implodir. A cavitação estável apenas agita o meio, não libera energia ou calor suficiente para rompimento das células, consequentemente não contribui para o aumento do rendimento de extração (CÁRCEL et al., 2012; CHEMAT; ZILL-E-HUMA; KHAN, 2011; ORTUÑO et al., 2010; VINATORU, 2001). No entanto, quando o extrato de yacon foi submetido a valores de amplitude maiores (acima de 60%) e em períodos mais longos (acima de 5,5 minutos), o conteúdo FOS diminuiu. Essas condições de potência, frequência e amplitude associadas ao tempo de exposição ao ultrassom podem ter implodindo com alta intensidade de energia e calor causado uma hidrólise de cadeias FOS e a destruição de algumas moléculas. Os trabalhos internos preliminares mostraram que após a aplicação de ultrassom, com potência de 500 W, amplitude de 20%, frequência de 20 kHz e temperatura ambiente (20 ± 0,5 ° C), durante 10 minutos, o extrato de yacon apresentou redução nos carboidratos totais, mostrando que nessas condições algumas moléculas parecem ter sido destruídas (VASCONCELOS, 2014).

O rendimento de extração de inulina da raiz da bardana foi reduzido quando amplitudes acima de 85% foram utilizadas na ultrassonografia (potência: 750 W, frequência 25 kHz), provavelmente atribuída à despolimerização da cadeia de inulina (MILANI, KOOCHEKI; GOLIMOVAHHED, 2011). Em relação ao tempo, o rendimento máximo (0,8%) da extração de inulina em alcachofras ocorre quando a sonicação do extrato é realizada por 8 minutos no ultrassom da sonda (potência: 150 W, frequência: 59 kHz) (LINGYUN et al., 2007). As diferenças entre os relatos da literatura são devidas ao efeito das ondas ultrassônicas na eficiência da extração ser

dependente das características do meio, da matriz alimentar, da estrutura molecular e solubilidade do composto a ser extraído, bem como das variáveis ultrassônicas utilizadas no processo (CÁRCEL et al. ., 2012; VINATORU, 2001).

O intervalo de amplitude em combinação com o intervalo de tempo de sonicação que contribuiu para o aumento do rendimento de extração de FOS sem aumentar significativamente ($p < 0,05$) o teor de glicose e frutose foi de 40 a 70% durante um período entre 4,5 e 6,5 minutos. Os níveis de FOS presentes no extrato de yacon que não foram submetidos a ultrassom foram significativamente ($p > 0,05$) menores quando comparados com a quantidade desses compostos no extrato sonicado com 60% de amplitude, 5,5 minutos, potência máxima de 500 W e frequência fixa de 20 kHz. Não houve diferença significativa ($P>0,05$) nos teores de glicose e frutose presentes nesses extratos (Tabela 5), entretanto, quando comparado ao extrato antes da sonicação, percebe-se um aumento considerável ($P<0,05$) no teor de sacarose.

Tabela 5. Valores médios ($g \cdot 100g^{-1}$) e desvio padrão do teor de FOS, glicose, frutose e sacarose no extrato de yacon antes e após sonicação.

Açucares	Antes da sonicação	Após a sonicação	p(F)
FOS	2.70±0.07	8.58±0.79	0.0002*
Glicose	1.01±0.25	0.96±0.11	0.7265^{ns}
Frutose	2.69±0.41	2.74±0.39	0.8589^{ns}
Sacarose	1.17±0.27	2.28±0.39	0.0055*

*, significativo a 5 % de probabilidade pelo teste F da ANOVA; ^{ns}, não significativo a 5 % probabilidade pelo teste F da ANOVA.

A extração de ultrassom aumentou o conteúdo de FOS aproximadamente três vezes, quando comparado ao yacon fresco sem sonicação, de 2,70 $g \cdot 100g^{-1}$ a 8,58 $g \cdot 100g^{-1}$ (Tabela 5). Dados os benefícios nutricionais dos FOS presentes em yacon, encontrando nas variáveis que permitem um bom rendimento de extração de FOS são extremamente interessantes.

3.2. Separação de frações solúveis e insolúveis do extrato de yacon

Os resultados da composição de açucares das frações solúvel e insolúvel do yacon estão apresentados na Tabela 6. Não houve diferença significativa ($P>0,05$) no conteúdo de fibra alimentar, FOS, sacarose, glicose e frutose presente na fração insolúvel com e sem sonicação (Tabela 6). É possível observar que a sonicação a 60%

de amplitude, por 5,5 minutos utilizando um ultrassom de sonda que trabalha com frequência fixa de 20 kHz e potencia máxima de 500 W, contribuiu para que a maior parte dos FOS fosse transferida para a fração solúvel, enquanto as amostras sem uso de ultrassom a quantidade de FOS na fração solúvel foi menor e na fração insolúvel não apresentou diferença estatística.

Além das variações na composição centesimal do yacon relacionadas à variedade e as condições ambientais do local em que foi produzido (GRAEFE et al., 2004), na literatura apenas resultados referentes à composição centesimal do yacon como um todo ou sua farinha é encontrado, dificultando a comparação. Em um estudo realizado por Castro et al. (2013) foi quantificado o teor de fibra alimentar total presente no yacon, expresso em matéria seca, e encontraram 10,4 $g \cdot 100g^{-1}$, dos quais 8,68 $g \cdot 100g^{-1}$ compõe a fração insolúvel e 1,7 $g \cdot 100g^{-1}$ compõe a fração solúvel. A fibra alimentar encontrada na fração solúvel consiste basicamente de FOS, e um aumento considerável foi verificado após tratamento com ultrassom ($P<0,05$), passando de 1,35 $g \cdot 100g^{-1}$ para 4,29 $g \cdot 100g^{-1}$.

Tabela 6. Valores de médias e desvio padrão da composição química do extrato de yacon antes e após sonicação.

	Fração Solúvel			Fração Insolúvel		
	Antes da sonicação	**Após a sonicação**	**P(F)**	**Antes da sonicação**	**Após a sonicação**	**P(F)**
Fibra alimentar	-	-	-	38,00 ± 1,64	33,09 ± 2,05	0,1189^{ns}
• Fibra insolúvel (g·100g^{-1})				27,73 ± 2,72	27,89 ± 2,74	0,9599^{ns}
• Fibra solúvel (g·100g^{-1})				10,27 ± 4,36	5,20 ± 0,68	0,2468^{ns}
• FOS (g·100g^{-1})	1,35 ± 0,03	4,29 ± 0,40	0,0002*	0,76 ± 0,00	0,66 ± 0,035	0,2723^{ns}
Sacarose (g·100g^{-1})	0,92 ± 0,46	1,14 ± 0,19	0,3543^{ns}	0,23 ± 0,25	0,35 ± 0,028	0,5757^{ns}
Glicose (g·100g^{-1})	0,71 ± 0,31	0,48 ± 0,05	0,1530^{ns}	0,18 ± 0,13	0,08 ± 0,064	0,4821^{ns}
Frutose (g·100g^{-1})	1,71 ± 0,35	1,37 ± 0,19	0,1096^{ns}	1,50 ± 0,78	0,51 ± 0,014	0,3647^{ns}

* significativo ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste F; ^{ns} não significativo ao nível de 5 % probabilidade pelo teste F.

O yacon, ao invés do amido, utiliza o FOS como reserva energética, que vem apresentando significativo interesse econômico devido a suas propriedades nutricionais: baixo valor calórico em dietas humanas, prebiotico e antiglicêmico (APOLINÁRIO et al., 2014; MENSINK et al., 2015; SHOAIB et al., 2016; VANKOVÁ; ACAI; POLAKOVIC, 2010). Segundo Castro et al., (2013) ao avaliarem a composição das fibras alimentares presente no extrato aquoso de yacon, de localidades diferentes, o conteúdo de FOS variou entre 24 e 35 $g \cdot 100g^{-1}$ de matéria seca. Porém, da mesma forma que para os demais nutrientes do yacon, diferenças na variedade, nas condições ambientais do local em que foi produzido, no período entre colheita e consumo, nas condições de transporte provocam variações na quantidade FOS quando comparados à literatura (GRAEFE et al., 2004).

As frações solúveis com e sem sonicação mostraram-se diferentes apenas quanto ao conteúdo de FOS. Como não houve diferença significativa no teor de frutose e dos demais açucares, reforça-se a importância da aplicação do ultrassom para aumentar o rendimento de FOS no extrato, sem significativa hidrólise e com eficiência na separação dos demais constituintes da fração insolúvel. Segundo Graefe et al., (2004) o aumento do teor de frutose em yacon é resultante da hidrólise enzimática de FOS e inulina. A hidrólise enzimática pode ter inicio quando o yacon é submetido a um aumento da temperatura durante processamento e armazenamento, ou ainda, devido ao rompimento de suas estruturas celulares, facilitando o contato entre enzima e substrato. Essa quebra pode acontecer no meio da cadeia, desta forma FOS com grau de polimerização entre 3 e 10, hidrolisados no interior da molécula, podem produzir FOS com menor grau de polimerização sem uma glicose terminal.

A quantidade de frutanos do tipo inulina presente no yacon é equivalente a outros vegetais bastante conhecidos por apresentarem alto conteúdo deste composto em sua composição, como a alcachofra de Jerusalém e Chicória, e diferem apenas no grau de polimerização (CASTRO et al., 2013). Tanto a fração solúvel quanto a fração insolúvel, ou até mesmo o extrato do yacon integral, representam um novo produto a ser explorado, com possibilidades de enriquecer nutricionalmente formulações de alimentos (ALBUQUERQUE; ROLIM, 2011; GENTA et al., 2009). Assim como as fibras alimentares insolúveis, os frutanos (FOS e inulina) contribuem para redução da absorção de lipídeos dos alimentos e diminuem as taxas de colesterol e triglicerídeos sanguíneos (SHOAIB et al., 2016), regulam do funcionamento do intestino, reduzem o risco do desenvolvimento de câncer de cólon (GRANCIERI et al., 2017) e controlam a

sensação de saciedade (GENTA et al., 2009, 2005; GRANCIERI et al., 2017; MCRORIE; MCKEOWN, 2017; SHOAIB et al., 2016). Em adição, os FOS e inulina, apresentam características especiais, que os tornam a ingestão destes compostos de grande interesse para saúde e, consequentemente para a indústria de alimentos: (1) controle dos níveis de glicose no sangue devido ao aumento da produção de hormônios intestinais como a proteína glucagon 1 (GLP-1), secretados em resposta à fermentação destas fibras. Esses peptídeos são liberados pelas células endócrinas do intestino e aumentam a secreção de insulina pós-prandial. Além disso, o GLP-1 suprime a secreção de glucagon, retarda o esvaziamento gástrico e inibe o apetite por prolongar a saciedade (GENTA et al., 2009, 2005); (2) efeito prebiotico por promover o desenvolvimento de bifidobactérias responsáveis pela produção de ácidos graxos de cadeia curta (AGCC) que tem importante papel na fisiologia do intestino (CAMPOS et al., 2012; LEONE et al., 2017); (3) melhoram a absorção de minerais, graças aos AGCC produzidos pelos prebioticos que diminuem o pH no colón, aumentando a concentração de minerais ionizados, o que proporciona maior biodisponibilidade, principalmente de cálcio, magnésio e ferro (SHOAIB et al., 2016); (4) redução da circunferência abdominal de mulheres com diagnostico de obesidade, dislipidemia leve e história de constipação (GENTA et al., 2009).

As fibras alimentares encontradas no yacon, seja isolada ou na matriz alimentar, apresentam potencial para serem utilizadas em formulações de alimentos como prebióticos, simbióticos e substitutos de gordura e de açúcares tornando de grande interesse o aprimoramento em estudos visando sua sepração. Os FOS apresentam cerca de um terço do poder adoçante da sacarose, com ausência de precipitação e sensação de cristalização (YUN, 1996). Como não são calóricos (1,5 $kcal \cdot g^{-1}$), há possibilidade de serem utilizados como substituto de açúcares ou em combinação com adoçantes, podendo ser ingeridos de modo seguro por diabéticos, sendo ainda, em muitos casos, possível declarar informação no rótulo de “açúcar reduzido”, “sem adição de açúcar”, “calorias reduzidas”, “fonte de fibra”, conforme preconizado pela Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 54, de 12 de novembro de 2012 (BRASIL, 2012; MENDOZA et al., 2001; PIMENTEL; GARCIA; PRUDENCIO, 2012; ROBERFROID, 1999; SALAZAR; GARCÍA; SELGAS, 2009).

4. CONCLUSÃO

Conclui-se que o uso de ultrassom de sonda, operando com potência máxima de 500 W e frequência de 20 kHz, com uma amplitude de 60% durante 5,5 minutos é a condição de trabalho indicada para aumentar em quase três vezes o rendimento de FOS em 250 mL de extrato de yacon. O uso de ultrassom não só melhora a qualidade dos extratos de yacon, mas também reduz o tempo de extração de FOS, o que pode diminuir custos operacionais.

A aplicação de ultrassom no extrato de yacon, nas condições citadas acima, contribuiu para separação das frações solúveis e insolúveis, de forma que grande parte dos FOS fosse transferida para a fração solúvel. Esta condição permite o aprimoramento em estudos que visam à separação dos FOS dos demais constituinte, uma vez que terá maior rendimento. Em adição, esses dois produtos obtidos têm potencial para serem utilizados como ingredientes na formulação de alimentos, melhorando suas propriedades nutricionais.

Como sugestão para trabalhos futuros, é interessante o desenvolvimento de um xarope com ambas as fibras, solúvel e insolúvel, presentes no yacon nas quantidades de ingestão recomendadas pela Organização Mundial da Saúde (25g de fibra alimentar na proporção fibras insolúveis e solúveis de 3:1, para indivíduos adultos), agregando os benefícios oriundos tanto das FAI quanto das FAS.

REFERENCIAS

ALBUQUERQUE, E. N.; ROLIM, P. M. Potencialidades do yacon (*Smallanthus sonchifolius*) no diabetes Mellitus. **Revista de Ciências Médicas**, v. 20, p. 99–108, 2011.

APOLINÁRIO, A. C. et al. Inulin-type fructans: a review on different aspects of biochemical and pharmaceutical technology. **Carbohydrate polymers**, v. 101, p. 368–78, 30 jan. 2014.

BRASIL. **Resolução da Diretoria Colegiada nº 54, de 12 de novembro de 2012. Regulamento Técnico sobre Informação Nutricional Complementar.** Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília, DF, 2012.

BRIONES-LABARCA, V. et al. High hydrostatic pressure and ultrasound extractions of antioxidant compounds, sulforaphane and fatty acids from Chilean papaya (*Vasconcellea pubescens*) seeds: Effects of extraction conditions and methods. **Food Science and Technology**, v. 60, n. 1, p. 525–534, 2015.

CAMPOS, D. et al. Prebiotic effects of yacon (*Smallanthus sonchifolius* Poepp. & Endl), a source of fructooligosaccharides and phenolic compounds with antioxidant activity. **Food chemistry**, v. 135, n. 3, p. 1592–9, 1 dez. 2012.

CARABIN, I. G.; FLAMM, W. G. Evaluation of Safety of Inulin and Oligofructose as

Dietary Fiber. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 30, n. 3, p. 268–282, 1999.

CÁRCEL, J. A. et al. Food process innovation through new technologies: Use of ultrasound. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 2, p. 200–207, maio 2012.

CASTRO, A. et al. Dietary fiber, fructooligosaccharides, and physicochemical properties of homogenized aqueous suspensions of yacon (*Smallanthus sonchifolius*). **Food Research International**, v. 50, n. 1, p. 392–400, jan. 2013.

CHEMAT, F.; ZILL-E-HUMA; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 4, p. 813–835, 2011.

DARWEN, C. W.; JOHN, P. Localization of the Enzymes of Fructan Metabolism in Vacuoles Isolated by a Mechanical Method from Tubers of Jerusalem Artichoke (*Helianthus tuberosus L.*). **Plant physiology**, v. 89, n. 2, p. 658–663, fev. 1989.

DRABIŃSKA, N.; ZIELIŃSKI, H.; KRUPA-KOZAK, U. Technological benefits of inulin-type fructans application in gluten-free products – A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 56, p. 149–157, 2016.

EDELMAN, J.; JEFFORD, T. G. The mechanisim of fructosan metabolism in higher plants as exemplified in helianthus tuberosus. **New Phytol**, v. 67, n. 3, p. 517–531, 1968.

GARCIA, L. C. **Microencapsulação por *spray-drying* de óleo essencial de manjericão.** 2013. 217 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2013.

GARCIA-NOGUERA, J. et al. Ultrasound-Assisted Osmotic Dehydration of Strawberries: Effect of Pretreatment Time and Ultrasonic Frequency. **Drying Technology**, v. 28, n. 2, p. 294–303, 10 mar. 2010.

GENTA, S. et al. Yacon syrup: beneficial effects on obesity and insulin resistance in humans. **Clinical nutrition**, v. 28, n. 2, p. 182–187, abr. 2009.

GENTA, S. B. et al. Subchronic 4-month oral toxicity study of dried *Smallanthus sonchifolius* (yacon) roots as a diet supplement in rats. **Food and chemical toxicology**, v. 43, n. 11, p. 1657–65, nov. 2005.

GIBSON, G. R.; ROBERFROID, M. B. Dietary Modulation of the Human Colonie Microbiota: Introducing the Concept of Prebiotics. **The Journal of Nutrition**, v. 125, n. 6, p. 1401–1412, 1995.

GOTO, K.; FUKAI, K.; HIKIDA, J. Isolation and structural analysis of oligosaccharides from Yacon (*Polymnia sonchifolia)*. **Bioscience, Biotechnology, Biochemistry**, v. 59, n. 12, p. 2346–2347, 1995.

GRAEFE, S. et al. Effects of post-harvest treatments on the carbohydrate composition of yacon roots in the Peruvian Andes. **Field Crops Research**, v. 86, n. 2–3, p. 157–165, mar. 2004.

GRANCIERI, M. et al. Yacon flour (*Smallanthus sonchifolius*) attenuates intestinal morbidity in rats with colon cancer. **Journal of Functional Foods**, v. 37, p. 666–675, 2017.

GUO, X. et al. Extraction of pectin from navel orange peel assisted by ultra-high pressure, microwave or traditional heating: A comparison. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 441–448, 2012.

GUPTA, A. K.; KAUR, N. Fructan metabolism in Jerusalem artichoke and chicory. **Carbohydrate Reserves in Plants - Synthesis and Regulation**, v. 26, n. 1, p. 223–248, 2000.

LACHMAN, J.; FERNÁNDEZ, E. C.; ORSÁK, M. Yacon [*Smallanthus sonchifolia* (Poepp. et Endl.) H. Robinson] chemical composition and use – a review. **Plant, Soil and Environment**, v. 49, n. 6, p. 283–290, 2003.

LAGO, C. C.; PELAYO, C.; NOREÑA, Z. Kinetic and thermodynamic of thermal inactivation of the peroxidase, polyphenoloxidase and inulinase Activities during blanching of yacon (*Smallanthus sonchifolius*) juice. **Food Bioprocess Technology**, v. 7, n. 12, p. 3560–3568, 2014.

LEONE, R. DE S. et al. Evaluation of dried yacon (*Smallanthus sonchifolius*) as an efficient probiotic carrier of *Lactobacillus casei* LC-01. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, p. 220–226, 2017.

LINGYUN, W. et al. Studies on the extracting technical conditions of inulin from Jerusalem artichoke tubers. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 3, p. 1087–1093, abr. 2007.

MASON, T. J.; PANIWNYK, L.; LORIMER, J. P. The uses of ultrasound in food technology. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 3, n. 3, p. 253–260, 1996.

MCRORIE, J. W.; MCKEOWN, N. M. Understanding the physics of functional fibers in the gastrointestinal tract: an evidence-based approach to resolving enduring misconceptions about insoluble and soluble fiber. **Journal of the Academy of Nutrition and Dietetics**, v. 117, n. 2, p. 251–264, 2017.

MENDOZA, E. et al. Inulin as fat substitute in low fat, dry fermented sausages. **Meat science**, v. 57, n. 4, p. 387–93, abr. 2001.

MENSINK, M. A. et al. Inulin, a flexible oligosaccharide. II: Review of its pharmaceutical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 418–428, 2015.

MILANI, E.; KOOCHEKI, A.; GOLIMOVAHHED, Q. A. Extraction of inulin from Burdock root (*Arctium lappa*) using high intensity ultrasound. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, n. 8, p. 1699–1704, 2011.

MULET, A. et al. New Food Drying Technologies – Use of Ultrasound. **Food Science and Technology International**, v. 9, n. 3, p. 215–221, 2003.

OJANSIVU, I.; FERREIRA, C. L.; SALMINEN, S. Yacon, a new source of prebiotic oligosaccharides with a history of safe use. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 1, p. 40–46, jan. 2011.

ORTUÑO, C. et al. Influence of power ultrasound application on mass transport and microstructure of orange peel during hot air drying. **Physics Procedia**, v. 3, n. 1, p. 153–159, jan. 2010.

PASEEPHOL, T.; SMALL, D.; SHERKAT, F. Process optimisation for fractionating Jerusalem artichoke fructans with ethanol using response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 104, n. 1, p. 73–80, jan. 2007.

PEDRESCHI, R. et al. Andean yacon root (*Smallanthus sonchifolius* Poepp . Endl) fructooligosaccharides as a potential novel source of prebiotics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 5278–5284, 2003.

PIMENTEL, T. C.; GARCIA, S.; PRUDENCIO, S. H. Iogurte probiótico com frutanos tipo inulina de diferentes graus de polimerização: características físico-químicas e

microbiológicas e estabilidade ao armazenamento. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 33, n. 3, p. 1059–1070, 2012.

RITSEMA, T.; SMEEKENS, S. Fructans: beneficial for plants and humans. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 6, p. 223–230, 2003.

ROBERFROID, M. B. Nutritional and health benefits of inulin and oligofructose. **The Journal of Nutrition**, p. 1398–1401, 1999.

SABATER-MOLINA, M. et al. Dietary fructooligosaccharides and potential benefits on health. **Journal of Physiology & Biochemistry**, v. 65, n. 3, p. 315–328, 2009.

SALAZAR, P.; GARCÍA, M. L.; SELGAS, M. D. Short-chain fructooligosaccharides as potential functional ingredient in dry fermented sausages with different fat levels. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 44, n. 6, p. 1100–1107, jun. 2009.

SHOAIB, M. et al. Inulin: Properties, health benefits and food applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 444–454, 2016.

STRATI, I. F.; GOGOU, E.; OREOPOULOU, V. Food and Bioproducts Processing Enzyme and high pressure assisted extraction of carotenoids from tomato waste. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, n. October, p. 668–674, 2015.

TONELI, J. T. C. L. et al. Optimization of a physical concentration process for inulin. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 3, p. 832–838, jun. 2007.

VAN DEN HEUVEL, E. G. H. M. et al. Oligofructose stimulates calcium absorption in adolescents. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 69, n. 3, p. 544–548, 1999.

VANKOVÁ, K.; ACAI, P.; POLAKOVIC, M. Modelling of fixed-bed adsorption of mono-, di-, and fructooligosaccharides on a cation-exchange resin. **Biochemical Engineering Journal**, v. 49, n. 1, p. 84–88, mar. 2010.

VASCONCELOS, C. M. **Estratégias para preservação da qualidade de yacon (*Smallanthus sonchifolius*) minimamente processado e separação de suas fibras**. 2014. 124 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

VASCONCELOS, C. M. et al. Evaluating Strategies to Control Enzymatic Browning of Minimally Processed Yacon (Smallanthus sonchifolius). **Food Bioprocess Technology**, p. 1982–1994, 2015.

VINATORU, M. et al. The use of ultrasound for the extraction of bioactive principles from plant materials. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 4, n. 2, p. 135–139, abr. 1997.

VINATORU, M. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 8, n. 3, p. 303–13, jul. 2001.

YUN, J. W. Fructooligosaccharides—Occurrence, preparation, and application. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 19, n. 2, p. 107–117, ago. 1996.

CAPITULO 3

Estudo do mecanismo de adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose em resinas de troca iônica, fortemente ácidas, contendo Na^+ ou Ca^{2+} como contra-íons

Resumo

Os frutoligossacarídeos (FOS), na matriz alimentar, encontra-se juntamente com quantidades consideráveis de sacarose, glicose e frutose que são substratos para sua síntese e produtos da sua hidrólise. Dadas as aplicabilidades dos FOS na indústria de alimentos e farmacêutica, por proporcionam benefícios tecnológicos e biofuncionais, incluindo efeito prebiótico e, especialmente, hipoglicemico, sua separação dos demais açúcares torna-se uma problemática de grande relevância tecnológica. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a adsorção de soluções monocompoentes de FOS, sacarose, glicose e frutose em resinas de troca catiônica em pH 3,5 e 7,0, bem como o comportamento cinético e isotérmico da adsorção destas soluções visando compreender e levantar hipóteses sobre os mecanismo que envolvem o processo. As resinas utilizadas foram a UBK 530 e UBK 535L, contendo sódio e cálcio como contra-íons, respectivamente. Para avaliação da influencia do pH na adsorção foram preparado tampões com pH 3,5 e 7,0. O comportamento cinético foi avaliado por 1 hora e as isotermas foram construídas nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C. Foi possível observar que os açúcares são mais bem adsorvidos em pH 3,5 em ambas resinas. A concentração dos açucares em solução diminuem consideravelmente após 30 segundos em contato com as resinas, sendo estabelecido o tempo de 60 minutos para ocorrer o equilíbrio de adsorção. O modelo cinético pseudo-segunda-ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais e tanto as isoterma de Langumuir, como de Freundlich também obtiveram bons ajustes (R^2>0,79). Resinas contendo cálcio como contra-íon melhoram a adsorção de frutose a 30 °C. Nestas condições a conformação da molécula de frutose apresenta disposição ax-eq dos grupos hidroxilas que viabiliza a complexação com o cálcio ligado aos grupos sulfonatos da resina. A resina UBK 530 é a mais indicada para adsorção de sacarose e separação deste dissacarídeo de outros carboidratos com maior tamanho molecular, em solução contendo potássio. A menor adsorção de FOS, em comparação com os outros açucares, sugere que a exclusão do tamanho pode ser um dos mecanismos que se estabelece no processo de adsorção de açucares em resinas de troca catiônicas.

1. INTRODUÇÃO

Os frutanos do tipo inulina de cadeia curta, frutoligossacarídeos (FOS), além de proporcionarem benefícios tecnológicos como propriedades edulcorantes com baixo valor calórico (OJANSIVU; FERREIRA; SALMINEN, 2011; GENTA et al., 2009), apresentam propriedades biofuncionais, por atuarem como prebióticos (SHOAIB et al., 2016; MENSINK et al., 2015; PEDRESCHI et al., 2003). Estes compostos estimulam o desenvolvimento de bactérias beneficas ao intestino, contribuem para redução da incidência de constipação (GENTA et al., 2009) e o risco de desenvolvimento de câncer de cólon (MENSINK et al., 2015; MOURA et al., 2012), além de facilitar o controle das taxas de colesterol, de triglicerídeos e de glicose sanguíneos (NISHIMURA et al., 2015; GENTA et al., 2009), o que é desejável em todos os casos, mas particularmente importante para indivíduos diabéticos.

Bioquimicamente, FOS são oligômeros de frutose, com grau de polimerização tipicamente de 3 a 10, em que os resíduos de frutose são covalentemente unidos entre si por ligações glicosídicas β(2→1), com a cadeia finalizando com um resíduo de glicose (LACHMAN; FERNÁNDEZ; ORSÁK, 2003; CARABIN; FLAMM, 1999; YUN, 1996; EDELMAN; JEFFORD, 1968). A biossíntese desses compostos nas plantas inicia-se a partir de uma molécula de sacarose, o que explica a presença de uma unidade de glicose na sua extremidade terminal da cadeia (NINESS, 1999). Enzimas específicas, sucrose:sucrose 1-fructosiltransferase (1-SST) e fructan:fructan 1-fructosiltransferase (1-FFT), catalisam a transferência de frutoses para realizar a polimerização. A 1-SST transfere uma molécula de frutose, obtida pela hidrólise da sacarose, para o C-1 de uma frutose em outra molécula de sacarose produzindo o trissacarídeo 1-kestose. Em seguida a 1-FFT é a enzima capaz de aumentar o tamanho das cadeias de frutanos a partir trissacarídeo 1-kestose (RITSEMA; SMEEKENS, 2003; EDELMAN; JEFFORD, 1968).

Visto que sacarose, glicose e frutose são substratos para síntese FOS e, consequentemente, produtos da sua hidrólise é comum encontrar quantidades consideráveis destes di e monossacarídeos em alimentos fonte de FOS. No entanto, dadas as apelações de biofuncionalidade dos FOS, e suas consequentes aplicabilidades na indústria de alimentos, sua separação dos demais açúcares presentes na matriz alimentar de origem, para utilização em produtos alimentícios formulados, torna-se uma problemática de grande relevância tecnológica.

Resinas de troca catiônica contendo K^+, Na^+ ou Ca^{2+} como contra-íons (por exemplo, Dowex Monosphere 99CA/320, Amberlite CR1320Ca, Diaion UBK530Na e Diaion UBK535Ca), têm demonstrado eficiência na separação de mono, di e oligossacarídeos, como glicose, frutose, sacarose, FOS (CAMPOS et al., 2017; NOBRE; SUVAROV; WEIRELD, 2014; GRAMBLICKA; POLAKOVIC, 2007), arabinose, manose, galactose, xilose (SAARI; HEIKKILA; HURME, 2010). Entretanto, como as moléculas desses carboidratos não apresentam carga elétrica explícita (devido à ausência de grupos ionizáveis, como $–NH_2$, –COOH, $–OSO_3$ etc.), os mecanismos que regem a sua adsorção em resinas de troca catiônica são controversos e ainda não foi totalmente elucidado. Alguns autores acreditam que a separação fundamenta-se na exclusão por tamanho (SAARI; HEIKKILA; HURME, 2010; PEDRUZZI; SILVA; RODRIGUES, 2008; GRAMBLICKA; POLAKOVIC, 2007). No entanto, tal mecanismo não explica a diferença, por vezes grande, na capacidade de adsorção de carboidratos de moléculas com tamanho semelhante em uma mesma resina (NOBRE; SUVAROV; WEIRELD, 2014; MORAVČÍK et al., 2012). Acredita-se que a separação de carboidratos com tamanhos moleculares semelhantes está relacionada à orientação axial ou equatorial de grupos –OH específicos em cada molécula de cada açúcar específico, podendo o conjunto destes grupos apresentar um arranjo estérico menos ou mais favorável à formação de complexos com a resina (NOBRE; SUVAROV; WEIRELD, 2014; ANGYAL; BETHELL; BEVERIDGE, 1979; GOULDING, 1975). Ademais, não se pode perder de vista que características da resina, como o tamanho das partículas (NOBRE; SUVAROV; WEIRELD, 2014), o grau de reticulação (STEENE; CLERCQ; THYBAUT, 2014) e a forma iônica (NOBRE; SUVAROV; WEIRELD, 2014; MORAVČÍK et al., 2012), além de condições de processo, como a temperatura (CAMPOS et al., 2017) e o meio solvente (KUHN; FILHO, 2010) também impactam o desempenho da adsorção de carboidratos em resinas de troca iônica.

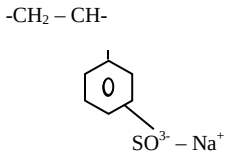
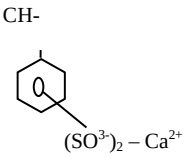
Diante do exposto no presente trabalho avaliou-se a variação do pH, o comportamento cinético e isotérmico da adsorção de soluções monocompoentes de FOS, sacarose, glicose e frutose em resinas catiônicas contendo sódio ou cálcio como contra-íon, com objetivo de compreender e levantar hipóteses sobre os mecanismos que envolvem o processo de adsorção, para a melhor escolha das resinas que podem auxiliar na separação dos FOS dos demais açúcares.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

FOS (pureza = 97%, grau de polimerização de 5 a 8, Orafti, Chile), sacarose (pureza = 99%; Vetec, Brasil), glicose (pureza = 99%; Merck, Alemanha), frutose (pureza = 99%; Sigma-Aldrich, USA) foram todos de grau analítico. Água altamente purificada (Millipore Inc, Milli-Q, USA; resistividade elétrica ≈ 18.2 MΩ·cm at 25 ºC) foi usada em todo experimento. As resinas de troca catiônica UBK 530 e UBK 535L (Diaion®) foram gentilmente cedidas pela empresa Mitsubishi Chemical Corporation (Tóquio, Japão). Ambas as resinas são do tipo gel, fortemente ácidas, em forma de pérolas, com uma matriz polimérica a base de estireno e divenilbenzeno (DVB) funcionalizados com grupos $-(SO_3^-)_xMe_x^{n+}$. As características das resinas são resumidamente apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características das resinas de troca catiônica em estudo.

Resina	Diaion UBK 530	Diaion UBK 535L
Estrutura química		
Contra-íon	Na^+	Ca^{2+}
Tamanho médio da partícula (μm)	220 (200 – 240)	320 (300 – 360)
Capacidade de troca total (meq/ml-R)1	1,6	1,7
Etenilbenzeno e eteniletil-benzeno (%)	30-60	30-70
Grau de reticulação (%)	6	6
Conteúdo de água (%)*	52 a 56	48 a 52
Temperatura máxima de operação	120	120

*Dados fornecidos pelo empresa Mitsubishi Chemical Corporation

2.2. Estudo do efeito do pH sobre a adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose em resinas de troca catiônica

Para ambas as resinas, foi estudada a influência do pH (3,5 ou 7,0) das soluções aquosas (100 $g \cdot L^{-1}$) de FOS, sacarose, glicose e frutose sobre a eficiência da adsorção, a 40 °C. Para as soluções de pH 3,5 utilizou-se tampão de ácido tartárico (0,03 $mol \cdot L^{-1}$) e

fosfato de potássio monobásico (0,08 mol·L^{-1}). Soluções de pH 7,0 foram preparadas com solução tampão de ácido tartárico (0,03 mol·L^{-1}) e fosfato de potássio dibásico (0,08 mol·L^{-1}). O emprego da solução tampão contendo sais de potássio visou minimizar interferências durante a adsorção, haja vista que o contra-íons de uma das resinas de troca iônica (Diaion UBK 530) é o sódio. Adicionou-se, em *eppendorfs*, 0,5 g de resina e 0,5 mL da solução monocomponente dos açúcares (VASCONCELOS, 2014). Para cada açúcar, os *eppendorfs* foram colocados em um revólver de agitação a 25 rpm (Labnet, New Jersey, USA) e este foi mantido em câmara tipo BOD modelo SP 500 (SP Labor, Vargem Grande Paulista, Brasil) a 40 °C. Após o intervalo de 2 horas, as partículas de resina foram separadas da fase aquosa e o teor de açúcar total presente no sobrenadante foi quantificado.

2.3. Cinética de adsorção dos açúcares em sistema de batelada

Para a avaliação da taxa de adsorção dos açúcares FOS, sacarose, glicose e frutose sobre as resinas de troca catiônica, foram estudadas as cinéticas de adsorção de soluções aquosas (100 g·L^{-1}) monocomponentes de cada um destes açúcares. As soluções dos açúcares foram preparadas em tampão pH 3,5 e o método de preparado do tampão utilizado foi idêntico ao descrito na seção 2.2. O estudo cinético partiu da adição de 0,5 mL da solução do açúcar (100 g·L^{-1}) a 0,5 g de resina presente em *eppendorf*. Para cada solução, os *eppendorfs* foram colocados em um revólver de agitação a 25 rpm (Labnet, New Jersey, USA) e este foi mantido em câmara tipo BOD modelo SP 500 (SP Labor, Vargem Grande Paulista, Brasil) a 40 °C. Em intervalos de tempo pré-estabelecidos (0, 5, 10, 20, 30, 60, 300, 600, 900, 1800, 3600 segundos) as partículas de resina foram separadas da fase aquosa e o teor do açúcar nesta última foi quantificado pelo método espectrofotométrico fenol-sulfúrico a 490 nm (DUBOIS et al., 1956).

Modelos cinéticos (pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem; equações 1 e 2, respectivamente) foram ajustados aos dados experimentais, a fim de definir o mecanismo ou a etapa limitante em cada operação de adsorção (HO; MCKAY, 1999).

$$\log(q_e - q_t) = log q_e - \frac{k_1}{2{,}303} \qquad \text{Equação 1}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \qquad \text{Equação 2}$$

Na equação 1, k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem, q_t ($g \cdot kg^{-1}$) é a quantidade de açúcares adsorvidos no tempo t (minutos), e q_e corresponde à quantidade de açúcares adsorvidos no equilíbrio ($g \cdot kg^{-1}$). Na equação 2, k_2 ($kg \cdot g^{-1} min^{-1}$) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem, q_t ($g \cdot kg^{-1}$) é a quantidade de açúcares adsorvido no tempo t (minutos), e q_e corresponde à quantidade de açúcares adsorvidos no equilíbrio ($g \cdot kg^{-1}$).

2.4. Isotermas de adsorção dos açúcares em sistemas de batelada

Tendo sido definido o tempo de equilíbrio para a adsorção dos açúcares sobre as resinas, foram determinadas as isotermas de adsorção, com soluções aquosas monocomponentes, por ensaios em sistema de batelada, a fim de compreender os efeitos concentração inicial (Tabela 2) e temperatura na adsorção (30, 40 e 50 °C) dos açúcares em estudo em resinas de troca catiônica. Em *eppendorfs*, foram adicionados 0,5 g de resina e 0,5 mL das soluções aquosas dos açúcares, em diferentes concentrações iniciais, que variaram conforme o limite de solubilidade de cada açúcar (Tabela 2). Os *eppendorfs* foram colocados em um revólver de agitação a 25 rpm (Labnet, New Jersey, USA) e este foi mantido em câmara tipo BOD modelo SP 500 (SPLabor, Vargem Grande Paulista, Brasil) a 30, 40 e 50 °C, por 1 hora. Após o tempo de equílibrio, a fase aquosa foi retirada para a quantificação do açúcar, pelo método espectrofotométrico de fenol-sulfúrico a 490 nm (DUBOIS et al., 1956).

Tabela 2. Limites de solubilidade e concentrações de FOS, sacarose, glicose, frutose em solução para construção das isotermas.

Carboidrato	Limite de solubilidade a 20 °C	Concentrações utilizadas
FOS	2000 $g \cdot L^{-1}$	100, 300, 500, 700, 900, 1200, 1500 e 2000 $g \cdot L^{-1}$
Sacarose	2000 $g \cdot L^{-1}$	100, 300, 500, 700, 900, 1200, 1500 e 2000 $g \cdot L^{-1}$
Glicose	470 $g \cdot L^{-1}$	25, 50, 75, 100, 150, 200, 300 e 400 $g \cdot L^{-1}$
Frutose	790 $g \cdot L^{-1}$	100, 200, 300, 400, 500, 600 $g \cdot L^{-1}$

A concentração de FOS, sacarose, glicose e frutose adsorvida na resina, no equilíbrio, foi calculada de acordo com a equação 3 (GRAMBLICKA; POLAKOVIC, 2007; VASCONCELOS, 2014) .

$$q = v.\frac{C_0 - C}{m} \qquad \text{Equação 3}$$

Em que q é a concentração do carboidrato no adsorvente no equilíbrio ($g \cdot kg^{-1}$); v é o volume da solução (L), C_0 é a concentração inicial da solução ($g \cdot L^{-1}$); C é a concentração do carboidrato na fase líquida no equilíbrio ($g \cdot L^{-1}$); e m é a massa de adsorvente em contato com a solução (g).

Aos dados experimentais da variação de q (quantidade de adsorvato removido da solução; $g \cdot kg^{-1}$) em função de C (concentrações de adsorvato em solução após o equilíbrio; $g \cdot kg^{-1}$) foram ajustados os modelos de Langmuir (Equação 4), Freundlich (Equação 5) (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2002).

$$q = \frac{k_d q_{máx} C}{1 + k_d C} \qquad \text{Equação 4}$$

$$q = k_F C^n \qquad \text{Equação 5}$$

Na equação 5, $q_{máx}$ ($g \cdot kg^{-1}$) indica a capacidade máxima de adsorção pelo adsorvente e representa a concentração do açúcar que leva à formação de uma monocamada. E k_d é a constante de dissociação ($kg \cdot mL^{-1}$), que relaciona as taxas de adsorção e dessorção. Na equação 6, k e n são constantes de Freundlich que indicam a capacidade adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente.

2.5. Determinação do teor de açúcar total

Para estudo do efeito do pH, cinética e isoterma de adsorção de açúcares em resinas de troca catiônica, a quantificação de FOS, sacarose, glicose e frutose totais presentes nas soluções monocomponentes antes e após o contato com a resina foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Dubois et al. (1956), com algumas adaptações. As soluções monocomponentes foram diluídas na proporção adequada para conter 50 μg/mL de açúcar. Em seguida, transferiu-se 0,5 mL da solução diluída para um tubo de ensaio, acrescentou-se 0,5 mL da solução de fenol a 5% e 2,5 mL de ácido sulfúrico a 97%, lentamente pelas paredes do tubo. Como a reação é exotérmica, as amostras foram deixadas resfriando a temperatura ambiente antes de realizar a leitura. A absorbância a 490 nm foi lida em espectrofotômetro (Shimadzu, Kyoto, Japão). A curva analítica de FOS, sacarose, glicose e frutose foi construída em sete concentrações que variaram de 0 a 100 μg/mL.

2.6. Delineamento experimental e análise estatística

Para avaliação do efeito do valor de pH no comportamento da adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose, o experimento seguiu o esquema fatorial 2x2, cujos fatores foram tipo de resina (UBK 530 e UBK 535L) e dois valores de pH (3,5 e 7,0). Os 4 tratamentos foram dispostos em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições, totalizando 48 unidades experimentais (UE). Os efeitos principais das fontes de variação (resina e pH) e de interação (resina*pH) sobre as variáveis respostas avaliadas foram determinados por meio da Análise de Variância (ANOVA). As análises estatísticas foram realizadas no *software SAS*, versão 9.4 (*Statistical Analysis System - SAS Institute Inc.*, Cary, NC, USA), em nível de significância de 5%.

O estudo cinético de adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado avaliando dois tipos de resina (UBK 530 e UBK 535L) em 11 intervalos de tempos (0, 5, 10, 20, 30, 60, 300, 600, 900, 1800, 3600 segundos). Os ajustes dos modelos aos dados experimentais (equações 1 e 2) foram realizados.

O estudo das isotermas de adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado avaliando dois tipos de resina (UBK 530 e UBK 535L). Os ajustes dos modelos aos dados experimentais foram realizados seguindo as equações 4 e 5.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo do efeito do pH sobre a adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose em resinas de troca catiônica

Ao avaliar o efeito do valor de pH da solução (3,5 e 7,0) na adsorção de FOS, sacarose, glicose ou frutose, em soluções monocompontes, sobre as resinas de troca catiônica UBK 530 e UBK 535L, foi possível constatar que, dependendo do tipo de carboidrato, o valor do pH em estudo pode afetar o comportamento da adsorção destes compostos em resinas de troca catiônica, contendo sódio ou cálcio com contra-íon. A análise de variância está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Influência do pH da solução monocomponente de FOS, sacarose, glicose e frutose na adsorção em resinas de troca catiônica.

Açúcares	Fonte de Variação	GL	QM	P(F)
FOS	Resinas	1	1,97	0,6639 ^{ns}
	pH	1	422,26	0,0011 *
	Resinas X pH	1	47,44	0,0733 ^{ns}
	Resíduo	6	9,28	
Sacarose	Resinas	1	131,98	0,0120 *
	pH	1	404,03	0,0005 *
	Resinas X pH	1	226,46	0,0029 *
	Resíduo	6	12,64	
Glicose	Resinas	1	23,52	0,0833 ^{ns}
	pH	1	19,29	0,1270 ^{ns}
	Resinas X pH	1	8,44	0,2656 ^{ns}
	Resíduo	6	5,77	
Frutose	Resinas	1	49,65	0,2281 ^{ns}
	pH	1	360,25	0,0079 *
	Resinas X pH	1	82,63	0,1307 ^{ns}
	Resíduo	6	24,14	

*Diferença significativa pelo teste F ao nível de 5% de probabilidade. ^{ns} diferença não significativa pelo teste F ao nível de 5% de probabilidade.

O pH do meio em que ocorre a adsorção é capaz de alterar algumas propriedades dos adsorvatos e dos adsorventes, em decorrência de alteração no contra-íon ligados aos grupos funcionais da resina (HOSSAIN et al., 2012). Conforme apresentado na Tabela 4, condições ácidas parecem ser mais favoráveis à adsorção de FOS e frutose em resinas de troca catiônicas quando comparado ao pH neutro.

Tabela 4. Média e desvios padrão da quantidade de FOS e frutose adsorvida no equilíbrio em pH 3,5 e 7,00.

Carboidrato	pH	
	3,5	**7,00**
FOS	27,26 ± 3,68 ^{a}	13,72 ± 3,65 ^{b}
Frutose	45,86 ± 6,37 ^{a}	34,89 ± 5,70 ^{b}

As médias seguidas da mesma letra nas linhas não diferem entre si, ao nível de 5% de probabilidade.

Em pH 7,00 a adsorção de FOS e frutose diminuiu significativamente, independente da resina, quando comparado a quantidade destes compostos adsorvidos em pH 3,5. Estes carboidratos são considerados ácidos fracos, cujos valores de pKa

situam-se na faixa de 12. Consequentemente, em soluções com pH mais elevados, seus grupos hidroxilas são parcialmente ou totalmente transformados em oxi-ânions, sendo repelidos pelas resinas catiônicas e assim, diminuindo a adsorção (CORRADINI; CAVAZZA; BIGNARDI, 2012).

Já a adsorção de sacarose foi alterada significativamente ($p<0,05$) pelos tipos de resina, pH e interação resina e pH. A Tabela 5 apresenta a quantidade de sacarose adsorvida em cada uma das resinas em função do pH.

Tabela 5. Média e desvios padrão da quantidade de sacarose adsorvida no equilíbrio em em pH 3,5 e 7,00 dentro de cada resina.

Açúcar	Resina	pH	
		3,5	**7,00**
Sacarose	**UBK 530**	25,56 ± 4,26[a]	22,65 ± 2,72[a]
	UBK 535L	27,62 ± 4,04[a]	7,33 ± 2,96[b]

As médias seguidas da mesma letra nas linhas não diferem entre si, ao nível de 5% de probabilidade.

Diferença significativa ($P<0,05$) foi observada na quantidade de sacarose adsorvida pela resina UBK 535L nos valores de pH em estudo, sendo a adsorção mais eficiente em pH 3,5, semelhantemente ao comportamento de observado para FOS e frutose. É provável que em soluções com pH mais elevados, a sacarose seja repelida pelas resinas catiônicas devido a formação de oxi ânions em alguns de seus grupos hidroxilas, diminuindo assim a adsorção.

Para resina UBK 530, a quantidade de sacarose adsorvida não apresentou diferença significativa, entre as soluções com pH 3,5 e 7,0. O fosfato de potássio monobásico utilizado no preparo da solução com pH 3,5 se dissocia liberando cátions K^+, e segundo Lameloise; Lewandowski (1994) pode ocorrer a troca íons Na^+ da resina UBK 530 por íons K^+ em solução aumentando a adsorção de sacarose. Quando o grupo sulfonato da resina esta ligado a íons K^+, maior sua capacidade de absorção de água livre de água e substancias dispersas (NOBRE; SUVAROV; WEIRELD, 2014). A adsorção de glicose não foi afetada pelos valores de pH em estudo, em ambas as resina.

Diante dos resultados obtidos, nas demais etapas do trabalho (estudo da cinética e isotermas de adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose em resinas de troca catiônica) foram utilizadas apenas soluções com valor de pH 3,5

3.2. Estudos cinéticos

O comportamento cinético de adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose nas resinas de troca iônica estudadas, para a mesma concentração inicial, 100 $g \cdot L^{-1}$, está apresentado na Figura 1. As curvas cinéticas estão expressas em função da concentração adimensional de carboidrato pela relação C/C_0 na fase líquida medidas em diferentes instantes *versus* tempo.

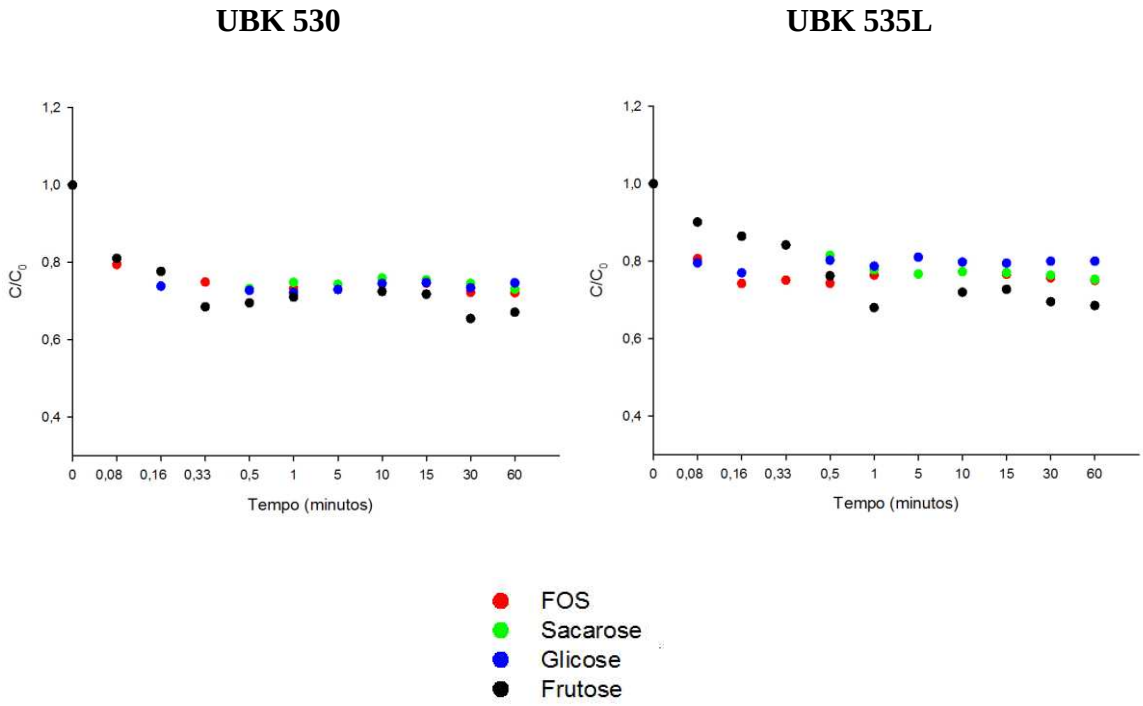


Figura 1. Efeito do tempo de adsorção dos carboidratos (FOS, sacarose, glicose e frutose) pelas resinas de troca iônica (UBK 530 e UBK 535L).

Como pode ser observada na Figura 1 a concentração dos açúcares em solução diminuíram consideravelmente em poucos segundos. Apesar das resinas apresentarem tamanho da partícula e grupos iônicos diferentes, o tempo para atingir o equilíbrio foi semelhante entre os carboidratos avaliados. O estudo cinético foi conduzido até 2 horas, no entanto, não foram observadas alterações consideráveis (Figura 1) após os primeiros minutos de contato com a resina, e 60 minutos foi considerado o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Da mesma forma, um estudo de adsorção de inulina em carvão ativado demonstrou que a maior parte foi adsorvida nos primeiros 5 minutos, alcançando o equilíbrio depois de 40 min (LI et al., 2015).

A redução da concentração de frutose em solução foi maior quando comparada a outros carboidratos, em ambas as resinas (UBK 530 e UBK 535L) e o equilíbrio foi

estabelecido em 60 min, onde a relação C/C_0 foi de aproximadamente 0,68 (Figura 1). Semelhantemente, um estudo cinético de adsorção de frutose e glicose em resinas Dowex® Monosphere 99 Ca, contendo cálcio como contra-íon e com diâmetro de partícula de 320μm, a 40 °C verificou que o equilíbrio foi atingido em menos de 60 minutos (DUARTE, 2010). A adsorção de frutose em carvão ativado, também a 40 °C estabeleceu equilibro após 120 minutos e a relação C/C_0 foi de 0,96 (KUHN; FILHO, 2010).

No que se trata da separação de carboidratos em resinas catiônicas, um dos mecanismos envolvidos no fenômeno da adsorção pode ser a exclusão de tamanho. As partículas de resina, que possuem uma dada porosidade, podem funcionar como "peneiras", nas quais moléculas menores têm maior caminho livre médio e, por conseguinte, melhor difusibilidade em seu interior. Isso é exemplificado por resultados reportados por Vanková; Acai; Polakovic (2010): segundo esses autores, os coeficientes de distribuição (relação entre a quantidade do adsorvente adsorvido na resina e a quantidade presente na fase líquida) obtidos pelas isotermas lineares ajustadas aos dados de adsorção dos carboidratos na resina Amberlite^{TM} CR1320Ca do tipo gel (diâmetro médio das partículas ~ 320 μm) diminuíram com o aumento do massa molar dos mesmos, tendo sido frutose > glicose > sacarose > 1-kestose > 1-nystose > 1-fructofuranosil nystose.

O mecanismo de adsorção por exclusão de tamanho não depende, somente, da massa molecular dos carboidratos, mas também das características das resinas como tipo (gel ou macroporosa), grau de reticulação e diâmetro médio das partículas (PEDRUZZI; SILVA; RODRIGUES, 2008). Ambas as resinas utilizadas no presente estudo são do tipo gel que consistem, em escala microscópica, de partículas homogêneas e lisas. Quando em contato com um solvente, elas incham, criando um espaço em seu interior (Figura 5). Desta forma, moléculas menores passam a ter o acesso à rede de polímeros e movem-se mais facilmente no interior partícula de gel inchada, aumentando a probabilidade de ocorrer a adsorção dos carboidratos por outros mecanismos (interações hidrofóbicas ou eletrostáticas, por exemplo). Segundo Steene; Clercq; Thybaut (2014), resinas do tipo gel secas colocadas num meio polar aumentam em até 145% o seu volume inicial e, desta forma, o número de sítios de interação acessíveis aumenta tanto no corpo quanto na superfície da partícula de resina. As propriedades mecânicas das resinas do tipo gel evidenciam que adsorção dos

carboidratos não se limita a formação uma monocamada na superfície das resinas catiônicas, uma vez que os sítios ativos internos participam da reação.

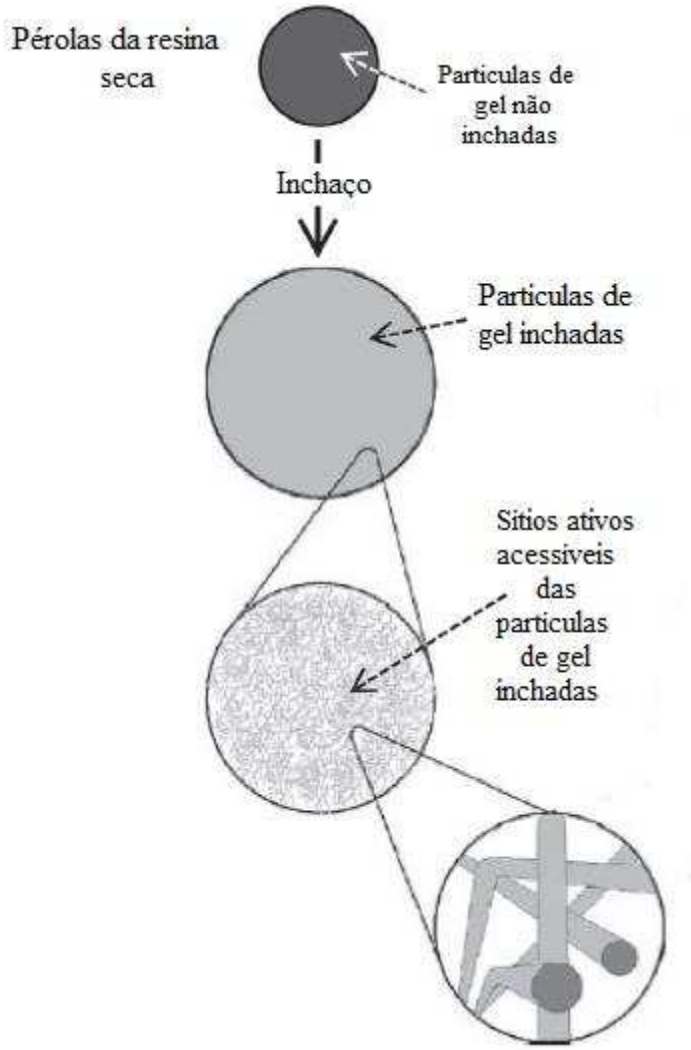


Figura 2. Representação de esquemática de resina do tipo gel e resinas macroporosas**.**
Fonte: (STEENE; CLERCQ; THYBAUT, 2014)**.**

A diferença entre as resinas estudadas estão no tamanho das partículas (220 e 320 μm) e no contra-íon (Na^+ e Ca^{2+}) (Tabela 1). O diâmetro médio das partículas das resinas também exerce influência quando o mecanismo de exclusão de tamanho se estabelece. Resinas com diâmetros maiores, como a UBK 535L (320 μm), promovem um distanciamento entre as partículas e assim facilitam a exclusão por tamanho, onde moléculas menosres têm mais facilidade em difundir-se pelos espaços vazios do adsorvente (WEBER; MORRIS, 1964), porém, esta condição também depende do grau de reticulação da resina, que está relacionado à porcentagem de divinilbenzeno (DVB) que as compõe, e influencia na porosidade, na capacidade de retenção de água e, consequentemente, nas propriedades mecânicas. Com o aumento do grau de reticulação,

há maior seletividade dos carboidratos que conseguem penetrar nos poros da resina. Resinas do tipo gel altamente reticuladas incham menos em contato com o solvente, contribuindo para uma diminuição dos poros e difusão mais lenta dos adsorbatos (SAARI; HEIKKILA; HURME, 2010). Foi relatado que uma resina com 4% de DVB (Dowex® 50WX4, contendo H^+ como contra-íon) foi mais eficiente na separação de ácido lactobiônico e lactose, em comparação com a mesma resina com 8% de DVB (Dowex® 50WX8, contendo H^+ como contra-íon), a 25 °C (PEDRUZZI; SILVA; RODRIGUES, 2008). No entanto, a diferença no diâmetro da partícula das resinas UBK 530 e UBK 535L parece não ter influenciado na adsorção dos açucares, uma vez que o grau de reticulação não foi um fator influenciável no mecanismo de adsorção dos açucares, pois ambas as resinas utilizadas (UBK 530 e UBK 535L) apresentam 6% de DVB.

A quantidade de FOS e sacarose adsorvida no equilíbrio foram ligeiramente menores quando comparado à frutose em ambas as resinas (Figura 1). Entretanto, a quantidade adsorvida de glicose, apesar de apresentar a mesma massa molar da frutose, também foi inferior a esta, o que sugere que outros mecanismos de ação, além da exclusão por tamanho, regem o processo de adsorção dos carboidratos com os íons das resinas.

3.2.1. Modelagem Cinética

Dois modelos matemáticos comumente usados para descrever a cinética do processo de adsorção: pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e o de pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) foram ajustados aos dados experimentais. O modelo pseudo-primeira ordem baseia-se no pressuposto de que a taxa é proporcional ao número de sítios ativos livres e umas das limitações para o uso deste modelo é a sua adequação apenas aos instantes iniciais da adsorção, ou seja, antes do sistema atingir o equilíbrio (SCHNEIDER, 2008). Como ocorreu decréscimo expressivo da quantidade dos açúcares na solução já nos primeiros 30 segundos (Figura 1), que se manteve, praticamente constante ao final de 60 minutos, o modelo de pseudo primeira ordem não ajustou bem aos dados experimentais, fornecendo baixos valores de coeficientes de correlação (R^2) em decorrência da diferença entre os valores de Qe_{exp} e Qe_{calc}. O segundo modelo estudado, pseudo segunda ordem, foi proposto por Ho e Mckay (1999) e descreve o comportamento cinético em toda a adsorção ao longo do tempo de contato entre a resina e o açúcar. Esse modelo considera que a adsorção ocorre nos sítios ativos

do adsorvente por meio da quimiossorção, envolvendo a troca ou a doação de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica, e caracteriza a etapa determinante na velocidade do processo (CRINI; BADOT, 2008; SCHNEIDER, 2008).

Observando os coeficientes de correlação (R^2) maiores que 0,97 e valores de Qe_{exp} e Qe_{calc} próximos (Tabela 6) verifica-se que o modelo de pseudo segunda ordem se ajustou bem aos dados cinéticos obtidos no presente estudo.

Tabela 6. Parâmetros cinéticos para a adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose, em soluções monocomponentes por resinas de troca catiônica (UBK 530 e UBK 535L).

Modelo Cinético	Resinas	Compostos	Parâmetros			R^2
			qe_{exp} ($g \cdot Kg^{-1}$)	qe_{calc} ($g \cdot Kg^{-1}$)	k_2 (min^{-1})	
Pseudo-segunda Ordem	UBK 535L	FOS	17,4	15,7	0,11	0,97
		Sacarose	19,1	18,3	0,13	0,99
		Glicose	25,2	25,9	0,12	0,97
		Frutose	31,7	34,3	0,02	0,97
	UBK 530	FOS	17,6	18,1	0,13	0,98
		Sacarose	23,9	24,9	0,15	0,99
		Glicose	30,5	29,1	0,10	0,99
		Frutose	47,6	47,9	0,01	0,97

O valor de k_2 (constante de adsorção pseudo segunda ordem), indica a velocidade da adsorção e foi menor para a frutose em ambas as resinas, quando comparado aos demais carboidratos. O menor valor de k_2 da frutose indica, mais uma vez, que existem mecanismos de ação mais específicos para estes açúcares. Como o processo de adsorção ocorre passando por etapas distintas, as quais dependem dos mecanismos envolvidos na adsorção, principalmente interações químicas, podendo enfrentar resistências e alterar o comportamento cinético (GEANKOPLIS, 2012; IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2002).

Em hipótese fica sugerida, que além da difusão entre as partículas das resinas, há complexação ou troca com os íons da resina. No entanto, devido ao fato de os carboidratos serem moléculas eletricamente neutras, é pouco provável o mecanismo de adsorção destes compostos em resinas catiônicas envolva diretamente a troca de íons. Tem sido proposto na literatura que, além dos mecanismos que envolvem exclusão de tamanho, carboidratos se adsorvem em resinas de troca catiônica por meio de complexação de grupos –OH e o cátion da resina, o que também tem plausibilidade para

explicar a seletividade preferencial de certas resinas por carboidratos de tamanho e massa molecular iguais ou muito próximos (NOBRE; SUVAROV; WEIRELD, 2014; NOBRE et al., 2009; GRAMBLICKA; POLAKOVIC, 2007). Nesse caso, admite-se que cada molécula de carboidrato é complexada com um contra-íon da resina, de modo que o local de adsorção é um volume finito e em uma determinada concentração a saturação será atingida, tornando improvável que a relação matemática entre quantidade de substancia adsorvida (q) e quantidade final de adsorvato em solução (C) possa ser descrita por uma relação linear, como referido por alguns autores (MOSTAFAZADEH et al., 2011; SAARI; HEIKKILA; HURME, 2010; GRAMBLICKA; POLAKOVIC, 2007).

A Figura 2 apresenta as cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem obtidas para as resinas UBK 535L e UBK 530, em pH 3,5 a 40 °C.

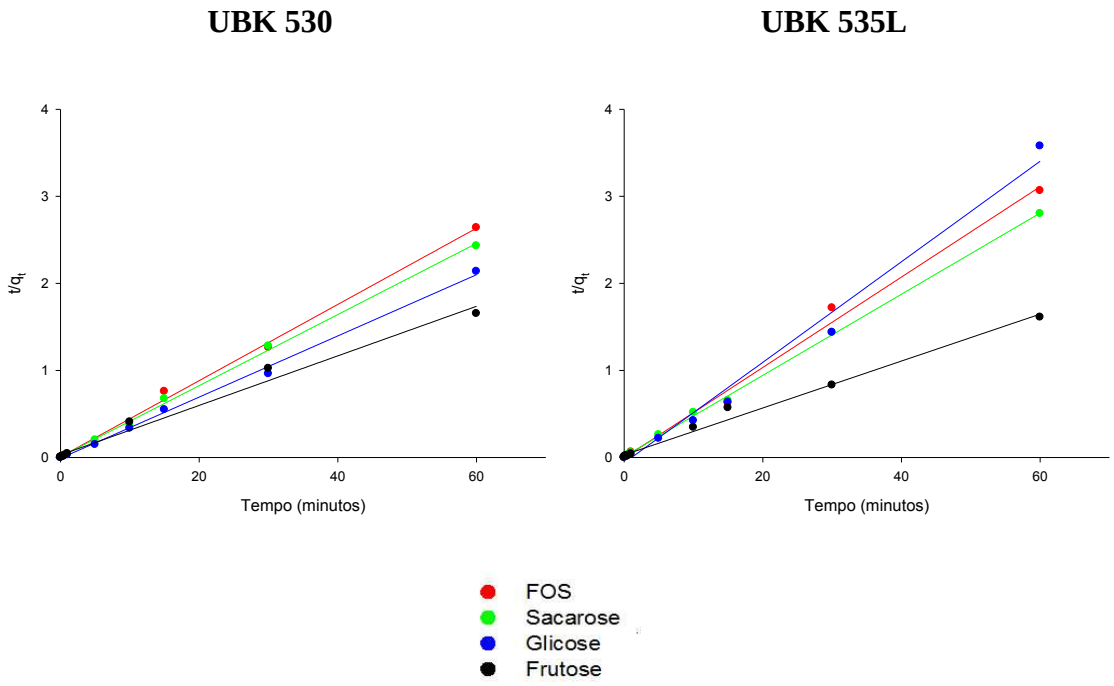


Figura 3. Cinética de reação pseudo segunda ordem para adsorção dos carboidratos FOS, sacarose, glicose e frutose (100 g·L^{-1}, 40 °C, pH 3,5) nas resinas UBK 530 e UBK 535L.

3.3. Isotermas de adsorção

Muitos trabalhos descrevem que apenas o modelo linear se ajusta aos dados referentes ao comportamento da adsorção dos carboidratos em resinas de troca catiônica (MOSTAFAZADEH et al., 2011; SAARI; HEIKKILA; HURME, 2010; NOBRE et al.,

2009; GRAMBLICKA; POLAKOVIC, 2007). No entanto, foi observado que a faixa de concentração inicial usada pelos autores foi inferior a 450 $g \cdot L^{-1}$ e ao ajustar a isoterma de Langmuir, a concentração de açucares em estudo estaria compreendido na faixa de linearidade e assim, não ocupando todos os sítios ativos. Para melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção dos carboidratos em resinas de troca catiônica, o presente trabalho optou por verificar o comportamento da adsorção com concentrações iniciais máximas próximas ao limite de solubilidade de cada açúcar à temperatura de 20 °C (Tabela 2).

Dois modelos de isotermas de adsorção (Langmuir e Freundlich) foram ajustados para identificar as condições de temperatura (30, 40 e 50 °C) e a resina (UBK 530 e UBK 535L) que melhor adsorve os açúcares estudados (FOS, sacarose, glicose e frutose) (Figuras 3 e 4). Os resultados apresentados na Tabela 7 e 8 indicam que os modelos de Langmuir e Freundlich se ajustaram bem aos dados experimentais, apresentando valores de coeficientes de determinação (R^2) acima de 0,80.

Tabela 7. Parâmetros $q_{máx}$ e k_d das isotermas de adsorção do modelo de Langmuir, construídas a 30, 40 e 50 ºC, pH = 3,5, com as resinas UBK 530 e UBK 535L.

		Resina					
		UBK 530			UBK 535L		
		Temperatura °C					
		30	40	50	30	40	50
FOS	$q_{máx}$ (g·Kg^{-1})	233,95	255,96	384,84	225,38	351,85	788,77
	k_d (g·L^{-1})	254,80	183,64	201,20	213,91	337,93	642,01
	R^2	0,98	0,93	0,82	0,97	0,87	0,96
	P(F)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Sacarose	$q_{máx}$ (g·Kg^{-1})	1885,26	1552,23	627,48	1244,10	1227,19	1500,80
	k_d (g·L^{-1})	717,90	1408,69	609,19	632,59	747,88	843,98
	R^2	0,86	0,86	0,96	0,89	0, 87	0,96
	P(F)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Glicose	$q_{máx}$ (g·Kg^{-1})	374, 96	320,36	275,47	285,66	269,53	225,11
	k_d (g·L^{-1})	297,08	125,66	133,99	155,07	217,01	224,28
	R^2	0,87	0,91	0,89	0,93	0,93	0,97
	P(F)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Frutose	$q_{máx}$ (g·Kg^{-1})	282,56	330,23	329,30	505,27	242,63	219,89
	k_d (g·L^{-1})	284,96	420,99	272,00	622,47	224,22	144,60
	R^2	0,96	0,97	0,87	0,96	0,97	0,85
	P(F)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Os parâmetros que envolvem o modelo de Langmuir são $q_{máx}$ e k_d. O valor de $q_{máx}$ (g·Kg^{-1}) indica a capacidade máxima de adsorção pelo adsorvente e representa a concentração do açúcar que leva à formação de uma monocamada. Quanto maior o valor de $q_{máx}$, maior a capacidade de adsorção da resina (GEANKOPLIS, 2012; IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2002). A adsorção de FOS pelas resinas estudadas foi claramente influenciada pela temperatura, cujo aumento proporcionou um acréscimo no valor de $q_{máx}$ (Figura 3 e Tabela 7), mais evidente na resina UBK 535L. É provável que devido à instabilidade dos FOS em temperatura mais alta, a adsorção conduzida a 50 °C possa ter contribuído para sua hidrolise originando frutose, que por fim foi mais bem

adsorvida pela resina UBK 535L. Antošová; Polakovič; Báles (1999) verificou que 12 % do FOS de grau de polimerização 3 sofreu hidrólise durante a corrida cromatográfica, a 60 °C, em uma coluna sulfonada contendo Ag^{+} como contra-íon. Comportamento contrário e valores de $q_{máx}$ inferiores foram percebidos por Li et al. (2015) ao estudar capacidade adsorção de FOS pelo carvão ativado. Os autores encontraram valores de $q_{máx}$ nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C foram 180,3; 178,9 e 176,8 $g \cdot Kg^{-1}$, respectivamente.

O parâmetro k_d ($Kg \cdot mL^{-1}$) é a constante de dissociação que relaciona as taxas de adsorção e dessorção. Altos valores de k_d indicam uma reação desfavorável. Para a isoterma de adsorção de Langmuir descrever uma isoterma favorável a adsorção do soluto, é necessário que o valor de k_d esteja compreendido entre 0 e 1. Os altos valores de k_d para FOS, sacarose, glicose e frutose nas condições foram maiores que 1 e indicam que a reação foi desfavorável (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2002).

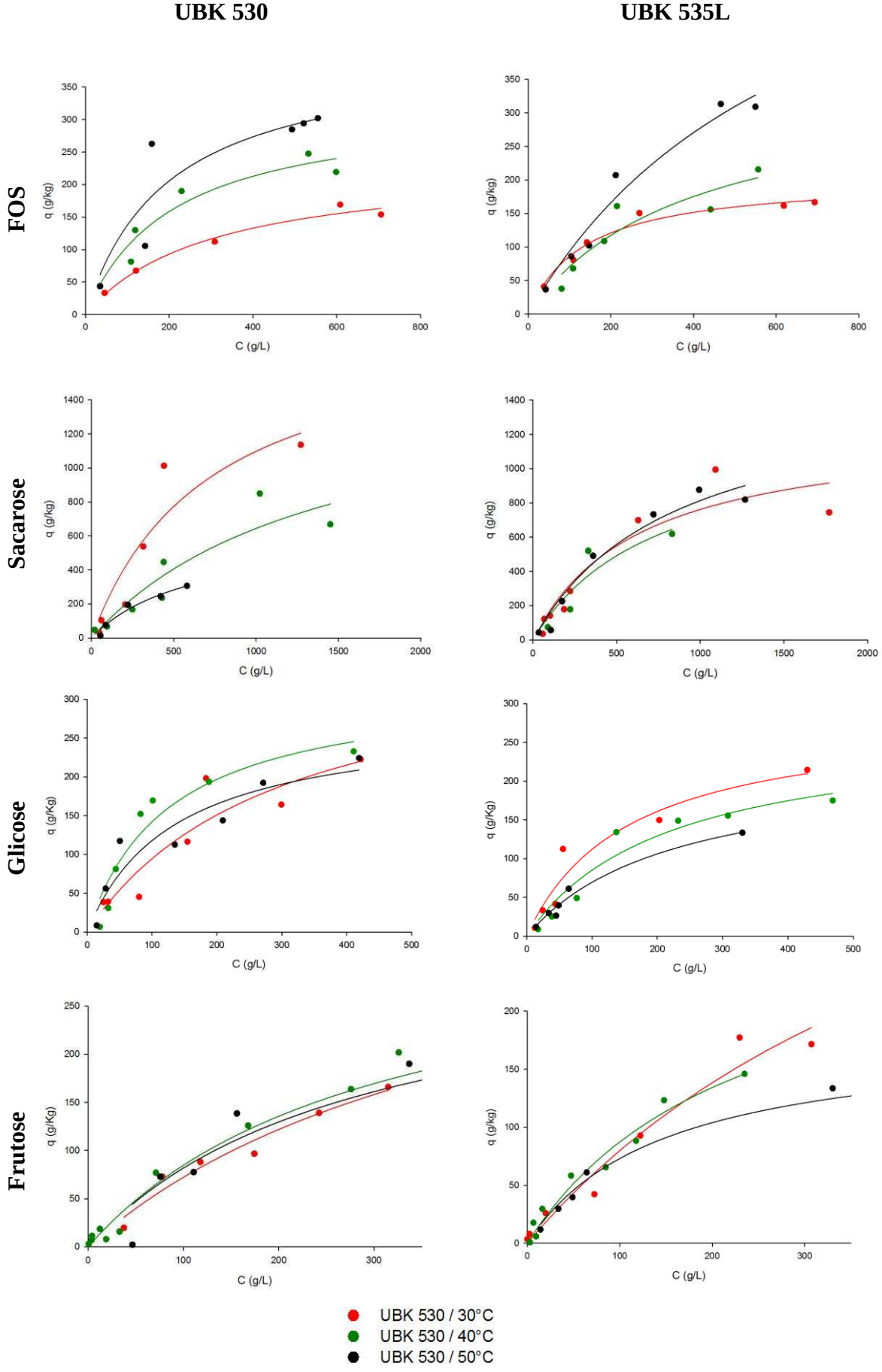


Figura 4. Ajuste da isoterma de Langmuir para adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, pelas resinas UBK 530 e UBK 535L.

É evidente que a influência da temperatura na operação de adsorção dependerá do tipo de resina e do tipo de carboidrato. Para sacarose, o efeito da temperatura na capacidade da adsorção depende da resina. Pode-se observar na Tabela 7 que os valores de $q_{máx}$ e k_d obtidos ao ajustar os dados referentes a adsorção na resina UBK 530 diminuem a medida que a temperatura aumenta, e um leve aumento ocorre na temperatura de 50 °C para resina UBK 535L. A resina UBK 530, ainda apresentou valor de $q_{máx}$ e k_d maiores que aquela obtidos com a resina UBK 535L, em todas as condições. Os resultados condizem com Nobre et al. (2009), que relatam a melhor adsorção de sacarose em resinas contendo sódio como contra-íon.

Lameloise; Lewandoswski (1994) estudaram a purificação de melaço de beterraba utilizando a resina catiônica do tipo gel Dowex C326, contendo Na^+ como contra-íon, grau de reticulação de 6% e 326 μm de diâmetro, a 70 °C, conduzida em sistema de leito fixo e evidenciaram um favorecimento da adsorção de sacarose na presença do cátion K^+ proveniente dos minerais presentes no melaço. Uma alteração do equilíbrio entre a composição iônica do melaço e da resina aumentou significativamente a retenção de sacarose. Esses resultados são corroborados pelos obtidos no presente estudo, uma vez que os ensaios de adsorção foram realizados em tampão composto de ácido tartárico e fosfato de potássio monobásico. Os íons K^+ provenientes do tampão, tendo sido trocados pelos íons Na^+ ligados ao grupo sulfonato da resina, acarretaram o favorecimento da adsorção de sacarose.

Há evidências de que a troca dos íons Na^+ da resina por íons K^+ em solução aumenta da adsorção de sacarose, provavelmente devido à quantidade de água disponível para particionamento. Quanto menor a quantidade de água envolvida na hidratação dos cátions, mais moléculas de água estarão disponíveis para interagir com as moléculas dos açúcares, o que ocorre via ligações de hidrogênio. Sabe-se a hidratação dos cátions aumenta na seguinte ordem de $K^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$, e a capacidade da resina em absorver água livre segue a ordem inversa. A maior solubilidade da sacarose em água pode ter contribuído para a quantidade adsorvida ter sido tão expressiva, principalmente na resina UBK 530, uma vez que a presença de íons monovalentes, como o K^+, Na^+ e H^+, conferem a resina maior capacidade de absorção de água e substâncias dispersas. Entretanto, apesar da solubilidade equivalente, os valores de $q_{máx}$ do FOS foram inferiores aos da sacarose. A valência do contra-íon também exerce influência no tamanho do poro da partícula da resina, e quanto menor a valência, menor o tamanho dos poros ($K^+ < Na^+ < Ca^{2+}$). Como há chance de 67% dos

contra-íons Na^+ ligados aos grupos sulfonatos de uma resina catiônica serem substituídos por íons K^+ presentes em solução, a diminuição do tamanho dos poros da resina UBK 530 pode ter ocorrido devido a troca destes íons, e assim dificultado a difusão dos FOS, cujo grau de polimerização encontra-se entre 5 a 8, um tamanho molecular de 4 a 7 vezes maior que o da sacarose. A exclusão do tamanho pode ser o mecanismo que se estabelece na adsorção de FOS na resina UBK 530.

Já para glicose, em ambas as resinas a adsorção diminuiu com o aumento da temperatura. No entanto, os valores de $q_{máx}$ foram maiores na resina Diaion UBK 530 e os valores de k_d foram semelhantes em todas condições avaliadas, com exceção da adsorção na resina UBK 530 a 30 °C (Tabela 7). Ramos (2008) constatou que a capacidade de adsorção de glicose pelas resinas Dowex® Monosphere 99 Ca (320 μm de diâmetro de partícula e Ca^{2+} como contra-íon) e Diaion® UBK 555 (220 μm de diâmetro de partícula e Ca^{2+} como contra-íon) manteve-se constante com o aumento da temperatura, estando os valores de $q_{máx}$ nas temperaturas de 30, 40 e 60 °C situados na faixa de 100 $g \cdot Kg^{-1}$ e 90 $g \cdot Kg^{-1}$ para resinas Dowex® e Diaion®, respectivamente. Burket (2003) estudou a adsorção de soluções monocomponentes de glicose a 30 °C em zeólitas (Ba^{2+} e K^+) e também obtiveram um valor de $q_{máx}$ mais baixo, sendo 28,27 $g \cdot Kg^{-1}$ e 66,57 $g \cdot Kg^{-1}$, respectivamente. Os valores de k_d encontrado por estes autores foram condizentes ao do presente estudo sendo de 385,80 $g \cdot L^{-1}$e 100,00 $g \cdot L^{-1}$para a forma Ba^{2+} e K^+ respectivamente. Os altos valores de k_d (Tabela 7) indicam que a constante de dessorção é bem maior que a de adsorção, tendo então os carboidratos pouca afinidade pela resina

A frutose foi mais bem adsorvida na resina UBK 535L a 30 °C, e a capacidade de adsorção também diminuiu com o aumento da temperatura. Entretanto a adsorção de frutose na resina UBK 530, parece não ter sido influenciada pela temperatura uma vez que o valor de $q_{máx}$ teve pouca variação. Segundo Ramos (2008) a quantidade máxima de adsorção de frutose pelas Dowex® Monosphere 99 Ca (320 μm de diâmetro de partícula e Ca^{2+} como contra-íon) e Diaion® UBK 555 (220 μm de diâmetro de partícula e Ca^{2+} como contra-íon) a 30 °C foi de 190 $g \cdot Kg^{-1}$ e 170 $g \cdot Kg^{-1}$, respectivamente. Segundo estes autores, os valores de $q_{máx}$ mantiveram-se constante nas temperaturas de 40 e 60 °C para cada resina. Apesar dos valores de $q_{máx}$ encontrado por Ramos (2008) terem sido inferiores, os resultados condizem com aqueles verificados no presente estudo, pois a resina contendo cálcio como contra-ion (UBK 535L) foi a que melhor adsorveu frutose a 30 °C. A complexação acontece quando moléculas de água

de solvatação que interagem com os cátions da resina via interações íon···dipolo são deslocadas e, em seu lugar, grupos –OH dos açúcares formam novas interações íon···dipolo com o cátion. Para que isso ocorra, a molécula do carboidrato deve adotar uma conformação específica, de modo que os grupos –OH se localizem em uma disposição estericamente favorável em torno do cátion, conforme ilustrado na Figura 4. A maior ou menor estabilidade do complexo depende da valência dos cátions e da sequência axial-equatorial dos grupos –OH, que é específica para cada monossacarídeo.

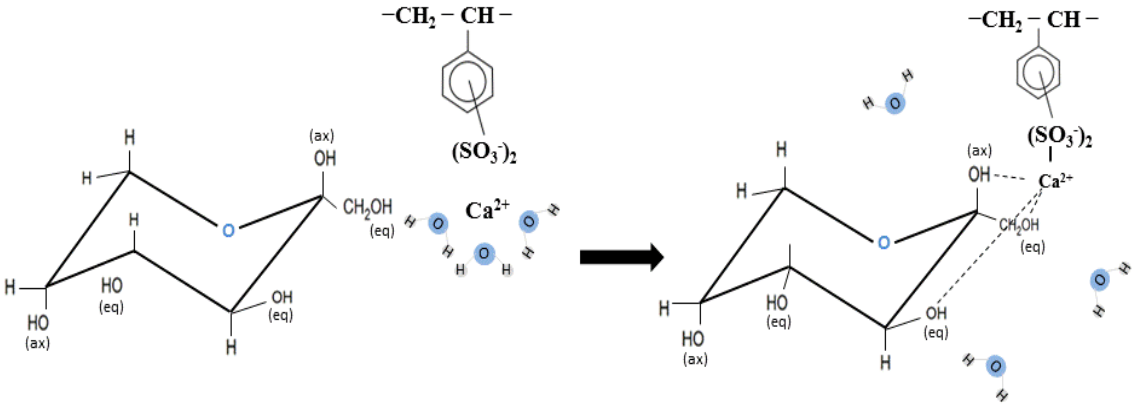
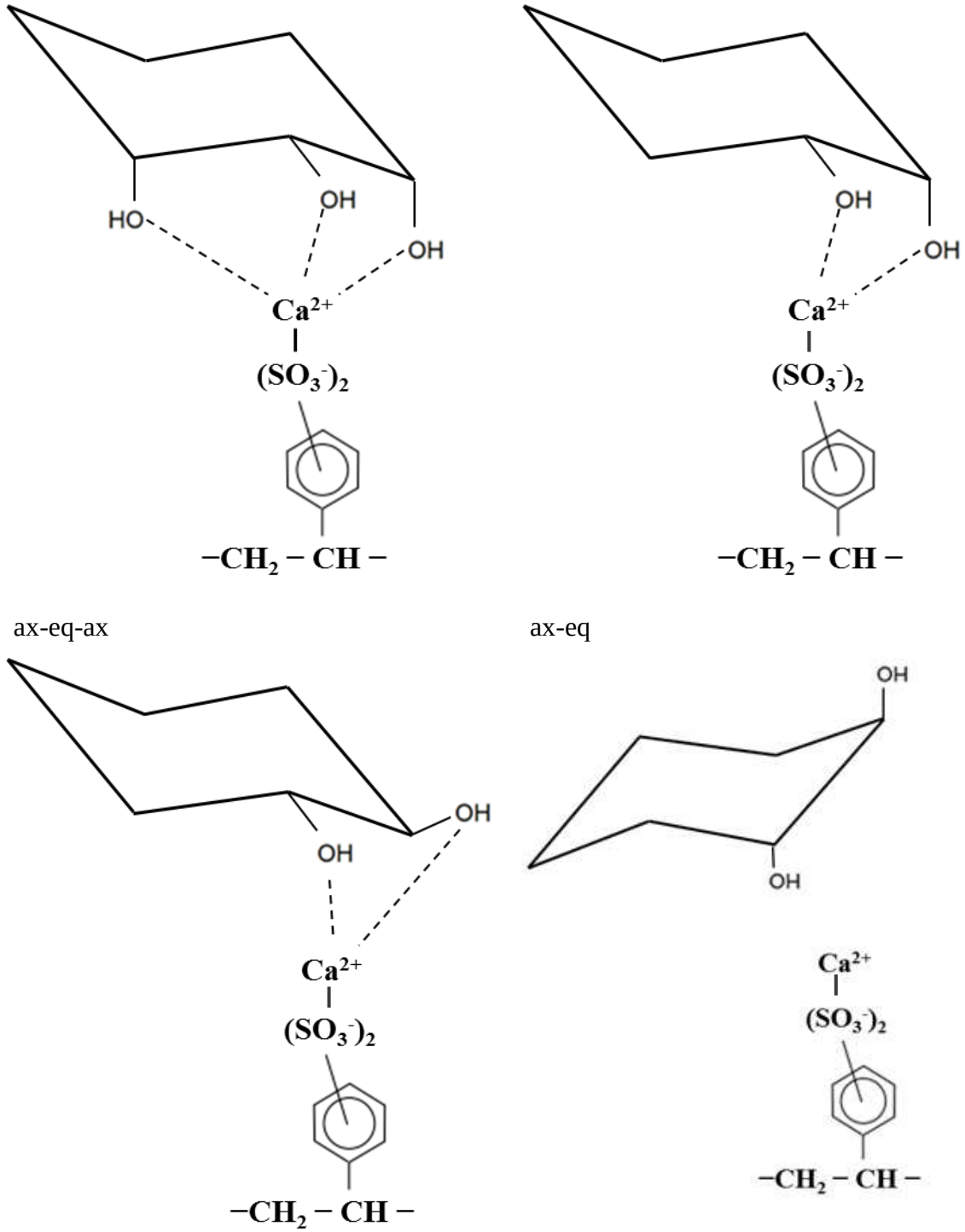


Figura 5. Exemplo do mecanismo de complexação dos açucares com os íons da resina.

Anéis de piranose que apresentam grupos hidroxilas ligados a três átomos de carbono consecutivos, com orientações espaciais sequencialmente axial-equatorial-axial (ax-eq-ax) formam complexos mais estáveis com os cátions presentes na resina, especialmente no caso do cálcio (CARUEL; RIGAL; GASET, 1991). No entanto, carboidratos que apresentam apenas duas hidroxilas em disposição consecutiva ax-eq de ainda conseguem formar complexos com cátions; quanto maior o numero de pares de –OH na disposição ax-eq, maior a estabilidade dos mesmos (Figura 5) (GOULDING, 1975). A estabilidade do complexo é comprometida quando os carboidratos apresentam sequencialmente grupos –OH em disposição equatorial (eq-eq), devido à maior distância entre os átomos de oxigênio. Já quando o par tem ambos os –OH em disposição axial (ax-ax), não se observa a formação de complexos com os cátions (Figura 5) (GOULDING, 1975).



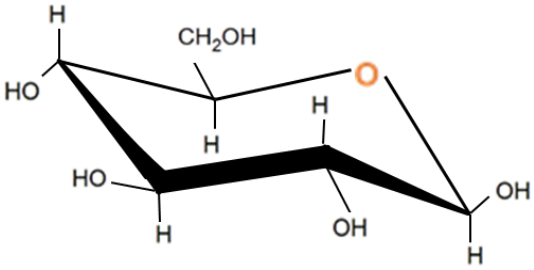
ax-eq-ax ax-eq

eq-eq ax-ax

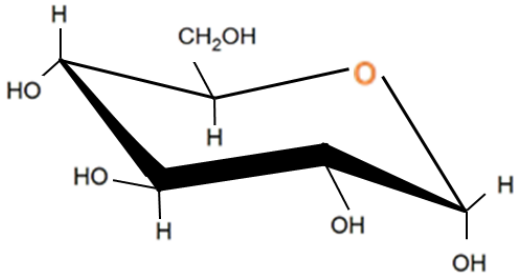
Figura 6. Influência da disposição ax-eq dos grupos hidroxilas dos açucares e complexação com os contra-íons da resina.

A proporção relativa das formas anoméricas α e β da glicose e da frutose nas conformações em cadeira (glicopiranosídeo e frutopiranosideo, respectivamente) em solução altera a disposição axial-equatorial de seus grupos –OH, o que também contribui para explicar as diferenças no comportamento da adsorção desses dois

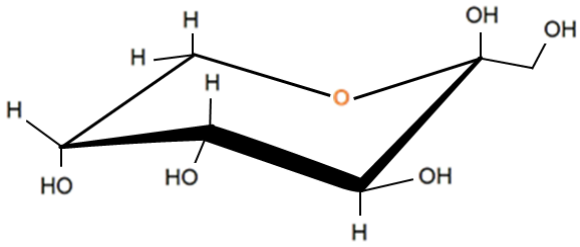
carboidratos. Pode-se observar na Figura 6 que a forma anomérica β-D-glucopiranose não apresenta nenhuma sequencia axial-equatorial, ao passo que a forma α-D-glucopiranose apresenta uma. A frutose na forma α-D-frutopiranose possui apenas uma sequencia axial-equatorial, enquanto que a β-D-frutopiranose tem duas dessas sequências (NOBRE; SUVAROV; WEIRELD, 2014; NOBRE et al., 2009; GOULDING, 1975).



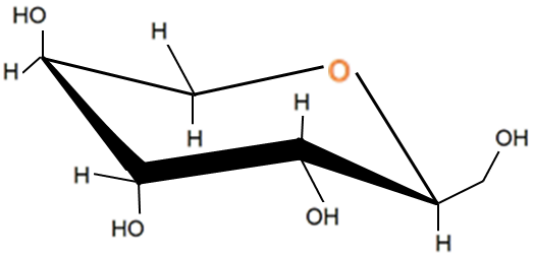
β-D-Glicopiranose



α-D-Glicopiranose



β-D-Frutopiranose



α-D-Frutopiranose

Figura 7. Formas anoméricas α e β da D-glicose e da D-frutose.

Sabe-se que em solução aquosa, a 50 °C, a composição de equilíbrio para a glicose é de 40% na forma anomérica α e 60% na β. Já para frutose, essas proporções são de 10 % para a forma anomérica α e 90% para a β (ANGYAL, 1991). A maior proporção de β-frutopiranose em solução é, pois, uma explicação plausível para a adsorção mais eficiente de frutose pela resina UBK 535L nos resultados do presente estudo, seja na avaliação da influência de pH, na avaliação da cinética ou na determinação das isotermas de adsorção a 30 °C. A diminuição dos valores de $q_{máx}$ com o aumento da temperatura deve-se à interconversão da frutose em piranose-furanose, levando à diminuição da proporção de β-frutopiranose, e consequente aumento de α-frutopiranose. Além disso, temperaturas mais altas podem ocasionar enfraquecimento das ligações entre o carboidrato e a resina.

O segundo modelo matemático de isoterma estudado foi o de Freundlich que caracteriza-se por representar um mecanismo de adsorção física com formação de multicamadas, não alcançando um valor de saturação. Os parâmetros da isoterma de Freundlich, k_F e n (GEANKOPLIS, 2012; IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2002), obtidos a partir do estudo da adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose nas resinas catiônicas UBK 530 e UBK 535L a 30, 40 e 50 °C estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros k_F e n das isotermas de adsorção do modelo de Freundlich, construídas a 30, 40 e 50 ºC, pH = 3,5, com as resinas UBK 530 e UBK 535L.

		Resina					
		UBK 530			**UBK 535L**		
		Temperatura (°C)					
		30	**40**	**50**	**30**	**40**	**50**
FOS	k_F	7,58	9,10	12,11	10,69	6,05	3,18
	n	0,49	0,47	0,51	0,45	0,58	0,76
	R^2	0,97	0,89	0,79	0,89	0,84	0,95
	P(F)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Sacarose	k_F	14,65	4,95	2,95	15,47	6,04	8,60
	n	0,62	0,70	0,73	0,55	0,69	0,66
	R^2	0,81	0,83	0,94	0,82	0,84	0,93
	P(F)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Glicose	k_F	3,67	14,94	9,52	8,11	7,91	7,31
	n	0,69	0,47	0,52	0,57	0,53	0,56
	R^2	0,84	0,80	0,90	0,82	0,88	0,94
	P(F)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Frutose	k_F	4,55	4,01	3,29	1,67	3,57	10,33
	n	0,63	0,67	0,73	0,80	0,65	0,48
	R^2	0,96	0,97	0,84	0,96	0,97	0,79
	P(F)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

A constante k_F obtida pela isoterma de Freundlich indica o índice da capacidade de adsorção da resina, quanto maior o valor dessa constante maior afinidade do adsorvente pelo adsorvato (RENGARAJ; MOON, 2002). O valor de n pode indicar a afinidade entre a resina e o açúcar, fornecendo informações do quão favorável é o processo de adsorção. Se o valor de n é igual a 1, a adsorção é considerada irreversível. Quando n assume valores maiores que 1, a adsorção se torna desfavorável. Se o valor de n estiver compreendido entre 0 e 1 representa uma adsorção favorável. Conforme os

resultados obtidos para k_F e n (Tabela 8), existem condições favoráveis para a adsorção de carboidratos nas resinas catiônicas UBK 530 e UBK 535L. O ajuste do modelo de Freundlich mostrou comportamento diferente ao modelo de Langmuir para alguns dos açúcares.

No entanto, no estudo realizado por Burkert (2003) os parâmetros da isoterma de Freundlich para a adsorção de soluções de glicose a 30 °C em zeólitas na forma Ba^{2+} e K^+ foram inferiores quando comparados aos valores verificados neste trabalho, sendo k_F correspondente 0,0035 na forma Ba^{2+} e 0,36 na forma K^+ e n igual a 1,74 e 0,99 para as formas Ba^{2+} e K^+ respectivamente. O coeficiente de correlação (R^2) mostra que ambos os modelos de Langmuir e Freundlich se ajustaram bem aos dados de adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose nas resinas catiônicas UBK 530 e UBK 535L, e evidencia que os processos de adsorção em questão apresentam características intermediárias a ambos os modelos de isotermas testados.

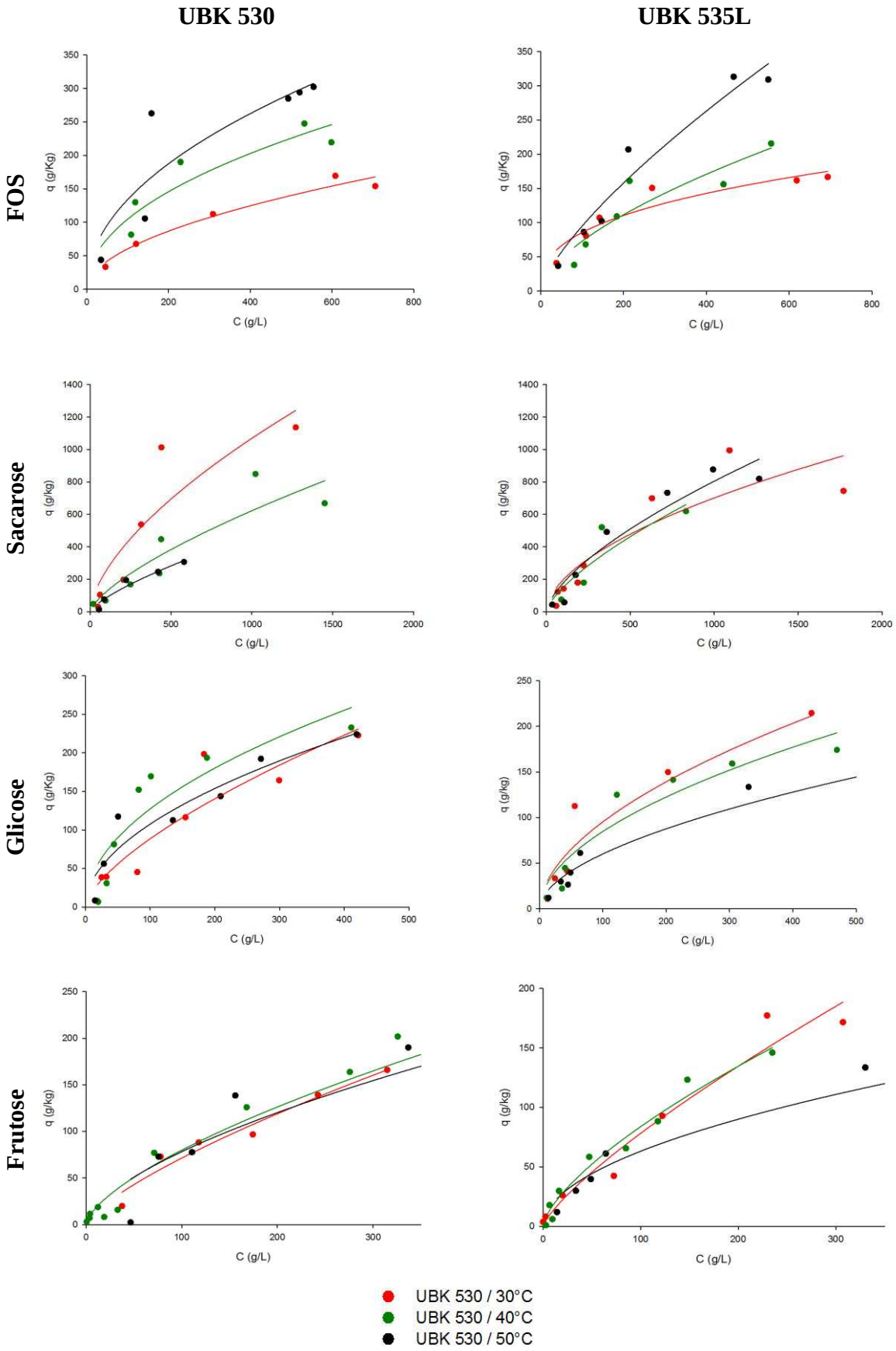


Figura 8. Ajuste da isoterma de Freundlich para adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose, nas temperaturas de 30, 40 e 50°C, pelas resinas UBK 530 e UBK 535L.

4. CONCLUSÃO

A adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose nas resinas de troca catiônica em estudo, UBK 530 e UBK 535L, é mais favorável em pH 3,5.

A resina de troca catiônica UBK 530, fortemente ácida, contendo sódio como contra-íon é a mais indicada para adsorção de sacarose e separação deste dissacarídeo de outros carboidratos com maior tamanho molecular, em solução contendo potássio.

A quantidade de frutose adsorvida foi maior na resina de troca catiônica UBK 535L, fortemente ácida e contendo cálcio como contra-íon, na temperatura de 30 °C.

Os mecanismos de adsorção que envolvem o processo está relacionado a exclusão por tamanho, onde carboidratos maiores não conseguem penetrar nos poros da resinas, e com a complexação dos cátions dos contra-íons com os grupos hidroxilas dos carboidratos em disposição ax-eq-ax.

REFERÊNCIAS

ANGYAL, S. J.; BETHELL, G. S.; BEVERIDGE, R. J. The separation of sugars and of polyols on cation-exchange resins in the calcium form. **Carbohydrate Research**, v. 73, p. 9–18, 1979.

ANTOŠOVÁ, M.; POLAKOVIČ, M.; BÁLES, V. Separation of fructooligosaccharides on a cation-exchange HPLC column in silver form with refractometric detection. **BIotechnology Techniiques**, v. 13, p. 889–892, 1999.

BURKERT, C. A. V. **Separação de glicose, frutose, oligossacarídeos e dextranas utilizando zeólitas**. 2003. 177 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Campinas, Campinas, 2003.

CAMPOS, D. et al. Effect of Yacon (*Smallanthus sonchifolius*) fructooligosaccharide purification technique using activated charcoal or ion exchange fixed bed column on recovery, purity and sugar content. **International Journal of Food Science & Technology**, p. 1–10, 2017.

CARABIN, I. G.; FLAMM, W. G. Evaluation of Safety of Inulin and Oligofructose as Dietary Fiber. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 30, n. 3, p. 268–282, 1999.

CARUEL, H.; RIGAL, L.; GASET, A. Carbohydrate separation by ligand-exchange liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 558, p. 89–104, 1991.

CORRADINI, C.; CAVAZZA, A.; BIGNARDI, C. High-Performance Anion-Exchange Chromatography Coupled with Pulsed Electrochemical Detection as a Powerful Tool to Evaluate Carbohydrates of Food Interest: Principles and Applications. **International Journal of Carbohydrate Chemistry**, v. 2012, p. 1–13, 2012.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008.

DUARTE, T. C. **Processo de produção de concentrados de glicose e frutose a partir de xarope obtido do suco clarificado de caju**. 2010. 67 p. Monografia (Gradução em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

DUBOIS, M. et al. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350–356, 1956.

EDELMAN, J.; JEFFORD, T. G. The mechanisim of fructosan metabolism in higher plants as exemplified in helianthus tuberosus. **New Phytol**, v. 67, n. 3, p. 517–531, 1968.

GEANKOPLIS, C. J. **Principles of Transport Processes and Separation Processes**, 4 ed. Singapore: Jurong, 2012.

GENTA, S. et al. Yacon syrup: beneficial effects on obesity and insulin resistance in humans. **Clinical nutrition**, v. 28, n. 2, p. 182–187, abr. 2009.

GOULDING, R. W. Liquid Chromatography of Sugars and Related Polyhydric Alcohols on Cation Exchangers. **Journal of Chromatography**, v. 103, p. 229–239, 1975.

GRAMBLICKA, M.; POLAKOVIC, M. Adsorption Equilibria of Glucose , Fructose , Sucrose , and Fructooligosaccharides on Cation Exchange Resins. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, n. 2, p. 345–350, 2007.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HOSSAIN, M. A.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; SETIADI, T. Adsorption and desorption of copper (II) íons onto garden grass. **Bioresource Technology**, v. 121, p. 386-395, 2012.

IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Unit operations in food engineering.** Boca Raton: CRC Press, 2002. 889 p.

KUHN, R. C.; FILHO, F. M. Purification of fructooligosaccharides in an activated charcoal fixed bed column. **New Biotechnology,** v. 27, n. 6, p. 862–869, 2010.

LACHMAN, J.; FERNÁNDEZ, E. C.; ORSÁK, M. Yacon [*Smallanthus sonchifolia* (Poepp. et Endl.) H. Robinson] chemical composition and use – a review. **Plant, Soil and Environment**, v. 49, n. 6, p. 283–290, 2003.

LAMELOISE, M.-L.; LEWANDOSWSKI, R. Purification of beet molasses by ion-exclusion fixed-bed modelling chromatography : **Journal of Chromatography A**, v. 685, p. 45–52, 1994.

LI, K. et al. Liquid phase adsorption behavior of inulin-type fructan onto activated charcoalize. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 237–242, 2015.

MENSINK, M. A. et al. Inulin, a flexible oligosaccharide. II: Review of its pharmaceutical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 418–428, 2015.

MORAVČÍK, J. et al. Influence of the ionic form of a cation-exchange adsorbent on chromatographic separation of galactooligosaccharides. **Chemical Papers**, v. 66, n. 6, p. 583–588, 2012.

MOSTAFAZADEH, A. K. et al. Separation of fructose and glucose from date syrup using resin chromatographic method: Experimental data and mathematical modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 79, p. 72–78, 2011.

MOURA, N. A. DE et al. Protective effects of yacon (*Smallanthus sonchifolius*) intake

on experimental colon carcinogenesis. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, n. 8, p. 2902–2910, 2012.

NINESS, K. R. Nutritional and Health Benefits of Inulin and Oligofructose Inulin and Oligofructose: What Are They? **The Journal of Nutrition**, p. 1402–1406, 1999.

NISHIMURA, M. et al. Effects of the extract from roasted chicory (Cichorium intybus L.) root containing inulin-type fructans on blood glucose, lipid metabolism, and fecal properties. **Journal of Traditional and Complementary Medicine**, v. 5, n. 3, p. 161–167, 2015.

NOBRE, C. et al. Comparison of adsorption equilibrium of fructose, glucose and sucrose on potassium gel-type and macroporous sodium ion-exchange resins. **Analytica Chimica Acta**, v. 654, p. 71–76, 2009.

NOBRE, C.; SUVAROV, P.; WEIRELD, G. DE. Evaluation of commercial resins for fructo-oligosaccharide separation. **New Biotechnology**, v. 31, n. 1, 2014.

OJANSIVU, I.; FERREIRA, C. L.; SALMINEN, S. Yacon, a new source of prebiotic oligosaccharides with a history of safe use. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 1, p. 40–46, jan. 2011.

PEDRESCHI, R. et al. Andean Yacon Root (*Smallanthus sonchifolius* Poepp. Endl) Fructooligosaccharides as a Potential Novel Source of Prebiotics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 5278–5284, 2003.

PEDRUZZI, I.; SILVA, E. A. B.; RODRIGUES, A. E. Selection of resins , equilibrium and sorption kinetics of lactobionic acid, fructose, lactose and sorbitol. **Separation and Purification Technology**, v. 63, p. 600–611, 2008.

RAMOS, J. E. T. **Estudo de equilibrio e cinética de adsorção em resinas de troca iônica aplicado à separação cromatografica contínua de frutose e glicose do xarope de caju.** 2008. 138 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

RENGARAJ, S.; MOON, S. H. Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. **Water Research**, v. 36, n. 7, p. 1783-1793.

RITSEMA, T.; SMEEKENS, S. Fructans: beneficial for plants and humans. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 6, p. 223–230, 2003.

SAARI, P.; HEIKKILA, H.; HURME, M. Rhamnose, Sucrose, and Xylose on Ion-Exchange Resins. **Journal of Chemical & Engineering**, v. 55, n. 9, p. 3462–3467, 2010.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SHOAIB, M. et al. Inulin: Properties, health benefits and food applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 444–454, 2016.

STEENE, E. VAN DE; CLERCQ, J. DE; THYBAUT, J. W. Ion-exchange resin catalyzed transesterification of ethyl acetate with methanol: Gel versus macroporous resins. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 170–179, 2014.

VANKOVÁ, K.; ACAI, P.; POLAKOVI, M. Modelling of fixed-bed adsorption of mono- , di- , and fructooligosaccharides on a cation-exchange resin. **Biochemical Engineering Journal**, v. 49, p. 84–88, 2010.

VASCONCELOS, C. M. **Estratégias para preservação da qualidade de yacon (*Smallanthus sonchifolius*) minimamente processado e separação de suas fibras**. 2014. 124 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

YUN, J. W. Fructooligosaccharides—Occurrence, preparation, and application. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 19, n. 2, p. 107–117, ago. 1996.

CONCLUSÕES GERAIS

- A utilização de um ultrassom de sonda com potência fixa de 20 kHz e frequência máxima de 500 W, operando em uma amplitude de 60% durante 5,5 minutos é a condição de trabalho indicada para aumentar o rendimento de FOS em 250 mL de extrato de yacon, sem aumentar a quantidade de glicose e frutose. Em comparação com extrato sem tratamento ultrassônico a quantidade de FOS aumentou em quase três vezes.
- A aplicação de ultrassom na extração de FOS de yacon é capaz de aumentar o rendimento da extração em um curto espaço de tempo, o que pode reduzir custos operacionais. No entanto, são necessários estudos mais aprofundados.
- O emprego de ultrassom de sonda no processo de extração de FOS do extrato de yacon, nas condições acima citada, contribuiu para que a maior parte dos FOS, fosse recuperada na fração solúvel após a filtração, quando comparado ao extrato sem tratamento.
- A aplicação de ultrassom no extrato de yacon não altera a composição de fibra alimentar e dos açúcares presentes na fração insolúvel.
- As frações solúveis e insolúveis têm potencial para serem utilizados como ingredientes na formulação de alimentos, melhorando suas propriedades nutricionais.
- A adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose nas resinas UBK 530 e UBK 535L é favorável em pH 3,5.
- Resinas de troca catiônica, fortemente ácidas, contendo sódio como contra íon, como a UBK 530 é a mais indicada para adsorção de sacarose e separação deste dissacarídeo de outros carboidratos com maior tamanho molecular, em solução contendo potássio.
- A adsorção de frutose ocorre melhor em resinas de troca catiônica, fortemente ácidas, contendo cálcio como contra íon, como a UBK 535L, na temperatura de 30 °C.
- A capacidade de resinas catiônicas UBK 530 e UBK 535L adsorverem FOS, sacarose, glicose e frutose depende do tipo de contra-íon, grau de reticulação, diâmetro das partículas e condições de ambientais de operação (temperatura, pH).

- Os mecanismos de adsorção que envolvem o processo de adsorção de FOS, sacarose, glicose e frutose nas resinas de troca catiônicas está relacionado a exclusão por tamanho, onde carboidratos maiores não conseguem penetrar nos poros da resinas, e com a complexação dos cátions dos contra-íons com os grupos hidroxilas dos carboidratos em disposição especificas.